



Международная научная конференция
студентов, аспирантов и молодых учёных

ЛОМОНОСОВ – 2022

Секция «Химия»

11–22 апреля 2022

Материалы конференции

lomonosov2022.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-2022», секция «Химия».** – М.: Издательство «Перо», 2022. – 72 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 978-5-00204-190-9

ISBN 978-5-00204-190-9

УДК 54
ББК 24я43
© Авторы статей, 2022



О КОНФЕРЕНЦИИ

В 2022 году традиционная **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»** проходила с 11 по 22 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 2022 году работа конференции проходила по 40 секциям, отражающим все основные направления современной фундаментальной и прикладной науки.

Секция «Химия» традиционно включала в себя следующие подсекции:

1. Аналитическая химия
2. Высокмолекулярные 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 1104 заявки, принято 1060, из них 497 устных докладов и 563 стендовых. 955 авторов приняли участие.

Секция «Химия» в 2022 году работала в смешанном формате — как очно (на химическом факультете МГУ), так и дистанционно (с помощью платформ Zoom и Яндекс.Телемост). **Стендовые сессии** по большей части 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://lomonosov2022.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., проф., зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе*

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

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

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

Локтева Екатерина Сергеевна, *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.*

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., проф., 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., в.н.с.*

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

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

Чернышева Мария Григорьевна, *к.х.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.*

Клещина Надежда Николаевна, *к.х.н., н.с.*

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н.*

Смирнов Сергей Александрович, *н.с.*

Кан Алёна Станиславовна

Лаврова Мария Александровна

Шишова Вера Валерьевна





ПАРТНЁРЫ



Международный молодёжный научный форум
«Ломоносов–2022»

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

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



Химия и жизнь
научно-популярный журнал
издается с 1965 года

Научно-популярный журнал «Химия и жизнь»





ОБЪЯВЛЕНИЕ РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И ИЗДАТЕЛЬСКОЙ ГРУППЫ PLEIADES PUBLISHING

Российское Химическое общество им. Д.И. Менделеева и Издательская группа Pleiades Publishing предлагают Российским исследователям возможность опубликовать результаты своих исследований в журналах:

- Russian Journal of Electrochemistry;
- Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces;
- Russian Journal of Physical Chemistry A. Focus on Chemistry;
- Russian Journal of Applied Chemistry;
- Membranes and Membrane Technologies; Petroleum Chemistry;
- Theoretical Foundations of Chemical Engineering;
- Reviews and Advances in Chemistry.

Pleiades Publishing — международная группа компаний, образованная в 1971 году. Она публикует переведённые на английский язык научные и технические журналы и книги из России, бывшего Советского Союза, Китая и Японии, а также оригинальные издания по темам новых и быстро развивающихся дисциплин.

К рассмотрению принимаются ранее не публиковавшиеся рукописи и рукописи статей уже опубликованные, или рассматриваемые для публикации (при согласии редакций), в непереводных Российских журналах (вестниках, бюллетенях, сборниках...). Все рукописи проходят обязательное рецензирование.

Совместная работа Pleiades Publishing и издательства Springer Nature позволяет авторам из непереводных российских журналов беспрепятственно предоставлять свои статьи для публикации в английские версии журналов из коллекций Pleiades Publishing, доступные более 65 млн. читателей в мире.

Перевод и публикацию статьи в одном из международных журналов, издаваемых Pleiades Publishing и распространяемых на платформе Springer Nature, берет на себя издательство Pleiades Publishing.

Подробная информация для авторов находится на сайте www.pleiades.online/ru/authors.

Цивадзе Аслан Юсупович,
академик РАН
Президент РХО им. Д.И. Менделеева

Аванесов Николай Георгиевич,
от имени и по поручению Издателя
Советник Президента Pleiades Publishing





СОДЕРЖАНИЕ

ПОДСЕКЦИЯ	стр.
Аналитическая химия	7
Высокомолекулярные соединения	110
Дисперсные системы и поверхностные явления	199
История химии	236
Катализ	244
Неорганическая химия I (студенты)	320
Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)	388
Органическая химия	419
Радиохимия и радиоэкология	656
Физическая химия I: молекулярное моделирование, спектроскопия, лазерная химия	707
Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика	752
Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)	787
Химическая технология и новые материалы	821
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	903





ПОДСЕКЦИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- анализ с применением методов ИК-, КР-, ГКР-Фурье-спектроскопии, цветометрии, хемиллюминесценции, атомной спектроскопии, масс-спектрометрии, термооптической спектроскопии, оптодов.
- Развитие хроматографических методов анализа. Новые материалы как неподвижные фазы, аппаратное оформление методов, применение хроматографических методов для решения задач промышленности, экомониторинга и др. с использованием новых методов пробоподготовки, дериватизации, разделения и детектирования. Обработка данных хроматографического анализа. Современные варианты двумерной газовой и жидкостной хроматографии, сверхкритической-флюидной хроматографии, ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии. Применение комбинированных сорбентов, монолитных сорбентов, капиллярных и поликапиллярных колонок для газовой и жидкостной хроматографии. Миниатюризированные и портативные хроматографические системы.
- Новые методики разделения и концентрирования веществ. Новые сорбенты. Наноматериалы в химическом анализе. Экстракционные растворители нового поколения.
- Сенсоры и сенсорные системы. Электрохимические сенсоры и биосенсоры. Ферментные электроды. Новые сенсорные материалы, включая электрокатализаторы, проводящие и редокс-активные полимеры, полимеры с молекулярными отпечатками, синтетические рецепторы, биомиметики, функциональные наноматериалы, наноматериалы для модификации электродов. Иммуносенсоры.
- Оптические сенсорные системы. Аналитические системы, основанные на методах гигантского комбинационного рассеяния. Оптические мультисенсорные устройства.
- Спектрофотометрические и флуоресцентные индикаторные системы.

Жюри:

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

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

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

Михеев Иван Владимирович, *к.х.н., ст. преп.*

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

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

Смирнов Евгений Алексеевич, *к.х.н., с.н.с.*

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

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



**Проточный электросинтез синтетических рецепторов на основе боронат-замещенного полианилина для сенсоров на сахара и гидроксикислоты****Александрович А.С.¹, Орлов А.К.¹, Комкова М.А.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: alexandrovichas@my.msu.ru*

Рецепторные биомиметики могут быть использованы в качестве трансдьюсеров, сочетающих в себе селективность аффинных взаимодействий с операционной стабильностью. Таким рецептором может выступать поли(3-аминофенилборная кислота) (ПАФБА). С одной стороны, остаток борной кислоты способен обратимо и селективно связываться с сахарами и гидроксикислотами, как синтетический рецептор. С другой стороны, проводящие свойства полимера обеспечивают преобразование химического сигнала в электрохимический, а электроактивность сохраняется даже в физиологических рН за счет самодопированности полимера. Традиционно для получения проводящих полианилинов применяют метод электрополимеризации, однако такой подход ранее не был реализован для получения свободных наноструктур.

В настоящей работе предложен проточный электрохимический синтез наночастиц поли(3-аминофенилборной кислоты) в ячейке типа wall-jet. В такой конфигурации электросинтезированные наночастицы удаляются из рабочей камеры потоком реакционной смеси. Электрохимический подход позволяет визуализировать электроактивность синтезируемого материала и контролировать условия полимеризации *in situ*, а проточная система обеспечивает воспроизводимый массоперенос. Электросинтез наноструктур ПАФБА осуществляли в режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -0.2 В до 0.85 В отн. ХСЭ и скорости развертки потенциала 40 мВ/с. Увеличение токов окисления мономера при $E = 0.8$ В отн. Ag/AgCl свидетельствует о росте проводящей поверхности. Методом ПЭМ установлено, что полимерные частицы имеют размер около $10-20$ нм.

Синтезированные наноструктуры были иммобилизованы на поверхности электрода путем адсорбции. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследована электроактивность наночастиц. Установлено, что катодной паре пиков соответствует редокс-переход лейкоэмеральдин-эмеральдин, анодной – переход эмеральдин-пернигранилин. Редокс-потенциал первой пары пиков линейно уменьшается на 30 мВ/рН, а второй — на 90 мВ/рН с увеличением рН. По результатам ЦВА в рН 6 можно сделать вывод о том, что полимер остается проводящим в физиологических рН.

Морфология наноструктур ПАФБА была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Были сняты спектры для наночастиц поли(3-АФБК) в рН 1 и 6. Можно заметить значительное увеличение рефлекса колебания двойных связей C=N и уменьшение рефлекса колебаний связей C-N⁺ при увеличении рН; сохранение рефлекса колебаний связей C-N⁺ при рН 6 подтверждает наличие проводящей формы полимера в физиологических рН.

Исследованы сенсорные характеристики полученных плёнок и адсорбированных наночастиц. Методом спектроскопии электрохимического импеданса установлено, что связывание остатка борной кислоты с полиолами (на примере фруктозы) обеспечивает дополнительное допирование основной цепи полимера, что отражается в уменьшении сопротивления переноса заряда в 3 раза при добавлении 60 мМ фруктозы в анализируемую смесь при рН 7. При этом любые неспецифические взаимодействия приводят к увеличению сопротивления (за счет ограничения диффузии) или неизменности сигнала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10123.





Многослойные покрытия на основе полимерных наночастиц и наночастиц золота совместно с полимерами для электрофоретического разделения биологически активных соединений

Антипова К.С., Макеева Д.В., Карцова А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksenija_97.10@bk.ru

Наночастицы и полимеры активно используются в капиллярном электрофорезе в качестве покрытий стенок кварцевого капилляра в целях улучшения электрофоретического разделения аналитов. Экспрессный, простой в исполнении и воспроизводимый способ формирования таких покрытий – физическая адсорбция. Однако полученные покрытия зачастую характеризуются низкой стабильностью. Для решения этой проблемы в данной работе предложено формировать многослойные покрытия, используя прием чередования противоположно заряженных слоев наночастиц и наночастиц совместно с полимерами. Композиция из нескольких слоев обеспечивает полное экранирование силанольных групп, а варьирование природы внешнего слоя позволяет влиять на величину и направление электроосмотического потока, обеспечивая многофункциональность модифицированных капилляров.

Получено покрытие на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота (НЧЗ), нанесенных на поверхность положительно заряженного полимера поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ). Оптимизированы процедуры нанесения каждого из слоев и схема подготовки кварцевого капилляра для создания покрытий. Для получения первого слоя ПДАДМАХ модификация капилляра проводилась путем его гидродинамической промывки 0.2 %-ным раствором полимера в течение 30 мин. Сформированное поликатионное покрытие оказалось стабильным в диапазоне рН 2–6. Анализ модельной смеси катехоламинов и аминокислот на ПДАДМАХ-модифицированном капилляре показал увеличение эффективности ($N = 115809\text{--}267949$ т.т./м) и селективности ($R_s \approx 1.5\text{--}5.7$) разделения аналитов по сравнению с результатами для немодифицированного капилляра, что свидетельствует об экранировании силанольных групп полимером. Оптимизированы условия дальнейшей модификации капилляра цитрат-стабилизированными НЧЗ, что обеспечивает перезарядку стенок капилляра. Получены СЭМ-снимки модифицированных капилляров; толщина сформированного слоя НЧЗ составила ~30 нм. Двухслойные комбинированные покрытия ПДАДМАХ-НЧЗ применены при разделении модельных смесей катехоламинов, аминокислот и белков.

В работе также предложен подход к формированию плотного и стабильного покрытия стенок кварцевого капилляра с внешним отрицательно заряженным слоем с использованием полимерных наночастиц: положительно заряженного наноанионита с терминальными четвертичными аммонийными группами (НИА) и отрицательно заряженного катионита с сульфогруппами (НИК). Сформировано двухслойное покрытие «НИА-НИК», отличающееся высокой стабильностью в диапазоне рН 2–10 и позволяющее проводить до 120 циклов анализа без обновления покрытия. Достигнуты высокие значения эффективности при анализе катехоламинов и аминокислот ($N = 450\text{--}720$ тыс т.т./м и $N = 400\text{--}520$ тыс т.т./м, соответственно). Применение электростэкинга позволило снизить пределы обнаружения аналитов в 2–4 раза по сравнению с однослойным НИК-покрытием (3–4 нг/мл в случае катехоламинов и 40–100 нг/мл для аминокислот).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00211. Эксперименты проведены с использованием оборудования ресурсных центров «Нанотехнологии» и «Методы анализа состава вещества», Научный парк СПбГУ.





Вольтамперометрическое определение фенилэфрина на электроде, модифицированном композитом на основе углеродных нанотрубок, наночастиц золота и висмута

Арсентьева К.С., Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: kseniya_arsenteva@mail.ru

Противопростудные комплексы на основе фенилэфрина (ФЭ), облегчающие симптомы простудных заболеваний и гриппа, сегодня широко распространены в аптечной сети. ФЭ является симпатомиметическим средством, которое стимулирует альфа-адренергические рецепторы, уменьшает объем слизистой оболочки носа, действует на рецепторы кожи, внутренних органов и других тканей, сокращая кровеносные сосуды и повышая кровяное давление

Учитывая рост поступающих в продажу лекарственных препаратов, возникла необходимость в ужесточении требований контроля их качества в фармацевтической промышленности и, соответственно, разработке новых экспрессных методов анализа активных компонентов, входящих в их состав. Одним из наиболее простых и высокоэффективных методов для количественного определения органических соединений является метод вольтамперометрии с применением химически модифицированных электродов (ХМЭ), отличающийся высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой выполнения анализа и относительно недорогим оборудованием.

Была изучена каталитическая активность иммобилизованного на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУ) композита на основе углеродных нанотрубок (УНТ), частиц золота и висмута (Au-Vi) при окислении ФЭ.

В кислой среде окисление ФЭ на не модифицированном СУ происходит необратимо, регистрируемый сигнал плохо воспроизводим.

Использование композитных электродов приводит к улучшению формы сигналов, смещению потенциала и регистрации четко выраженного пика при потенциале окисления модификатора. Высота сигнала линейно связана с концентрацией органического соединения в растворе. Регистрируемый ток контролируется кинетикой химической реакции. При этом каталитический отклик этого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Кроме того, при использовании данного модификатора удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления веществ при совместном присутствии ФЭ, парацетамола, кофеина и аскорбиновой кислоты в растворе.

Полученные результаты использованы для разработки селективного вольтамперометрического способа определения ФЭ в лекарственных препаратах. Определение проводилось методом добавок. Лекарственный препарат предварительно растворяли в воде, а затем брали аликвоту полученного раствора и разбавляли раствором фонового электролита.

Использование ХМЭ по сравнению с не модифицированным электродом позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-2 порядка. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.





Сорбционно-спектрофотометрическое определение фенольных соединений в растительном сырье

Афанасьев А.О., Подолина Е.А., Семакина Н.Ф.

Студент 1 курса бакалавриат

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

E-mail: afanasev.anton.03@bk.ru

Листья ореха маньчжурской (*Juglans mandshurica*) содержат большое количество биологически активных веществ (БАВ), в том числе природные фенольные соединения такие как дубильные вещества и флавоноиды. Одним из важнейших показателей растительного сырья является антиоксидантная активность, которая определяется как сумма природных фенольных соединений – «фенольный индекс». Для определения «фенольного индекса» чаще всего применяют часто применяют диазотированную сульфаниловую кислоту.

Цель настоящего исследования – разработка методики сорбционно-спектрофотометрического определения фенольных соединений в листьях ореха маньчжурского.

Объект исследования – листья ореха маньчжурского (растительное сырье), собранные в фазе цветения, возраст дерева (4 года); использовалась естественная сушка; растительное сырье (влажностью 6.0–7.0 %) измельчали на шаровой мельнице ИВМУ 100 до размера частиц, проходящих через сито диаметром 1 мм. Для качественной идентификации и количественного определения фенольных соединений использовали метод спектрофотометрии, в качестве стандартного образца использовали фенол, квалификации х.ч.; фотометрический реагент – диазотированную сульфаниловую кислоту. Выделение фенольных соединений из листьев ореха маньчжурского осуществляли по методике, описанной в [1].

Методика адсорбции: навеску активного угля МеКС (~0.025 г) помещают в центрифужную пробирку и добавляют водный экстракт листьев ореха маньчжурского, добавляют 3-4 грузика для балансировки, помещают на платформу смесителя Vortex, перемешивают со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин.

Десорбцию ПФС из сорбента осуществляли в динамических условиях: в колонку длиной 360 мм, диаметром 15 мм помещали активный уголь (высота слоя 80 мм), в качестве элюента применяли бинарную смесь вода-этанол (50 об.%).

Разработанная методика сорбционно-спектрофотометрического определения суммы природных фенольных соединений в листьях ореха маньчжурского характеризуется следующими особенностями: применение вортиксования значительно снижает время экстракции и сорбции фенольных соединений, а снижение расхода реактивов снижает экологическую нагрузку.

Литература

1. Подолина Е.А., Ханина М.А., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А. Vortex-экстракция и спектрофотометрическое определение рутина и танина в растительном сырье. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2019, №4, С.33-38.





Исследование процесса твердофазной экстракции органических красителей координационными полимерами на основе оксо-центрированных комплексов железа и циркония

Баймуратова Р.К.¹, Шарапова М.В.²

Аспирант, 4 года обучения

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Московский авиационный институт, Москва, Россия*

E-mail: Roz_Baz@mail.ru

Для удаления красителей из сточных вод применяют биологические, химические и каталитические методы. Адсорбция красителей на твердых телах с высокой удельной поверхностью является широко используемым методом очистки из-за высокой эффективности, универсальности и простоте эксплуатации, а разработка эффективных и экономичных адсорбентов для удаления органических красителей из сточных вод, обладающих большой емкостью, высокой скоростью адсорбции и легкостью разделения является насущной проблемой. Такие адсорбирующие системы можно получить при использовании в качестве матрицы металл-органические координационные полимеры (МОКП)[1].

В рамках проведенных исследований нами был предложен низкотемпературный метод синтеза изоретикулярных пористых металлорганических каркасов MIL-семейства (MIL = Materials of Institute Lavoisier) и UIO (UIO=University of Oslo), заключающийся в осуществлении обменных реакций моноотопного лиганда предсинтезированных оксо-центрированных комплексов циркония и железа на дикарбоксилатный (1,4-бензолдикарбоновой кислоты (ТФК), 2-аминотерефталевой кислоты (ТФК-NH₂)) с формированием необходимой структуры. Полученные системы охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, РФА, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; определена удельная поверхность полученных соединений и адсорбционная способность для удаления красителей метиленового синего и конго красного. Адсорбционные характеристики и эффективность удаления красителей были определены путем исследования таких факторов, как влияние времени контакта, количество адсорбента и температуры. Образцы имеют постоянную пористость и мезопористую структуру с большой площадью поверхности ($S_{уд}$ от 191 до 560 м²/г), соответствующей четвертому типу изотермы адсорбции по классификации ИЮПАК. Полученные мезопористые адсорбенты показали эффективную способность удаления органических красителей из водных сред, таких как метиленовый синий и Конго красный. При температуре 35 °С удаление красителя исследуемой концентрации свыше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Были рассчитаны термодинамические параметры процесса адсорбции, в результате чего показано, что процесс носит спонтанный характер. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания экспериментальных данных. Было обнаружено, что изотерма адсорбции Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя. На основе кинетических уравнений псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Джардималиевой Г.И., к.х.н. Иванову А.В., к.х.н. Жинжило В.А., д.х.н. Уфлянду И.Е. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.

Литература

1. Li J. et al. Zirconium-based metal organic frameworks loaded on polyurethane foam membrane for simultaneous removal of dyes with different charges // Journal of colloid and interface science. – 2018. – Т. 527. – С. 267-279.





Выбор конструкции электрохимической ячейки-колонки для электромодулированной жидкостной хроматографии

Банникова В.М.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Сорбенты на основе графитированного углерода широко используются в ВЭЖХ для разделения и концентрирования гидрофильных веществ различной природы. Среди таких сорбентов выделяется пористый графитированный углерод, известный под торговым названием Hupercarb – по утверждению разработчиков, на его поверхности отсутствуют функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с аналитами в растворе. В то же время известно, что в ряде случаев данный сорбент проявляет анионообменные свойства, и на удерживание на нем аналитов влияет обработка сорбента сильными окислителями или восстановителями. Кроме того, приложение внешнего потенциала к Hupercarb-у также приводит к изменению параметров удерживания ряда аналитов. Последний способ воздействия в сочетании с жидкостной хроматографией известен как электромодулированная жидкостная хроматография (electromodulated liquid chromatography) или ЭМЖХ. Информация, получаемая в ходе ЭМЖХ-экспериментов позволяет выявить связь состояния поверхности сорбента с удерживанием аналитов, что, по нашим предположениям, может помочь при изучении процессов, протекающих на Hupercarb-е под действием электрического тока.

В литературе описаны различные конструкции для проведения электромодулированной жидкостной хроматографии, как двух-, так и трехэлектродные. Однако все предложенные установки включают в себя малодоступные или сложные в эксплуатации детали. В своей работе мы предложили комбинированный вариант колонки-ячейки, включающий в себя классическую стальную колонку малого объема (30*2.1 мм), и съемный вспомогательный электрод. Такая модификация позволяет проводить перезарядку поверхности сорбента при выключенном потоке подвижной фазы и подключенном вспомогательном электроде, а дальнейший хроматографический эксперимент проводить в двухэлектродном режиме, с возможностью приложения внешнего «поддерживающего» потенциала. Предложенная нами схема не предполагает экзотических деталей и может быть собрана из привычных для жидкостной хроматографии комплектующих.

В ходе нашей работы была показана взаимосвязь потенциала поверхности сорбента (определенного как потенциал разомкнутой цепи) и времени удерживания для различных аналитов: двух- и однозарядных анионов (динатриевой соли нафталин-1,5-дисульфоновой кислоты и бензолсульфоната натрия), и незаряженного аналита (банзамида). Во всех случаях повышение потенциала поверхности влечет увеличение времени удерживания, однако для заряженных аналитов этот эффект выражен сильнее. Также показано влияние скорости потока подвижной фазы (96 % воды, 4 % ацетонитрила, 0.1 М перхлората лития, 0.15 М хлорида лития) на состояние поверхности сорбента.





**Разработка трехкомпонентного глубокого эвтектического растворителя
и его применение в схеме жидкостно-жидкостной микроэкстракции
с диспергированием газовой фазой**

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

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: kirill.barbaaa@gmail.com

В настоящее время разработка новых подходов к осуществлению жидкостной микроэкстракции, предполагающих использование экологически безопасных экстрагентов, является активно развивающимся направлением современной аналитической химии. В качестве таких экстрагентов относительно недавно было предложено использование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Данные растворители являются эффективной альтернативой ионным жидкостям, ввиду их экологичности, меньшей стоимости и простоте в изготовлении [1]. Глубокие эвтектические растворители представляют собой смесь двух и более веществ, одни из которых выступают в роли донора, а другие – в роли акцептора водородной связи. При их смешении наблюдается образование гомогенной жидкости с температурой плавления существенно более низкой, чем у исходных компонентов. Глубокие эвтектические растворители находят широкое применение в методах жидкостной микроэкстракции для выделения большого ряда различных веществ (антибиотиков, металлов, компонентов топлива и др.).

Антибиотики фторхинолонового ряда представляют собой группу лекарственных веществ, обладающих выраженной противомикробной активностью, и широко применяются в современной медицине, особенно ветеринарии, в качестве антибактериальных средств широкого спектра действия. Чрезмерное и необоснованное потребление данных веществ может привести к аллергическим реакциям, а также к появлению устойчивых к лечению штаммов бактерий [2]. Исходя из этого, мониторинг антибиотиков в пищевых продуктах является важной задачей аналитической химии. В данном исследовании был разработан новый подход к осуществлению жидкостной микроэкстракции антибиотиков фторхинолонового ряда с использованием трехкомпонентного глубокого эвтектического растворителя, состоящего из карбоновой кислоты со средней длиной цепи (в качестве донора водородных связей), природного терпеноида (в качестве акцептора водородных связей) и кислоты-нейтрализатора, необходимой для нейтрализации щелочной среды пробы и формирования *in situ* молекул CO₂. Углекислый газ, образующийся в ходе реакции, выступает в качестве диспергатора, эффективно перемешивая реакцию смесь и способствуя быстрому разделению фаз. Преимуществами данного подхода являются экспрессность, простота и низкая стоимость реагентов. Предложенный подход был успешно применен для ВЭЖХ-ФЛ определения фторхинолонов (норфлоксацина, флероксацина и офлоксацина) в пробах молока и креветок.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>).

Литература

1. Shishov A., Bulatov A., Locatelli M., Carradori S., Andruch V., Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal* (2017) 33-38.
2. Yu X., Tao X., Shen J., Zhang S., Cao X., Chen M., Wang W., Wang Z., Wen K. // A one-step chemiluminescence immunoassay for 20 fluoroquinolone residues in fish and shrimp based on a single chain Fv-alkaline phosphatase fusion protein, *Anal. Methods* 7 (2015) 9032–9039.





Использование колонок с органическими монолитными сорбентами для таргетированного скрининга метаболитов плазмы крови методом ВЭЖХ-МС/МС

Басов Н.В.¹, Рогачев А.Д.^{1,2}, Сотникова Ю.С.^{1,3},

Патрушев Ю.В.^{1,3}, Покровский А.Г.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

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

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: n.basov@gsnu.ru

Таргетированный метаболомный скрининг представляет собой анализ, позволяющий измерять концентрации заранее определенного набора метаболитов. Одним из широко используемых методов, применяемых для такого анализа, является ВЭЖХ-МС/МС, а его максимальная чувствительность к полярным метаболитам достигается при использовании элюентов с рН = 9.0–9.8. Большинство коммерческих колонок имеют неподвижную фазу на основе силикагеля, для которой характерна химическая неустойчивость при использовании щелочных элюентов. Это приводит к уменьшению срока службы колонки и увеличению стоимости хроматографического анализа. Монолитные колонки с органической основой способны работать в гораздо более широком диапазоне рН, чем колонки с неорганическими матрицами. Также представляется возможность приготовить колонку с заданными свойствами и, имея в своем распоряжении набор монолитных колонок с различной селективностью, можно разрабатывать новые подходы для метаболомного скрининга[1].

В данной работе с применением коммерчески доступных колонок InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (Agilent) и Kinetex F5 (Phenomenex), а также синтезированной монолитной колонки на основе сополимера стирола, дивинилбензола и 1-винилимидазола был проведен скрининг 280 метаболитов модельного образца плазмы крови, результаты которого представлены на рис. 1.

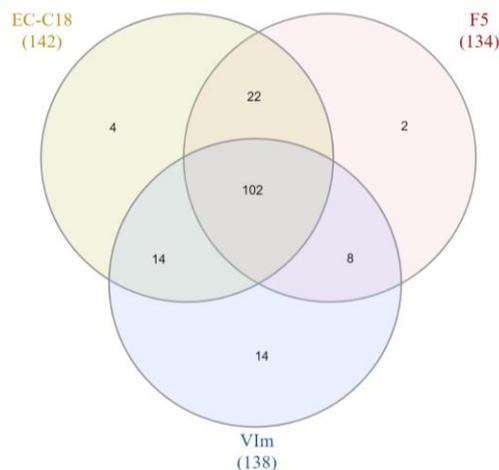


Рис. 1. Покрытие метаболитов, детектируемых при анализе образца плазмы с использованием колонок **EC-C18**, **F5** и синтезированной монолитной колонки (**VIm**).

В результате была показана применимость монолитных колонок и разработаны условия для метаболомного скрининга методом ВЭЖХ-МС/МС с их использованием.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22–23–01068.

Литература

1. Patrushev Y., Yudina Y., Sidelnikov V. // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol., 2018, Vol. 41, N. 8, 458–466.





**Синтез и изучение сорбентов для гидрофильной хроматографии,
модифицированных различными карбонильными соединениями по реакции Уги**

Беляева А.А., Чикурова Н.Ю.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: alinabelyayeva@mail.ru

Гидрофильная хроматография — современный метод, который сочетает в себе характеристики трех главных методов жидкостной хроматографии: применение неподвижных фаз, используемых в нормально-фазовой ВЭЖХ, подвижных фаз, характерных для обращенно-фазовой ВЭЖХ, возможность определения заряженных соединений, аналогично ионной хроматографии. Высокая селективность и эффективность достигаются за счет использования полярных сорбентов с разнообразными по строению и природе функциональными группами.

Основными задачами в этой области являются изучение механизма удерживания, а также синтез и изучение новых сорбентов, так как на данный момент на рынке по-прежнему существует постоянный спрос на новые фазы, которые обладают другими свойствами. Необходимо отметить, что для синтеза новых сорбентов немалую роль играет высокий выход реакции модифицирования, хорошая воспроизводимость и доступность реагентов. Таким требованиям удовлетворяет четырехкомпонентная реакция Уги. Более того, использование мультикомпонентных реакций для синтеза сорбентов открывает возможность включения различных полярных групп на поверхности матрицы и их легкое варьирование. Одной из ключевых стадий реакции является образование основания Шиффа при взаимодействии аминогрупп с карбонильным соединением: кетоном или альдегидом. Разнообразие карбонильных соединений включает реакционноспособные, стерически не затрудненные кетоны или альдегиды либо более пространственно-затрудненные соединения с дополнительными функциональными группами, использование которых также может привести к созданию сорбентов с повышенной селективностью и эффективностью.

В работе для получения новых гидрофильных сорбентов применяли реакцию Уги с использованием гликолевой кислоты, 2-морфолиноэтилизотиоцианида и различных карбонильных соединений. В качестве амина при этом выступала матрица – аминопропилсиликагель (диаметр частиц 5 мкм). Для увеличения гидрофильности неподвижных фаз были выбраны карбонильные соединения с низкими коэффициентами липофильности, такие как ацетон ($\log P = -0.24$), 2-ацетилфуран ($\log P = 0.80$), 2-ацетилпиррол ($\log P = 0.56$) и ацетальдегид ($\log P = -0.17$). Оценку и сравнение хроматографических характеристик синтезированных сорбентов проводили с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: сахаров, водорастворимых витаминов, органических кислот, аминокислот, азотистых оснований и нуклеозидов.

Использование 2-ацетилпиррола для синтеза сорбента привело к увеличению гидрофильности его функционального слоя согласно фактору удерживанию уридина в тесте Танака ($kU = 3.82$) по сравнению с использованием других трех карбонильных соединений. Это позволило улучшить характеристики разделения: эффективность при разделении смеси 11 азотистых оснований и нуклеозидов увеличилась в среднем в 1.5 раза по сравнению с неподвижными фазами, полученными с использованием других карбонильных соединений (изократическое элюирование, подвижная фаза состава 10/90 об.% 20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор pH 4.7/ацетонитрил, скорость потока 1 мл/мин, спектрофотометрическое детектирование при длине волны $\lambda_n = 254$ нм, время разделения 12 минут). Также на всех полученных сорбентах возможно разделить смесь 9 сахаров за 25 минут с эффективностью до 25000 тт/м.

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





ВЭЖХ-ФЛ определение бисфенола и его производных в пищевых продуктах с предварительным выделением в образующиеся глубокие эвтектические растворители

Беседовский М.С., Шишов А.Ю., Булатов А.В

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st085499@student.spbu.ru

Бисфенол и его производные имеют различные технологические применения, многие из которых связаны с производством пластмасс. В частности, они используются в качестве со-мономеров при производстве поликарбонатов. Однако в последнее время все больше исследований указывают на негативное воздействие данных веществ на эндокринную систему человека благодаря структурному сходству с диэтилбестролом, женским половым гормоном.

В настоящее время разработано большое количество аналитических методик определения бисфенола и его производных в пищевых продуктах, многие из которых имеют низкие пределы обнаружения (меньше 10^{-6} мг/л). В качестве способа детектирования чаще всего применяют комбинацию ВЭЖХ или ГХ с масс- или УФ-спектрометрией, что позволяет добиваться низких пределов обнаружения. Однако остается нерешенным вопрос использования большого количества токсичных органических растворителей на стадии пробоподготовки.

В рамках данной работы в качестве альтернативы органическим растворителям для выделения бисфенолов из пищевых продуктов предложено использовать экологически безопасные глубокие эвтектические растворители (ГЭР). По сравнению с традиционными органическими растворителями ГЭР обладают такими свойствами, как низкая стоимость, низкая летучесть, экологичность, высокая биоразлагаемость и высокая растворяющая способность.

В ходе работы была разработана аналитическая процедура, включающая щелочной гидролиз пробы жиросодержащего пищевого продукта с получением фазы жирных кислот, которые на следующем этапе используются в одновременном образовании эвтектического растворителя и выделении аналитов в образующуюся фазу. Данный подход позволил совместить процедуры синтеза эвтектического растворителя и экстракции аналитов и упростил процедуру пробоподготовки. В качестве аналитов были использованы бисфенолы различных типов, а в качестве метода детектирования ВЭЖХ-ФЛ. Разработанная процедура позволила определять аналиты на уровне ниже установленных ПДК и избежать необходимости использования токсичных органических растворителей.

Работа поддержана грантом РФФИ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.





**Применение магнитных углеродных нанокompозитов при формировании
распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения
ципрофлоксацина и пенициллина G**

Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: katarina.bizina1821@mail.ru

Разработан способ формирования распознающего покрытия пьезоэлектрического массчувствительного иммуносенсора для определения ципрофлоксацина и пенициллина G на основе магнитных углеродных нанокompозитов (МУНК), представляющих собой комбинацию магнитных наночастиц (МНЧ) с многостенными углеродными нанотрубками (УНТ). На поверхности нанокompозита проводили иммобилизацию гаптен-белковых конъюгатов, а закрепление МУНК на электроде сенсора осуществляли за счёт воздействия магнитного поля на магнитные частицы. Предложена ячейка детектирования с сенсором, расположенным над неодимовым магнитом.

Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры магнитных наночастиц, синтезированных различными способами, в том числе с оболочкой из диоксида кремния. Показано влияние размера магнитных наночастиц и способа перевода нанокompозита в дисперсное состояние на массу распознающего слоя, установленную методом пьезокварцевого микровзвешивания, его устойчивость, а также на метрологические характеристики сенсора. Выявлено, что уменьшение диаметра магнитных наночастиц приводит к увеличению монодисперсности фракции ($\text{Ø} = 22 \pm 2$ нм) и формированию более однородного поверхностного слоя. Перевод магнитных углеродных нанокompозитов в дисперсное состояние осуществляли тремя способами: 1 мг МУНК вносили в 1 мл диметилформамида (способы А и Б) или в 1 мл 1 %-ого водного раствора Тритона X-100 (способ В) и проводили ультразвуковую обработку в течение 1 ч (способы А и В) или 2 ч (способ Б), нагревая до 90 °С в течение первых 15 мин. Наиболее высокую стабильность продемонстрировала суспензия на основе Тритона X-100 (способ В), что связано с наличием в структуре последнего гидрофобных (4-трет-октилфенол) групп, за счет которых активные вещества адсорбируются на поверхности УНТ, и гидрофильных фрагментов (из остатков оксида этилена), обеспечивающих хорошую смачиваемость наноматериала водой.

Методом ИК-спектроскопии изучена структура распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных нанокompозитов. Для выявления связей, образующихся между отдельными компонентами и установления функциональных групп, отвечающих за данное взаимодействие, сравнивали ИК-спектры МУНК, конъюгата антибиотика с бычьим сывороточным альбумином и системы МУНК - конъюгат.

Разработаны пьезоэлектрические иммуносенсоры на основе магнитных углеродных нанокompозитов для чувствительного и экспрессного определения ципрофлоксацина и пенициллина G в конкурентном формате иммуноанализа в жидких средах. Диапазон определяемых содержаний (нг/мл) составляет 5–400 и 3–400 для ципрофлоксацина и пенициллина G соответственно, предел обнаружения ципрофлоксацина равен 2 нг/мл, а пенициллина G — 1 нг/мл. Оценена селективность определения антибиотиков с помощью коэффициента перекрестного реагирования. Так, определению ципрофлоксацина при двукратном и десятикратном избытке могут мешать соединения родственного строения — энрофлоксацин и левофлоксацин. Другие антибиотики (пенициллин G, канамицин и тетрациклин) не оказывают существенного влияния на определение фторхинолона даже при 20-кратном избытке. Сенсоры апробированы при определении антибиотиков в молоке и мясе.





**Аквафотомика и спектроскопия в ближней инфракрасной области:
перспективный метод диагностики и мониторинга онкологических заболеваний**

Бойченко Е.С.¹, Суркова А.А.^{2,3}

Аспирант, 4-ый год обучения

¹*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, центр химической инженерии,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия*

³*Самарский государственный технический университет,
кафедра аналитической и физической химии, Самара, Россия*

E-mail: ekaterina.boichenko@inbox.ru

Проблема ранней диагностики онкологических заболеваний и эффективного мониторинга их лечения остро стоит в современной медицинской практике. Разработка нового метода, позволяющего быстро и надежно выявлять присутствие злокачественных клеток или отслеживать состояние пациента в ходе лечения с минимальной инвазивностью, является одним из приоритетных направлений исследований в данной области. Спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК) хорошо подходит для решения этих задач, будучи неинвазивным, недорогим и экспрессным аналитическим методом, чувствительным к изменениям в составе тканей и биологических жидкостей. Недавно разработанный аквафотомный подход позволяет по-новому взглянуть на анализ биологических тканей и жидкостей за счет получения информации о водной матрице образца. Аквафотомика – это наука, в которой изучается непосредственно вода как многокомпонентная система, ее взаимодействие со светом и получаемые в результате спектры, главным образом в видимой и ближней инфракрасной областях (680–2500 нм) [1]. Молекулы воды формируют водородные связи с окружающими молекулами, за счет чего полосы поглощения в данной области спектра становятся чувствительны к составу образца.

В данной работе представлен один из первых экспериментов по применению аквафотомного подхода для обработки БИК спектров с целью обнаружения очагов злокачественной опухоли. Для этого использовалась мышьяная модель канцерогенеза (10 мышей с карциномой Эрлиха). Измерения БИК-спектров проводились с помощью компактного спектрометра (Polyscromix, США) и оптоволоконного зонда (artphotonics, Германия). Измерения проводились в нескольких точках кожи каждого животного с формированием массива спектров опухолевых зон и спектров здоровой кожи. Далее спектры были обработаны методами аквафотомики и хемометрики: был осуществлен поиск наиболее информативных полос поглощения воды по разностным спектрам опухолей и здоровой кожи. Были найдены общие закономерности активации длин волн для исследуемой выборки животных и построены акваграммы, позволяющие классифицировать спектры, измеренные на опухолевых зонах и на коже. Также в ходе доклада будут представлены результаты пилотных исследований по апробации аквафотомного подхода на биологических жидкостях пациентов с подтвержденным онкологическим диагнозом. Полученные результаты подтверждают перспективность сочетания БИК-спектроскопии и аквафотомики для разработки неинвазивного инструмента ранней диагностики мониторинга лечения рака.

Работа была поддержана в рамках Гранта Президента РФ #МК-2192.2021.4.

Литература

1. Tsenkova, R. Aquaphotonics: Dynamic Spectroscopy of Aqueous and Biological Systems Describes Peculiarities of Water // J. Near Infrared Spectrosc. 2009. Vol. 17. P. 303.





Синтез и изучение новых гидрофильных сорбентов на основе силикагеля, модифицированного п-толуолсульфонилметил изоцианидом по реакции Уги

Бородина А.Ф., Чикурова Н.Ю.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: borodina.apollinaria@gmail.com

Основная причина возросшей популярности гидрофильной хроматографии связана с несомненным успехом этого хроматографического метода во многих важных реальных приложениях. Несмотря на то, что в последние годы на рынке появилось много доступных гидрофильных неподвижных фаз, все еще существует постоянная потребность в новых сорбентах для решения новых аналитических задач.

Модифицирование матриц на основе силикагеля не только может повышать гидрофильность, но и открывает гибкий метод синтеза новых сорбентов с повышенной селективностью. Для получения фаз важно выбирать такие реакции, в которых замена различных реагентов является легкой в осуществлении, а изменение структуры приводило бы к значительным изменениям селективности. Варьирование реагентов в четырехкомпонентной клик-реакции Уги позволяет получить большое число производных в одну стадию. Использование в данной реакции изоцианидов, содержащих разнообразные гидрофильные и гидрофобные функциональные группы, для создания новых функциональных слоев может привести к увеличению селективности и эффективности фаз.

В работе получены 2 новых сорбента для гидрофильной хроматографии путем ковалентного модифицирования 3-аминопропилсиликагеля гликолевой кислотой, ацетоном и п-толуолсульфонилметил изоцианидом ($\log P = 1.15$) с использованием реакции Уги в разных растворителях: метаноле (сорбент ТС-м) и этаноле (ТС-э). Сравнение характеристик сорбентов, полученных с помощью теста Танака, показало, что сорбент, синтезированный в этаноле, обладает более гидрофобными свойствами, чем сорбент, синтезированный при использовании метанола. Показано, что большая степень покрытия матрицы достигается при проведении реакции в этаноле.

Использование более гидрофобного сорбента ТС-э при разделении сахаров позволило уменьшить время анализа и провести разделение 9 сахаров за 25 минут с эффективностью до 18000 тт/м, превышающую эффективность матрицы. Также на сорбенте ТС-э возможно разделение 7 аминокислот с эффективностью до 57000 тт/м при использовании в качестве подвижной фазы смеси фосфатного буферного раствора (1 мМ, pH 6.5) и ацетонитрила в соотношении 15:85 об.%. Показано, что при разделении нуклеозидов и азотистых оснований на сорбенте ТС-э реализуется адсорбционный и распределительный механизм удерживания. Для ксантина также установлен значительный вклад электростатических взаимодействий.

Таким образом, сорбент ТС-э, полученный в этаноле, продемонстрировал лучшие хроматографические параметры разделения разных классов полярных соединений. Более того, использование в реакции Уги п-толуолсульфонилметил изоцианида позволило реализовать дополнительный тип гидрофобных взаимодействий аналитов с поверхностью сорбента и обеспечило разделение 4 фосфоновых кислот и пестицидов: аминометилфосфоновой и трет-бутилфосфоновой кислот, этефона и глюфосината при использовании в качестве подвижной фазы смеси аммонийно-ацетатного буферного раствора (100 мМ, pH 4.0) и ацетонитрила в соотношении 60:40 об.%.
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.



Нанокompозит полиметакрилат–Ag для колориметрического определения глюкозы с использованием смартфона

Брагина С.К.

Студент, 3 курс бакалавриата

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
химический факультет, Томск, Россия

E-mail: braginask@gmail.com

Современной тенденцией развития методов химического анализа является повышение их экспрессности, всё большее значение приобретает быстрое получение аналитических данных вне лаборатории и обмен этими данными для дальнейшей обработки. Так, смартфоны, оснащенные камерой, благодаря своей доступности и портативности в последние годы широко применяются в качестве детектора аналитического сигнала в методе колориметрии цифрового изображения.

В приведенной работе исследовались особенности количественного определения глюкозы с помощью нанокompозита полиметакрилат–Ag (ПММ–Ag⁰) посредством метода колориметрии цифрового изображения.

На первом этапе исследования, методом радикальной блочной полимеризации, была синтезирована полиметакрилатная матрица (ПММ) и осуществлен синтез наночастиц серебра (НЧ Ag), путем иммобилизации ионов серебра в ПММ (ПММ–Ag⁺) и их последующего термического восстановления (ПММ–Ag⁰), при котором происходит окрашивание пластин в желто-коричневый цвет. Определение глюкозы проводили глюкозооксидазным методом в основе которого лежит реакция окисления глюкозы кислородом воздуха под действием фермента глюкозооксидазы с выделением пероксида водорода, который окисляет НЧ Ag, что приводит к осветлению окраски ПММ–Ag⁰.

Вторым этапом исследования стала колориметрия цифрового изображения. Образцы ПММ–Ag⁰ после контакта с раствором глюкозы были размещены на белом листе бумаги и отсканированы с помощью камеры смартфона на расстоянии 25 см. Далее изображения обрабатывали в мобильном приложении ColourGrab, определяя цветовые координаты R, G, B (Рис. 1).

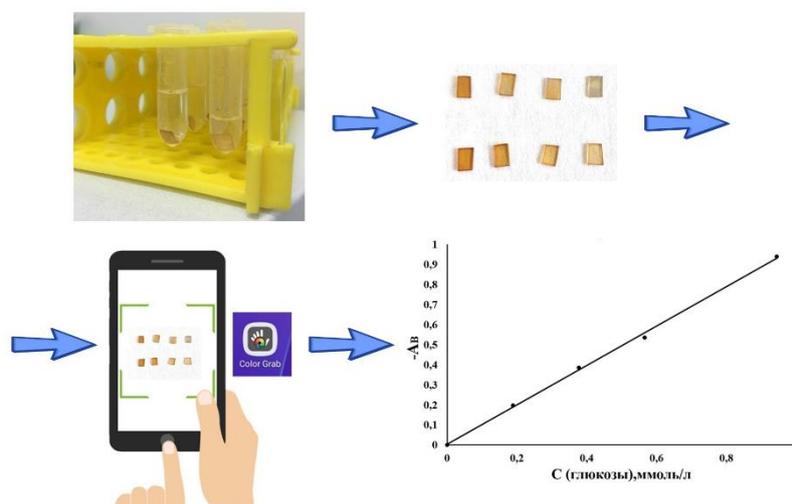


Рис. 1. Схема определения глюкозы с использованием ПММ–Ag⁰

При интерпретации колориметрических данных в роли аналитического сигнала использовали сами цветовые координаты, а также величины, вычисляемые на основе этих координат: величину цветового различия, эффективного поглощения по красному, зеленому и синему цветовым каналам, цветовое отношение, оптический коэффициент потемнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00590.

**Оценка эффективности диализной очистки водных дисперсий оксида графена****Бышева С.М., Михеев И.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: sophia.byvsheva@gmail.com*

Углеродные наноматериалы широко используются во многих областях науки и техники, в том числе и в медицинской практике. Оксид графита (ОГ) — известен уже более 150 лет. Водные дисперсии оксида графена (вдОГ), получаемые расслоением ОГ, имеют широкое биомедицинское применение [1]. Ввиду особенностей получения первичный материал ОГ загрязнен окислителями (перманганат калия, серная кислота и др.). Помимо первичных загрязнителей в ОГ присутствуют побочные — за счет акустической деструкции основные компоненты, используемых для расслоения погружных, зондов попадают в дисперсию [2]. Исследования оптимальных условий очистки ОГ говорят о том, что удаление неорганических примесей из реакционного раствора возможно путем диализа [3]. Цель работы — разработка способов контроля и очистки вдОГ для дальнейшего биолого-медицинских применения высокочистых дисперсий.

В этой работе оценены возможности метода ИСП-АЭС для прямого анализа вдОГ, который позволяет определять содержание неорганических примесей (не хуже 10 мкг/л). Автоматизация процесса диализной очистки с помощью многоканального перистальтического насоса позволила регулировать подачу реагентов и их вывод из сосуда, что снизило потребление воды на 20% по сравнению с ручной заменой диализата. Диализ с применением только деионизованной воды не позволяет снизить содержание титан на должном уровне — его содержание остается на уровне десятков тысяч мкг/л.

Методом ИСП-АЭС установлено, что применение в течение 3 суток в качестве реагентов 0.05 М раствора ЭДТА и 3%-ного раствора H_2O_2 с последующим отмывом дистиллированной водой позволяет полностью очистить от Mn и Al, а также снизить содержание титана (на 90%) и железа (на 80%) до уровня десятков и сотен мкг/л в вдОГ, что позволяет использовать ее для дальнейшего биомедицинского исследования. Показано, что необходимо проводить предварительное кондиционирование диализных мембран 0.05 М раствором ЭДТА для снижения степени загрязнения дисперсий тяжелыми металлами. Использование мембран с размером пор 14 кДа является наиболее оптимальным. Также установлено, что регистрация удельной электропроводности является универсальным способом контроля добавления реагентов в сосуд для диализа и степени отмыва от реагентов с помощью деионизованной воды до уровня 10 мкСм/см.

Таким образом, разработан эффективный способ диализной очистки водных дисперсий оксида графена. На основании полученных данных составлены методические рекомендации, которые можно использовать в лабораториях, проводящих очистку вдОГ для получения высокочистых дисперсий с известным составом и свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта №21-33-70074.

Литература

1. Zare P. et al. Graphene oxide: Opportunities and challenges in biomedicine // *Nanomaterials*. 2021. № 5 (11).
2. Mellado C. et al. Effects of probe and bath ultrasonic treatments on graphene oxide structure // *Materials Today Chemistry*. 2019. (13). С. 1–7.
3. Kiciński W., Dyjak S. Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects // *Carbon*. 2020. (168). С. 748–845.





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

Варламова А.А., Никольский В.М.

Аспирант 2 года обучения

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: varlamova-1995@mail.ru

В связи с бурным развитием экономики 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 новых экологически безопасных комплексонов, является их высокая технологичность, обеспечивающая щадящие ценовые характеристики производства таких комплексонов, т.к. при синтезе отсутствуют побочные реакции и единственным продуктом является получаемый комплексон.

Перспективным направлением использования КПЯК является их применение в качестве средства для производства высокоэффективных лекарственных препаратов, а также для получения комплексообразующих сорбентов, применяемых для разделения рацематов аминокислот на оптические изомеры.

В процессе проведения исследования установлена связь реакционной способности оптических изомеров комплексонов моноаминного типа с их строением, изучен процесс комплексообразования этих комплексонов 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 исследования будут полезны для фармацевтической химии и медицины.

Так, нами установлено, что L-изомеры комплексонов, производных аспарагиновой и глутаминовой кислот, обладают высокой комплексообразующей способностью, по сравнению с D-изомерами [1]. 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 №2727571. Оpubл. 22.07.2020 / Маскирантно-кислотный слой индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов» / Варламова А.А., Никольский В.М., Гридчин С.Н.



**Выбор условий выделения растительного белка из подсолнечного шрота****Вершинина Ю.С., Смирнов Е.А., Веселова И.А.***Аспирант, 2 г/о**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: yu.vrshn@gmail.com*

Подсолнечный шрот имеет высокое содержание сырого протеина (40–50%), что делает его привлекательным источником растительного белка. Однако получение светлых белковых изолятов затруднено, поскольку окисление фенольных соединений, содержащихся в шроте до 4–5 масс.%, приводит к изменению цвета от бело-кремового до темно-зеленого. Зеленый цвет изолятов в сочетании с денатурацией белка остается наибольшим сдерживающим фактором для использования белков семян подсолнечника в пищевой промышленности. Следует отметить, что очистка уже выделенного белка от фенольных соединений как химическими, так и биохимическими методами является чрезвычайно трудоемкой, приводит к большим потерям целевого продукта и не позволяет на сегодняшний день достигнуть нужной степени чистоты протеина.

Ключевой задачей современной биотехнологии и аналитической химии является разработка способов получения белковых изолятов, незагрязненных фенольными соединениями уже на стадии получения протеина (без последующей очистки).

В связи с этим целью работы был выбор условий выделения белка (прежде всего pH и состава раствора), при которых не происходит образования конъюгатов белка с фенольными соединениями.

Выбор pH экстракции – основная составляющая выделения чистого белка из подсолнечного шрота. Во-первых, с ростом pH увеличивается растворимость протеина, что приводит к его потерям. Во-вторых, увеличение pH приводит к димеризации хлорогеновой кислоты и запускает нежелательный процесс окрашивания. При этом стоит учитывать, что pH системы постоянно меняется, так как сам по себе белок – полиэлектролит, который способен к самобуферизации.

Для исследования были выбраны хлорогеновая (ХГК) и кофейная (КК) кислоты, так как они являются преобладающими фенольными соединениями подсолнечного шрота. При этом pK_a ХГК (8.42) ниже, чем pK_a КК (9.5), то есть последняя более устойчива к димеризации при сходных pH. Стандартные образцы указанных фенольных кислот растворяли в растворах гидроксида натрия и аммиака (с концентрациями 0.1 моль/л), pH растворов варьировали от 8 до 11, после чего регистрировали УФ-спектры поглощения каждого раствора. Изменения в УФ-спектрах, связанные с димеризацией, происходят в очень узком диапазоне pH – буквально 0.1-0.2 единицы. В аммиаке была зарегистрирована переходная форма ХГК, когда сосуществуют мономер и димер (уширенный пик), при этом полоса поглощения смещается на ~50 нм с 325 нм до 370–380 нм. В случае КК происходил аналогичный сдвиг полосы поглощения на 30–40 нм с 317 нм до 350 нм.

В растворе гидроксида натрия устойчивость ХГК сохраняется вплоть до pH 9.5–9.9, тогда как в растворе аммиака уже при pH 8.9 происходит димеризация фенольного соединения. При этом для КК наблюдается противоположная тенденция: в аммиаке КК устойчива вплоть до pH 9–10.

Также было показано, что присутствие сахаров и белка (Whey Protein производства компании Sponser) незначительно влияет на положение максимумов поглощения рассматриваемых фенольных кислот, а следовательно, и на димеризацию ХГК и КК при указанных выше pH.

Таким образом, были определены технологические границы допустимых значений pH растворов гидроксида натрия и аммиака для экстракции белка из подсолнечного шрота, при которых не происходит димеризации фенольных кислот.





Изучение аккумуляции продуктов трансформации фосфорорганических отравляющих веществ из почвы растением *Hedera Helix*

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М.

Аспирант 3 года обучения

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

E-mail: vokuevmihail@mail.ru

Боевые отравляющие вещества (БОВ) являются органическими химическими соединениями, представляющие серьезную угрозу для живых организмов вследствие высокой биологической токсичности. В основном БОВ классифицируют по физиологическому воздействию на отравляющие вещества кожно-нарывного действия, нервно-паралитического действия, удушающего действия. БОВ при попадании в объекты окружающей среды или в организм живых существ метаболизируются в основном посредством гидролиза или окисления. Поскольку нативные БОВ очень реакционноспособные, наиболее часто подтверждение возможного применения БОВ проводят по продуктам метаболизма. Чем дольше метаболиты БОВ могут сохраняться в разных объектах, тем выше возможность создания более надежного и ретроспективного подхода для определения. На сегодняшний день существует множество путей определения метаболитов отравляющих веществ в различных объектах, однако наиболее изученными являются почва, вода, плазма крови, моча. Довольно перспективным объектом, на наш взгляд, являются растения, произрастающие в местах предполагаемого использования БОВ, так как они могут аккумулятировать метаболиты и сохранять их в течение длительного времени.

В данной работе рассматриваются фосфорорганические соединения, являющиеся метаболитами БОВ нервно-паралитического действия: метилфосфоновая кислота (МФК), сложные эфиры метилфосфоновой кислоты со структурой $R-O-P(=O)(-CH_3)(-OH)$, где $R = C_2H_5$ (этил), C_3H_7 (и-пропил), C_4H_9 (и-бутил), C_6H_{11} (ц-гексил), C_6H_{13} (пинаколил). Данные продукты деградации являются характерными метаболитами, по содержанию которых в объектах можно делать вывод о применении БОВ.

Целью данной работы являлось изучение возможности накопления изучаемых метаболитов растениями *hedera helix*, растущими в почве, в которую внесли определенное количество аналитов. Также проводили изучение времени, в течение которого накопленные метаболиты могут сохраняться в растении.

Изучаемые соединения извлекали из растения посредством гомогенизации и ультразвуковой экстракции. Определение проводили в режиме 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 № 21-33-70002 мол_а_мос.



**Иммунохимическое определение амитриптилина в поверхностных водах**

*Газизуллина Э.Р.¹, Брусницын Д.В.¹, Медянцева Э.П.¹,
Хазиахметова В.Н.², Махмудова О.², Мустафина А.Р.³*

Аспирант, 3 год обучения

¹*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия*

²*Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия*

³*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Федеральный
исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук,
Казань, Россия*

E-mail: elvina1704@yandex.ru

Трициклические антидепрессанты, применяемые для лечения тяжелых форм депрессий, могут попадать в водную среду путем физиологической экскреции человека. Многие препараты не могут быть полностью удалены или разложены в процессе очистки поверхностных и сточных вод, поэтому важно разрабатывать методики определения их концентраций с целью мониторинга наличия лекарственных веществ в пробах объектов окружающей среды.

Мониторинг содержания лекарственных соединений в поверхностных водах осуществляется, преимущественно, хроматографически. Применение иммуносенсоров и поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) позволяют экспрессно определять лекарства с высокой чувствительностью и селективностью.

Аналитические возможности разрабатываемых приемов и подходов рассмотрены на примере определения трициклического антидепрессанта амитриптилина. Предложены методики иммунохимического определения амитриптилина в поверхностных водах с помощью ПФИА и амперометрических иммуносенсоров.

В ПФИА использовали трейсеры на основе нековалентно амитриптилин-модифицированных силикатных наночастиц, допированных комплексами рутения (II). Добавление антигена приводит к уменьшению значения поляризации флуоресценции, что обусловлено связыванием определяемого антигена с антителом и увеличением числа несвязанного трейсера.

В составе амперометрического иммуносенсора – гибридный модификатор, на основе дисперсии оксида графена, аминопроизводного на платформе полиэфирополиола второго поколения и гексарениевых цианидных кластеров. Взаимодействие антител с определяемым антигеном проявляется в уменьшении аналитического сигнала (тока окисления кластерного комплекса) в условиях дифференциальной импульсной вольтамперометрии.

Аналитические возможности амперометрического иммуносенсора и ПФИА для определения амитриптилина показали, что область рабочих концентраций изменяется в диапазоне от 1×10^{-10} до 1×10^{-5} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций на уровне 4×10^{-11} и 6×10^{-11} моль/л соответственно.

Установлено, что содержание амитриптилина в поверхностных водах находится на уровне $(2-5) \times 10^{-9}$ моль/л (0.5–1.4 нг/мл). Погрешность определения не превышает 0.049.

Сопоставление результатов, полученных с помощью иммуносенсора и ПФИА показали, что полученные результаты равнозначны и вклад систематической погрешности не значим.



**Альтернативный подход к коррекции фонового сигнала при определении размеров наночастиц диоксида титана в косметической продукции методом SP-ICP-MS****Галицкая О.А.***Аспирант, 2 год обучения**Кубанский государственный университет,
факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия**E-mail: o.a.gal@yandex.ru*

Наночастицы (НЧ) диоксида титана находят широкое применение в промышленности, в том числе в производстве косметической продукции, за счет пигментных свойств и эффективной степени защиты от ультрафиолетового (УФ) излучения. Регулярный контакт потенциально канцерогенных НЧ диоксида титана с человеком и окружающей средой обуславливает актуальность вопросов безопасности и комплексной оценки характеристик НЧ. При этом размер НЧ диоксида титана является одним из ключевых показателей, требующим обязательного контроля.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования отдельных частиц (SP-ICP-MS) является перспективным методом анализа размеров НЧ [1]. SP-ICP-MS позволяет проводить экспрессный анализ размеров НЧ диоксида титана с высокой производительностью и воспроизводимостью даже на уровне крайне низких концентраций в сложных многокомпонентных матрицах. С другой стороны, SP-ICP-MS имеет сравнительно высокий предел определения размеров НЧ диоксида титана (95-130 нм по данным [2]), что ограничивает его применение для НЧ диоксида титана малых размеров. Предел определения размеров НЧ в SP-ICP-MS определяется возможностью отличать импульсные сигналы НЧ от непрерывного фонового сигнала и чувствительностью детектора к конкретному элементу. Для отделения сигналов НЧ от сигналов фона обычно используют пороговое значение суммы среднего фонового сигнала и нескольких его стандартных отклонений [3].

В данной работе на содержащих НЧ диоксида титана образцах косметической продукции апробирована альтернативная процедура коррекции фонового сигнала на его частоту и интенсивность. Предел определения размеров НЧ диоксида титана составил 71 нм и при использовании предложенной процедуры не зависел от фонового сигнала и определялся чувствительностью системы масс-спектрометра (iCAP RQ, Thermo Fisher Scientific, США) после калибровки. С использованием предложенной процедуры коррекции фонового сигнала проведена оптимизация условий определения размеров НЧ диоксида титана без специализированного программного обеспечения при миллисекундном времени накопления сигнала.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Литература

1. Montañó M.D. Single particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials / M.D. Montañó, J.W. Olesik, A.G. Barber, K. Challis, J.F. Ranville // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408(19). P. 5053-5074.
2. Lee S. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements / S. Lee, X. Bi, R. B. Reed, J. F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48(17). P. 10291-10300
3. Laborda F. Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS / F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J. R. Castillo // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. Vol. 28. P. 1220-1232.



**Определение мышьяка и селена в пищевых продуктах с применением глубоких эвтектических растворителей****Герасимов А.И., Шишов А.Ю., Булатов А.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: arturivger_2@mail.ru*

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь из двух или трех компонентов, способных к самоассоциации, чаще всего посредством образования водородной связи, с формированием эвтектической смеси, температура плавления которой существенно меньше температуры плавления индивидуальных компонентов [1]. В аналитической химии ГЭР зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты, при этом большая часть описанных методик включает в себя стадию предварительного синтеза ГЭР.

В настоящее время для определения мышьяка и селена в пищевых продуктах используют атомно-абсорбционную спектрометрию с микроволновой пробоподготовкой. Основным недостатком данных методик является их трудоемкость и использование больших объемов реактивов, загрязняющих окружающую среду. В одной из последних работ [2] нами была продемонстрирована возможность экстракции большого числа металлов в фазу эвтектических растворителей. Результаты данной работы подтолкнули наш интерес к изучению возможности применения глубоких эвтектических растворителей для одновременного извлечения мышьяка и селена для их последующего атомно-абсорбционного определения.

В данном исследовании мы продемонстрировали новый подход к одновременной экстракции мышьяка и селена из образцов муки и крупы, основанный на извлечении аналитов в фазу глубоких эвтектических растворителей на основе тетраоктиламмония бромида и жирных кислот после микроволновой минерализации за счет образования хелатных комплексов с последующим определением аналитов методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на уровне ниже ПДК.

Работа поддержана грантом РФФИ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

Литература

1. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V.// Chemical Communications. 2003. Т. 1. P. 70-71.
2. Shishov A., Gerasimov A., Bulatov A. Deep eutectic solvents based on carboxylic acids for metals separation from plant samples: Elemental analysis by ICP-OES. Food Chemistry. 2021. Vol. 366, 130634.





Изучение биодоступности антиоксидантов антисептических композиций с экстрактом винограда

Головьев М.Д., Зяблицева Я.И.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: mikl-999@yandex.ru

При регулярной обработке рук антисептическими средствами происходит истончение рогового слоя спиртом: появляется сухость, раздражение, покраснение и шелушение кожи рук. Снизить вред от использования антисептика помогает использование антиоксидантов, способствующих увлажнению кожи, предотвращению шелушения, ускорению регенерации и обновлению тканей эпидермиса [1].

Цель работы – исследование биодоступности антиоксидантов антисептических композиций на основе 75 % этилового спирта и экстракта винограда.

В рамках исследования был получен глицериновый экстракт винограда из цельных ягод сорта «Изабелла» [2], приготовлена антисептическая основа с концентрацией этилового спирта 75.0 % и глицерина 1.5 % в объёмных процентах, приготовлены антисептические композиции с различным содержанием экстракта винограда – 1, 2, 3, 5 % и контрольный образец, не содержащий экстракт винограда. Для исследования биодоступности антиоксидантов использовался метод диализа по Крувчинскому [3], аликвотный объём диализата отбирался каждые 15 минут и титровался раствором перманганата калия [4]. В качестве диализной среды использовался 70 % раствор этилового спирта. Антиоксидантная активность обуславливается витаминами А, С, Е, а также флавоноидами. Для определения массовой доли флавоноидов использовали метод спектрофотометрии [5].

В результате исследования была измерена биодоступность антиоксидантов в полученных композициях. Установлено, что со временем концентрация антиоксидантов в диализате возрастает. Доказано, что антиоксидантная активность раствора в диализной камере определяется не только глицерином, как компонентом композиции, но и экстрактом винограда. Установлена зависимость между концентрацией экстракта винограда в композиции и антиоксидантной активностью диализата: чем выше содержание экстракта винограда в композиции, тем выше антиоксидантная активность, это подтверждается коэффициентом корреляции ($R = 0.93$). Массовая доля суммы флавоноидов составляет 0.1673 %, что говорит об их достаточно высоком содержании в глицериновом экстракте винограда сорта «Изабелла». Биодоступность антиоксидантов антисептической композиции с 5 % экстракта винограда значительно выше, чем с концентрациями 1–3 %, поэтому рекомендуется применять данный состав. Готовая композиция не окрашивает руки, растворитель быстро высыхает, липкости после нанесения не наблюдается.

Литература

1. Восканян О.С., Иванова И.Ю. Использование антиоксидантных косметических средств для кожи рук при частом использовании антисептика // Научные исследования XXI века. 2021. № 1. С. 42-45.
2. Бондакова М.В. Разработка рецептуры и технологии производства косметических изделий с использованием экстракта винограда: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М.: МГУТУ им. К.Г. Разумовского (ПКУ), 2014. 23 с.
3. Bartosova L., Bajgar J. Transdermal Drug Delivery in Vitro Using Diffusion Cells // Current Medicinal Chemistry. 2012. Vol. 27. P. 4671-4677.
4. Максимова Т.В. Способ определения антиокислительной активности // Патент РФ 2170930. Заявка: 2000111126/14, 05.05.2000. Дата публикации: 20.07.2001.
5. ГОСТ 13399-89. Цветки Арники. Технические условия. Введ. 1990-05-01. М., 1989. 11с.





Сорбция нитроимидазолов и их метаболитов на магнитном сверхсшитом полистироле

Гончаров Н.О., Хромова И.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: nikita.goncharov@chemistry.msu.ru

Нитроимидазолы – синтетические антимикробные препараты, которые используют в ветеринарии для борьбы с различными заболеваниями, вызванными простейшими и бактериями. Установлено, что данные соединения и их метаболиты обладают генотоксическими, канцерогенными и мутагенными свойствами. По этой причине их использование в ветеринарии было запрещено во многих странах, а наличие остатков этих препаратов не допускается. Однако нитроимидазолы продолжают использовать по причине их высокой эффективности и низкой стоимости, поэтому существует необходимость разработки чувствительных и надёжных методов определения нитроимидазолов и их метаболитов в пищевых продуктах, кормах, а также в объектах окружающей среды. В связи со сложным составом анализируемых матриц и низкими концентрациями этих соединений стадии их определения предшествует стадия концентрирования.

В настоящей работе изучена возможность использования магнитного сверхсшитого полистирола для выделения и сорбционного концентрирования нитроимидазолов – метронидазола, орнидазола, ронидазола, тинидазола, ипронидазола, тернидазола, диметронидазола – и их метаболитов – гидроксиметронидазола, гидроксиипронидазола, 2-гидроксиметил-1-метил-5-нитро-1H-имидазола – методом магнитной твердофазной экстракции перед их определением в элюате методом ОФ ВЭЖХ. Изучено сорбционное поведение этих соединений в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора и концентрации сорбатов. Установлено, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 5–10 мин, максимальная сорбция нитроимидазолов и их метаболитов наблюдается при pH ~5–7, для большинства веществ степени извлечения находятся в диапазоне 85–100 %.

Разделение и определение соединений проводили в обращённо-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» с ультрафиолетовым детектором при длине волны 310 нм. Ввод пробы осуществляли с помощью петли-дозатора объёмом 20 мкл. Использовали хроматографическую колонку Luna 5µm C18(2) 100 Å (150×3 мм, 5 мкм, "Phenomenex"). В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильную смесь с добавлением муравьиной кислоты. Скорость потока составляла 0.4 мл/мин. В выбранных условиях продолжительность хроматографического анализа смеси нитроимидазолов и их метаболитов не превышает 20 мин.

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения нитроимидазолов и их метаболитов методом ВЭЖХ без и после сорбционного концентрирования. Пределы обнаружения после концентрирования снижаются в 50 раз и достигают 0.02 мкг/л. Правильность и воспроизводимость результатов определения метронидазола, ронидазола, орнидазола и тинидазола подтверждена методом "введено – найдено" на матрице молока.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации и Совету по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации за финансовую поддержку исследований (проект МД-1448.2021.1.3. (075-15-2021-207)).





Новые многофункциональные неподвижные фазы на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно привитыми полиэлектролитами

Горбовская А.В.

Аспирант, 3-го года обучения

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

E-mail: gorbovskaia_av@mail.ru

Разработка многофункциональных неподвижных фаз является актуальным направлением развития в области ВЭЖХ. Такие фазы обеспечивают несколько механизмов взаимодействий: гидрофобные и гидрофильные взаимодействия, а также ионный обмен. На данный момент подавляющее большинство многофункциональных сорбентов представляют собой фазы на основе силикагеля, подходящие для режимов гидрофильной хроматографии (ГИХ) и обращённо-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), а также для ионной хроматографии (ИХ) без подавления фоновой электропроводности. Многофункциональные сорбенты с ионообменными свойствами почти всегда имеют слабые ионообменные функциональные группы на поверхности силикагеля, устойчивого лишь в диапазоне рН от 2 до 8, в результате чего невозможно их применение в более чувствительном режиме ИХ с подавлением и кондуктометрическим детектированием и использование с сильнокислыми или сильноосновными элюентами. В связи с этим перспективным является переход от силикагеля к ароматическим матрицам с высокой степенью сшивки, стабильным во всем диапазоне рН и совместимым с органическими растворителями, например, сополимеру стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ), а также введение в структуру функционального слоя положительно заряженных четвертичных аммониевых групп.

В данной работе синтезированы многофункциональные сорбенты на основе аминированного ПС-ДВБ с ковалентно закрепленными полиэлектролитами, сформированными *in situ* путем полимеризации вторичного амина и диэпоксида. Для дополнительного экранирования гидрофобной матрицы получены неподвижные фазы с предварительно закрепленным полиамином на ее поверхности. Изучено влияние плотности прививки полиэлектролитных цепей, а также структуры вторичного амина, используемого для их формирования, на селективность и гидрофильность сорбентов в режиме ИХ с подавлением. Продемонстрировано применение лучших сорбентов в режиме ГИХ и ОФ ВЭЖХ.

Все полученные фазы протестированы в режиме ИХ с подавлением с использованием КОН в качестве элюента. Показано, что сочетание покрытия поверхности гидрофобной матрицы слоем полиамина с прививкой полиэлектролитных цепей обеспечивает ее наилучшее экранирование и максимальную гидрофилизацию. Также значительной гидрофилизации ионообменных центров удалось достичь при использовании более гидрофильного вторичного амина, однако, такой функциональный слой хуже экранирует матрицу по сравнению с полиамином. Данные сорбенты также исследованы в режиме ГИХ для разделения полярных соединений. Продемонстрировано, что по результатам теста Танака наибольшей гидрофильностью обладает неподвижная фаза, с привитым полиамином, на аминогруппах которого закреплены полиэлектролитные цепи ($k(U) = 3.10$). Такой сорбент обеспечивает разделение 6 сахаров менее чем за 9 мин с эффективностью (N) до 12000 ТТ/м, 6 витаминов за 19 мин (N до 25000 ТТ/м), 9 азотистых оснований и нуклеозидов за 17 мин (N до 17500 ТТ/м), а также 7 аминокислот за 14 мин (N до 19000 ТТ/м). Кроме того, за счет гидрофобной матрицы полученные фазы также возможно применять в ОФ режиме. Разделение 7 алкилбензолов достигнуто за 6 мин на сорбенте с гидрофильным амином (N до 24500 ТТ/м).

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





Апробация методики определения натрия в реальных биологических системах с использованием объемных колориметрических ионоселективных оптических сенсоров

Грязев И.П., Калинин А.В., Пешкова М.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: iv.gryazev@gmail.com

К настоящему времени широкий интерес представляет область ионоселективных оптических химических сенсоров (оптодов). Они получили распространение во многих областях, в том числе медицинской диагностики [1], как инструменты анализа за счет ряда достоинств: низких пределов обнаружения, нечувствительности к электрическим помехам, компактности. Однако при использовании оптодов для потокового анализа образцов и непрерывного мониторинга имеется проблема — необходимость регулярной градуировки. Нестабильность освещения и изменение состава сенсорной фазы (разложение, вымывание) может привести к увеличению погрешности измерения. Наибольший интерес в решении данной проблемы представляет методика использования сенсоров с внутренней градуировочной шкалой [2]. Встроенная в массив «шкала» аналитического сигнала создается путем использования оптодов, имеющих постоянный отклик в широком диапазоне концентраций растворов. Последнее позволяет определять концентрацию аналита в растворе путем сравнения аналитического сигнала индикаторных оптодов с показанием элементов внутренней шкалы (Рис. 1).

В данной работе была проверена применимость предлагаемого подхода для решения задач анализа реальных биологических систем, а именно для количественного определения натрия в образце мочи. Были проведены калибровки сенсорных и градуировочных составов, проведена пробоподготовка и произведен анализ образца мочи человека.

Полученные результаты открывают перспективы создания метода быстрого неразрушающего определения натрия в биологических пробах с перспективой создания нателных датчиков для мониторинга состояния организма.

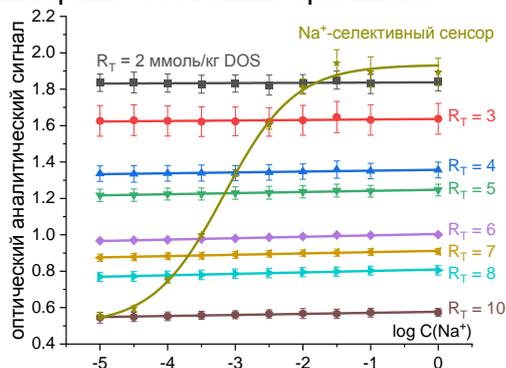


Рис. 1. Кривые отклика сенсорных композиций различного состава, содержащих 10 ммоль/кг бис(2-этилгексил)себагината индикатора СН II и указанное на графике количество ионной добавки НФРВ, на натрий при pH = 5.2

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10033.

Литература

1. Satoh H., Okabe S. Spatial and temporal oxygen dynamics in macrofaunal burrows in sediments: A review of analytical tools and observational evidence. № 2(28)01.06.2013.
2. Тюфяков Н.Ю. Разработка и экспериментальная апробация безградуировочных многоцелевых массивов ионоселективных оптических сенсоров. Санкт-Петербург. 2021. 72 с.





Метаболическое профилирование образцов сыворотки крови пациентов с эндометриозом методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС

Деев В.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: hitcherv@mail.ru

Эндометриоз — это одно из наиболее распространённых гинекологических заболеваний, сопровождаемое аномальным разрастанием ткани эндометрия вне полости матки. По разным оценкам от 10 до 20% всех женщин репродуктивного возраста сталкиваются с данной патологией. В настоящее время диагностика эндометриоза ограничивается преимущественно неинформативными (ультразвуковое исследование органов малого таза, СА-125), дорогостоящими (компьютерная томография, магнитно-резонансная томография) и хирургическими инвазивными (прямое изображение поражений с помощью лапароскопии с последующей гистологической оценкой) методами. Однако данные подходы не обладают достаточной чувствительностью. Так, СА-125 является индикатором воспалительных процессов. Точный метод – биопсия, является весьма болезненной процедурой.

Таким образом, поиск неинвазивных подходов к диагностике эндометриоза – крайне актуальная задача. Имеющиеся публикации содержат весьма противоречивые данные относительно селективности потенциальных биомаркеров эндометриоза по сравнению с другими гинекологическими заболеваниями. Исследование метаболических профилей образцов сыворотки крови пациентов, страдающих эндометриозом или другими гинекологическими заболеваниями, весьма информативно. В качестве второй патологии выбрана миома матки, которая также является весьма распространённым заболеванием женской репродуктивной системы. Целью данной работы явилось получение характеристических профилей аминокислот и жирных кислот в образцах сыворотки крови хроматографическими методами с предварительной дериватизацией и последующей хемотрической обработкой. Определение аминокислот осуществлено в виде их N-дансилпроизводных методом ОФ-ВЭЖХ-МС. Профили жирных кислот получены после проведения метилирования аналитов с последующим ГХ-МС анализом.

Использование метода главных компонент, к ближайших соседей, проекции на латентные структуры и деревьев решений обеспечили разделение анализируемых образцов на два кластера согласно их принадлежности. Многократное разбиение массива данных на калибровочный и тестовый наборы позволило определить прогностические способности модели. Значения точности определения образцов составили 80%. В качестве потенциальных биомаркеров выявлены аргинин, пальмитиновая и линоленовая кислоты.

Образцы сыворотки крови предоставлены коллегами из национального медицинского исследовательского центра имени В. А. Алмазова. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному Образовательному Центру по направлению химия Научный парк СПбГУ за предоставленное оборудование.





Вольтамперометрическое определение пировиноградной кислоты на стеклоуглеродных электродах, модифицированных частицами золота, кобальта и бинарной системой золото – кобальт

Добрынина Ю.П., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: juliad14.99@gmail.com

Пировиноградная кислота – это кетокислота – небольшая органическая биомолекула. Она играет фундаментальную роль в биологических системах, например, действует в качестве промежуточного звена в метаболизме углеводов, белков и жиров. Соли пировиноградной кислоты – пируваты – представляют собой конечный продукт метаболизма глюкозы в процессе гликолиза.

Пировиноградная кислота (ПК) занимает ключевую роль в процессе обмена веществ, она может выступать важным биомаркером многих заболеваний в клиническом анализе. Определение пировиноградной кислоты в слюне и сыворотке крови может помочь в раннем выявлении некоторых видов рака. Уровень пировиноградной кислоты в моче человека существенно уменьшается при диабете II типа и раке печени, а возрастает в тканях пациентов, больных раком желудка.

В настоящей работе была изучена возможность использования амперометрических детекторов, на основе модифицированных стеклоуглеродных электродов с иммобилизованными частицами золота (Au), кобальта (Co) и биметаллической системой золото-кобальт (Au-Co) для определения пировиноградной кислоты в условиях постоянноточковой вольтамперометрии с треугольной разверткой потенциала.

Установлена каталитическая активность частиц золота и биметаллической системы Au-Co, осажденных на поверхность стеклоуглеродного электрода, по отношению к рассматриваемому соединению. На вольтамперограмме окисления ПК на анодной ветви наблюдается один пик в области окисления модификатора, высота которого зависит от концентрации органического соединения. Линейная зависимость тока пика от концентрации аналита наблюдается в интервале от 5×10^{-4} до 5×10^{-3} М на электроде, модифицированном частицами Au и от 5×10^{-5} до 5×10^{-3} М на электроде, модифицированном частицами бинарной системой Au-Co. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстратов на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Сопоставлена каталитическая активность золота и бинарной системы на основе частиц золота и кобальта, электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода, при окислении пировиноградной кислоты. Частицы бинарной системы Au-Co, в отличие от частиц Au, способствуют повышению чувствительности на 1 порядок и обладают наибольшей каталитической активностью и стабильностью отклика.

Таким образом, ХМЭ на основе бинарной системы Au-Co можно рекомендовать для вольтамперометрического определения пировиноградной кислоты. Предлагаемый электрод имеет несомненные преимущества: низкая стоимость, простота методики приготовления и высокая стабильность отклика модифицированного электрода.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.





Определение фуранокумаринов в соке борщевика Сосновского

Донцова О. С.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: olgadoncovasp@gmail.com

Борщевик Сосновского (*Heracléum sosnowskyi*) – крупное травянистое растение семейства зонтичные, которое обладает способностью вызывать сильные и долго не заживающие ожоги на коже под воздействием солнечного света, так как он содержит фотосенсибилизирующие соединения фуранокумарины (например, псорален, бергоптен, метоксален и ксантотоксин). Они являются ценными биологически активными соединениями, так как обладают противоопухолевой активностью, оказывают сосудорасширяющее и антигрибковое действия, снижают уровень сахара в крови. Фуранокумарины достаточно дороги и поэтому очень актуальной задачей является поиск методов их получения из доступных природных источников. [1]

В данном исследовании проводилось качественное определение фуранокумаринов, входящих в состав сока борщевика Сосновского, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ МС). Пробоподготовку проводили путем трехкратной экстракции сока тремя различными растворителями: хлороформом, этилацетатом и толуолом. Было установлено, что все образцы содержат псорален, изопсорален и метоксален (рис. 1), а наиболее эффективная экстракция достигается в случае использования этилацетата.

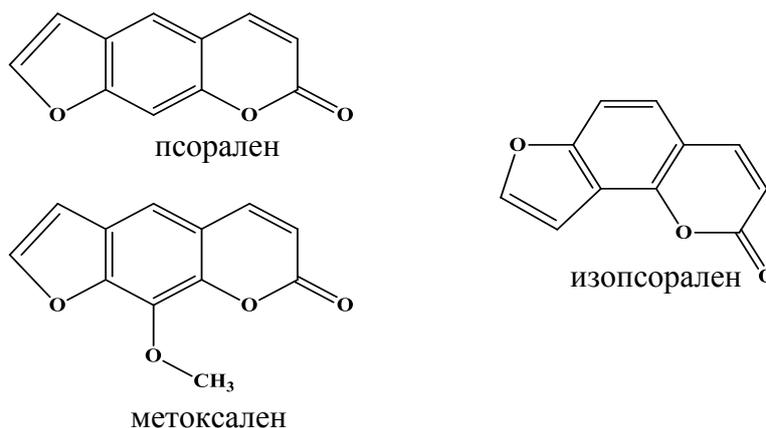


Рис.1. Фуранокумарины, обнаруженные в соке борщевика Сосновского.

Литература

1. Peroutka, R., Schulzová, V., Botek, P., & Hajšlová, J. Analysis of furanocoumarins in vegetables (Apiaceae) and citrus fruits (Rutaceae) // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2007. Vol. 11. P. 2152-2163.



Сравнение колоночного и прямого метода выделения остаточной количественной ДНК штамма продуцента *E. Coli* в препарате интерферон бета-1b

Дробков М.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Вятский государственный университет, ИнХимЭк, Киров, Россия

E-mail: stud115874@vyatsu.ru

Целью данной работы стало сравнение прямого и колоночного метода определения остаточной ДНК в биотехнологическом препарате «Инфибета». Понимание достоинств и недостатков популярнейших методов ПЦР имеет большую ценность для процесса контроля качества различных биотехнологических препаратов, в частности для биотехнологического препарат «Инфибета». Данная работа позволит улучшить качество анализа, сократить время, затраченное на анализ, а также позволит сэкономить средства на приобретение реактивов и устройств для того или иного метода.

Колоночный метод проводится при помощи полипропиленовых спин-колонок. Данная методика осуществима в основном благодаря структуре этой самой спин-колонки, после нанесения клеточного лизата на колонку и последующего центрифугирования с промывкой в несколько этапов, на колонке остается только ДНК. Главными недостатками этого метода является возможность непреднамеренного попадания посторонних организмов из-за множества действий, а также потери ДНК и затруднении выделения коротких фрагментов ДНК. Преимуществом экстракции на спин-колонок является время выделения ДНК.

В прямом методе был использован набор для очистки ДНК под названием Wizard. Набор разработан Американской компанией «Promega» для выделения ДНК из лейкоцитов, клеточных культур, тканей животных, тканей растений, а также дрожжей. Прямой метод с использованием этого набора основан на четырехэтапном процессе. На первом этапе процедуры очистки происходит лизис клеток и ядер. На втором этапе происходит процесс расщепления РНКазой (в нуклеиновых кислотах есть фосфодиэфирные связи, связи, образованные фосфатной группой и гидроксильной, РНКазы их расщепляет). На третьем этапе удаляли клеточные белки с помощью соли, которая осаждает белки (соль натрия или калия), при этом оставляя ДНК в растворе. Ну и на четвертом этапе оставшуюся в растворе ДНК концентрируют и обессоливают осаждением изопропанола.

По итогу, графики амплификации колоночного и прямого методов дали следующие результаты: в случае колоночного метода – амплификатор начал увеличивать количество ДНК на 36 цикле, что является приемлемым, в норме, чтоб ДНК вырабатывалось где-то с 20 цикла по 40 циклы. Что касемо прямого метода, то результаты получились схожи, при использовании прямого метода амплификатор смог начать увеличивать ДНК, также на 36 цикле, с небольшими различиями. Оба метода показали идентичные результаты, оба метода затрачивают идентичное количество времени, а также оба метода имеют одинаковый порог вхождения, однако колоночный дешевле и практичнее в применении, из чего можно сделать вывод, что колоночный метод определения остаточной ДНК в препарате – оптимальнее.





Хроматографическое определение бисфенола А в пищевых продуктах с предварительным микроэкстракционным выделением

Жаворонок М.Ф.И., Вах К.С.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st087386@student.spbu.ru

Бисфенол А – химическое вещество, которое используется для производства пластмасс и смол. Обнаружение бисфенола А в пищевых продуктах в последние годы привлекло внимание исследователей в связи с его опасным влиянием на здоровье человека.

Сложный химический состав пищевых продуктов делает их прямой инструментальный анализ невозможным, поэтому необходимо включение стадии пробоподготовки, нацеленной на устранение матричных эффектов и концентрирование аналитов. В настоящее время актуальным направлением в аналитической химии является миниатюризация химического анализа, которая подразумевает сокращение количества используемых реагентов с целью уменьшения негативного влияния на окружающую среду. В частности, к таким методам относится жидкостная микроэкстракция, которая позволяет обеспечить эффективное разделение и концентрирование целевых компонентов и уменьшить объемы применяемых экстрагентов до уровня микролитров.

В настоящей работе для определения бисфенола А в пищевых продуктах была разработана новая схема анализа с использованием супрамолекулярного растворителя для последующего определения аналита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием. В качестве прекурсоров создания супрамолекулярного растворителя использовали гексиламин и природный монотерпеноид ментол. Для увеличения производительности анализа и воспроизводимости результатов, способ был автоматизирован на принципах циклического инъекционного анализа.

Были исследованы влияющие на эффективность экстракции параметры: объем пробы, тип и объем экстрагента, соотношение реагентов для получения супрамолекулярного растворителя и время перемешивания, оценены коэффициент концентрирования и степень извлечения. Способ был применён для определения бисфенола А в жидкофазных пищевых продуктах. Диапазон определяемых концентраций бисфенола А составил 0,005 – 5 мг/л. Предел обнаружения – 2 мкг/л.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант №21-73-00035, <https://rscf/project/21-73-00035/>).





Электрод на основе электрополимеризованного фенолового красного для одновременного детектирования гидроксикоричных кислот

Жупанова А.С.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: Zhupanova.Nastya@mail.ru

Фенольные кислоты являются одними из основных компонентов фруктов, овощей и других объектов растительного происхождения, обуславливающие их положительное действие на здоровье человека. Поэтому представляет интерес их одновременное определение. Для этих целей традиционно применяют методы хроматографии и капиллярного электрофореза. Присутствие электроактивных фрагментов в структуре фенольных кислот позволяет использовать для этих целей вольтамперометрию. Однако недостаточная селективность отклика электродов на фенольные кислоты является основным ограничением применимости метода в анализе объектов сложного состава. В настоящее время описаны лишь единичные примеры химически модифицированных электродов для одновременного определения тройных смесей фенольных кислот. Причем они предполагают сложную многослойную модификацию поверхности электрода, что является трудоемким процессом. Поэтому дальнейшие разработки в этой области представляют практический интерес.

Рассмотрена возможность одновременного вольтамперометрического детектирования гидроксикоричных кислот (кофейной, феруловой и *n*-кумаровой). Для этого изучено их вольтамперометрическое поведение на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) и электродах, модифицированных функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТф) и электрополимеризованным красителем феноловым красным. Показано, что нанесение ОУНТф позволяет получить разрешенные пики окисления кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот по сравнению с СУЭ. Однако токи окисления недостаточно велики для аналитических целей. Поэтому для повышения чувствительности отклика использовали модификацию поли(феноловым красным). Следует отметить, что использование ОУНТф для электроосаждения полимерного покрытия способствует его стабилизации, повышает эффективную площадь поверхности, скорость электронного переноса и проводимость электрода.

Найдены условия электрополимеризации фенолового красного. Установлено, что его электроокисление протекает необратимо и сопровождается уменьшением токов окисления по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала, что подтверждает формирование непроводящего покрытия. Оптимизацию электрополимеризации проводили по отклику смеси гидроксикоричных кислот. Варьирование условий электрополимеризации красителя (концентрации мономера, pH фонового электролита, числа циклов сканирования и параметров электролиза) показало, что ее следует проводить из 75 мкМ раствора мономера 10-кратным циклированием потенциала при скорости его изменения 75 мВ/с в диапазоне от -0.3 до 1.2 В в среде 0.1 М NaOH. Электрод с таким полимерным покрытием обеспечивает хорошо разрешенные пики и максимальные токи окисления гидроксикоричных кислот.

Оценено влияние pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала на вольтамперные характеристики кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот на полимер-модифицированном электроде в условиях циклической вольтамперометрии. Найдены параметры электроокисления рассматриваемых гидроксикоричных кислот.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.





Определение фузариотоксинов методом спектрофлуориметрии в лекарственном растительном сырье

Загоскин М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: zagoskin.19.99@gmail.com

Определение содержания фузариотоксинов в лекарственном растительном сырье – актуальная проблема аналитической химии из-за трудоемкости процесса и отсутствия нормативной базы [1]. При этом продуценты фузариотоксинов широко распространены, а сами токсины обладают целым спектром токсического действия на организм человека: поражаются рецепторы гормонов половых желез, синтез белков, иммунная система [2].

Цель настоящей работы: оценить возможность количественного определения фузариотоксинов в лекарственном растительном сырье по детекции их флуоресценции на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC (Япония).

В контролируемых условиях на контаминированном микроорганизмами *Fusarium culmorum* субстрате выращивали *Melissa officinalis* L. Экстракцию токсинов из растений проводили согласно ГОСТ 28001–88. Для оценки правильности использовался метод добавок и сравнение экспериментального и табличного значений t-критерия Стьюдента. Также метод был применен для решения практической задачи: оценки влияния видового состава микробиома почвы на накопление в мелиссе фузариотоксинов.

Было установлено, что метод спектрофлуориметрии может быть использован для определения фузариотоксинов: зеараленона и Т-2 в мелиссе. Коэффициенты корреляции между интенсивностью флуоресценции и концентрацией токсина в растворе составили $R = 0.988$ и $R = 0.999$ для зеараленона и Т-2 токсина соответственно. Согласно рассчитанным значениям t-критерия Стьюдента, метод удовлетворяет критерию правильности. Таким образом, спектрофлуориметрия позволяет проводить анализ при низком содержании токсинов в пробе. Это позволило установить зависимость между накоплением фузариотоксинов и видовым составом микробиома почвы.

Было установлено, что присутствие антагонистов *F. culmorum* приводит к увеличению выработки фузариотоксинов. Сильнее всего эффект наблюдается в присутствии почвенных цианобактерий – *Fischerella muscicola*. Снижение накопления в мелиссе Т-2 токсина и зеараленона удавалось снизить одновременным присутствием в субстрате цианобактерий и микромицета – *Trichoderma viride*. Наблюдаемые явления могут объясняться наличием между почвенными микроорганизмами химического сигналинга, который может вызывать у *F. culmorum* выработку токсинов, как защитный механизм [3]. А микромицеты *T. viride* вырабатывают фунгицидные вещества – антрахиноны: пахибазин, хризофанол, эмодин, ω -гидроксипахибазин, 1,5- и 1,7-дигидрокси-3-гидроксиметил-9,10-антрахиноны, которые способствуют закручиванию гиф микромицета вокруг гриба и способствуют его уничтожению (патогенез) [4].

Литература

1. Домрачева Л. И., Фокина А. И., Скугорева С. Г., Ашихмина Т. Я. Почвенные грибы рода *Fusarium* и их метаболиты: опасность для биоты, возможность использования в биотехнологии (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 1. С. 6-15.
2. Тринеева О. В. Методы и перспективы определения микотоксинов в лекарственном растительном сырье (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2020. Т. 9. № 3. С. 67-109.
3. Miller M. B., Bassler B. L. Quorum Sensing in Bacteria // Annu. Rev. Microbiol. 2001. V. 55. No. 1. P. 165-199.
4. Gessler N. N., Egorova A. S., Belozerskaya T. A. Fungal anthraquinones // Appl. Biochem. Microbiol.. 2013. V. 49. No. 2. P. 85-99.



Мембранная экстракция редкоземельных элементов О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновой кислотой

Зайцева Е.В., Курашов Я.В., Чибирев О.Е., Гарифзянов А.Р.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: zayev@mail.ru

В связи с высоким спросом на редкоземельные элементы (РЗЭ) актуальной задачей является разработка эффективных гидрометаллургических процессов их концентрирования и разделения. Значительный интерес в этом отношении представляет метод мембранной экстракции с импрегнированными жидкими мембранами (ИЖМ).

Ранее мы сообщали о возможности использования О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновой кислоты для мембранной экстракции трехзарядных катионов редкоземельных элементов [1]. В настоящей работе рассмотрена возможность извлечения и концентрирования ионов РЗЭ из растворов при их совместном присутствии, исследовано мешающее влияние катионов сопутствующих металлов на мембранный транспорт ионов РЗЭ.



Рис. 1. О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновая кислота

В качестве матрицы ИЖМ использовались гидрофобные фторопластовые фильтры с диаметром пор 0.45 мкм, жидкая фаза – раствор переносчика в керосине. Концентрацию катионов РЗЭ в водных фазах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с микроволновой азотной плазмой.

Проведен эксперимент по мембранному транспорту ионов РЗЭ из раствора, содержащего катионы La(III), Sm(III), Gd(III), Er(III) и Yb(III). Результаты показали, что эффективность экстракции в ряду РЗЭ существенно растет с увеличением атомной массы элементов, что представляет несомненный практический интерес.

Для оценки возможности использования исследуемых ИЖМ в гидрометаллургических процессах исследована мембранная экстракция ионов гадолиния(III) из раствора, содержащего 10-кратные избытки катионов Ca(II), Mg(II) и Al(III). Результаты эксперимента показали, что катионы кальция, магния и алюминия не мешают мембранному транспорту гадолиния(III) и не переходят в принимающий раствор, при этом катион Gd(III) извлекается количественно. Также было установлено, что катионы Ca(II), Mg(II), Al(III) и Sr(II) не мешают мембранному транспорту ионов эрбия(III).

Была экспериментально показана возможность концентрирования ионов РЗЭ в 15 раз без снижения скорости экстракции.

Исследованные ИЖМ сохраняли транспортные свойства при контакте с рабочими водными растворами в течение 260 часов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического использования данных ИЖМ для разделения и концентрирования ионов РЗЭ.

Литература

1. Зайцева Е.В., Латыпова А.Р. Изучение мембранно-экстракционных свойств новой липофильной О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновой кислоты // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» секция «Химия». М., 2019.



Количественное определение аспирина в лекарственных средствах

Зуева А.С.

*Студент, 2 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.

Среди лекарственных средств, наиболее часто выявляющихся как фальсифицированные на территории Российской Федерации, можно отметить лекарственные препараты, обладающие антибактериальным; спазмолитическим действием, а также нестероидные противовоспалительные средства.

Сегодня уже очень сложно идентифицировать подделку только по внешним признакам упаковки и самого препарата, так как наблюдается все более высокий уровень производства поддельных лекарств. Несоответствия между заявленной и фактической дозировкой действующего вещества в изготовленных формах, а также фальсифицированные препараты могут привести к серьезным осложнениям при лечении различных заболеваний.

В качестве объекта исследования был выбран аспирин четырёх различных производителей, содержащие ацетилсалициловую кислоту в качестве активного вещества.

Количественное определение ацетилсалициловой кислоты проводили методами алкалометрического и бромометрического титрования [1]. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты количественного определения ацетилсалициловой кислоты

Метод количественного определения	Исследуемые образцы							
	АО «ПФК Обновление», Россия		ОАО «Фармстандарт-Лексредства», Россия		«Байер Биттерфельд ГмбХ», Германия		«ФП Оболенское», Россия	
	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг
Алкалометрический анализ	500,00	486,54	500,00	499,04	300,00	296,62	50,00	49,66
Бромометрический анализ	500,00	486,33	500,00	498,38	300,00	296,27	50,00	49,42

В результате проведенного анализа разных лекарственных препаратов, содержащих ацетилсалициловую кислоту, можно сделать вывод о соответствии заявленного и фактического количества активного вещества в одной таблетке от разных производителей, что подтверждает подлинность данных препаратов.

Литература

1. Государственная фармакопея XIV. Ацетилсалициловая кислота. – М: МЗ РФ, 2018. – С.3413.



**Взаимодействие реагента «ФМ-1» с ионами тербия (III)****Иванова А.М.¹, Юминова А.А.¹, Чеканова Л.Г.²***Студент, 1 курс магистратуры*¹*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия*²*Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН), Пермь, Россия**E-mail: ivanova.ivanova99@yandex.ru*

Исследована способность промышленного реагента «ФМ-1», функциональная группа которого содержит атомы азота, кислорода, и длинные алкильные радикалы, придающие соединению свойства поверхностно-активного вещества, взаимодействовать с ионами редкоземельных металлов, а именно с представителем самариевой (средней) группы – тербием [1, 2]. «ФМ-1», содержащий в своем составе аминотетрафосфоновые кислоты в виде натриевых солей, является амфотерным соединением: группа –NH проявляет основные свойства, а –OH – кислотные; константы диссоциации ($pK_{a1} = 2.31 \pm 0.26$; $pK_{a2} = 8.82 \pm 0.34$) [3]. Установлено, что реагент относится к классу сильных поверхностно-активных веществ. Минимальное значение поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{мин}}$) растворов составило 29.0 мН/м; поверхностная активность (G) – $0.031 \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – $1\cdot 10^{-3}$ моль/л [4].

В работе исследован процесс взаимодействия реагента «ФМ-1» с ионами тербия (III). Изучены условия комплексообразования (рН среды, концентрации реагента); определены молярные соотношения [Тб(III)] : [R] в растворе; подобраны условия для фотометрического определения остаточного содержания ионов Тб (III) с арсеназо III.

Высокая степень осаждения ионов Тб (III) (> 99.9 %) с реагентом «ФМ-1» наблюдается в достаточно широком диапазоне значений рН – от 3.5 до 10.0. Методом насыщения установлено, что количественное связывание ионов Me^{3+} (Me – Тб) происходит уже при соотношении концентраций [Me] : [R] = [1] : [1]. В указанном диапазоне значение рН среды существенного влияния на степень осаждения не оказывает. Методом кондуктометрического титрования в растворе установлено образование соединений с молярными соотношениями [Me] : [R] = 1 : 1 и 1 : 2.

Остаточное содержание определяли спектрофотометрическим методом с реагентом арсеназо III при оптимальных условиях: рН = 2.77 (ацетатно-аммонийный буферный раствор), $\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ нм}$. Пределы выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера составили от 7.94 мкг до 47.6 мкг, кажущийся коэффициент светопоглощения равен $6.6\cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$, что характеризует методику как высокочувствительную.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения «ФМ-1» для концентрирования ионов редкоземельных металлов в процессах ионной флотации. Наличие сильных поверхностно-активных свойств позволяет использовать данный реагент в ИФ без применения дополнительных пенообразователей.

Литература

1. Способ воздействия на нефтяной пласт: RU-C1-2166071/ Тэслер А.Г. и [др.], 2010.
2. Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Редкоземельные металлы: прошлое и настоящее. Материалы I международной научно-практической конференции «Высокие интеллектуальные технологии в науке и образовании», Санкт-Петербург, 2017. с.18-20
3. Гиниятуллина Е.А., Юминова А.А., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства реагента «ФМ-1» // В сборнике: Современные аспекты химии. Материалы VIII молодежной школы-конференции. Пермь, 2021. С. 31-34.
4. Иванова А.М., Кариева Л.М., Юминова А.А., Чеканова Л.Г. «ФМ-1» потенциальный собиратель для ионной флотации редкоземельных элементов // В сборнике: Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии: тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Пермь, 6–8 декабря 2021 г.) С. 30.





Координационные равновесия и устойчивость в двойной системе Fe^{3+} – H_3Mec . Определение мольного состава комплекса в буферном растворе HEPES

Иващенко Л.И., Буков Н.Н.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: chemical000brains@gmail.com

Катионы железа – не только составная часть Hgb, но и кофактор многих ферментов, незаменимых для жизнедеятельности клетки, например, для митоза клеток-предшественников нейронов. В развивающихся странах распространённость железодефицитной анемии (ЖДА) достигает 80 %, а в государствах с высоким уровнем жизни населения и низкой рождаемостью ЖДА регистрируют в разы реже: в Евросоюзе этот показатель составляет 21–35 %, а в России ЖДА достигает 40 %. В экспериментах на животных показано, что недостаточность $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ не обязательно должна достигнуть уровня анемии, чтобы оказать пагубное влияние на головной мозг [1].

Модельными системами, лежащими в основе окислительного стресса, являются реакции образования активных форм кислорода (АФК) – р. Фентона и р. Хабера-Вайса. $\cdot\text{OH}$ наиболее реакционноспособный из всех АФК и способен разрушить практически любое биологическое соединение. Он свободно диффундирует через клеточную мембрану, проявляет цитотоксическое и мутагенное действие в условиях окислительного стресса, разрывая любую С–Н, С–С и С–N связь в биомолекулах [2]. Введение ионов Fe^{3+} способно внешне противодействовать протеканию реакций с образованием $\cdot\text{OH}$. Для профилактики и коррекции недостаточности железа рекомендуют использовать лекарственные средства для приёма внутрь (в связи с удобством применения и хорошей переносимостью), поиск и разработка которых становится актуальной в последние годы.

Опираясь на данные современного состояния по вопросам метаболизма катионов Fe^{3+} , а также на результаты, полученные в ходе обобщения и анализа существующего опыта, мы задались целью изучения комплексообразования ионов железа (III) с меконовой кислотой (как активным хелатором) в водной среде спектрофотометрическими и потенциометрическими методами. Меконовая (3-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2,6-дикарбоновая) кислота, как показали ранее проведённые нами исследования [3], представляет собой водорастворимое малотоксичное вещество, устойчивое в физиологических средах. В данной работе показано, что при повышении pH среды происходит ступенчатое образование комплексов состава $[\text{Fe}(\text{HMeC})]^+$ (pH = 3.0 (HCl/KCl), $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм, $\varepsilon_{\lambda(\text{каж.})} = 1194$ л·моль⁻¹·см⁻¹), $[\text{Fe}(\text{HMeC})_2]^-$ (pH = 5.0 (AcO⁻/AcOH), $\lambda_{\text{max}} = 435$ нм, $\varepsilon_{\lambda(\text{каж.})} = 2652$ л·моль⁻¹·см⁻¹), $[\text{Fe}(\text{HMeC})_3]^{3-}$ (pH = 7.5 (HEPES*), $\lambda_{\text{max}} = 413$ нм, $\varepsilon_{\lambda(\text{каж.})} = 4104$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Определение мольного состава и констант устойчивости комплексов осуществлялось методом изомолярных серий. Для подтверждения полученных значений β_k дополнительно использовали метод разбавления Бабко. Для широкого диапазона значений pH (0–14) построены диаграммы распределения комплексов в системе с исходным мольным соотношением металл : лиганд 1:1, 1:2 и 1:3.

Литература

1. Ших, Е. В. Железодефицит: катастрофа для нейrogenеза / Е. В. Ших, Ю. А. Бриль // StatusPraesens. Гинекология, акушерство, бесплодный брак. – 2018. – № 5(51). – С. 82-88.
2. Ходос, М. Я. Окислительный стресс и его роль в патогенезе / М. Я. Ходос, Я. Е. Казаков, М. Б. Видревич, Х. З. Брайна // Вестник Уральской медицинской академической науки. – 2017. – Т. 14. – № 4. – С. 381-398.
3. Козин, С. В. Цитопротективный и антиоксидантный эффект меконовой кислоты в модельных системах / С. В. Козин, А. А. Кравцов, С. В. Кравченко, Л. И. Иващенко // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2021. – Т. 171, № 5. – С. 592-595.





Классификация пивоваренных сортов *Humulus lupulus* на основании данных метаболомного профилирования образцов методом ВЭЖХ-МСВР

Ихалайнен Ю.А., Плющенко И.В., Родин И.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: ikh.ya@yandex.ru

Омиксный подход, применимо к анализу объектов царства растений, находит самое разное применение: от решения задач ботанической классификации, до поиска потенциальных биологически активных соединений. Наша работа направлена на классификацию пивоваренных сортов *Humulus lupulus* на основании данных хроматомасс-спектрометрического профилирования образцов этого растения методом ВЭЖХ-МС высокого разрешения, в том числе, с целью выявления соединений маркеров, характеризующих ту или иную группу. В ходе составления коллекции образцов использовались литературные данные о генетическом родстве сортов. Одной из целей работы также являлось сравнение результатов генетической и метаболомной классификации.

В исследовании учувствовало 18 сортов хмеля, каждая в трёх биологических повторностях. В силу специфики ненаправленного эксперимента, была проведена рандомизация экспериментального сиквенса, а так же использовались образцы контроля качества. Хроматографический анализ проводился с использованием хроматомасс-спектрометра Shimadzu LCMS-IT-TOF, оснащенного источником электрораспылительной ионизации и колонки для обращено-фазовой хроматографии Thermo Acclaim RSLC 120 C18. Разметка пиков и выравнивание полученных хроматограмм проводилось с использованием пакетов IPO и XCMS для языка R. Полученные таблицы пиков прошли процедуру предобработки, включающую такие этапы как: заполнение пропущенных значений, коррекция сигнала, фильтрация и нормализация. Для уточнения меток групп для наших образцов, была проведена классификация “с частичным привлечением учителя” с помощью иерархического кластерного анализа по данным координат образцов на десяти главных компонентах. Для выявления соединений-маркеров был проведён ряд статистических тестов, предикторы выбирались исходя из пересечения следующих критериев: p значение < 0.05 (t-тест и его непараметрические аналоги), кратность изменения (fold change) > 1 , VIP значение из модели ЧНК > 1 . Для выбранных соединений были получены спектры фрагментации на разных энергиях, на основании которых была проведена предварительная идентификация компонентов с использованием инструментов для *in-silico* генерации MS² спектров (Metfrag и CFM-ID).





Оценка обобщенных антиоксидантных показателей эфирных масел методом кулонометрического титрования

Калмыкова А.Д.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: alena.kalmykova.pnb.2000@mail.ru

Ароматерапия с древнейших времен привлекает большое внимание, которое не угасает и в XXI веке. В качестве основных терапевтических агентов в ароматерапии используют эфирные масла, представляющие собой высококонцентрированные экстракты, извлеченные из цветов, листьев, стеблей, фруктов и корней, а также смол путем дистилляции. Химический состав эфирных масел представлен широким кругом соединений – смесью насыщенных и ненасыщенных углеводов, спиртов, альдегидов, сложных и простых эфиров, кетонов, фенолов и терпенов, которые имеют характерные ароматы.

Эфирные масла проявляют антибактериальные, противовоспалительные, антиоксидантные и противовирусные свойства и используются в составе вспомогательной терапии широкого круга заболеваний человека. Кроме того, эфирные масла применяются в пищевой промышленности в качестве добавок, обеспечивающих антиоксидантный и антибактериальный защитный эффекты, что позволяет увеличить срок хранения готовой продукции. Поэтому эфирные масла представляют интерес как объекты анализа. Присутствие в них соединений с антиоксидантными свойствами обуславливает возможность применения обобщенных антиоксидантных показателей для оценки их качества, что является актуальным направлением исследований в связи с присутствием на рынке фальсифицированной продукции.

Электрохимические методы, в частности, кулонометрия с электрогенерированными титрантами, хорошо зарекомендовала себя для оценки обобщенных антиоксидантных показателей. Тем не менее, эфирные масла как объекты анализа не рассматриваются.

Изучены реакции индивидуальных антиоксидантов с электрогенерированными бромом и гексацианоферрат(III) ионами. Показано, что электрогенерированный бром взаимодействует с широким кругом антиоксидантов различных классов, что обусловлено его окислительными свойствами, а также способностью вступать в реакции электрофильного присоединения по кратным связям и реакции электрофильного замещения в ароматических системах. Электрогенерированные гексацианоферрат(III) ионы выступают в качестве окислителей и вступают в реакцию главным образом с фенольными антиоксидантами.

На основе полученных данных проведена оценка обобщенных антиоксидантных параметров эфирных масел (интегральной антиоксидантной емкости по реакции с электрогенерированным бромом и железовосстанавливающей способности по реакции с электрогенерированными гексацианоферрат(III) ионами). Проведен скрининг 15 образцов эфирных масел из различных видов растительного сырья (гвоздики, корицы, мускатного ореха, бергамота, имбиря, тимьяна, базилика, лаванды, майорана, аниса, розмарина, шалфея, жасмина, иланг-иланг и нероли). Показано, что наибольшие значения антиоксидантных показателей демонстрируют гвоздика и корица, что подтверждается данными по составу этих масел, установленному методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Полученные кулонометрические данные согласуются с результатами стандартных методов (антиоксидантной емкостью по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом и общим содержанием фенольных соединений по методу Фолина-Чокальтеу).

Таким образом, обобщенные антиоксидантные показатели по данным кулонометрии можно рекомендовать для скрининга антиоксидантных свойств эфирных масел в качестве альтернативы существующим спектрофотометрическим способам.





Определение липидных гидропероксидов в плазме крови методом кумарин-активированной хемилюминесценции в системе с гемоглобином

Камионская М.В.¹, Созарукова М.М.^{1,2}, Проскурнина Е.В.³

Студентка, 5 курс специалитета

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

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

³Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова, Москва, Россия

E-mail: mari-kam@mail.ru

В развитии ряда социально значимых заболеваний особое место занимает окислительный стресс, в одних случаях являясь первичным звеном патогенеза, в других — следствием [1]. Окислительный стресс представляет собой нарушение баланса между прооксидантами и антиоксидантами в пользу первых. В организме существуют различные мишени действия свободных радикалов. Наиболее чувствительными к свободнорадикальному окислению являются липиды («primary target») [2], а определение гидропероксидов липидов (ЛООН) как биомаркеров окислительного стресса представляет актуальную медико-биологическую задачу. Таким образом, целью настоящей работы являлась разработка методики определения гидропероксидов липидов в плазме крови методом кумарин-активированной хемилюминесценции в системе с гемоглобином.

Окисленная линолевая кислота (ЛООН) была получена барботированием воздухом. Концентрация гидропероксидных групп в стандартных образцах ЛООН была определена методом ИК-спектроскопии [3]. На первом этапе работы хемилюминесцентным (ХЛ) методом исследовали кинетику в системе модельный органический гидропероксид (ЛООН)/ХЛ-зонд/дезоксигемоглобин (Hb). В качестве зонда, чувствительного к липидным радикалам, использовали кумарин 334. Реакцию перекисного окисления липидов инициировали добавлением Hb. С помощью разработанной методики содержание ЛООН оценили в образцах плазмы практически здоровых доноров ($n = 3$) и пациентов с субарахноидальным кровоизлиянием ($n = 3$).

В качестве аналитического сигнала была выбрана площадь под ХЛ-кривой за 5 мин. В системе ЛООН/кумарин 334/Hb уравнение градуировочной прямой для различных концентраций дезоксигемоглобина имело вид: $S_{ХЛ} = (10 \pm 2) \times c(\text{Hb}, \text{нМ}) + (205 \pm 32)$ ($P = 0.95$; $n = 7$), $r = 0.990$, $c_{\min}(\text{Hb}) = 2.4 \text{ нМ}$; для различных концентраций субстрата (окисленная линолевая кислота) — $S_{ХЛ} = (6.3 \pm 1.4) \times c(\text{ЛООН}, \text{мкМ}) + (670 \pm 81)$ ($P = 0.95$; $n = 6$), $r = 0.995$, $c_{\min}(\text{ЛООН}) = 11.9 \text{ мкМ}$. Содержание гидропероксидов липидов в плазме крови практически здоровых доноров и пациентов с субарахноидальным кровоизлиянием (САК) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание ЛООН в плазме крови

Образец плазмы крови	$c(\text{ЛООН}), \text{мкМ/мл}$	Образец плазмы крови	$c(\text{ЛООН}), \text{мкМ/мл}$
Практически здоровые доноры		Пациенты с САК	
Донор 1	7.4 ± 0.2	Пациент 1	28 ± 4
Донор 2	6.1 ± 0.5	Пациент 2	26 ± 2
Донор 3	9.8 ± 0.1	Пациент 3	24 ± 1

Литература

1. Sies, H. Oxidative stress: a concept in redox biology and medicine // Redox Biol. 2015. Vol. 4. P. 180–183.
2. Владимиров Ю. А., Арчаков А. И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах // ed. Наука 1972, М.
3. Dzhatdueva, A. A. et al. Determination of lipids and their oxidation products by IR spectrometry // J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71(6). P. 542–548.





Совместное определение кандесартана и амлодипина в плазме крови человека методом ВЭЖХ-МС/МС

Карнакова П.К.^{1,2}, Комаров Т.Н.², Малащенко Е.А.¹

Студент, 5 курс специалитета

¹ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

²ООО «Центр Фармацевтической Аналитики» (ООО «ЦФА»), Москва, Россия

E-mail: karnakovpk@gmail.com

На сегодняшний день артериальная гипертензия (АГ) – наиболее часто встречаемое заболевание сердечно-сосудистой системы. Несмотря на то, что в последнее время эффективная терапия АГ во многом помогла снизить риски возникновения инсультов [1], сейчас наблюдается тенденция роста случаев возникновения АГ среди населения, и к 2025 году прогнозируется 1.56 млрд пациентов с данным заболеванием [2]. На данный момент стандартом медикаментозной лечения АГ является «стратегия одной таблетки», т. е. применение тактики комбинированной антигипертензивной терапии, применяемой в виде одной таблетки. В новом руководстве АСС/АНА (Американская Коллегия Кардиологов/ Американская кардиологическая ассоциация) блокаторы рецепторов ангиотензина II в комбинации с блокаторами кальциевых каналов были отнесены к предпочтительным схемам лечения АГ [3]. Таким образом, разработка комбинированных антигипертензивных лекарственных препаратов является важным и перспективным направлением в фармацевтике.

Цель данной работы – разработка и валидация методики совместного определения кандесартана и амлодипина в плазме крови человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) для дальнейшего исследования биоэквивалентности.

В качестве пробоподготовки был использован способ осаждения белков ацетонитрилом. Внутренний стандарт: смешанный раствор валсартана и фелодипина. Подвижная фаза: 0.1 % раствор муравьиной кислоты в воде (элюент А), 0.1 % муравьиной кислоты в ацетонитриле (элюент В). Колонка: Shim-pack Velox Biphenyl; 50 × 2.1 мм, 2.7 мкм. Аналитические диапазоны методики: составил 2.00–300.00 нг/мл для кандесартана и 0.10–20.00 нг/мл для амлодипина в плазме крови. Источник ионизации: электроспрей. Условия детектирования: 441.10 m/z → 192.00 m/z, 441.10 m/z → 263.15 m/z (кандесартан), 409.10 m/z → 294.10 m/z, 409.10 m/z → 238.05 m/z (амлодипин), 436.00 m/z → 207.05 m/z (валсартан), 383.70 m/z → 278.00, 383.70 m/z → 305.95 m/z, 384.00 m/z → 324.00 m/z (фелодипин).

Разработанная методика была валидирована по следующим валидационным параметрам: селективность, эффект матрицы, калибровочная кривая, точность, прецизионность, степень извлечения, нижний предел количественного определения, перенос пробы, стабильность, и соответствует требованиям правил проведения исследований биоэквивалентности лекарственных препаратов в рамках ЕАЭС (утверждены решением № 85 Совета Евразийской экономической комиссии от 03.11.2016). Подтвержденный аналитический диапазон методики составил 2.00–300.00 нг/мл для кандесартана и 0.10–20.00 нг/мл для амлодипина в плазме крови. Данная методика была использована в рамках проведения исследования биоэквивалентности комбинированных препаратов кандесартана и амлодипина.

Литература

1. Arima H. et al. Earlier blood pressure-lowering and greater attenuation of hematoma growth in acute intracerebral hemorrhage: INTERACT pilot phase // Stroke. – 2012. Т. 43, №. 8.
2. Gierthmuehlen M., Plachta D. T. T., Zentner J. Implant-mediated therapy of arterial hypertension // Current hypertension reports. 2020. Т. 22, №. 2. С. 1-9.
3. Резник Е. В., Никитин И. Г. Новые рекомендации АСС/АНА и ESC/ESH по артериальной гипертензии // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. 2018. Т. 17, №. 5. С. 99-119.





**Изучение профилей полифенолов биотехнологического сырья *Iris sibirica* L.
методом ВЭЖХ-МС/МС
Карпицкий Д.А.**

Студент, 1 курс магистратуры
СПбГУ, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: karpickiy_dim@mail.ru

Растущий спрос на лекарственные препараты растительного происхождения, полученных в экологически чистых условиях, способствуют развитию биотехнологических подходов и разработке эффективных методов экстракции для выделения ценных природных соединений. Перспективным сырьем для получения новых фитопрепаратов являются растения рода *Iris* L, которые с давних времен использовались в традиционной медицине народов Европы и Азии для лечения многих заболеваний. Высокая биологическая активность экстрактов рода *Iris* L. (противобактериальная, противовирусная, противораковая, противовоспалительная, антиоксидантная и цитотоксическая) обусловлена содержанием значительного количества вторичных метаболитов различной природы: флавоноидов, изофлавоноидов, тритерпеноидов, иронов, фенолов, хинонов, ксантонов и их гликозидов. Распространенный на территории России *Iris sibirica* L. внесён в Красную книгу, и его фитохимический состав практически не изучен. Разработка биотехнологических подходов для сырья *I. sibirica* L. позволит регулировать фитохимический состав растения и получать лекарственное сырьё с высоким содержанием биологически активных веществ. Поскольку метаболизм растений значительно отличается даже внутри одного рода, требуется всестороннее изучение его состава и выявление основных параметров, влияющих на его характеристики с получением хроматографических профилей. Это, в свою очередь, позволит оптимизировать и контролировать качество производимого сырья по различным показателям.

Целью данной работы явилось изучение хроматографических профилей флавоноидов биотехнологического сырья *I. sibirica* L., идентификация индивидуальных фенольных соединений и выявление закономерностей изменения их содержания в зависимости от гормонального состава питательной среды.

Выбраны условия селективного разделения различных по природе фенольных соединений методом ОФ ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей-ионизацией при положительной и отрицательной полярности. Схемы эффективного извлечения аналитов из растительного сырья оптимизированы с помощью дизайна эксперимента. Разработанный подход позволил получить характеристические профили полифенолов в листьях биотехнологического сырья *I. sibirica* L, предоставленного ИХиХФТ АлтГУ.

В экстрактах *I. sibirica* L. идентифицировано 36 соединений. Они относятся к классам ксантонов, флавонов, флавононов, изофлавоноидов и их гликозидов. Изофлавоны и их гликозиды являются основным классом полифенольных соединений, содержащихся в экстрактах листьев Ириса. Изучены зависимости изменения содержания доминирующих полифенолов в экстрактах биотехнологического сырья *I. sibirica* L., выращенного на питательных средах с различным содержанием фитогормонов роста: 6-бензиламинопурина, α -нафтилуксусной кислоты. Анализ полученных результатов позволил выбрать оптимальную среду для выращивания лекарственного растительного сырья с повышенной биологической активностью. Таким образом, предлагаемый подход обеспечивает возможность оптимизации и эффективного контроля биотехнологического сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаю благодарность РЦ МАСВ и РЦ «Развитие молекулярных и клеточных технологий» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.





Опыт определения глицина в лекарственных препаратах методом спектрофотометрии с нингидрином

Карпова К.А., Фокина А.И.

Студент 3 курса бакалавриата

Вятский государственный университет,

ИнХимЭк, Киров, Россия

E-mail: stud115872@vyatsu.ru

Глицин — аминокислота, входящая в состав многих белков и биологически активных соединений. Глицин оказывает влияние на нормализацию сна, концентрацию внимания и памяти, снятие психоэмоционального напряжения [1]. Препарат способен улучшать настроение, облегчать засыпание, нормализовывать сон, повышать умственную работоспособность, уменьшать токсическое действие алкоголя [2]. Поэтому очень ценно иметь простые, экономичные и безопасные методы количественного определения глицина в различных лекарственных препаратах для контроля качества последних. В литературе описан факт зависимости оптической плотности раствора глицина после реакции с нингидрином от концентрации аминокислоты [3]. Поэтому нами предпринята попытка количественного определения глицина в лекарственных препаратах с целью поиска подхода к определению глицина, используя данную закономерность.

Метод исследования: спектрофотометрическое определение глицина при его реакции с нингидрином. Готовили градуировочные растворы глицина с концентрациями 0.0025–0.02 мг/мл. К ним прибавляли 2.5 мл 0,2 % раствора нингидрина в ацетоне и нагревали при температуре 90 °С в течение 20 минут на водяной бане. После полного охлаждения продукт доводили до первоначального объема ацетоном и определяли оптическую плотность при длине волны 400 нм на спектрофотометре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Аналогичные операции проводили с исследуемыми препаратами. Исследуемые препараты:

- «Глицин Форте Эвалар» («Эвалар», Россия),
- «ГЛИЦИН комплекс Mg B6» («ВТФ», Россия),
- «Глицин» («Биотики», Россия).

В результате исследований было установлено, что при данных в методике условиях, открываемость глицина: «Глицин» — 98–120%; «Глицин Форте Эвалар» — 92–110%; «ГЛИЦИН комплекс Mg B6» — 80–90%. Установлено, что для проведения данного анализа требуется строгое соответствие условий пробоподготовки. Установлены границы линейной зависимости «концентрация глицина – оптическая плотность». Установлена необходимость дальнейшей доработки методики в направлении установки и поддержания условий пробоподготовки, позволяющих достигать значения величины открываемости, рекомендованных фармакопеей РФ.

Литература

1. Баева Е.С. Глицин и его роль в организме человека // Научный форум: «Медицина, биология и химия». По материалам XXII международной научно-практической конференции — № 4. 2019. С. 59–63.
2. Макарова Л.М., Погорелый В.Е. Современный взгляд на роль глицина в организме и его возможный терапевтический потенциал // Состояние, проблемы, перспективы развития современной науки и образования. 2021. С. 199–219.
3. Симонян А.В., Саламатов А.А., Покровская Ю.С., Аванесян А.А. //Использование нингидриновой реакции для количественного определения α -аминокислот в различных объектах. Методические рекомендации. Волгоград, 2007. С. 69–71.



Классификация чернил шариковых ручек на основе селективной экстракции с последующим цифровым анализом цвета и кластерным анализом

Карпунин О.Р., Грязев И.П., Кечин А.А., Кравченко А.В., Калинин А.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: olegg.karpuhin@gmail.com

Определение типа чернил синих ручек в подписанных документах остается важной проблемой в области технической экспертизы документов. Существующие физико-химические методы [1] имеют существенные ограничения: высокую продолжительность, дороговизну и сложность анализа.

В рамках данной работы была разработана новый способ классификации чернил шариковых ручек, включающий селективную экстракцию красящих компонентов с бумажного носителя, цифровой анализ цвета (DCA) [2] оставшихся следов с последующим иерархическим кластерным анализом [3]. Предложенный способ может быть легко использован в области криминалистики для исследования предполагаемых случаев фальсификации документов и для проведения предварительной классификации чернил ручек для дальнейшего определения возраста исследуемого документа.

Было показано, что образцы чернил синих шариковых ручек можно классифицировать с высокой точностью, используя колориметрическое расстояние между исходными штрихами чернил и после их обработки в цветовом пространстве RGB (Рис. 1А), выбранное в качестве оптимального дескриптора для агломеративной кластеризации. Результаты кластеризации (Рис. 1В) имеют высокую повторяемость и не зависят от температуры хранения образца, что подтверждено анализом 16 различных ручек. Была изучена возможность применения независимой селективной экстракции на трех микровырезках образца, а также последовательная экстракция тремя экстрагентами всего лишь на одной вырезке. Предложенный подход был сравнен с результатами анализа высоко эффективной жидкостной хроматографии.

Полученные результаты могут представлять интерес не только в области криминалистики, но и в целом для тех, кто работает с красителями и материалами на их основе. Авторы надеются, что междисциплинарный подход на основе DCA может стать дешевой и экспрессной альтернативой существующим методам технической экспертизы документов.

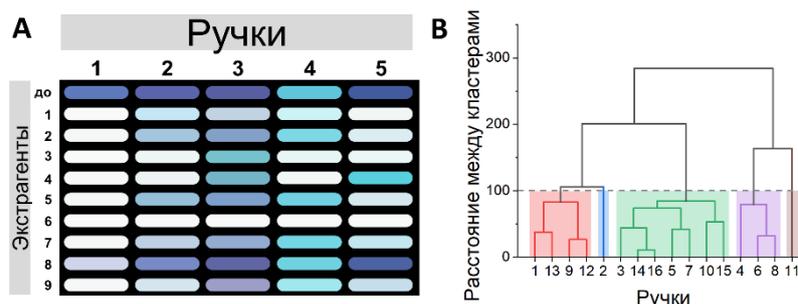


Рис. 1. А усредненный цвет штрихов чернил до и после обработки экстрагентами; В пример кластеризации 16 ручек с использованием трех экстрагентов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00577, <https://rscf.ru/project/22-23-00577/>.

Литература

1. Siegel J.A. Ink Analysis // *Encycl. Forensic Sci.* Second Ed. 2013. Vol. 2. P. 375–379.
2. Tiuftiakov N.Y. et al. Simple and Cost-Efficient Classification of Ballpoint Pen Inks Using Digital Color Analysis // *Anal. Chem.* 2021. Vol. 93, № 12. P. 5015–5019.
3. Kumar R., Sharma V. Chemometrics in forensic science // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2018. Vol. 105. P. 191–201.

**Экспресс-определение цефотаксима****Карякина А.С., Тумская А.В.***Студентка, 4 курс бакалавриата**Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия**E-mail: yara_2000@mail.ru*

В современном мире антибиотики применяются не только в медицине, но и в сельском хозяйстве, производстве продуктов и других отраслях жизнедеятельности. Для аналитического контроля качества различных объектов широко применяют тест-методы. Как правило, они не требуют сложных приемов пробоподготовки, использования дорогостоящего лабораторного оборудования и привлечения специально подготовленного персонала [1-3]. Поэтому разработка тест-средств, в частности при определении антибиотиков является актуальной задачей аналитической химии. Цефотаксим—полусинтетический антибиотик группы цефалоспоринов III поколения, используемый для лечения ряда бактериальных инфекций. Целью данного исследования является разработка тест-средства для оценки содержания цефотаксима.

Нами предложены индикаторные бумаги (ИБ) с иммобилизованным реактивом Фелинга для экспресс-определения цефотаксима. Подобраны оптимальные условия иммобилизации реактива Фелинга на целлюлозную матрицу при варьировании концентрации реагентов, пористости бумаги, температуры и времени высушивания. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (70 мг/мл), NaOH (140 мг/мл), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (360 мг/мл), фильтры обеззолинные «Синяя лента»).

Визуально-колориметрическое определение концентрации цефотаксима проводили, сравнивая интенсивность окраски ИБ со стандартной тест-шкалой ($\text{НГОС} = 0.5$ мг/мл, $\text{ДОС} = 0.5\text{--}16$ мг/мл).

При цветометрическом определении цефотаксима, исследуемый раствор наносили на ИБ помещали в бокс, фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop®. Построены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров R, G и B от логарифма концентраций цефотаксима. Оптимальным по чувствительности и коэффициенту регрессии выбран канал B ($y = -62x + 154$; $R^2 = 0.98$; $\text{ДОС} = 0.5\text{--}16$ мг/мл).

В программе Microsoft Office Excel построены профили лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах цветовых параметров R, G, B, C, M, Y, K, H, S, V для цефотаксима. Рассчитаны площади (S) и периметры (P) полученных ЛД ИБ. Полученные зависимости S и P профилей ЛД ИБ от $\lg C$ имеют линейный характер, поэтому их можно применять для оценки содержания цефотаксима. (S: $y = -32271x + 72458$; $R^2 = 0.9809$; $S = 37340\text{--}83060$; P: $y = -203.61x + 986.96$; $R^2 = 0.9884$; $P = 760\text{--}1056$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-3-90020.

Литература

1. Чеботарев, А.Н., Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор), Методы и объекты химического анализа, Т. 9, № 1, 2014, 4-11.
2. Кулапина, Е.Г., Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах Журнал аналитической химии, Т. 74, № 7-апр, 2019, 63-70.
3. Евгеньев, М. И. Тест-методы и экология, Соросовский образовательный журнал, №. 11, 1999, 29-34.





Импульсная хроноамперометрия в режиме генерации мощности для носимых биосенсорных устройств мониторинга метаболитов

Касимовская В.С.¹, Зарочинцев А.А.², Комкова М.А.²

Студентка, 1 курс бакалавриата

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: valeria.kasimovskaya@gmail.com

Разработка методов неинвазивного мониторинга уровня метаболитов в экскреторных жидкостях представляет собой важную аналитическую задачу, поскольку в перспективе позволит отказаться от анализа крови и проводить измерения *in situ*. Биосенсоры на основе оксидаз и берлинской лазури (БЛ) наиболее часто используются в носимых устройствах для детекции лактата/глюкозы в поту и неинвазивной диагностики гипоксии/диабета, поскольку обеспечивают большой диапазон определяемых концентраций (до 4 порядков), а берлинская лазурь устойчива в среде пота. Традиционно сенсоры на основе БЛ функционируют в режиме хроноамперометрии при 0 В по трехэлектродной системе с использованием потенциостата или в режиме генерации мощности, при котором рабочий электрод накоротко замкнут с серебряным электродом сравнения [1]. При этом в качестве отклика сенсора рассматривают изменение стационарного тока, пропорционального концентрации анализируемого вещества.

В настоящей работе предложено использовать биосенсоры на основе берлинской лазури в импульсном режиме генерации мощности. Используя программируемый амперметр, возможно задавать время замыкания/размыкания цепи, тем самым регулируя соотношение диффузионной и кинетической компонент регистрируемого тока и влияя на аналитические характеристики сенсоров.

В настоящей работе были исследованы аналитические характеристики глюкозных биосенсоров в квазистационарном режиме генерации мощности. В соответствии с законом Коттрелла в условиях скачка потенциала (при замыкании цепи) отклик тем выше, чем меньше время регистрации тока от момента замыкания цепи $t_{\text{счит}}$. Так, для $t_{\text{счит}} = 200$ мс коэффициент чувствительности составляет $2.77 \pm 0.02 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ при фоновом сигнале $8.26 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, а соотношение «сигнал/фон» - 0.34 мкМ^{-1} , что почти в 2.5 раза больше по сравнению с аналогичным биосенсором, функционирующим в стационарном режиме.

Регистрируемый фарадеевский ток складывается из тока восстановления H_2O_2 , образующегося в ходе ферментативной реакции, и тока восстановления БЛ до берлинского белого (фоновый сигнал). В соответствии с этим, увеличение времени размыкания цепи $t_{\text{выкл}}$ приводит к более полной разрядке берлинского белого и последующему усилению отклика при замыкании цепи за счет увеличения количества берлинской лазури в чувствительном слое. Установлено, что для глюкозного биосенсора оптимальным является режим с $t_{\text{выкл}} = 15$ с, при этом вышеупомянутый коэффициент чувствительности $2.77 \pm 0.02 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ достигается при $t_{\text{выкл}} = 15$ с.

Замечено, что величина отклика линейно зависит от $t_{\text{выкл}}$ в диапазоне 0–25 с. Значение тангенса этой зависимости является функцией только концентрации глюкозы, не зависит от флуктуации фоновых сигналов, не изменяется в условиях длительной эксплуатации и многократном использовании биосенсора. Используя программируемый амперметр и варьируя межимпульсный интервал, возможно создать «отпечаток» для каждой концентрации метаболита. Это позволит в перспективе создать аналог электронного языка, реализуемого с использованием единичного биосенсора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10123.

Литература

1. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // Analytical Chemistry. American Chemical Society, 2017. Vol. 89, № 12. P. 6290–6294.





Оценка факторов, влияющих на эффективность пробоподготовки чернил шариковых ручек, для последующего анализа методом ВЭЖХ

Кечин А. А., Кравченко А. В., Калинин А. В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kechin.ars@icloud.com

Проверка подлинности документов является одной из важнейших задач судебной экспертизы. Сопоставление качественного и количественного анализа образцов чернил, взятых из разных частей изучаемого документа, позволяет сделать выводы о подлинности того или иного фрагмента текста. Еще одной важной задачей является определение срока давности или последовательности нанесения текста, что требует применения методов, обеспечивающих высокую точность и воспроизводимость анализов. Перспективным представляется использование для этих целей метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1]. Одна из серьезных проблем при анализе чернил – их многокомпонентность, включающая красители и пигменты (обычно – триарилметановые, обладающие меньшей устойчивостью, и фталоцианиновые, которые сложнее извлекать с поверхности бумаги), растворенные в одном или нескольких растворителях, смолы и другие соединения, присутствующие в качестве добавок для изменения свойств чернил [2].

Ранее на модельных системах нами были получены предварительные результаты по эффективности экстракции красящих компонент чернил и выявлены некоторые особенности: наиболее часто используемые для этой цели в ВЭЖХ экстрагенты – ацетонитрил и метанол – не столь эффективны, поскольку часть красящих компонентов (предположительно, фталоцианины) не извлекались с бумаги. Кроме того, сила нажима при подготовке модельных образцов сильно влияла на получаемые абсолютные значения площадей хроматографических пиков красителей.

В рамках настоящей работы выполнены исследования по влиянию степени нажима, контролируемой с помощью специальной установки, на получаемые хроматографические профили красителей. Оптимизированы этапы пробоподготовки в направлении ее миниатюризации и проведена оценка воспроизводимости. Получены результаты по идентификации красящих компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00577 с использованием оборудования Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ. Авторы также выражают благодарность руководителю научной 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. *Vib. Spectrosc.*, 2006, 40 (2), 270-277.
2. Magdalena Ezcurra, Juan M.G. Góngora, Itxaso Maguregui, Rosa Alonso, Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, *Forensic Sci. Int.*, 2010, 197 (1–3), 1-20.





Изучение сорбции белков на сверхсшитых полистирольных сорбентах

Кириллов А.С.

Аспирант, 2 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

Сверхсшитые полистирольные сорбенты (ССПС) принадлежат к классу материалов ограниченного доступа [1], поскольку обладают развитой сетчатой структурой, что позволяет эффективно разделять молекулы с различной молекулярной массой (ММ). При этом крупные молекулы типа высокомолекулярных белков ограниченно диффундируют в поровую структуру сорбента, в то время как молекулы с небольшой ММ легко проникают в поры и, в зависимости от структурных характеристик, могут быть десорбированы в виде индивидуальных компонентов.

ССПС с различной пористостью представляют интерес в качестве стационарной фазы для жидкостной хроматографии и, в частности, для разделения макромолекул по их гидродинамическим и гидрофобно-гидрофильным характеристикам.

Целью работы являлось изучение сорбционных свойств коммерчески доступных неионогенных ССПС с различными морфологическими характеристиками по отношению к белкам.

Изучена сорбция белков с различной ММ и гидродинамическими радиусами (бычий сывороточный альбумин (БСА) с ММ 67 кДа, яичный альбумин (ЯА) с ММ 45 кДа и цитохром С (ЦС) с ММ 13 кДа) на неионогенных ССПС, которые обладают бипористой структурой, с размером макро- и мезопор 5, 22 и 70 нм. Сорбцию проводили в статических условиях из фосфатного буфера при $pH = 7$.

ССПС с диаметром пор 5 нм (MN-270) извлекает из раствора до 8 % цитохрома С, в то время как сорбция крупных молекул альбуминов на нем не наблюдается. ССПС с диаметром пор 22 (MN-202) и 70 (MN-200) нм сорбируют до 80 % ЦС, 50 % ЯА и 25 % БСА. Таким образом, сорбция белков различной ММ на ССПС зависит от способности молекул сорбата диффундировать внутрь сетчатой структуры сорбента.

Построены изотермы сорбции модельных белков на ССПС MN-202 и MN-200, поскольку на сорбенте MN-270 происходит сорбция только ЦС. Формы начальных участков изотерм свидетельствуют о более высоком сродстве внутренней поверхности сорбента MN-202 к белкам по сравнению с сорбентом MN-200. Сорбционная способность ССПС MN-202 по отношению ко всем модельным белкам выше, чем у сорбента MN-200, что следует из полученных сорбционных данных. Также это подтверждается более высокими коэффициентами межфазового распределения белков на сорбенте MN-202.

Значения емкости монослоя, полученные на основании изотерм сорбции, и гидродинамического радиуса белковых молекул использовались для расчета площади внутренней поверхности макро- и мезопор, доступных для белков. Данные расчета показали, что сорбент MN-200 имеет меньшее количество крупных пор по сравнению с сорбентом MN-202, а большая площадь удельной внутренней поверхности обусловлена преобладанием микропор в его структуре. С этим может быть связана его более низкая сорбционная способность по отношению к белкам.

Данные, полученные в ходе изучения сорбции белков на ССПС в статических условиях, свидетельствуют о потенциальной возможности использования сорбентов данного класса для хроматографического разделения белков.

Литература

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials: synthesis, properties, structure, and applications* / New York: Elsevier, 2011. 648 p.





**Фракционирование микро- и наночастиц
с использованием стоячих ультразвуковых волн**

Кирьянов С.О.

Студент 6 курса

*Российский химико-технологический имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия*

E-mail: stepankirianov@gmail.com

Применение и разработка методов разделения микро- и наночастиц необходимы в решении ряда исследовательских, аналитических и технологических задач. В настоящее время методы разделения объектов по размерам в ультразвуковом поле чаще всего используются в медицине, биотехнологии при разделении и концентрировании клеток [1] и в экологическом мониторинге для фракционирования неорганических и полимерных частиц [2]. Реализованы эти способы в основном на микрофлюидных устройствах, что затрудняет анализ объектов природного происхождения, где требуются большие количества образца.

В данной работе на модельных образцах показана возможность разделения смеси частиц силикагеля в ультразвуковом поле стоячей волны из водных суспензий. Разделение проводили в динамическом режиме в ультразвуковой суспензионной колонке, а детектирование частиц в процессе разделения проводили методом светорассеяния (Zetasizer Nano ZS, Malvern). Были определены оптимальные параметры ультразвука, скорости потока жидкости для эффективного разделения частиц смеси частиц силикагеля диаметрами 150 нм, 900 нм и 5 мкм. Установлено, что частицы размером 5 мкм эффективно удерживаются при интенсивности ультразвука 13 Вт/см², частоте ультразвука 2,6 МГц и скорости потока 1 мл/мин, при скорости потока от 0.5 до 1.5 мл/мин можно элюировать фракции меньшего размера.

Результаты проведённых экспериментов показали, что частицы указанных выше размеров могут быть разделены в ультразвуковых стоячих волнах. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров в разделении и концентрировании частиц необходимых размеров из реальных объектов (уличной пыли, сточных вод, почвы и др.), а так же очистки сорбентов от мелких фракций частиц.

Литература

1. Nguyen T.D., Fu Y.N., Tran V.T., Gautam A., Pudasaini S., Du H. Acoustofluidic closed-loop control of microparticles and cells using standing surface acoustic waves // Sensors and Actuators B: Chemical. 2020, №318. p. 128143.
2. Jo M.C., Guldiken R. Active density-based separation using standing surface acoustic waves // Sensors Actuators A: Physical. 2012. №187. p. 22–28.





Хроматографическое определение сульфаниламидов в биологических жидкостях с предварительным выделением в супрамолекулярный растворитель

Ковальчук Я.А., Вах К.С.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st088956@student.spbu.ru

Сульфаниламиды, в частности сульфапиридин, сульфадимезин и сульфаметоксазол являются противомикробными препаратами широкого спектра действия, которые находят применение при лечении различных инфекционных заболеваний. Мониторинг данных лекарственных веществ в биологических жидкостях крайне необходим для улучшения их терапевтического эффекта и исключения побочного влияния на организм пациента.

Ввиду сложного химического состава биологических жидкостей их прямой инструментальный анализ не представляется возможным, следовательно, необходимо включение стадии пробоподготовки, нацеленной на устранение матричных эффектов и концентрирование аналитов. В современном мире все более привлекательными становятся методы, соответствующие принципам «зеленой» химии, в частности жидкостная микроэкстракция, которая позволяет обеспечить эффективное концентрирование целевых компонентов. Кроме того, объем растворителя, используемого во время микроэкстракции, значительно сокращается, в отличие от традиционной жидкостной экстракции.

В рамках настоящей работы был предложен новый способ пробоподготовки биологических жидкостей, основанный на *in situ* образовании супрамолекулярного растворителя на основе алкилполигликозида и первичного амина, обеспечивающий выделение и концентрирование сульфаниламидов из биологических жидкостей для последующего определения аналитов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием (ВЭЖХ-УФ). Были исследованы параметры, влияющие на эффективность экстракции: объем пробы, тип и объем экстрагента и высаливающего агента, оценены коэффициенты концентрирования и степени извлечения. Диапазон определяемых концентраций составил 0.05–50 мг/л для сульфаметоксазола, сульфадимезина и сульфапиридина, а предел обнаружения — 0.02 мг/л.

Предложенный способ прост в исполнении, предполагает использование биоразлагаемых компонентов и позволяет обеспечить высокую чувствительность анализа.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант №21-73-00035, <https://rscf/project/21-73-00035/>)





Глюкозные тест-полоски на основе хитозана для анализа крови

Коростелёва Е.Р., Никитина В.Н.

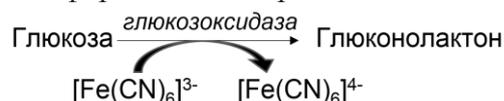
Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: elena.korosteleva@chemistry.msu.ru

Надежные и точные тест-системы для определения концентрации глюкозы в крови всегда востребованы. Работа биосенсоров основана на действии ферментов, поэтому в общем случае зависимость аналитического сигнала биосенсора от концентрации субстрата (глюкозы) гиперболическая. Для линеаризации отклика биосенсора в диапазоне содержаний глюкозы в крови применяют дополнительные мембраны, создавая многослойные сенсоры. При этом изменяется лимитирующая стадия процесса за счет создания ограничения для диффузии медиатора к поверхности электрода [1].

В данной работе для модификации электрода мы предложили использовать мембранообразующую смесь на основе биополимера – хитозана, которая наносится на поверхность в одну стадию капельным методом. Получены аналитические характеристики изготовленных тест-полосок для мембранообразующих смесей различного состава. В качестве диффузионно-подвижного медиатора использовали $K_3[Fe(CN)_6]$ в диапазоне концентраций от 50 до 100 мМ, при этом количество фермента варьировали от 10 до 100 мг·мл⁻¹. Аналитический сигнал изготавливаемых тест-полосок регистрировали методом амперометрии при постоянном потенциале 0.3 В, который соответствует окислительно-восстановительному переходу медиатора относительно печатного хлоридсеребряного электрода. Таким образом, на электроде регистрировали ток окисления восстановленной формы медиатора:



Для большинства разработанных смесей был получен градуировочный график, линейный в диапазоне концентраций глюкозы от 1 до 40 мМ. Пролонгирование линейной зависимости в область высоких концентраций глюкозы говорит о том, что формируемая мембрана действительно является диффузионным барьером для медиатора. Максимальный коэффициент чувствительности составил 0.025 ± 0.01 А·М⁻¹·см⁻². Также разработанные тест-полоски были успешно применены для анализа сыворотки крови.

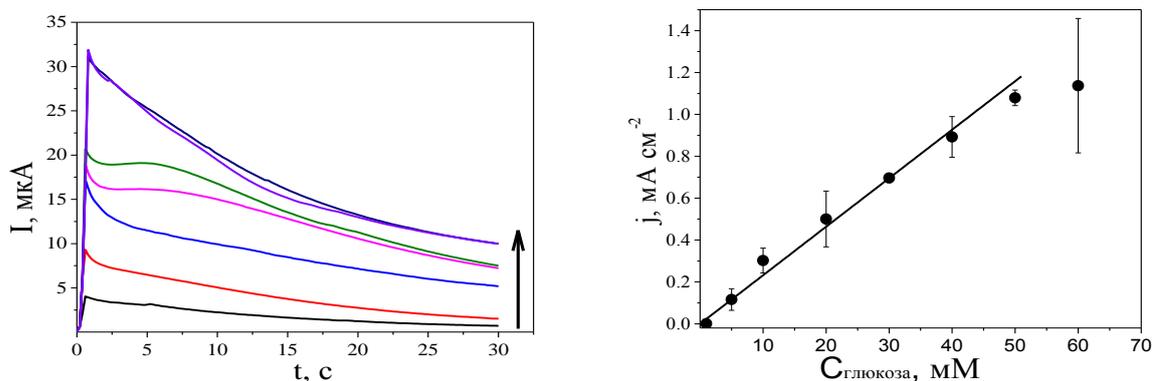


Рис. 1 А Амперометрический отклик биосенсора на концентрацию глюкозы 5–60 мМ; В Градуировочный график для биосенсора при регистрации тока на 5-й секунде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00545).

Литература

1. Heller A., Feldman B. Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management // Chem. Rev. 2008. P. 2482–2505.



**Вольтамперометрическое определение кофеина на электроде, модифицированном композитом на основе нафиона и частиц висмута, в энергетических напитках****Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.***Аспирант, 2 год обучения**Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия**E-mail: koryakovtzeva_darya@mail.ru*

Распространение энергетических напитков породило большой интерес к изучению их действия на организм человека. Основным действующим веществом в них является кофеин, обеспечивающий тонизирующий эффект. Так как неконтролируемое употребление большого количества энергетиков может приводить к различным патологиям, актуальным остается вопрос о разработке простых и эффективных методик анализа основных компонентов, входящих в их состав.

В настоящей работе был предложен способ определения кофеина на стеклоуглеродном электроде (СУ), модифицированном композитом на основе частиц висмута и нафиона (НФ-Bi-СУ).

Модифицирование поверхности электрода проводили в 2 стадии: частицы висмута потенциостатически осаждали из раствора, а затем наносили пленку нафиона (НФ) методом «капельного испарения».

Известно, что кофеин электроокисляется на металлических электродах в кислой среде. Поэтому были изучены каталитические свойства частиц висмута, электроосажденных на поверхность СУ по отношению к кофеину. Использование композитного электрода на основе частиц висмута и НФ приводит к увеличению максимума тока окисления кофеина. При этом каталитический отклик композитного электрода обладает высокой стабильностью и воспроизводимостью. Наблюдается линейная зависимость тока пика от концентрации кофеина в интервале от 1×10^{-7} до 5×10^{-3} М.

Присутствие других матричных компонентов (таурина, аскорбиновой кислоты, витаминов В6, В12) не мешает определению кофеина.

Разработанный способ вольтамперометрического определения кофеина на композитном электроде НФ-Bi-СУ использовали при анализе энергетических кофеинсодержащих напитков. Определение проводили методом добавок. Предварительно энергетический напиток дегазировали и разбавляли фоновым электролитом.

Данные вольтамперометрического определения кофеина на НФ-Bi-СУ были сопоставлены с результатами, полученными методом ВЭЖХ. Анализ результатов по F - и t -критериям показывает, что методы равноточны ($F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$), а расхождение между средними результатами незначимы ($t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$). Разработанный способ может быть использован для определения глюкозы и кофеина в энергетических и других кофеинсодержащих напитках для оценки качества выпускаемой продукции.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.



**Микроэкстракционное выделение бензойной и сорбиновой кислот
для последующего ВЭЖХ-УФ определения**
Кочеткова М.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.

Студент, 4 курс бакалавриата
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: maria.kochetkova7@yandex.by

Добавление консервантов в продукты питания позволяет на долгое время сохранить привлекательный внешний вид товара. В настоящее время широкое применение в пищевой промышленности в качестве консервантов находят бензойная и сорбиновая кислоты (добавки E210 и E200 соответственно) [1]. Несмотря на то, что данные соединения естественным образом присутствуют в некоторых ягодах и фруктах, чрезмерное их употребление может приводить к метаболическому ацидозу, гиперпноэ и судорогам [2]. Таким образом, контроль содержания бензойной и сорбиновой кислот представляет собой важную аналитическую задачу.

В данной работе предложена простая и экспрессная схема выделения бензойной и сорбиновой кислот из жидких проб за счёт непосредственного образования глубокого эвтектического растворителя в процессе микроэкстракции с последующим ВЭЖХ-УФ определением аналитов в выделенной фазе. Пробоподготовка включает в себя добавление водной пробы к смеси летучего органического растворителя (дихлорметана) и природного терпеноида (ментола). Инициированное испарение дихлорметана приводит к образованию и перемешиванию микрокапель экстрагента с последующей экстракцией аналитов в него и выделению образованной *in situ* фазы глубокого эвтектического растворителя на поверхности пробы (рис. 1). Разработанная схема проиллюстрирована на примере определения консервантов E200 и E210 в безалкогольных напитках.

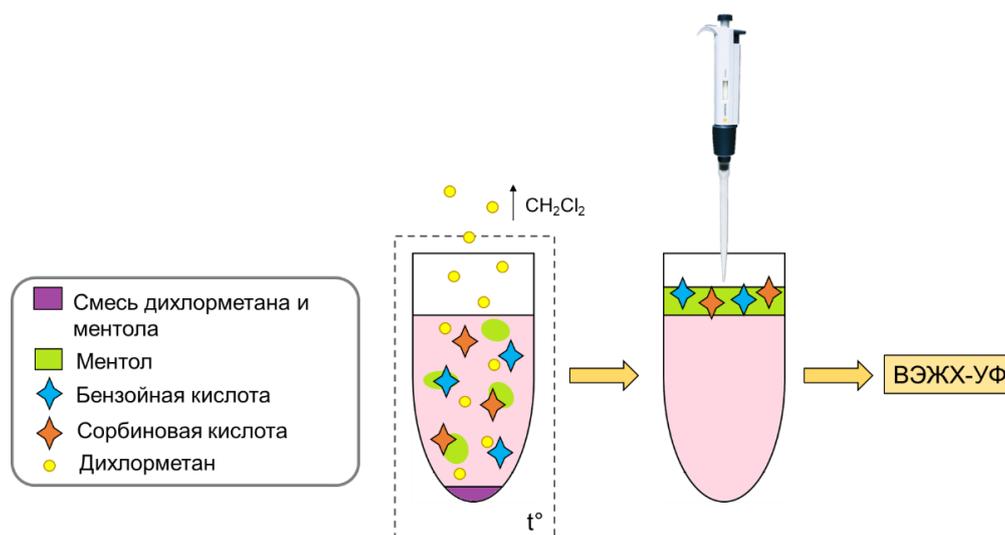


Рис. 1. Схема анализа.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>).

Литература

1. Fujiyoshi T., Ikami T., Kikukawa K., Kobayashi M., Takai R., Kozaki D., Yamamoto A. Direct quantitation of the preservatives benzoic and sorbic acid in processed foods using derivative spectrophotometry combined with microdialysis // Food Chem. 2018. Vol. 240. P. 386–390.
2. Tfouni S.A.V., Toledo M.C.F. Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food // Food Control. 2002. Vol. 13. P. 117–123.



Использование модификаторов на основе имидазола и β -циклодекстрина для разделения энантиомеров лекарственных средств

Кравченко А.В.¹, Колобова Е.А.²

Аспирант, 3 год обучения

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

²ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kravchenko161216@gmail.com

Разработка методов разделения и определения энантиомеров лекарственных средств является одной из важных задач в области медицинской химии. Чаще всего для этой цели используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Несмотря на высокую чувствительность данного метода, разделение энантиомеров требует тщательного поиска условий (хроматографическая колонка, оптимизация состава элюента), что увеличивает стоимость и трудоемкость анализа. Для этой цели перспективным является применение метода капиллярного электрофореза (КЭ), позволяющего варьировать энантиоселективность путем введения хиральных селекторов в состав фонового электролита (ФЭ). Традиционными хиральными селекторами являются циклодекстрины, способные образовывать с разделяемыми энантиомерами комплексы по типу «гость-хозяин» с различными константами комплексообразования. Менее изученными являются модифицированные циклодекстрины с положительно заряженными функциональными группами. Они перспективны при разделении кислотных аналитов, поскольку электростатическое взаимодействие может вносить дополнительный вклад в комплексообразование и, как следствие, влиять на селективность разделения. а Наличие собственной электрофоретической подвижности и и сонаправленная миграция с электроосмотическим потоком сокращает время анализа. В рамках данного исследования синтезирован и охарактеризован новый хиральный селектор – моно-6-(*N*-бутилимидазол)-6-дезоксид- β -циклодекстрин тозилат. Его аналитические возможности изучены при разделении энантиомеров нестероидных противовоспалительных препаратов - кетопрофена и кеторолака; рассчитаны константы комплексообразования энантиомеров с синтезированным хиральным селектором. Независимо изучено поведение моно-6-(*N*-бутилимидазол)-6-дезоксид- β -циклодекстрин тозилата в качестве компонента двойных хиральных систем. Обнаружено, что его сочетание с ванкомицином в составе ФЭ приводит к увеличению факторов энантиоселективности и изменению порядка миграции энантиомеров кетопрофена.

Одно из главных достоинств КЭ – возможность в процессе электрофоретического разделения аналитов внутрикапиллярного концентрирования с целью снижения пределов обнаружения. При этом – такие классические подходы как стэкинг с большим объемом вводимой пробы и свипинг оказались неэффективными для энантиомеров из-за влияния на процессы комплексообразования и снижения селективности разделения. Предложен новый гибридный вариант *on-line* концентрирования энантиомеров кетопрофена и кеторолака - динамический скачок + свипинг, обеспечивший значения факторов концентрирования в диапазоне 325–390 с пределами обнаружения ~11–12 нг/мл для кетопрофена и 51–57 нг/мл для кеторолака.

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





***In situ* образование глубоких эвтектических растворителей
для анализа пищевых продуктов и биологических жидкостей**

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

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shakirovafiruza@mail.ru

В современной аналитической химии особое внимание уделяют разработке новых методов для быстрого и высокоэффективного химического анализа образцов со сложным составом, к числу которых относят пищевые продукты, биологические жидкости и ткани. При этом актуальным направлением является поиск и изучение новых экологически безопасных и избирательных экстракционных систем. Одним из активно развивающихся направлений в современной аналитической химии является применение в качестве эффективных экстрагентов нового вида экологически безопасных растворителей – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). В последнее время сообщается об изучении и обосновании возможности применения ГЭР в процессе пробоподготовки в качестве сред для дериватизации для одновременной дериватизации и экстракции аналитов, а также об их образовании непосредственно в пробе при взаимодействии ее компонентов.

В качестве иллюстрации применения компонентов ГЭР как дериватирующих агентов была разработана процедура экстракции сульфаниламидов из пробы мочи в ГЭР на основе ванилина и тимола за счёт образования окрашенных соединений – оснований Шиффа. Реализован подход, в котором компонент ГЭР ванилин действует как предшественник ГЭР и как дериватирующий агент. За счёт образования гидрофобных оснований Шиффа увеличивается эффективность экстракции полярных аналитов из водной среды в фазу экстрагента. Другой иллюстрацией данного подхода является разработка процедуры для извлечения мочевины из проб сухого молока в ГЭР, в которой представлена возможность извлечения водорастворимых аналитов в гидрофобные ГЭР на основе 4-диметиламинобензальдегида и тимола за счёт дериватизации аналита. 4-диметиламинобензальдегид как предшественник ГЭР и как дериватирующий агент способствует извлечению водорастворимой мочевины из водной фазы за счёт образования гидрофобного основания Шиффа.

Дериватизация и экстракция с применением ГЭР обеспечивает селективное и чувствительное обнаружение целевых аналитов, а также позволяет сократить время пробоподготовки и упростить процедуру анализа.

В качестве иллюстрации возможностей извлечения органических аналитов из пищевых продуктов за счет образования ГЭР между компонентами пробы в процессе пробоподготовки разработана схема образования ГЭР из терпеноидов, таких как тимол и ментол, и жирных кислот, образующихся в процессе гидролиза жиросодержащих пищевых продуктов. Данный метод микроэкстракции нашел применение для хроматографического определения полициклических ароматических углеводородов в сухом молоке и хлорорганических пестицидов в арахисовой пасте и орехах.

Работа поддержана грантом РФФИ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.





Синтез и изучение новых разветвленных цвиттер-ионных сорбентов на основе силикагеля для гидрофильной хроматографии

Крыжановская Д.С., Чикурова Н.Ю.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: daryakry@mail.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) – современный высокоэффективный метод, позволяющий проводить определение как нейтральных, так и заряженных полярных соединений и обладающий альтернативной селективностью по отношению к методам обращенно-фазовой и ионной хроматографии. Метод успешно применяют для разделения широкого спектра веществ без необходимости предварительной дериватизации, что является неоспоримым преимуществом, однако, нередко ставит сложные задачи, требующие создания и характеристики новых неподвижных фаз. В настоящее время в ГИХ используют гидрофильные сорбенты с различными по природе функциональными группами, получаемыми преимущественно модифицированием силикагеля.

Цвиттер-ионные неподвижные фазы являются почти универсальными, обеспечивая разделение многих полярных веществ в режиме ГИХ как за счет электростатических взаимодействий с заряженными функциональными группами и адсорбции, так и за счет распределения в приповерхностном водном слое. Ковалентное закрепление цвиттер-ионных слоев на поверхности матриц является оптимальным, поскольку обеспечивает стабильность привитых групп в потоке элюента с высоким содержанием органической фазы, характерным для гидрофильного режима.

В литературе отмечено, что сорбенты с разветвлённой структурой обладают повышенной селективностью и эффективностью. Кроме того, увеличение количества слоев спейсера улучшает экранирование матрицы на основе силикагеля, препятствуя влиянию силанольных групп на удерживание, что особенно важно для заряженных аналитов. Наиболее популярный способ получения таких сорбентов заключается в последовательном наращивании функционального слоя, что позволяет варьировать селективность фаз, изменяя природу функциональной группы и спейсера, а также число циклов модифицирования. Установление влияния степени разветвленности структуры сорбентов на их хроматографические свойства представляет актуальную задачу и являлось целью данной работы.

В работе синтезированы 3 сорбента на основе 3-аминопропилсиликагеля путем последовательного закрепления 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) в качестве спейсера (сорбент С-Б), раскрытием оксиранового кольца с помощью цвиттер-ионного глицина (сорбент Б-Г) и формированием второго слоя спейсера (сорбент Б-Г-Б). Оценку и сравнение хроматографических параметров сорбентов осуществляли с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: азотистых оснований и нуклеозидов, сахаров, витаминов, аминокислот.

Результаты теста Танака показали увеличение гидрофильности (параметр kU) при переходе от сорбента С-Б ($kU = 1.3$) к сорбенту Б-Г ($kU = 1.54$), модифицированному глицином, и её уменьшение при дальнейшем закреплении 1,4-БДДГЭ для сорбента Б-Г-Б ($kU = 1.41$). Для всех трех сорбентов наблюдали высокую анионообменную селективность.

На сорбентах С-Б и Б-Г возможно разделить модельную смесь из 10 азотистых оснований и нуклеозидов за 11 минут. Меньшая селективность сорбента Б-Г-Б позволяет разделить при тех же условиях только 7 соединений. Эффективность по сахарам, азотистым основаниям и нуклеозидам согласовалась с гидрофильностью сорбентов и составила 10000 тт/м и 25000 тт/м соответственно для наиболее гидрофильного Б-Г.

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



**Спектрофотометрическое определение дубильных веществ в дубовых галлах****Кузнецов Д.А.¹, Подолина Е.А.¹, Залужная Э.В.²***Студент 2 курса бакалавриата*¹*Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь),**Электросталь, Россия*²*МОУ СОШ №12, Электросталь, Россия**E-mail: danka112002@mail.ru*

Дубильные вещества (танины) – обширная группа природных и синтетических антиоксидантов фенольного типа, которые нашли широкое применение в пищевой, текстильной, кожевенной, косметологической и фармацевтической промышленности. Многие современные технологии (например, дубление кожи), до сих используют танины, выделенные из растительного сырья. Наибольшее содержание дубильных веществ (50–70 % масс.) обнаружено в шарообразных патологических образованиях на листьях дуба – галлах («чернильные орешки»). Однако отдельная методика определения дубильных веществ в дубовых галлах в ГФ отсутствует [1].

Цель настоящего исследования – разработка методики спектрофотометрического определения дубильных веществ в дубовых галлах.

Объект исследования – дубовые галлы (растительное сырье), собранные после листопада (Ногинский район, 2020), возраст дубов (30-20-10 лет); использовалась естественная сушка; дубильные вещества из дубовых галлов извлекали бидистиллированной водой методом Vortex-экстракции[2]. Предварительно растительное сырье (влажностью 6.0–7.0 %) измельчали на шаровой мельнице ИВМУ 100 до размера частиц, проходящих через сито диаметром 1 мм. Для качественной идентификации и количественного определения дубильных веществ использовали метод спектрофотометрии, в качестве стандартного образца использовали пирогаллол, квалификации х.ч.; фотометрический реагент – фосфорномолибденовольфрамовый реактив.

Методика пробоподготовки: навеску дубовых галлов (~0.025 г) помещают в центрифужную пробирку, вместимостью 10 мл, добавляют 4 мл бидистиллированной воды, добавляют 3-4 грузика для балансировки экстракционной системы, помещают на платформу смесителя Vortex, перемешивают со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр и измеряют объем полученного извлечения.

Спектрофотометрическое определение: 2 мл водного экстракта дубовых галлов, помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл фосфорномолибденовольфрамового реактива, 10 мл дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки раствором Na₂CO₃, выдерживают 30 мин и фотометрируют полученный раствор при аналитической длине волны 760 нм.

Получено, что в дубовых галлах, собранных с опавших листьев молодых дубов (возраст ~10 лет) содержится максимальное количество (0.015 ± 0.002 г) дубильных веществ в пересчете на пирогаллол.

Литература

1. Государственная фармакопея. Российская Федерация. М., XIV издание. Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных препаратах Т.2, М., 2018. С.367-369.
2. Подолина Е.А., Ханина М.А., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А. Vortex-экстракция и спектрофотометрическое определение рутина и танина в растительном сырье. Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация, 2019, №4, С.33-38.





***In-situ* генерация пероксида водорода в оптических сенсорных системах
с участием пероксидазы из корней хрена**

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

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: alice.kouropteva@mail.ru

Одним из перспективных направлений современной биоаналитической химии является разработка безреагентных (не требующих добавления реагентов извне за исключением аналита) оптических сенсорных элементов на основе пероксидазы из корней хрена для определения широкого круга биологически активных веществ. Этот коммерчески доступный фермент катализирует реакции окисления различных органических соединений (субстратов-восстановителей) пероксидом водорода (основным субстратом-окислителем) и используется в качестве иммуно- и ДНК-метки в соответствующих методах.

На настоящий момент времени предложено большое количество сенсорных систем на основе пероксидазы и ее субстратов-восстановителей, иммобилизованных в различные твердые матрицы (пленки, гели и другие). Однако ключевым недостатком/ограничением таких сенсоров по-прежнему является необходимость добавления пероксида водорода извне (*ex-situ*) вследствие низкой стабильности при хранении основного субстрата фермента. Предложенные в литературе различные способы стабилизации этого соединения не привели к существенным результатам [1].

В рамках этой работы предложен новый подход к созданию безреагентных сенсорных систем на основе пероксидазы, а именно *in-situ* генерация пероксида водорода из наночастиц пероксида цинка путем регулирования pH сенсорной системы. Эффективность предложенного подхода была продемонстрирована путем оценки каталитической активности пероксидазы, которую определяли по накоплению поглощающих и флуоресцирующего продуктов реакции окисления классических субстратов-восстановителей фермента, таких как 3,3',5,5'-тетраметилбензидин (ТМБ) и о-фенилендиамин (ФДА).

Запуск реакции генерации пероксида водорода из наночастиц пероксида цинка проводили в 0.1 М фосфатном буферном растворе, pH 5.5. В ходе выполнения исследования варьировали условия проведения реакции пероксидазного окисления ТМБ и ФДА, а именно концентрации фермента, субстратов-восстановителей, содержание наночастиц. Появление характерных максимумов поглощения при $\lambda_{\max} = 455$ нм свидетельствовало об образовании конечного продукта окисления ТМБ (хинондиимин темно-оранжевого цвета), а при $\lambda_{\max} = 375$ и 655 нм — промежуточного продукта (мерихиноидного комплекса голубого цвета); а также продукта окисления ФДА (2,3-диаминофеназина), который является и хромогенным ($\lambda_{\max} = 430$ нм), и флуорогенным ($\lambda_{\text{ex}} = 570$ нм) субстратом-восстановителем пероксидазы. Образование перечисленных продуктов является подтверждением пероксидазного окисления указанных субстратов в присутствии наночастиц пероксида цинка.

Зависимость величины оптической плотности и интенсивности флуоресценции продуктов окисления ТМБ и ФДА в присутствии *in-situ* сгенерированного пероксида водорода от концентрации как субстрата, так и фермента линейна, а время выхода аналитического сигнала на плато составляет 5-7 мин, что на 40 % быстрее, чем в случае добавления пероксида водорода извне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-13-00330).

Литература

1. Woerner T. et al. Stabilization of H₂O₂ under alkaline conditions // United States Patent. US, 2009. Vol. USOO756356.



Влияние состава подвижной фазы на удерживание углеводов в гидрофильной хроматографии

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

Аспирант 2 г/о

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

E-mail: andrey.u.l@mail.ru

В жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий (ЖХГВ) в качестве подвижной фазы (ПФ) используются полярные водно-органические смеси и одним из основных механизмов удерживания сорбатов является распределение между тонким слоем воды на поверхности сорбента и ПФ. Известно, что различные органические растворители, используемые в ПФ, по-разному влияют на удерживание и селективность разделения аналитов. В основном их влияние зависит от типа неподвижной фазы и природы разделяемых веществ. Обычно в ЖХГВ используется ацетонитрил в качестве добавки в ПФ. Однако применение ПФ с высокими содержаниями ацетонитрила имеет определенные недостатки, такие как ограниченная растворимость полярных соединений, высокая стоимость проведения экспериментов и т.д. Полный или частичный отказ от использования ацетонитрила в ПФ может повысить растворимость аналитов и сократить время анализа соединений, сильно удерживаемых в ПФ с высоким содержанием ацетонитрила.

В данной работе изучено влияние добавок метанола в элюент на хроматографическое удерживание и селективность разделения сахаров. Были использованы ПФ, в которых содержание воды было 10 об.%, а соотношение ацетонитрил:метанол менялось и составляло 8:1 и 7:2. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовали силикагель с привитыми группами 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГИДК) в свободной форме (H^+ - форме) и в форме комплексов с ионами металла (Ca^{2+} , Pb^{2+} и La^{3+} формы).

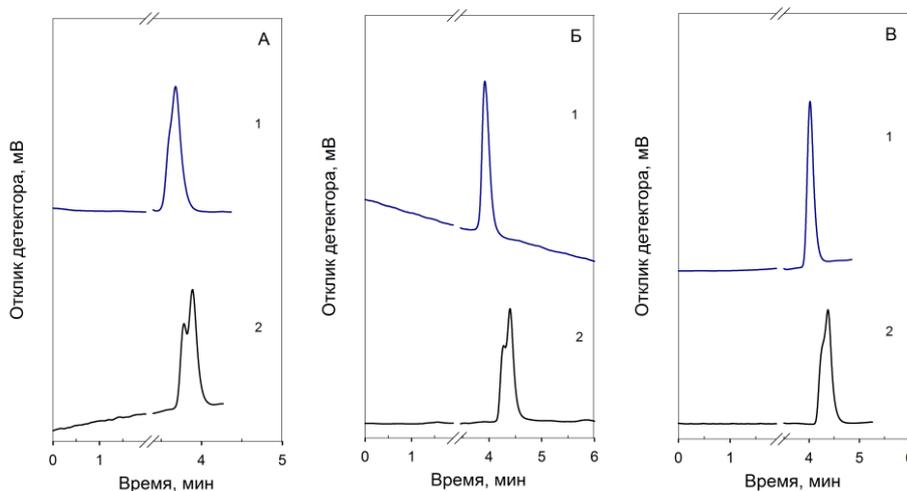


Рис. 1. Влияние добавки метанола на форму хроматографического пика и удерживание D-Ксилозы. Сорбент: А – ГИДК-Н, Б - ГИДК-Рb и В - ГИДК-Ла.

Элюент: 1 - ацетонитрил:метанол:вода (80:10:10), 2 - ацетонитрил:вода (80:20).

Колонка: 250 x 4.0 мм; 1 мл/мин, T = 30 °C.

Добавление метанола в ПФ привело к уменьшению коэффициентов удерживания (k) моносахаридов и дисахаридов для всех НФ. Для трисахаридов мальтотриозы наблюдалось обратное поведение: при добавлении метанола значения k увеличиваются по сравнению с ПФ состава ацетонитрил и вода. Также при сравнении ПФ, содержащих переменное соотношение ацетонитрил:метанол, происходит уменьшение селективности при увеличении содержания метанола.



Проточно-инжекционное амперометрическое определение четырехкомпонентной системы дофамин/норадреналин/аскорбиновая кислота/мочевая кислота на двойном планарном электроде, модифицированном частицами золота

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

Старший преподаватель

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

E-mail: leksina_yulia@mail.ru

Дофамин (ДА), 2-(3,4-Дигидроксифенил)-этиламин, является гормоном и нейромедиатором, который вырабатывается в надпочечниках и некоторых областях мозга. ДА вносит значительный вклад в неврологический контроль эмоций, движений, восприятия и мотивации, обычно передача сигналов в мозг и другие органы регулируется ДА. Избыток и недостаток ДА является основной причиной ряда неврологических нарушений в организме человека, таких как болезни Паркинсона и Хантингтона, синдром беспокойных ног, синдром дефицита внимания и гиперактивности, шизофрения и ВИЧ-инфекция.

Норадреналин (НАД), L-1-(3,4-Диоксифенил)-2-аминоэтанол, это нейротрансмиттер в мозге, а также в послеузловых симпатических нейронах, где он влияет на сон, бодрствование, внимание и пищевое поведение. НАД регулирует кровяное давление, эмоциональное возбуждение и расстройства настроения. Он способствует превращению гликогена в глюкозу в печени и помогает превращать жиры в жирные кислоты, что приводит к увеличению выработки энергии. НАД входит в состав лекарственных средств, которые используются для лечения инфаркта миокарда, гипертонии, бронхиальной астмы, органического заболевания сердца, диабета, тревожности и синдрома дефицита внимания / гиперактивности, а также используется в хирургии сердца.

В связи с необходимостью аналитического контроля катехоламинов в биологических объектах для диагностики заболеваний рассмотрена возможность избирательного амперометрического определения ДА и НАД в присутствии АК и МК на электродах, модифицированных частицами золота.

Установлена возможность селективного определения соединений НАД и ДА, АК и МК на электродах, модифицированных частицами золота. Для этого в гидравлическую схему включали два детектора и использовали два потока-носителя. АК и МК определяли на Au-ПЭ в фосфатном буферном растворе с pH 6.9, НАД и ДА также на Au-ПЭ, но в растворе 0.1 М H₂SO₄. Определение НАД проводили при E 0.90 В, ДА – при E 0.20 В, АК – при E 0.30 В и МК – при E 0.90 В и скорости потока $u = 2.2$ мл/мин. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 150–600 мВ, что позволяет проводить селективное определение этих соединений.

Выбор рабочих условий проведен на основе экспериментальных результатов. Для раздельного детектирования многокомпонентных систем использована двухканальная ПИ-система с двумя разными потоками-носителями. По одному каналу ПИ-системы подавали раствор 0.1 М H₂SO₄, обеспечивающий условия, необходимые для протекания электрохимических реакций с участием ДА и АД на Au-ПЭ. По второму каналу подавали фосфатный буферный раствор с pH 6.9, на фоне которого детектировали АК и МК на другом Au-ПЭ.

Результаты определения катехоламинов ДА и НАД и кислот АК и МК апробированы при анализе модельной системы сыворотки крови. Правильность способа оценена методом «введено-найдено», показатель правильности находится в интервале 96–102 %, S_r не более 5.0 %.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.





Комплексы с переносом заряда для определения фенольных соединений методом РГКР

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

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: irinalem25@gmail.com

Загрязнение техногенными фенольными соединениями объектов окружающей среды является одной из серьезных проблем во многих странах. Стандартные методы определения фенолов промышленного происхождения (высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографией) не являются портативными, требуют высококвалифицированного персонала, и не подходят для внелабораторного анализа. При этом спектроскопия комбинационного рассеяния в варианте резонансной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (РГКР) с использованием портативного оборудования является перспективным методом для определения аналитов на месте отбора пробы. При ее использовании целесообразно получение комплексов с переносом заряда (КПЗ), что позволяет сдвинуть максимумы поглощения фенольных соединений из УФ области спектра в видимую область и повысить чувствительность их определения методом РГКР до 3 порядков величины. Целью данной работы было получение и изучение КПЗ фенольных соединений с настраиваемым положением полос поглощения для их дальнейшего определения методом РГКР.

Фенольные соединения являются π -донорами, поэтому для образования окрашенных КПЗ требовалось провести реакции с π -акцепторами. Для определения фенольных соединений (фенола, *m*-крезола, *o*-крезола, 2,5-диметилфенола, 2,4-диметилфенола, *p*-хлорфенола) изучили индикаторные системы со следующими π -акцепторами: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ), тетрацианоэтиленом (ТЦНЭ), 2,4,5,7-тетранитро-9-флуореноном (ТНФ). В результате синтеза КПЗ наблюдали батохромные сдвиги максимумов их поглощения из УФ в видимую область. Получили следующие окрашенные КПЗ (длины волн, характерные для максимумов поглощения комплексов): фенол:ДДХ (562 ± 5 нм), *m*-крезол:ДДХ (588 ± 5 нм), *o*-крезол:ДДХ (605 ± 5 нм), 2,5-диметилфенол:ДДХ (637 ± 5 нм), 2,4-диметилфенол:ДДХ (666 ± 5 нм), *p*-хлорфенол:ДДХ (588 ± 5 нм). Для полученных КПЗ определили стехиометрическое соотношение концентраций донор:акцептор с применением логарифмического метода Бента-Френча, для всех фенольных соединений оно составило 1:1. Экспериментальные константы устойчивости КПЗ фенольных соединений с ДДХ, определенные методом Фостера-Хаммика-Вардли с применением уравнения Бенеша-Гильдебранда, оказались > 1 и убывали в ряду КПЗ с *m*-крезолом $>$ *p*-хлорфенолом $>$ фенолом $>$ 2,5-диметилфенолом. Полученные и изученные индикаторные системы позволяют смещать полосы поглощения аналитов ближе к длине волны возбуждающего лазера (523, 633 нм) и реализовывать резонансное ГКР. Использование различных π -акцепторов позволяет анализировать различные среды (органические и водные), что расширяет возможности определения экотоксикантов в различных природных объектах – топливах и сточных водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (№21-33-70119 мол_а_мос), а также Российского научного фонда (№20-13-00330).

Литература

1. Eremina O.E., Kapitanova O.O., Ferree M.V., Lemesh I.A., Eremin D.B., Goodilin E.A., Veselova I.A. Ultrasensitive and multiplex SERS determination of anthropogenic phenols in oil fuel and environmental samples // Environ. Sci.: Nano, 2022.





Кулонометрическое определение содержания аскорбиновой кислоты в биологически активных добавках

Липатникова Л.А., Южанин К.И., Фокина А.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: lyudmilali019@gmail.com

Одним из важнейших природных биологически активных веществ является аскорбиновая кислота (витамин С) [1]. Одним из главных источников аскорбиновой кислоты являются биологически активные добавки (БАД). В настоящее время на рынке представлен довольно большой ассортимент БАД, содержащих витамин С. Для определения содержания кислоты в препаратах в производственных, научно-исследовательских и учебных лабораториях целесообразно внедрять методы, обладающие высокой точностью, экспрессностью, безопасностью. Одним из таких методов является кулонометрия [2]. Имеется достаточно большое количество работ, описывающих амперометрическую индикацию конечной точки титрования при кулонометрическом определении витамина С [3, 4]. Однако мало работ о бипотенциометрической индикации и условиях ее реализации на кулонометре «Эксперт-006». Поэтому целью работы было валидировать методику определения содержания аскорбиновой кислоты в таблетках фирмы ОАО «Фармстандарт-УфаВИТА» (г. Уфа, Россия). Валидируемая методика: навеску таблеток 1 г (точная навеска) растворяли в мерной колбе объемом 100 мл. Определяли на кулонометре «Эксперт-006» (ОАО «Эконикс-эксперт», г. Москва, Россия). Йод генерировался из йодида калия в хлороводородном буферном растворе (рН 1.2) при 50 мА при величине основного тока 30 %. Валидационными характеристиками были: повторяемость ($n = 6$, $P = 0.95$), линейность (пять разновидностей по массе навесок БАД, равных 80, 90, 100, 110 и 120 % от исходного количества, $n = 2$) и правильность (три разновидности добавок: 80, 100 и 120 % от содержания аналита в пробе, $n = 2$, $P = 0.95$).

Результаты валидации: повторяемость – относительное СКО при $P = 0.95$ составило 1.3 %, абсолютное СКО – 0.012; линейность (зависимость аналитического сигнала от массы навески) – $R = 0.99$; правильность – достоверных отличий между введенными и найденными значениями добавок не обнаружено, поэтому получаемые результаты можно считать правильными. Установлено, что на 1 г препарата приходится 99 ± 1 мг аскорбиновой кислоты. Что соответствует заявленному производителем количеству.

Таким образом, метод кулонометрического титрования аскорбиновой кислоты иодом с бипотенциометрической индикацией перспективен для определения действующего вещества в лекарственном препарате. Однако, следует продолжать исследование в направлении поиска оптимальных условий анализа, в том числе, подходящих для большого спектра как лекарственных препаратов, так и других объектов.

Литература

1. Комов В.П., Шведов В.Н. Биохимия. М.: Дрофа, 2004. 640 с.
2. Будников Г.К., Широкова В.И. Развитие электроанализа в СССР и России: кулонометрические методы // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 1. № 1. С. 92-98.
3. Лира О.А., Абдуллина С.Г. Кулонометрическое определение аскорбиновой кислоты // Электронный сборник научных трудов «Здоровье и образование в XXI Веке» № 9. 2010. Т. 12. С. 431-432.
4. Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Самигуллин А.И., Будников Г.К. Электрогенерированные гексацианоферрат(III)-ионы в кулонометрическом анализе // Ученые записки казанского государственного университета. 2009. Т. 151. Кн. 1. С. 32-36.





**Изучение фазового состояния теплоаккумулирующих материалов
после цикла плавления/кристаллизация методами ИК-, КР-спектроскопии
Луговой Ю.Е., Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М.**

Студент, 2 курс бакалавриата

*Государственный университет «Дубна», факультет естественных и инженерных наук,
кафедра химии, новых технологий и материалов, Дубна, Россия*

E-mail: rurik20020@mail.ru

На данный момент учёными всего мира (в том числе и нашей страны) разрабатываются способы хранения тепловой энергии. Для этих целей подходят теплоаккумулирующие материалы (ТАМ). Они позволяют снизить объём затрачиваемой электроэнергии и затраты на неё потребителей. Их можно использовать в течение некоторого промежутка времени, определенного технологическими параметрами теплового аккумулятора [1].

Наиболее перспективными материалами для использования в качестве ТАМ являются кристаллогидраты, которые имеют множество преимуществ, таких как распространенность в природе, широкий диапазон рабочих температур и низкая стоимость. Однако из-за ряда недостатков, таких как фазовая сегрегация, инконгруэнтное плавление и переохлаждение, проявляющиеся в веществах чаще всего одновременно, их использование возможно только в присутствии дополнительных компонентов – зародышеобразователей и загустителей.

При создании материалов в присутствии дополнительных компонентов в процессе синтеза или исследования в режимах нагрева/охлаждения может образоваться твердая фаза, отличная от кристаллической формы. Возможно образование аморфной формы состава или в виде твердого раствора непостоянной фазы. Метод температурной истории, при измерении которого можно определять температуру кристаллизации, время аккумуляции и переохлаждение, ограничен в возможностях и при образовании аморфной твердой фазы не фиксирует теплоаккумулирующую способность материалов. Различить кристаллическую форму и твердую фазу друг от друга можно аналитическими методами исследования, такими как ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

Комбинацией двух аналитических методов, наряду с использованием данных по температурной истории, был исследован ряд образцов, содержащих смесь кристаллогидратов, загустителей и зародышеобразователей. Для ряда теплоаккумулирующих составов, в том числе для:

1. 74 % $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 26 % $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ
2. 93 % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 7 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % КМЦ + 1 % EG

не выявлено образование фазы, отличной от кристаллической. По итогам работы составлен перечень материалов, рекомендованных к использованию в качестве теплоаккумулирующих в системах хранения тепла.

Литература

1. Моржухин А.М., Тестов Д.С., Моржухина С.В., Корокин В.Ж. Критерии выбора и теплофизические свойства низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для систем хранения тепловой энергии (обзор) / Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). – 2019. – № 22-27. – с. 92-106. DOI: 10.15518/isjaee.2019.22-27.092-106



**Фожазит как сорбент для ВЭЖХ****Лузанова В.Д., Нестеренко П.Н., Рожманова Н.Б.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: viktorialuzanova.1998@gmail.com*

Цеолиты – широкий класс нанопористых соединений, структура которых определяет их молекулярно-ситовые, адсорбционные свойства, а также способность к ионному обмену с катионом, удерживаемом в порах с размером 0.5–1.2 нм. Эти свойства обеспечивают чрезвычайно высокую селективность цеолитов, которая определяется значениями кинетических диаметров сорбатов. Применение цеолитов в качестве наполнителей колонок широко используется в газо-адсорбционной хроматографии газов и низкомолекулярных органических соединений. Существенно меньше известно о применении этих сорбентов в ВЭЖХ. Трудности использования цеолитов в этой области связаны с сольватацией внутренней поверхности цеолита элюентом, что изменяет эффективный размер пор в стенках цеолитов, затрудняет диффузию разделяемых соединений в нанопористой структуре сорбента. Представляет интерес изучение адсорбционных свойств широкопористых цеолитов в качестве сорбентов для ВЭЖХ.

В работе использовали колонки из нержавеющей стали размером 100×4.6 мм и 50×4.6 мм, заполненные цеолитом 13X со средним размером частиц 5 мкм. В качестве наполнителя колонок использовали образец Ц-202-98 13X (ВНИИ НП, Москва). Данный сорбент был охарактеризован с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ), рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Методом рентгеновской дифракции подтверждено, что данный сорбент имеет структуру типичную для фожазита (FAU).

В условиях ВЭЖХ изучено удерживание ряда модельных соединений. На первом этапе был изучен молекулярно-ситовой эффект для цеолита. В качестве сорбатов для этой цели использовали соединения с различными значениями кинетических диаметров. На втором этапе изучали удерживание низкомолекулярных соединений с кинетическими диаметрами в диапазоне от 0.23 до 0.70 нм в метаноле в зависимости от их полярности. Порядок элюирования соответствует возрастанию полярности соединений, при этом наиболее сильно удерживается вода.

В оптимальных условиях показана возможность прямого определения содержания примесей воды в различных органических растворителях с использованием рефрактометрического и спектрофотометрического детекторов. Построен градуировочный график и найдены пределы линейности и обнаружения содержания воды в различных полярных органических растворителях.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-03-00584а).

Литература

1. Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н. Хроматографические свойства широкопористого цеолита 13X. В сб. «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». 2021. С. 256-257.





Экстракционно–атомно–абсорбционное определение Au(III) с использованием природных эвтектических систем

Максимова В.В.¹, Лапина В.А.², Шишов А.Ю.³

Аспирант, 2 год обучения

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, Москва, Россия

²МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valeriyamaksimova6@gmail.com

Определение золота необходимо при решении различных геохимических, биомедицинских, технологических задач, мониторинге окружающей среды. Одним из наиболее чувствительных методов определения золота является электротермическая атомно–абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). Однако прямое определение золота осложнено его ультранизкими концентрациями и неоднородностью распределения, сложным составом образцов и большим содержанием сопутствующих элементов. Для достижения необходимых метрологических характеристик инструментального определения необходимо предварительное концентрирование.

Жидкостную экстракцию широко используют для разделения и концентрирования благородных металлов при переработке природных и промышленных объектов. Развитие экстракционных методов направлено на поиск экстрагентов, отвечающих требованиям безопасности, негорючести, нетоксичности, высокой селективности, простоты получения.

В качестве экстрагентов в настоящее время активно используют глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой смесь нескольких компонентов, способных к образованию водородных связей, приводящему к понижению температуры плавления смеси по сравнению с отдельными компонентами [1]. ГЭР зарекомендовали себя как экстрагенты с «настраиваемыми» свойствами в зависимости от состава донора и акцептора водородных связей. В литературе описано применение ГЭР на основе азотсодержащих соединений для селективного выделения ионов Au(III) [2,3].

В настоящей работе изучена возможность получения ГЭР на основе природных компонентов и их использования для экстракционного извлечения золота из солянокислых растворов. На основе полученных данных разработан комбинированный метод ЭТААС определения Au(III) после концентрирования экстракционными системами, состоящими из эвтектических смесей ментола, тимола, камфоры и других соединений.

В докладе представлены результаты исследования эффективности экстракционного извлечения ионов Au(III) в зависимости от состава ГЭР, соотношения фаз, кислотности и солевого фона раствора, времени контакта фаз, концентрации определяемого металла. Приведены данные по ЭТААС определению золота в стандартных образцах состава золотосодержащих руд.

Литература

1. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // Trends Anal. Chem. 2020. V. 129. P. 115956.
2. Yilmaz Ö., Durak B.Y., Tekin Z., Koçoğlu E.S., Bakirdere S. Accurate and precise determination of gold in plating bath solution: Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction – slotted quartz tube – flame atomic absorption spectrometry // Anal. Lett. 2019. V. 53. P. 165-173.
3. Geng Y, Xiang Z., Lv C., Wang N., Wang Y., Yang Y. Recovery of gold from hydrochloric medium by deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts // Hydrometallurgy. 2019. V. 188. P.264-271.





Сорбция углеводородов нефти на монолите из карбида кремния и последующее их определение методом ТДС/ГХ/МС

Маркова Е.С., Садовникова А.А., Фурман А.Н.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: kate.s.markova@yandex.ru

Одной из областей применения SiC является пассивная адсорбция летучих органических веществ (ЛОС) с последующим анализом. Например, вспененный карбид кремния, покрытый тонким слоем легированного азотом углерода, применяется для поглощения пестицидов, ПАУ и полихлорированных дифенилов [1] из воздуха, а с помощью наночастиц карбида кремния можно извлекать 2-аминобензиловый спирт из водных растворов [2]. В экологии при разливах нефтепродуктов или в геохимии при поиске новых нефтяных месторождений сорбент помещают в грунт на глубину до 3 м на несколько недель для накопления нефтяных маркеров (ПАУ, *n*-алканов и т.д.) и затем проводят их определение в собранных пробах методом газовой хроматографии.

В НИТУ «МИСиС» разработан новый монолитный материал на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука. Он является гидрофобным, химически устойчивым в пределах pH 1–14 и имеет термостойкость до 300 °С. Однако, для целей аналитической химии он до сих пор не применялся. Целью настоящей работы является идентификация и определение углеводородов нефти в почвенном воздухе с помощью данного композиционного материала методом ГХ/МС с термодесорбцией.

В рамках данной работы проведен анализ двух модельных смесей: *n*-алканов (от нонана до эйкозана) и 15 приоритетных ПАУ. Для этого на поверхность монолита из карбида кремния наносили 1 каплю раствора, содержащего углеводороды и помещали материал в трубку термодесорбера. Найдено, что на полученной хроматограмме алкановой смеси присутствуют пики всех веществ и их интенсивность возрастает с увеличением массы соединений. На хроматограмме смеси ПАУ обнаружено только 4 соединения из 15 – нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен. Вероятно, это связано с необратимой сорбцией некоторых ароматических веществ.

На примере *n*-додекана установлена зависимость высоты хроматографического пика от времени сорбции соединения на поверхности монолитного материала. Несколько образцов SiC подвешивали в индивидуальных герметичных стеклянных пробирках различное количество часов над 20 мкл *n*-алкана, предварительно сорбированного на 1 г силикагеля, при комнатной температуре. Установлено, что насыщение на полученной изотерме сорбции достигается за 3 дня.

Проведен анализ почвенного воздуха с помощью монолита из SiC, который подвесили в земляном углублении на территории бывшей нефтяной базы в Барнауле на 12 дней. За это время температура воздуха варьировалась от –20 °С до –8 °С. На хроматограмме обнаружены пики алканов (C₁₅H₃₂–C₂₀H₄₂), сложных эфиров, карбоновых кислот и их амидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073. Авторы выражают благодарность Степашкину А.А., с.н.с. Центра композиционных материалов (НИТУ «МИСиС»), и Пирогову А.В., в.н.с. кафедры аналитической химии (Химический факультет МГУ).

Литература

1. Al-Alam J., Levy M., Ba H., Pham-Huu C., Millet M. Measuring current-use pesticides in air: A comparison of silicon carbide foam to XAD as passive air samplers // Environ. Technol. Innov. 2021. Vol. 24. Article 101876.
2. Lemraski E.G., Palizban Z. Comparison of 2-amino benzyl alcohol adsorption onto activated carbon, silicon carbide nanoparticle and silicon carbide nanoparticle loaded on activated carbon // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 212. P. 245–248.





Комплексы флавоноидов с ионами металлов как основа индикаторной системы для их определения методом РГКР

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

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: marshavin.2000@mail.ru

Флавоноиды – это широкий класс полифенольных соединений, которые благодаря их способности ингибировать процессы свободно-радикального окисления, вызывают всё больший интерес у исследователей. На сегодняшний день существуют различные методы определения флавоноидов на уровне их мкМ содержаний в растительном сырье и биологических жидкостях, такие как флуоресцентная спектроскопия, капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография. При переходе к определению различных биологически активных веществ на уровень наномолярных концентраций одним из перспективных методов является резонансная спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (РСГКР). До сих пор применение РСГКР для определения флавоноидов весьма ограничено из-за несовпадения максимумов их поглощения (250–350 нм) с монохроматическим лазерным излучением (488 и 523 нм). С целью достижения смещения спектральных сдвига максимумов их поглощения нами было предложено использовать способность указанных соединений образовывать комплексы с ионами металлов, поглощающие излучение в видимой области спектра.

В настоящей работе для определения флавоноидов (рутина, кверцетина, дигидрокверцетина) были предложены комплексы с ионом Al(III). Дополнительно было показано, что связывание рутина с Cu(II) и Fe(III) не позволяет добиться возникновения дополнительных максимумов поглощения или батохромного сдвига. Однако, только для рутина и кверцетина в присутствии Al(III) наблюдалось смещение спектральной линии в более длинноволновую область: 433 ± 5 и 430 ± 5 нм соответственно. Для указанных комплексов определили константы устойчивости методом Фостера-Хаммика-Ворли с применением уравнения Бенеша-Гильдебранда. Полученные константы устойчивости оказались >1 .

Таким образом, изученные системы позволяют смещать полосы поглощения аналитов к длине волны монохроматического лазерного излучения (488 и 523 нм) и регистрировать резонансный сигнал комбинационного рассеяния. Спектральные характеристики комплексов флавоноидов с ионами металлов позволяют анализировать флавоноиды в различных средах (растительное сырье и биологические жидкости), что расширяет возможности высокочувствительного определения флавоноидов в реальных объектах – пищевых продуктах, напитках, плазме и сыворотке крови, моче и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (21-33-70119 мол_а_мос), а также Российского научного фонда (№20-13-00330).





**Одновременное определения воды и металлов в биодизельном топливе
с использованием мембран, модифицированных трехкомпонентным глубоким
эвтектическим растворителем**

Мелесова М.А., Шишов А.Ю.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: melesovam@mail.ru

Поиск альтернативных, экологически безопасных и возобновляемых источников энергии является активно развивающейся областью современной химии. Одним из таких источников энергии является биодизельное топливо. Биодизельное топливо представляет собой смесь моноалкильных эфиров жирных кислот, получаемых по реакции переэтерификации триглицеридов (обычно растительных масел) с короткоцепочечными спиртами (метанол, этанол) в присутствии катализатора. Использование биодизельного топлива уменьшает выбросы CO₂. Биотопливо почти не содержит серы и подвергается практически полному биологическому распаду, что делает его применение безопасным для окружающей среды.

Вода используется в процессе синтеза биодизельного топлива для очистки конечных продуктов от примесей глицерина, спиртов и остаточных катализаторов, однако ее содержание в биодизельном топливе недопустимо, так как вода является причиной образования эмульсий, способствует коррозии, и, кроме того, биотопливо с высоким содержанием воды более подвержено окислению. Тяжелые металлы (Zn, Ba, Mn, Sn, Pb, Fe, Cu) могут попадать в биодизельное топливо из сырья (как при их естественном содержании в растительном сырье, так и при их поступлении в масла в процессе эксплуатации, когда в качестве сырья используются отработанные масла), из гетерогенных катализаторов в процессе изготовления, из осушителей, из воды в процессе очистки, а также в процессе хранения. Находясь в биодизельном топливе, тяжелые металлы могут снижать эксплуатационные свойства продукта, кроме этого, они могут выделяться в окружающую среду. Все это приводит к необходимости контроля содержания воды и металлов в биодизельном топливе.

Для решения данной проблемы в настоящей работе предложено использование трехкомпонентных глубоких эвтектических растворителей на основе холина хлорида, карбоновых кислот и хлоридов переходных металлов для одновременного определения воды и тяжелых металлов в биодизельном топливе. Процедура основана на сорбционном извлечении металлов и воды на мембранах, модифицированных глубоким эвтектическим растворителем. Определение содержания металлов основано на рентгенофлуоресцентном анализе, в основе определения содержания воды лежит визуальное детектирование с использованием офисного сканера.

В ходе работы изучены и оптимизированы различные параметры, такие как тип эвтектического растворителя (исследованы различные карбоновые кислоты и различные переходные металлы), условия сорбции, время сорбционного процесса. Проанализированы реальные объекты, правильность подтверждена референтным методом.

Работа поддержана грантом фонда Президента Р.Ф. номер МК-806.2022.1.3. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.





Новый способ микроэкстракционного выделения хлорорганических пестицидов из жиродержащих продуктов на основе образования глубоких эвтектических растворителей из компонентов пробы

Мещева Д.А., Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st087612@student.spbu.ru

Из многочисленных современных средств уничтожения сорняков, насекомых, грибковых возбудителей и различных болезней пестициды являются одними из наиболее популярных веществ в сельскохозяйственной деятельности. Использование пестицидов помогает защитить урожай и избежать финансовых потерь. Однако попадание больших концентраций пестицидов в продукты питания может подвергнуть риску здоровье и жизнь людей. Поэтому контроль качества пищевых продуктов и содержания пестицидов является важным этапом для реализации мер безопасности и защиты здоровья человека.

Одним из активно развивающихся направлений в аналитической химии является использование в процессе пробоподготовки в качестве экстрагентов - глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Они являются смесью двух или более компонентов, образующиеся из донора и акцептора водородной связи, и показывают себя как доступные, недорогие и экологически безопасные растворители. По физическим характеристикам ГЭР обладают низкой летучестью и высокой термической стабильностью, растворяют многие органические и неорганические соединения.

В данной работе впервые предложен способ извлечения хлорорганических пестицидов из пищевых продуктов с высоким содержанием жиров в глубокие эвтектические растворители, образованные из тимола и жирных кислот, содержащихся в данных продуктах питания. Эта процедура имеет ряд преимуществ, таких как высокая степень извлечения и концентрирования аналитов, быстрота, дешевизна, низкая токсичность и легкодоступность материалов для проведения данного процесса экстракции. Данный подход был реализован для хроматографического определения хлорорганических пестицидов (α -гексахлорциклогексан, β -гексахлорциклогексан, γ -гексахлорциклогексан, альдрин, гексахлорбензол, гептахлор, 4,4'-дихлордифенилдихлорэтан, 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен) в арахисовой пасте.

Работа поддержана грантом РФФИ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.



**Экспресс-определение цефазолина и цефотаксима****Наумов.Е.В., Карякина.А.С., Матора.А.А., Тумская А.В., Косырева И.В.***Студент, 4 курс бакалавриата**Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия**E-mail: egorka.naumov.oo@mail.ru*

Для определения β -лактамных антибиотиков в различных объектах, в основном, используются электрохимические, спектрофотометрические и хроматографические методы анализа [1], с применением дорогостоящего оборудования [2]. Такие методы не пригодны для быстрого и дешевого скринингового обследования лекарственных препаратов. Для экспрессного контроля содержания антибиотиков, чаще всего, применяется иммунохимический анализ [3,4]. Однако, тест-системы для обнаружения и идентификации β -лактамных антибиотиков в литературе отсутствуют. Поэтому разработка индикаторных бумаг (ИБ) для экспресс-определения цефазолина и цефотаксима являются актуальной задачей.

Нами предложены ИБ с иммобилизованным сульфатом меди (II) для экспресс-определения цефазолина (ЗАО «Биосинтез», цефазолин натрия в пересчете на цефазолин — 1.0 г) и цефотаксима (АО «Биохимик», цефотаксим натрия в пересчете на цефотаксим — 1.0 г).

Подобраны оптимальные условия иммобилизации сульфата меди (II) на целлюлозную матрицу для экспресс-определения цефазолина и цефотаксима при варьировании концентрации реагентов, температуры и времени высушивания.

Визуально-колориметрическое определение цефазолина и цефотаксима проводили, сравнивая интенсивность окраски ИБ со стандартными тест-шкалами (цефазолин: НГОС = 1 мг/мл; ДОС — 1–64 мг/мл; цефотаксим: НГОС = 2 мг/мл; ДОС — 2–32 мг/мл).

При цветометрическом определении растворы антибиотиков наносили на ИБ, помещали в бокс, фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop®. Построены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров R, G и B от логарифма концентраций антибиотиков. Оптимальным по чувствительности и коэффициенту регрессии выбран канал B (цефозалин: $y = -40x + 18$; $R^2 = 0.93$; цефотаксим: $y = -55x + 133$; $R^2 = 0.97$).

В программе Microsoft Office Excel построены профили лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах цветовых параметров R, G, B, C, M, Y, K от $\lg C$ для цефазолина и цефотаксима. Рассчитаны площади (S) и периметры (P) и построены зависимости S и P полученных профилей ЛД от логарифма концентраций антибиотиков, которые имеют линейный характер, что позволяет их применять для экспресс-оценки содержания антибиотиков (цефозалин: $y = -17617x + 126965$; $R^2 = 0.97$; $S = 92169-125445$; $y = -78x + 1082$; $R^2 = 0.91$; $P = 902-1075$), цефотаксим ($y = -22805x + 108177$; $R^2 = 0.94$; $S = 69507-103652$; $y = -119x + 1143$; $R^2 = 0.96$; $P = 996-1112$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-3-90020.

Литература

1. Кулапина, Е.Г., Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах Журнал аналитической химии, Т. 74, № 7, 2019, стр 63-70.
2. С. Cháfer-Pericás et al. Trends in Analytical Chemistry. .29,2010 стр. 1038-1049
3. Еремин С. А. и др. Антибиотики и химиотерапия. 61 (2016) 9-10.





**Определение Ca, K, Mg и Na в биодизельном топливе методом РФА
с применением глубоких эвтектических растворителей в качестве экстрагентов**

Низов Е.Р., Шишов А.Ю.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nizov_egor@mail.ru

В последние десятилетия ископаемое топливо становится все более дефицитным, а параллельно с этим возрастает тренд на альтернативные возобновляемые источники энергии. Такой альтернативой может быть биодизельное топливо, использование которого не требует существенных модификаций двигателей. Среди преимуществ биодизельного топлива можно отметить его низкую токсичность, возобновляемость и меньший выброс угарного газа, оксидов азота и некоторых других вредных газов в процессе использования по сравнению с дизельным топливом нефтяного происхождения. Само биодизельное топливо представляет из себя смесь углеводородов нефтяного происхождения и эфиров жирных кислот, полученных, как правило, реакцией переэтерификации растительных или животных жиров со спиртами в присутствии катализаторов.

В ходе получения биодизельного топлива в продукте могут присутствовать различные металлы, что негативно будет сказываться на свойствах биотоплива. Металлы могут попадать как из исходного сырья, так и выделяться в процессе синтеза или очистки. Это в свою очередь влечет за собой негативные последствия. Металлы-загрязнители могут снижать каталитическую активность веществ в выхлопной системе транспортных средств, что приведет к увеличению выброса нежелательных газов. Также сами металлы могут катализировать окислительные процессы в топливе, а это в свою очередь влечет за собой ухудшение качества топлива и коррозию двигателя. Эти факторы приводят к необходимости разработки методик определения металлов в образцах биодизельного топлива.

В ходе данной работы глубокие эвтектические растворители, нанесенные на бумажные вращающиеся диски, были впервые предложены для выделения металлов из биодизельного топлива с последующим определением методом РФА. В качестве эвтектических растворителей рассматривались смеси на основе холинхлорида и карбоновых кислот/многоатомных спиртов. В работе показано, что эвтектический растворитель на основе холинхлорида и щавелевой кислоты проявляет наибольшую эффективность экстракции по отношению к металлам. В работе также оптимизированы условия выделения металлов, такие как время экстракции, температура экстракции, объем пробы. В оптимальных условиях методика позволяет определять металлы в реальных образцах биотоплива на уровне 5 мг/кг.

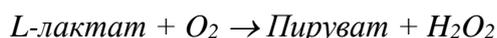
Работа поддержана грантом фонда Президента Р.Ф. номер МК-806.2022.1.3. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.



**Электрохимические биосенсоры на основе полимерных мембран алкоксисилан – ПФС для неинвазивного мониторинга гипоксии****Николаева А.В., Тихонов Д.В., Дабосс Е.В.***Студентка, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: anastasiia.nikolaeva@chemistry.msu.ru*

Одним из наиболее важных метаболических биомаркеров гипоксии тканей является L-лактат. Определение его содержания в физиологических жидкостях человека позволяет судить о степени истощения организма во время тренировки [1], а также о состоянии пациентов с лактацидозом [2] или сепсисом. Сложность и небезопасность взятия образцов крови во время физической активности делают ключевыми моментами в спортивной медицине неинвазивность и быстроту используемого метода. Этим критериям отвечает анализ пота с использованием электрохимических биосенсоров, т.к. изменение концентрации лактата в поте коррелирует с ее изменением в крови [3]. Однако содержание лактата в поте примерно в 10 раз больше, чем в крови (до 100 мМ при физических нагрузках), поэтому необходимо создание биосенсоров, линейный диапазон определяемых концентраций которых позволяет анализировать неразбавленный пот.

Определение концентрации лактата основано на реакции, катализируемой лактатоксидазой:



Измеряется величина катодного тока восстановления H_2O_2 на берлинской лазури, который пропорционален концентрации лактата.

На рабочую поверхность электрода, покрытую берлинской лазурью, наносили 2 мкл смеси, содержащей 10% фермента и 1.5 % γ -(аминопропил)триэтоксисилана в изопропанол. Высушивали в течение часа при комнатной температуре, затем выдерживали сутки в холодильнике. Для увеличения верхнего предела определения часть биосенсоров модифицировали 4 %-ным раствором ПФС (перфторсульфонируемый полимер). Электрохимические эксперименты проводили с использованием потенциостата PalmSens (Нидерланды). Характеристики используемых биосенсоров приведены в табл.1.

Таблица 1. Аналитические характеристики используемых биосенсоров.

Чувствительность биосенсоров без ПФС, $mA \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$	Чувствительность биосенсоров с ПФС, $mA \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$
88 ± 8	0.11 ± 0.03

В результате работы получена кривая накопления лактата в поте, выделяющемся у спортсменов в процессе истощающих физических нагрузок на поверхности кожи над рабочей и нерабочей мышцами. Для подтверждения полученных данных образцы пота, разбавленные в 1000 раз, были проанализированы с использованием системы проточно-инжекционного анализа, оснащенной высокочувствительным лактатным биосенсором.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00131.

Литература

1. Green H.J., Hughson R.L. Anaerobic threshold: review of the concept and directions for future research. // Med. Sci. Sports Exerc. 1985. Vol. 17, № 5. P. 621–624.
2. Mizock B.A., Falk J.L. Lactic acidosis in critical illness // Crit. Care Med. 1992. Vol. 20, № 1. P. 80–93.
3. Karpova E.V., Laptev A.I., Andreev E.A., Karyakin A.A. Relationship Between Sweat and Blood Lactate Levels During Exhaustive Physical Exercise // ChemElectroChem. 2020. Vol. 7, № 1.





Высокоэффективные глюкозные биосенсоры на основе проводящих полимеров азиновых красителей

Орлов А.К., Комкова М.А., Карякин А.А.

Студент, 3 курс бакалавриат

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

E-mail: alexorlov458@gmail.com

Для прямого биоэлектрокатализа требуется ориентация фермента на поверхности электрода. В биосенсорах на основе прямого биоэлектрокатализа в качестве биораспознающего элемента возможно использовать глюкозодегидрогеназу, а в качестве искусственных акцепторов электронов – проводящие полимеры. Такой подход, с одной стороны, позволяет включать в основную цепь полимера различные заместители и, таким образом, управлять ориентацией фермента. С другой стороны, проводящее покрытие не блокирует транспорт электронов.

Для изучения ориентационного эффекта полимеров азиновых красителей в НИР были рассмотрены полимеры метиленового синего, метиленового зеленого, толуидинового синего, азура А и кумаси бриллиантового синего [1]. Синтез полиазинов проводили в режиме циклической вольтамперометрии. При этом варьировали количество осаждённого полимера путём изменения числа циклов электрополимеризации. Пироллохинолинхинон-зависимая глюкозодегидрогеназа (ПХХ-ГДГ) была иммобилизована на электродах путем адсорбции из растворов.

Зависимость максимального биоэлектрокаталитического тока от рабочего потенциала на электроде, модифицированного полиметиленовым голубым, с потенциалом полувольты, совпадающий с формальным редокс-потенциалом кофактора в составе фермента ($E_{1/2} = 120 \pm 10$ мВ). Для пМЗ наблюдается две полувольты, одна из которых соответствует реокс-потенциалу кофактора, а вторая соответствует образованию семихинонной формы ПХХ ($E_{1/2} = -80 \pm 7$ мВ). Ранее подобная стабилизация семихинона зафиксирована в системе PQQ-глюкозодегидрогеназа/углеродные нанотрубки, для которой наблюдался прямой биоэлектрокатализ.

Эффективность прямого биоэлектрокатализа и количество адсорбированного фермента изучали по соотношению биоэлектрокаталитических токов в присутствии и отсутствии подвижного диффундирующего медиатора феназина метасульфата. Так, при одинаковой загрузке фермента полимеры азиновых красителей позволяют усилить биоэлектрокаталитический ток в сравнении с немодифицированным графитовым электродом в 70 раз в случае полиметиленового синего и в 700 раз в случае полиметиленового зеленого. Максимальный электрокаталитический ток для биосенсора на основе пМЗ в оптимальных условиях – $220 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ – всего в 5 раз меньше, чем в присутствии феназина метасульфата, что свидетельствует о высокой эффективности прямого биоэлектрокатализа.

Низкий предел обнаружения (~ 0.2 мкМ) позволяет детектировать субмикромольные количества глюкозы в сложных биологических матрицах. Так, было проведено исследование содержания глюкозы в неразбавленном поте в квазистационарном режиме. Таким образом, данный сенсор может быть эффективным инструментом для диагностики сахарного диабета по содержанию глюкозы в неразбавленном поте.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ #21-73-10123.

Литература

1. Komkova, M. A., Orlov, A. K., Galushin, A. A., Andreev, E. A., Karyakin, A. A., Anchoring PQQ-Glucose Dehydrogenase with Electropolymerized Azines for the Most Efficient Bioelectrocatalysis. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(35), 12116–12121.



Микроэкстракционное извлечение зеараленона из пищевых продуктов в глубокие эвтектические растворители для его последующего хроматографического определения

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

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: st067859@student.spbu.ru

Зеараленон относится к числу наиболее распространенных и опасных загрязнителей пищевых продуктов (микотоксинов), обладает выраженными гормоноподобными и тератогенными свойствами, в первую очередь поражает зерновые культуры и продукты на их основе. В связи с этим установлены предельно допустимые концентрации зеараленона в продуктах питания. Существующие подходы к пробоподготовке времязатратны и трудоемки, что требует разработки новых способов извлечения зеараленона из проб пищевых продуктов.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) являются экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям и состоят из донора и акцептора водородной связи. В данной работе впервые были изучены гидрофобные ГЭР на основе ментола и длинноцепочечных спиртов для выделения и концентрирования зеараленона из проб зерновых продуктов.

Предложенный способ пробоподготовки включает предварительное экстрагирование аналита из твердофазной пробы в раствор прекурсоров ГЭР в полярном растворителе в ультразвуковом поле с последующим введением экстракта в водную среду для проведения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. *In situ* образование фазы ГЭР приводит к эффективному концентрированию зеараленона, что позволяет определять следовые концентрации микотоксина методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Разработанный подход был успешно апробирован путем анализа проб хлеба, зерна и кукурузных хлопьев. Предел обнаружения составил 2 мкг/кг.

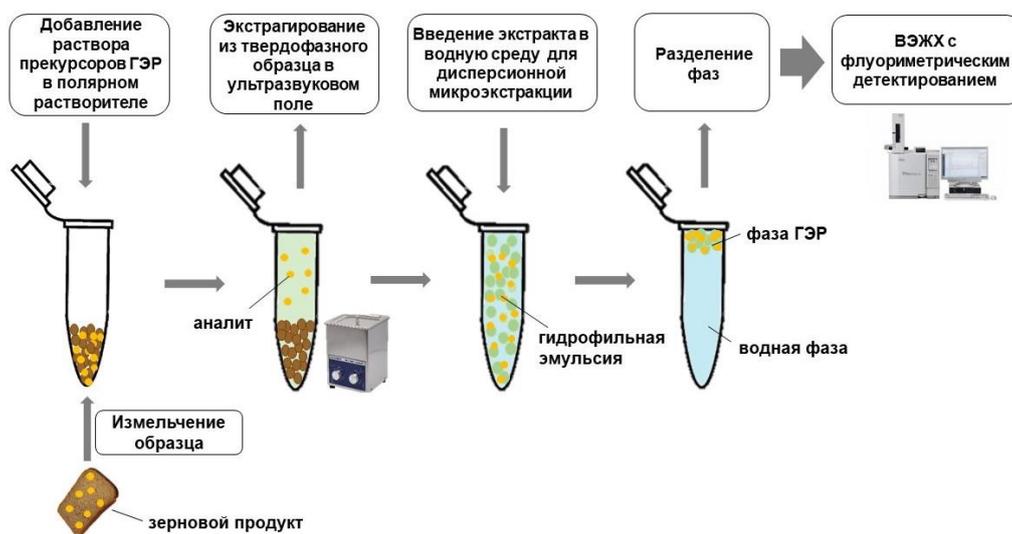


Рис.1. Схематическое изображение этапов пробоподготовки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>



Изучение особенностей хроматографического разделения насыщенных и ароматических углеводородов тяжелых нефтей и гудрона

Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю.

Аспирант, 3 год обучения

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

E-mail: daria.paniukova@gmail.com

Групповой углеводородный (УВ) состав образован четырьмя аналитическими группами соединений: насыщенные УВ (Saturates), ароматические УВ (Aromatics), смолы (Resins), асфальтены (Asphaltenes) и является важнейшей химической характеристикой нефтяного сырья, определяющей направление его рациональной переработки и использования.

Определение группового УВ состава осуществляется хроматографическими методами, а именно: колоночной адсорбционной хроматографией, высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) и тонкослойной хроматографией с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД) [1-3]. Традиционно SARA-анализ проводится методом колоночной адсорбционной хроматографии, имеющим ряд серьезных недостатков: длительность выполнения анализа, высокий расход растворителей, низкая воспроизводимость результатов, отсутствие автоматизации и т.д. В качестве альтернативы выступают автоматизированные методы. В частности, особый интерес представляет метод ТСХ-ПИД – единственный из методов, не требующий предварительной деасфальтизации нефтяного сырья и отличающийся высокой производительностью.

Для каждого хроматографического метода разработаны многочисленные методики, в том числе стандартные (ASTM D 2007, ASTM D 4124, ASTM D 7419, IP 469 и т.д.). Характерной особенностью стандартных хроматографических методик является наличие растворителей (элюентов), количество которых строго пропорционально количеству выделяемых УВ групп. В итоге независимо от метода определения SARA-групп в состав стандартных методик входит три отличающихся по полярности элюента. Нестандартизированные методики, как правило, не ограничиваются определенным набором растворителей, что, в свою очередь, может повлиять на качество разделения и чистоту УВ групп. В связи с этим, в рамках лабораторных исследований проводилось изучение особенностей разделения УВ групп методами колоночной хроматографии и ТСХ-ПИД с применением стандартной и нестандартной методик.

В качестве объектов исследования использовались образцы двух тяжелых нефтей (при 20 °С $\rho_1 = 966 \text{ кг/м}^3$, $\rho_2 = 891 \text{ кг/м}^3$) и гудрона (при 20 °С $\rho_3 = 1007 \text{ кг/м}^3$), а также выделенные из них мальтены. Для метода ТСХ-ПИД применялась стандартная методика IP 469; для колоночной адсорбционной хроматографии применялась нестандартная методика, разработанная АО ВНИИ НП. Согласно методике АО ВНИИ НП для разделения УВ групп используют семь элюентов, четыре из которых представляют собой смеси н-гептан:толуол в различных соотношениях для улучшения разделения насыщенных и ароматических УВ. В результате выполненных исследований выявлены особенности разделения насыщенной и ароматической УВ групп, а также определены коэффициенты корреляции результатов, полученных двумя методами.

Литература

1. Fan T., Buckley J.S. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils// Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 6. P. 1571-1575.
2. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis // SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. 2002. P. 1-7.
3. Rezae S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F.M. A new experimental method for a fast and reliable quantification of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oils // Petroleum Science and Technology. 2020. V. 38. № 21. P. 955-961.





Электрохимическое определение бета-амилоидных пептидов с помощью электродов, модифицированных берлинской лазурью

Плешаков В.М., Дабосс Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: pleshakov.v.m@yandex.ru

Электрохимический анализ пептидов – перспективная область исследований, предлагающая новые способы изучения конформационных переходов и агрегации олигомеров и белков. Для повышения чувствительности данного метода требуется улучшение свойств сенсоров, в том числе с помощью электрокатализаторов. Берлинская лазурь успешно применяется в качестве катализатора электроокисления некоторых органических веществ, а модифицированные ею электроды позволяют обнаруживать почти все аминокислоты [1]. Исходя из этих данных, было сделано предположение о возможности проявления данного эффекта и при окислении бета-амилоидов – пептидов, которые могут быть связаны с возникновением болезни Альцгеймера, что приводит к необходимости их анализа в медицинских целях [2].

Модификация рабочей поверхности планарных электродов берлинской лазурью проводилась с помощью межфазного синтеза, обеспечивающего требуемую степень осаждения электрокатализатора. Для улучшения электрохимических свойств поликристалл насыщают ионами калия, используя циклическую вольтамперометрию в соответствующем переходе «берлинская лазурь \rightleftharpoons берлинский белый» диапазоне потенциалов от -0.05 В до 0.35 В.

Для проверки гипотезы был выбран метод проточно-инжекционного анализа (ПИА), основанный на введении исследуемого пептида в поток проходящего через электрохимическую ячейку буферного раствора. ПИА повышает точность и воспроизводимость результатов, уменьшая инактивацию сенсора за счёт меньшего времени контакта с объектом. Также для каждого образца применяли новый электрод, чтобы не допустить мешающего влияния осаждающихся продуктов окисления пептидов. Анализ проводили в режиме хроноамперометрии при постоянных потенциалах 0.7 В и 0.95 В, которые соответствуют переходу «берлинская лазурь \rightleftharpoons берлинский зелёный».

Было показано, что при обоих потенциалах как для чистых электродов, так и для модифицированных наблюдается окисление бета-амилоидов вне зависимости от наличия в них аминокислот с электроактивными боковыми заместителями. При этом модификация электродов приводит к увеличению регистрируемого тока при обоих потенциалах для бета-амилоидов различной длины и с различными аминокислотными последовательностями, в состав которых не входит тирозин. Так, при постоянном потенциале 0.95 В сигналы $A\beta(1-16)$ -Y10A, $A\beta(1-7)$ -D7H и крысиного $A\beta(1-16)$ усиливаются в 27, 22 и 10 раз соответственно. Таким образом, использование модифицированных берлинской лазурью электродов в ПИА расширяет возможности для изучения процессов агрегации пептидов. Результаты исследования были опубликованы в журнале «Electrochimica Acta» [3].

Литература

1. Suprun E. V. et al. Advanced electrochemical detection of amino acids and proteins through flow injection analysis and catalytic oxidation on Prussian Blue //Electrochimica Acta. – 2020. – Т. 331. – С. 135289
2. Yu H., Wu J. Amyloid- β : A double agent in Alzheimer's disease? //Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2021. – Т. 139. – С. 111575
3. Suprun E. V. et al. Application of Prussian Blue modified carbon electrodes for amperometric detection of amyloid- β peptides by flow injection analysis //Electrochimica Acta. – 2022. – С. 139829.





**Способы управления гидрофильностью анионообменников
с привитым полиамином, кватернизованным глицидолом**

Попкова Е.К., Горбовская А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ek_popkova@mail.ru

Разработка новых неподвижных фаз — важный аспект в развитии хроматографических методов анализа. В настоящий момент в ионной хроматографии активно развиваются анионообменники на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) с ковалентно закрепленными функциональными слоями. Такие сорбенты обладают высокой стабильностью и альтернативной селективностью по сравнению с фазами с электростатически закреплёнными слоями. Однако такой функциональный слой часто не позволяет полностью экранировать гидрофобную матрицу, что приводит к неионообменным взаимодействиям между сильнополяризуемыми анионами (нитрат, иодид, роданид, перхлорат и др.) и сорбентом. В результате таких взаимодействий значительно снижается эффективность и увеличивается время удерживания поляризуемых анионов. Таким образом, поиск новых вариантов экранирования матрицы высокогидрофильными полимерными слоями является актуальной задачей. Перспективным способом гидрофилизации ионообменного слоя является закрепление полиэтиленimina (ПЭИ) на поверхности матрицы с его последующей кватернизацией глицидолом, способным при полимеризации образовывать разветвленные гидрофильные цепочки.

В данной работе получен ряд сорбентов на основе аминированного ПС-ДВБ с ковалентно привитым ПЭИ с различной степенью гидрофилизации и кватернизации с помощью глицидола. Исследовано влияние количества глицидола, температуры и продолжительности синтеза, а также pH реакционной среды и порядка добавления реагентов на хроматографические характеристики неподвижных фаз. Продемонстрирована перспективность увеличения температуры и продолжительности синтеза для повышения гидрофильности анионообменников. Установлено, что фазы, полученные при повышенном pH, характеризуются повышенной гидрофильностью, по сравнению с сорбентами, синтезированными при нейтральном pH реакционной среды. Показано, что за счет выбора времени добавления щелочи можно управлять ёмкостью анионообменников.

На синтезированных неподвижных фазах изучено удерживание стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, оксоанионов и анионов органических, алкилфосфоновых и галогенуксусных кислот в режиме ионной хроматографии с подавлением. Отмечено, что увеличение количества глицидола при синтезе приводит к снижению относительного удерживания органических двухзарядных анионов и изменению порядка их элюирования относительно сульфата. Наиболее гидрофильный анионообменник среди полученных позволяет элюировать иодид за 5 минут с высокой эффективностью (до 14000 тг/м), роданид и перхлорат — за 10.5 минут, а также способен к разделению смесей алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот в присутствии неорганических анионов.

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



**Синтез молекулярно импринтированных белков для определения овальбумина****Пресняков К.Ю., Пиденко П.С.***Студент, 1 курс магистратуры**Саратовский университет, Институт химии, Саратов, Россия**E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru*

Разработка методов обнаружения, количественного определения и разделения белков является актуальной задачей медицины, биологии, протеомики и пищевой промышленности [1,2]. Молекулярный импринтинг является мощным инструментом определения белков [3]. Традиционно в качестве матрицы при синтезе молекулярно импринтированных полимеров (МИП) используют органические полимеры [4], но также возможно применение биополимеров [5]. Синтез МИП на основе биомолекул имеет ряд преимуществ: соответствие требованиям «зеленой» химии, проста синтеза, относительно низкая стоимость и биосовместимость. При этом чувствительность и селективность таких МИП сопоставима с коммерчески доступными наборами ИФА на основе антител [6].

Однако, все ранее описанные импринтированные белки (ИБ) были синтезированы для обнаружения низкомолекулярных веществ. Целью данного исследования являлась проверка возможности синтеза ИБ для определения овальбумина (ОВА). ОВА является основным компонентом яичного белка, а его следовые количества могут попадать в конечный продукт, что приводит к возможному развитию аллергических реакций. В связи с этим, ОВА можно использовать как маркер для определения в пищевых продуктах следов яичного загрязнения. В качестве матрицы использовали глюкозооксидазу (ГО), которая обладает устойчивостью в широком диапазоне pH, а также значительно превосходит размер ОВА.

Показана возможность и определены оптимальные условия синтеза ИБ, характеризующихся адсорбционной селективностью к ОВА. Предложен эффективный метод очистки полученных ИБ, сочетающий диализ и гель-фильтрацию. Синтезированные ИБ использовали в качестве элементов распознавания во флуоресцентном и спектрофотометрическом анализе для количественного определения ОВА в пищевых продуктах: куриного яичного белка, а также в образце торта. Связывающие свойства оценены с использованием конъюгатов ОВА с молекулами-метками низкой (флуоресцеин) и высокой (пероксидаза хрена) молекулярных масс.

Предложена методика синтеза импринтированного белка для обнаружения овальбумина. В оптимизированных экспериментальных условиях высокоспецифичные полости связывания, полученные в глюкооксидазе способны захватывать ОВА в растворах с концентрациями 10–2000 нг/мл, с пределом обнаружения 6 нг/мл. Коэффициент импринтинга по отношению к ОВА составил 4.7.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-29-08033.

Литература

1. Badiye A., Kapoor N., Shukla R. K. Detection and separation of proteins using micro/nanofluidics devices //Progress in Molecular Biology. — 2021. — Vol. 186. P. 59–84.
2. Alharbi R. A. Proteomics approach and techniques in identification of reliable biomarkers for diseases //Saudi journal of biological sciences. — 2020. — Vol. 27. — P. 968–974.
3. Parisi O. I. et al. The Evolution of Molecular Recognition: From Antibodies to MIPs as Artificial Counterpart //Journal of Functional Biomaterials. — 2022. — Vol. 13. — P. 12.
4. Wang X. et al. Advances in epitope molecularly imprinted polymers for protein detection: a review //Analytical Methods. — 2021. — Vol. 13. P. 1660–1671.
5. Beloglazova N. et al. Bioimprinting for multiplex luminescent detection of deoxynivalenol and zearalenone //Talanta. — 2019. — Vol. 192. — P. 169–174.
6. Hedström M. et al. Bioimprinting as a tool for the detection of aflatoxin B1 using a capacitive biosensor //Biotechnology Reports. — 2016. — Vol. 11. — P. 12–17.



Разделение профенов и β -блокаторов на наногибридном полимерном сорбенте с эремомицином

Просунцова Д.С., Москалева Т.А.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: prosuncovads@my.msu.ru

Одной из важных задач аналитической химии является разделение энантиомеров органических веществ. Большинство синтетических хиральных лекарств все еще распространяются как рацематы несмотря на то, что фармакологическая активность таких лекарств обычно связана с действием одного из энантиомеров. Для разделения энантиомеров успешно себя показало применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с так называемыми хиральными неподвижными фазами (ХНФ). В качестве ХНФ используют сорбенты, модифицированные хиральными селекторами – веществами, обладающими энантиоселективностью, например, макроциклическими антибиотиками. Энантиораспознавание является комплексным и сложно предсказуемым процессом, поэтому изучение удерживания веществ на новых ХНФ является актуальной задачей.

В данной работе было проведено исследование удерживания групп веществ (профенов, β -блокаторов), входящих в состав лекарственных препаратов, на новом хиральном полимерном сорбенте, с наночастицами золота, стабилизированными эремомицином. Были установлены закономерности удерживания в зависимости от состава подвижной фазы (ПФ), оценён вклад разных взаимодействий в механизм удерживания веществ.

По методу Н. Танака [1] было установлено, что сорбент обладает основными свойствами ($\alpha(k(Tb)/k(Tp)) = 0.96$) и способен к гидрофильным взаимодействиям ($\alpha(OH) = 1.03 > \alpha(CH_2) = 0.73$). Для профенов, обладающих большей гидрофобностью, реализовывался обращённо-фазовый механизм удерживания, что говорит о влиянии гидрофобной матрицы неподвижной фазы. В то же время β -блокаторы показывают закономерности характерные для HILIC взаимодействий. pH подвижной фазы существенно влияет на удерживание и энантиоселективность исследуемых веществ. Профены лучше удерживаются при pH близких к 6. При увеличении pH увеличивается удерживание и селективность β -блокаторов. Было получено разделение смеси 5 β -блокаторов при использовании ПФ ACN : аммиачный буф. р-р pH 9.9 (95:5, об.%). Разделение энантиомеров β -блокаторов до базовой линии наблюдалось напротив при более низких pH ПФ (Рис. 1).

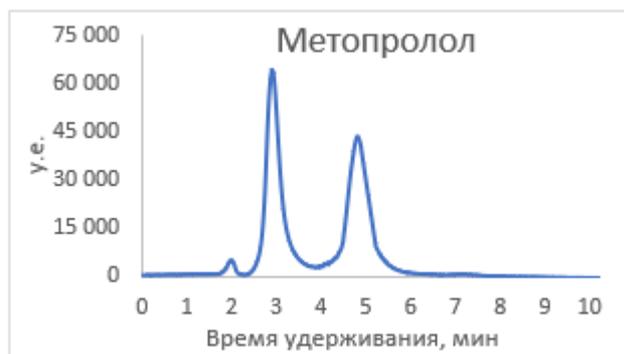


Рис. 1. Хроматограмма разделения энантиомеров метопролола,
ПФ: ACN : ацетатный буф. р-р 20 mM, pH 4.1 (95:5, об.%).

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

Литература

1. Dolci, M., Chromatographic Characterization of Stationary Phases for Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography // Technical Note, 2013.



Подходы к анализу водных дисперсий оксида графена

Ратова Д.-М.В., Михеев И.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: darmarrat@gmail.com

Большой интерес к изучению функциональных свойств водных дисперсии оксида графена (вдОГ), обусловлен тем, что она является перспективным материалом биомедицины в качестве носителя для адресной доставки препаратов, тонкопленочных технологий для создания микро- и оптоэлектроники из-за высокой электропроводности тонких пленок оксида графена. Так показано, что наногибриды на основе вдОГ и $Gd@C_{82}$ усиливают времена релаксации T_1 и T_2 в магнитно-резонансной томографии *in vivo* и *in vitro*.

Цель работы — предложить совокупность физико-химических методов для полного описания оптических, коллоидных, концентрационных свойства вдОГ.

В нашей работе путем ультразвукового (УЗ) диспергирования получали высокоцентрированные (>1 г/л) дисперсии вдОГ из различных прекурсоров, синтезированных в лаборатории, а также с использованием коммерчески доступных образцов.

Так комбинация методов спектрофотометрии (СФ) и анализа общего органического углерода (АООУ) позволила установить точное содержание органического углерода для всех образцов и рассчитать массовые коэффициенты поглощения вдОГ. Однако для оценки молярных концентраций необходимы эксперименты по установлению природы функциональных групп, которые требуют привлечения дополнительных количественных методов — потенциометрии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и др.

В дополнении к методу СФ привлечен арсенал методов: (1) атомной спектроскопии (ИСП-АЭС) и (2) ионной хроматографии (ИХ), которые позволили установить катионный и анионный состав для дальнейшего улучшения методики УЗ диспергирования. На основании полученных данных — дополнительно применяли способ диализной очистки вдОГ. Показано, что остаточные содержания металлов (калий, марганец) после синтеза не превышают 0.5 мг/л, общее содержание анионов (сульфат-, нитрат-, хлорид-) не превышают 10 мг/л. Показано, эффективность диализной очистки (ДО) использовании диализных мешков Spectra/Por™ с отсечкой по молекулярной массе 3.5 кДа в течение 48 часов, при этом происходит удаление до 90 % примесных катионов и анионов.

Метод оптической флуоресцентной спектроскопии в режиме регистрации карт возбуждения-испускания позволил провести дискриминацию разных типов вдОГ по областям флуоресценции, а также разработать методику количественного определения на уровне ~ 0.1 мг/л.

Немаловажным является изучение характеристик стабильности, которые изучали с помощью метода динамического рассеяния света (фотонно-корреляционной спектроскопии). Показано, что все дисперсии обладают величиной электрокинетического потенциала ниже -25 мВ, что характеризует коллоидные системы как умеренно стабильные. Латеральные размеры частиц находились в диапазоне от 0.5 до 4.5 мкм. Также с помощью СФ показано, что доля низкомолекулярной фракции, удаляемая в процессе диализа, составляет ~ 10 %, при этом электрокинетический потенциал увеличивается не более чем на 15 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта №21-33-70074.





Разработка усиливающих подложек для метода поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии

Решетникова Е.В., Смирнов Е.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: liza.reshetnikova.99@mail.ru

Поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия (ПУРС) – перспективный аналитический метод для идентификации и определения соединений различной природы, который основан на усилении сигнала комбинационного рассеяния (КР) до 10^{14} раз благодаря адсорбции аналита на наноструктурированной поверхности благородных металлов.

Ключевой задачей для развития метода ПУРС и его широкого внедрения в аналитическую практику является разработка воспроизводимых, чувствительных и универсальных сенсорных покрытий, способных реагировать с аналитами различной полярности, стабильных при хранении и в процессе эксплуатации.

Одним из перспективных подходов, который позволяет получать высокоупорядоченные, и как следствие высоковоспроизводимые, структуры на наноуровне, является самосборка пленочных структур на границе жидкость-жидкость.

В связи с этим целью настоящей работы является создание универсальных сенсорных подложек на основе тонких пленок на границе двух жидких фаз.

В ходе работы была осуществлена самосборка золотых наночастиц среднего диаметра 39 и 47 нм на границе раздела двух жидких фаз дихлорэтан-вода с последующим переносом плёнок на твёрдую подложку [1]. Также были установлены условия эксперимента, заключающиеся в предварительной экстракции протонированной формы тетрагидрофульвалена (ТТФ) водой, которая препятствует самосборке наночастиц на поверхности капли дихлорэтана, и выявлены оптимальные параметры получения спектров ПУРС – мощность лазера при длине волны 785 нм составила 27 мВт, время накопления сигнала 500 мс.

Было выяснено, что средний размер и количество золотых наночастиц, выраженное в монослоях, на межфазной поверхности жидкость-жидкость оказывают существенное влияние на усиление сигнала ТТФ. По характеристическим максимумам ТТФ в области $465\text{--}750\text{ см}^{-1}$ рассчитаны коэффициенты усиления (КУ). КУ лежат в интервале значений от $1.3 \cdot 10^4$ до $1.7 \cdot 10^6$. Данный эффект и высокие КУ достигаются за счет как электромагнитного, так и химического механизмов усиления сигнала.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данного типа сенсорных подложек для идентификации и определения аналитов различной природы и полярности, таких как жирорастворимые и водорастворимые витамины, фенолы и полифенолы, на границе раздела двух фаз.

Литература

1. Smirnov E. Assemblies of Gold Nanoparticles at Liquid-Liquid Interfaces. Springer International Publishing, Cham. 2018. P. 270.





Спектрофотометрическое исследование взаимодействия ароматических и алифатических йодсодержащих веществ с диметилсульфоксидом

Решетняк Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: y.darach@yandex.ru

Часто используемыми агентами для ангиографических процедур являются вещества с атомами йода, ковалентно связанными с алифатическими или ароматическими атомами углерода. Свойства этих веществ различаются. Алифатические йодсодержащие вещества обычно представлены йодированными производными жирных кислот, которые малорастворимы в воде и медленно всасываются в ткани. В настоящее время из веществ такого рода на рынке преобладает липиодол, представляющий собой йодированные производные макового масла и одобренный FDA для гистеросальпинографии и лимфографии [1]. Однако это вещество используют и для других медицинских целей, например в составе эмболизирующих агентов. Ароматические же йодсодержащие рентгеноконтрастные агенты, как правило, хорошо растворимы в воде за счет большого количества гидроксильных групп. Водные растворы таких веществ одобрены для проведения целого ряда ангиографических процедур [2]. С другой стороны, в состав агентов, вводимых в кровеносные сосуды, может входить органический растворитель диметилсульфоксид [3]. Задачей данной работы является исследование взаимодействия йодсодержащих веществ различной природы с диметилсульфоксидом и определение возможности их совместного применения в кровеносных сосудах.

В качестве объектов исследования были выбраны Липиодол® Ультра-Флюид (GUERBET, Франция), йопромид (лиофилизат рентгеноконтрастного агента Ультравист® производства компании Полисан, Россия) и диметилсульфоксид квалификации х.ч. Исследования проводили методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis (США) в диапазоне длин волн 200-600 нм.

В результате работы установлено, что с течением времени от липиодола отщепляется свободный йод, который переходит в раствор в виде трийодид-ионов, причем диметилсульфоксид, по-видимому, ускоряет этот процесс. При хранении в течение одного месяца концентрация связанного йода в разбавленном растворе липиодола снизилась в 3 раза. В случае высоких концентраций липиодола растворение его в диметилсульфоксиде происходит одновременно с отщеплением йода. В то же время при хранении растворов йопромид в диметилсульфоксиде отщепления йода или других изменений в составе раствора не наблюдалось.

Таким образом, внутрисосудистое применение растворов алифатических йодсодержащих веществ в диметилсульфоксиде безопаснее, чем применение растворов йодированных производных жирных кислот, так как отщепившийся йод может негативно влиять на стенки сосудов.

Литература

1. Решетняк Д., Жаворонок Е.С., Легонькова О.А., Оганнисян А.О., Панов А.В., Кедик С.А. Современные жидкие эмболизирующие агенты на основе полимеров: состав, свойства и области применения. Обзор // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. №6. – С.3-13.
2. LIPIODOL® (Ethiodized Oil) Injection: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2014/009190s021lbl.pdf
3. ULTRAVIST (iopromide) Injection, for intravenous or intra-arterial use: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2018/021425s028lbl.pdf





Сорбенты для ВЭЖХ на основе модифицированного оксида титана

Румянцева А.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: hohlova_anastasiya@mail.ru

Оксид титана (IV) обладает высокой химической (рН 1–14) и механической стабильностью и представляется перспективной матрицей для создания многофункциональных сорбентов для ВЭЖХ. В литературе описаны примеры использование модифицированных частиц диоксида титана в режимах нормально-фазовой, обращенно-фазовой, гидрофильной и ионной хроматографии. Тем не менее, довольно мало исследований, посвященных анионообменникам на основе модифицированного диоксида титана, что связано с присутствием на поверхности диоксида титана центров льюисовской кислотности и основности (в отличие от силикагеля), что вносит специфику в способы ее функционализации. Рассматривая возможность химического модифицирования поверхности оксида титана силанами и силосаннами, следует отметить низкую гидролитическую устойчивость связи Si-O-Ti, что приводит к легкому удалению привитого слоя с поверхности матрицы. В связи с этим представляется интересным использовать для модифицирования диоксида титана альтернативные ковалентному закреплению способы функционализации – например, адсорбцию полимера, с последующей его сшивкой и кватернизацией ненасыщенных атомов азота. Кроме того, при рН подвижной фазы выше изоэлектрической точки (PI = 6) поверхности оксида титана приобретает отрицательный заряд, что требует создание функционального слоя с высокой анионообменной емкостью.

При апробации модифицированного титана в качестве анионообменника были изучены неподвижные фазы на основе несферического оксида титана (модификация рутил) и на основе сферического монодисперсного 5 мкм анатаза. Рутил использовали в большей степени из-за его доступности, но поскольку в нем присутствуют частицы мелких фракция (меньше 5 мкм) полученные сорбенты характеризуются высокими значениями обратных давлений и могут быть использованы только при низкой скорости подачи подвижной фазы (до 0.3 мл/мин). Сорбенты на основе рутила отличаются склонностью к значительному взаимодействию с хелатообразующими анионами (лактат, гликолят) и заметно отличаются по этому свойству от анионообменников на основе анатаза. Для оценки хроматографических свойств полученных сорбентов проводили анализ индивидуальных одно- и двухзарядных неорганических и органических анионов и их модельных смесей в различных вариантах ИХ при использовании подвижных фаз с разными рН. Поскольку поверхность диоксида титана амфотерна и содержит два типа гидроксильных групп: терминальные и мостиковые. Терминальные группы обладают основными свойствами и способны к катионному обмену, тогда как мостиковые обладают кислотными свойствами. При разных рН подвижной фазы, поверхность может быть как положительно заряженной (проявлять анионообменные свойства), так и отрицательно (катионообменные). В связи с этим интересным представлялось проследить изменение селективности модифицированного титана в качестве анионообменника при использовании подвижных фаз с разным рН и разным элюирующим ионом (гидрофталат калия (ГФК) с рН 4 и 6, Na₂SO₄, Na₂B₄O₇, NaHCO₃). Анализ при использовании растворов ГФК и Na₂SO₄ в качестве подвижных фаз (рН до нейтрального значения) проводили с УФ-детектором в одноклоночном варианте ионной хроматографии (ИХ). При использовании щелочных подвижных фаз (Na₂B₄O₇, NaHCO₃) реализовывался двухколоночный вариант ИХ с подавлением фонового сигнала и кондуктометрическим детектированием.

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





Новый подход к дериватизации сернистых соединений для анализа методом масс-спектрометрии МАЛДИ

Сорокин И.Д.¹, Старкова Ж.Е.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Российский университет дружбы народов, экологический факультет, Москва, Россия

²ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: becelii0601@gmail.com

Наиболее распространенным комплементарным способом дериватизации, используемым в масс-спектрометрии с «мягкими» методами ионизации (МАЛДИ, ИЭР) при анализе малополярных соединений, является введение остатка с ковалентно-связанным фиксированным зарядом. Разновидностью такой модификации является метод, названный нами «дериватизацией с генерацией заряда», который включает взаимодействие нейтральных молекул аналита и реагента с образованием соответствующих «ониевых» солей, катионы которых десорбируются даже в отсутствие матрицы. Ранее для исследования сульфидов и меркаптанов методом масс-спектрометрии МАЛДИ и ИЭР нами предложено их алкилирование алкилгалогенидами с образованием сульфониевых солей [1]. В настоящей же работе для этой цели мы адаптировали электрофильную реакцию с алкилформиатами в присутствии трифторметансульфокислоты, описанную в работе [2] (Схема 1).

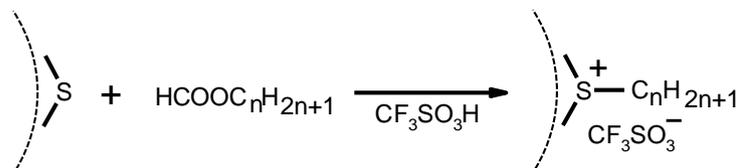


Схема 1. Алкилирование сернистых соединений алкилформиатами.

Достоинство этой реакции состоит в том, что она позволяет сильно расширить ассортимент заместителей, которые могут быть введены в молекулы аналитов в процессе S-алкилирования сульфидов. Это важно в случаях, где возникает необходимость в выборе тяжелых реагентов для получения продуктов, детектируемых в свободной от матричных шумов области спектров. Для проведения реакции нами была получена серия формиатов с длиной алкильных цепей алифатических остатков от n-C₆ до n-C₂₀. В качестве объектов взяты изомерные алкилтиабицикланы (2- и 3-тиабицикло[4.4.0]декан, 7- и 8-тиабицикло[4.3.0]нонан), а так же дибензотиофен и его аналоги.

Анализ полученных результатов показал, что используемая реакция обеспечивает количественное S-алкилирование. В масс-спектрах же МАЛДИ регистрируются только пики соответствующих сульфониевых катионов. В целом использование предварительного S-алкилирования посредством алкилформиатов является удобным альтернативным способом дериватизации при анализе низкомолекулярных органических сульфидов и тиолов методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ИЭР и возможно других, основанных на принципах десорбции/ионизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20032)

Литература

1. Zaikin V.G., Kozlov A.V., Borisov R.S., Schapin I.A. Regio-isomeric effects in tandem mass spectra of sulfonium cations generated from thiacyclane based sulfonium salts under soft ionization conditions// *Eur. J. Mass Spectrom.* 2018. Vol. 24, N 1. P. 108-115.
2. Miyatake K., Yamomoto K., Endo K., Tsuchida E. Superacidified reaction of sulfides and esters for the direct synthesis of sulfonium derivatives // *The Journal of organic chemistry.* 1998. T. 63, N 21. P. 7522-7524.



Исследование кислотно-основных равновесий в растворах цефуроксима

Сутугина К.А.

Студент 4 курса бакалавриата
Тверской государственной университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: akristina544@gmail.com

Цефуроксим — β- лактамный антибиотик, цефалоспорин второго поколения, известный также как Аксетин, Зиннат, Зинацеф, Кимацеф, Мегасеф, Селецеф, Цефтин, Цефрус. Относится к антибиотикам кислотного типа. Используется как для перорального, так и парентерального применения. Обладает бактерицидным свойством и широким спектром противомикробного действия. Цефуроксим имеет низкую токсичность и широкий терапевтический диапазон. В настоящее время идет активное изучение его взаимодействия с катионами металлов, а также свойств образующихся комплексных соединений. Наряду с этим идет поиск новых экспрессных методов определения цефуроксима в биологических жидкостях и продуктах питания. Следовательно, исследование кислотно-основных свойств, а также уточнение констант протонирования является важной задачей [1].

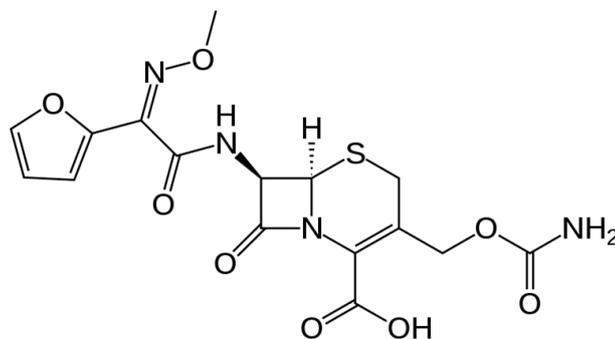


Рис 1. Структурная формула молекулы цефуроксима.

Потенциометрическим методом было исследовано кислотно-основное равновесие в водном растворе цефуроксима. Для проведения эксперимента использовали натриевую соль цефуроксима NaCfur 0.1 моль/л раствор KNO₃ готовили из соли квалификации «х.ч.». 0.05 моль/л раствор HNO₃. По полученным данным были построены кривые титрования антибиотика и были обработаны в программе моделирования химических равновесий New DALSFEK. Модель равновесий включала самоионизацию воды и протонирование аниона Cfur⁻:



В результате расчета были получены следующие значения констант протонирования аниона цефуроксима: pK_a = 2.43. Найденное значение константы кислотной диссоциации хорошо согласуется с литературными данными [2].

Литература

1. Алексеев В.Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Т., 2009.
2. Дрынина А.П. Экспериментальное и теоретическое исследование кислотно-основных равновесий в растворе цефуроксима // Вестник ТвГУ, Сер. Химия. 2017. № 4. С. 21-25.

**Сорбция феноксикарбоновых кислот из водных сред магнитными биоуглями****Сыпко К.С.***Аспирант, 1 год обучения**ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Воронеж, Россия**E-mail: kssypko@mail.ru*

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-D) – гербицид, который классифицируется среди феноксикилот, как канцероген (класс 2B). Максимальный уровень загрязнения им питьевой воды составляет 0.07 мкг/л [1].

Цель работы: изучение сорбции (2,4-D) и 2,4-дихлорфенола (2,4-DCP) из водных сред магнитными биосорбентами, на основе отходов из растительного сырья.

Сорбция активным углем – один из часто применяемых, эффективных способов извлечения органических веществ, благодаря своим высокоразвитым поверхностным свойствам, таким как площадь поверхности, пористость и химический состав поверхности [2].

Активированный уголь (АУ) получали из шелухи риса (РШ) и лузги подсолнечника (ПЛ). Для модифицирования АУ выбраны наночастицы оксидов железа.

Методика синтеза состоит из следующих этапов:

1. Для получения сорбентов РШ и ПЛ сжигали в муфельной печи при 600 °С; уголь измельчали на планетарной мельнице с циркониевыми шарами, легированными оксидом иттрия различного диаметра, в том числе с добавлением к углю поливинилпирролидона (молярной массой 10.000).

2. Для модифицирования полученного порошка угля его помещали в бидистиллированную воду, озвучивали ультразвуком при 70 °С, добавляли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NH_4OH (25 %) и перемешивали 2 часа при 70 °С.

3. Сорбцию 2,4-D и 2,4-DCP и оценку влияния параметров проводили при pH (3,7,10), массах сорбента (0.01, 0.03, 0.05, 0.1 г), объемах растворов (10, 20, 30 мл), начальных концентрациях сорбатов (15, 10, 5, 1, 0.1 мг/л) и времени контакта (10, 20, 30, 60 мин). Десорбцию проводили с применением растворов щелочи, изопропилового спирта и ацетонитрила.

Размер измельченного активного биоугля – от 1 до 10 мкм. Площадь активной поверхности, определенная методом БЭТ, составила от 142.4287 до 182.2654 м²/г. Диаметр пор – от 0.009476 до 0.031741 см³/г. Сорбенты легко отделяются от водной матрицы магнитом и могут использоваться многократно (степень десорбции более 90 %).

Максимальная степень извлечения углями на основе рисовой шелухи составила для 2,4-DCP – 99.8 %, для 2,4-D – 91.1 %. Максимальная степень извлечения углями на основе шелухи подсолнечника для 2,4-DCP – 93.2 %, для 2,4-D – 77.8 %. Равновесные концентрации после сорбции определяли методом ГХ-МС (газовой хроматографии – масс-спектрометрии). Оптимальное значение pH составило 2 и 6 для 2,4-D и 2,4-DCP, соответственно. Степень десорбции ацетонитрилом 98 % за 20 минут.

Полученный магнитный биосорбент характеризуется более высокой сорбционной способностью по отношению к феноксикарбоновым кислотам, чем известные.

Синтезированные магнитные углеродные сорбенты нашим способом отличаются лучшими сорбционными свойствами по сравнению с известными.

Литература

- Rodrigues S.C., Silva M.C., Torres J.A. et al. Use of Magnetic Activated Carbon in a Solid Phase Extraction Procedure for Analysis of 2,4-dichlorophenol in Water Samples // Water Air Soil Pollut 231, 294. 2020.
- Salman J.M., Hameed B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon // Desalination. 2010. Vol. 256. P. 129-135.



Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия пептидных нейротоксинов**Тагирова М.Р.¹, Кудрявцев Д.С.²**

Студент, 2 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт биоорганической химии им. академиком

М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: tagirova5353@yandex.ru

Укусы ядовитых животных во всем мире уносят жизни более 138000 человек каждый год. Первостепенная задача при предоставлении медицинской помощи пострадавшему заключается в быстром определении характеристик яда (вид животного, тип действия). Основная стадия – это обнаружение и идентификация специфических токсинов, составляющих яд. Иммуоферментный анализ, обычно используемый для этой цели, имеет некоторые недостатки (требования к количеству образца и ко времени анализа). Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS) может помочь в преодолении этих ограничений. В настоящее время в литературе не описаны методы определения нейротоксинов с использованием рамановской спектроскопии. Однако развитие и использование такого метода быстрого обнаружения и идентификации пептидных нейротоксинов поможет улучшить ситуацию посредством предоставления удовлетворительной медицинской помощи при змеиных укусах.

Сферические золотые наночастицы (GNP) диаметром 50 нм были получены восстановлением цитрата и использовались для получения наноструктурированной подложки на кремниевой пластинке в присутствии бромида цетилтриметиламмония (СТАВ). Рамановские спектры аземиопсина, пептидного токсина из яда гадюки *Azemiops feae*, были сняты с высохших капель раствора аземиопсина на полученной GNP подложке.

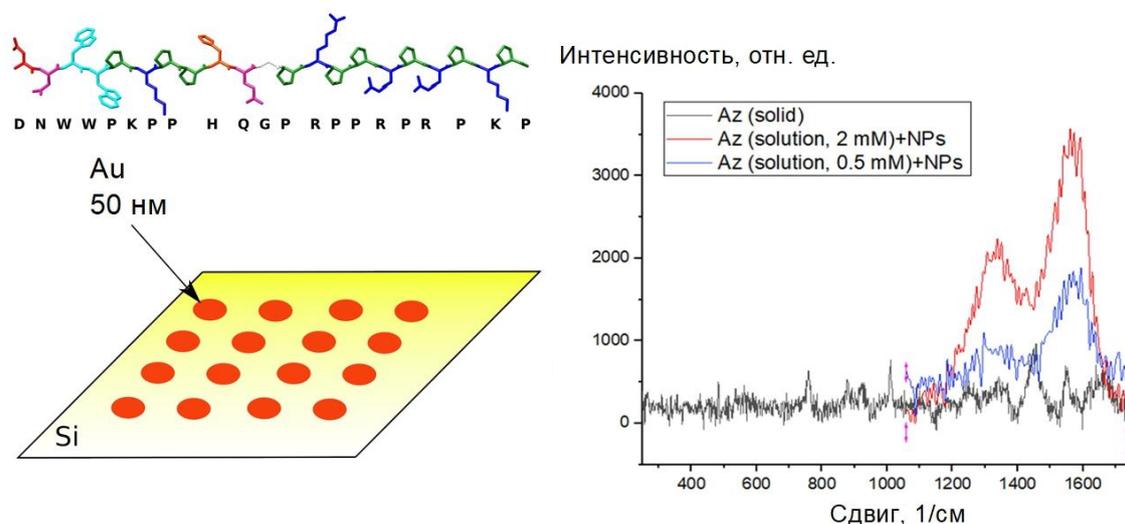


Рис. 1. Первичная структура аземиопсина; схема GNP подложки; поверхностно-усиленные рамановские спектры аземиопсина: черная линия – без GNP, красные и синие линии – разные концентрации токсина после высыхания на GNP пленке.

Полученная наноструктурированная пленка усиливала сигналы рамановских спектров аземиопсина. Обнаружение токсина с использованием данного метода возможно при концентрациях аземиопсина 125 мкМ и выше и при массе токсина менее 13 нг. Согласно данным рамановских спектров аминокислот, пик в районе 1550 см⁻¹ принадлежит триптофану, ближайшей части токсина к СТАВ-покрытым GNP.

Авторы выражают свою благодарность Можяевой В.А. за снятие и обработку рамановских спектров. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №21-74-10092.



**Микроэкстракционное выделение Cr (VI) из природной воды
и пищевых продуктов для его спектрального детектирования
с применением глубоких эвтектических растворителей**

Терно П.В., Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pt1999@mail.ru

Важным направлением современной аналитической химии является поиск новых, экологически безопасных и эффективных растворителей в качестве аналогов широко используемых органических токсичных веществ. В качестве таких растворителей могут выступать недавно появившиеся в аналитической практике глубокие эвтектические растворители (ГЭР) [1]. Эти вещества представляют собой аналоги ионных жидкостей, полученные путем смешивания донора и акцептора водородной связи. Подобные системы имеют температуры плавления существенно ниже температур плавления исходных компонентов и обладают рядом преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая растворяющая способность, совместимость с большинством аналитических приборов. Кроме того, многие эвтектические растворители хорошо растворяются в воде, однако сами способны растворять в себе неполярные органические вещества, которые могут выступать в качестве экстрагентов. Это свойство может быть эффективно использовано для использования ГЭР в качестве эффективных диспергаторов в дисперсионной жидкостной микроэкстракции, вместо широко используемых полярных органических растворителей.

В данной работе были предложены и оптимизированы две аналитические процедуры для определения Cr (VI) в природной воде и в пищевых продуктах с применением глубоких эвтектических растворителей в качестве эффективных диспергаторов и экстрагентов. Используемые эвтектические растворители были изготовлены на основе четвертичных аммонийных соединений, и органических кислот и спиртов. Для определения хрома в пищевых продуктах был использован метод спектрофотометрии, автоматизированный на принципах проточного анализа, а для определения хрома в природной воде был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической авторизацией. Разработанные процедуры позволили избежать использования токсичных органических растворителей на стадии пробоподготовки и обеспечивают определения аналитов на уровне, ниже установленного ПДК.

Работа поддержана грантом РФФИ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

Литература

1. Вельмузов А.П., Князев А.В. // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 58. С. 982-987.





Ионизация органических соединений излучением лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении в режиме регистрации отрицательных ионов

Тимакова С.И., Кравец К.Ю.

Младший научный сотрудник

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

E-mail: timakovasvet@yandex.ru

В докладе представлены результаты исследования нового метода лазерной масс-спектрометрии, основанного на использовании излучения лазерной плазмы для ионизации химических соединений при атмосферном давлении (APLPI) [1]. Исследованы особенности образования отрицательно заряженных ионов органических соединений в воздухе в условиях воздействия излучением лазерно-индуцированной плазмы.

Разработана конструкция интерфейса сопряжения ионного источника APLPI с масс-анализатором высокого разрешения «Orbitrap». Генерацию плазмы осуществляли путем воздействия сфокусированным излучением импульсного Nd:YAG лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 0.5 нс, энергия в импульсе 0.5 мДж) на поверхность металлической мишени. Анализируемые жидкие пробы объемом до 5 мкл помещали в микрокювету, расположенную вблизи входного отверстия масс-спектрометра, и нагревали индукционным способом. Микрокювета представляет собой трубку, выполненную из нержавеющей стали, через которую подавали поток газа-носителя.

Поглощение излучения плазмы в воздухе приводит к образованию высокой концентрации первичных ионов и возбужденных молекул, которые обеспечивают последующую мягкую ионизацию определяемых органических соединений в результате ионно-молекулярных взаимодействий. Установлено, что в зависимости от химических свойств органических соединений при их ионизации в режиме регистрации отрицательных ионов образуются депротонированные молекулы, аддукты с анионами и молекулярные ионы.

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. Изучены метрологические характеристики на примере определения гексахлорана, фурацилина, метронидазола, 2-нитро-4-хлорфенола и м-динитробензола.

Для каждого соединения получены характеристические масс-спектры, построены градуировочные зависимости и определены основные аналитические характеристики. Показано, что пределы обнаружения исследованных органических соединений лежат в диапазоне от 5 до 20 нг/мл.

Литература

1. Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А. и Алимпиев 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.





Новые ковалентно-привитые неподвижные фазы для ионной хроматографии с повышенной гидрофильностью ионообменного слоя

Тимичев А.А., Горбовская А.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: timsenin@gmail.com

Ключевую роль в ионной хроматографии играет выбор неподвижной фазы, так как она определяет эффективность и селективность разделения. Долгое время основным методом получения сорбентов было электростатическое закрепление функционального слоя на поверхности ароматической полимерной матрицы. В последние годы все более широкое распространение получают неподвижные фазы с ковалентным закреплением ионообменного слоя. Их преимуществами можно считать альтернативную селективность и более высокую стабильность. Однако явным недостатком данного типа сорбентов являются неионообменные взаимодействия поляризуемых ионов с гидрофобной матрицей. Преодолеть это можно за счет создания равномерного гидрофильного функционального слоя, экранирующего матрицу, например, с помощью покрытия полиэтиленмином. Перспективным кватернизирующим агентом является глицидол из-за возможности его полимеризации в щелочной среде, что может обеспечить как дополнительную гидрофилизацию, так и экранирование гидрофобной матрицы.

В данной работе был получен ряд сорбентов на основе матрицы сополимера стирола и дивинилбензола с ковалентно привитым функциональным слоем разветвленного полиэтиленмина, кватернизованного глицидолом. Посредством изменения времени добавления глицидола в реакционную смесь, а также варьирования её pH, исследована возможность управления гидрофильностью и емкостью анионообменников за счет полимеризации глицидола в функциональном слое сорбента.

Полученные неподвижные фазы протестированы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности с использованием гидроксида калия в качестве подвижной фазы в изократическом и градиентном режимах элюирования. Выявлены закономерности гидрофилизации сорбента в зависимости от того, увеличивали ли pH реакционной смеси сразу или через некоторое время после начала синтеза. Полученные фазы применимы для разделения 7 стандартных неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), оксогалогенидов (ClO_2^- , BrO_3^- , ClO_3^-), одно- (гликолят, ацетат, формиат, пропионат, пируват, лактат) и двухзарядных анионов органических кислот (сукцинат, оксалат, адипат, fumarат). На колонке с наибольшей емкостью продемонстрировано разделение 7 стандартных анионов за 10 минут в изократическом режиме.

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





Установление подлинности мезима и панкреатина по содержанию металлов II-A подгруппы

Уварова С.С.

Студент, 4 курс бакалавриата
Тверской государственной университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: draconofus@gmail.com

Панкреатин компенсирует недостаточную активность собственных ферментов, способствует улучшению процесса пищеварения. Выпускается под разными торговыми наименованиями: «Биофесталь», «Нормознзим», «Ферестал», «Фестал», «Энзистал», «Панкреофлат», «Биозим», «Вестал», «Гастенорм», «Креон», «Мезим», «Микразим», «Панзим», «Панкреатин-Белмед», «Панзинорм», «Панкреазим», «Панкрелипаза», «Панкренорм», «Панцитрат», «Пензитал», «Уни-Фестал», «Энзибене», «Эрмиталь», «Эвэнзим».

Федеральная служба по надзору в сфере здравоохранения РФ письмом от 13 октября 2021 г. отмечает, что под разными торговыми названиями одного препарата может производиться фальсифицикат, например, установлено, что препарат «Креон® серии 58890, на вторичных упаковках которого указан производитель «Эбботт Лэбораториз ГмбХ, Германия» имеет признаки фальсификации [1].

В Базах лекарственных средств, изъятых из обращения [2], присутствует «Панкреатин» ОАО «ТЮМЕНСКИЙ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ЗАВОД», ОАО «ИРБИТСКИЙ ХИМФАРМЗАВОД», ЗАО «ФАРМПРОЕКТ» и др.

МЕЗИМ® ФОРТЕ также неизменно входит в топ-3 безрецептурных лекарственных средств по объему розничной реализации [3].

Фальсификация препаратов, пользующихся массовым спросом, создает угрозу для жизни и здоровья населения. Это требует проведения эффективного анализа популярных лекарственных средств.

Для быстрого и надежного определения таких компонентов мезима и панкреатина как стеараты элементов II-A подгруппы в качестве комплексонометрического титранта нами предложены созданные на кафедре неорганической и аналитической химии ТвГУ экологически безопасные комплексоны, производные дикарбоновых аминокислот.

Для анализа были взяты препараты: МЕЗИМ® ФОРТЕ 10000 немецкого производителя Берлин-Хеми АГ и ПАНКРЕАТИН отечественной фирмы ПАО «Биосинтез».

При исследовании лекарственных средств было установлено содержание стеарата магния в 1 таблетке мезима – 1.867 мг, содержание стеарата кальция в 1 таблетке панкреатина – 3.120 мг. Это соответствует данным состава, представленного в инструкции к препарату.

Выражаю особую благодарность своему научному руководителю, д.х.н. профессору Никольскому Виктору Михайловичу за значимые замечания и ценные советы при проведении исследования.

Литература

1. РОСЗДРАВНАДЗОР // Медарго: информационный портал. URL: <https://www.medargo.ru/rzn.php?letter=43036> (дата обращения: 23.02.2022)
2. База лекарственных средств, изъятых из обращения // Территориальный центр контроля качества: электронная база данных. URL: http://www.omdrug.ru/pro-info/drug_base/index.php?&page=1&page=246&page=251 (дата обращения: 23.02.2022)
3. Мезим Форте // ФармацевтПрактик: электронный журнал. URL: <https://fp.com.ua/articles/mezim-vsegda-nezamenim/> (дата обращения: 23.02.2022)





Сборные микрофлюидные системы на основе бумаги для определения флавоноидов

Фурлетов А.А., Гупорова С.В.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: aleksei_furletov@mail.ru

Микрофлюидные аналитические системы на основе бумаги представляют собой проточные аналитические системы, в которых транспорт жидкости осуществляется за счет ее движения по бумаге от зоны ввода до зоны детектирования. Одним из актуальных практических приложений микрофлюидных систем на основе бумаги является определение биологически активных веществ. Зачастую такое определение проводится в варианте скринингового анализа для выявления проб, которые следует подвергнуть более детальному исследованию. К числу важных биологически активных веществ относятся такие антиоксиданты, как флавоноиды. Их широкая распространенность и выраженная биологическая активность делают актуальной разработку простых и недорогих методов их определения, пригодных для массового использования.

Цель настоящей работы состояла в создании сборных микрофлюидных аналитических систем на основе бумаги для определения флавоноидов.

Предложена концепция сборных микрофлюидных систем на основе бумаги, которая подразумевает конструирование микрофлюидных систем той или иной архитектуры из заранее подготовленных отдельных бумажных частей на адгезивной подложке. Показана возможность использования мини-спектрофотометра – калибратора мониторов для регистрации оптического аналитического сигнала, возникающего на зоне детектирования бумажных микрофлюидных систем. В качестве спектрофотометрических реагентов для детектирования флавоноидов с помощью сборных микрофлюидных систем предложены тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, хлорид железа(III) и щелочной раствор нитрата серебра(I). Выбраны условия нанесения спектрофотометрических реагентов на зону детектирования и проведения аналитической процедуры. Оценены аналитические характеристики определения кверцетина, морина и дигидрокверцетина с помощью разработанных микрофлюидных систем. Пределы обнаружения флавоноидов в зависимости от природы вещества и архитектуры микрофлюидной системы составляют 1.2–15 мг/л (0.09–1.2 мкг) для щелочного раствора нитрата серебра(I), 7.5–7.7 мг/л (0.60–0.62 мкг) для тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и 19–39 мг/л (1.5–3.1 мкг) для хлорида железа(III). Предложенный в работе подход использован для анализа настойки боярышника, шелухи лука и образцов биологически активных добавок с удовлетворительной правильностью и воспроизводимостью. Изучена возможность концентрирования флавоноидов на магнитно-закрепленном сорбенте (магнитном сверхсшитом полистироле), нанесенном на концентрирующий элемент микрофлюидных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90019. Отдельные эксперименты выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.





Правильность определения теплофизических свойств растворителей методом двухлучевой термолинзовой спектроскопии

Хабибуллин В.Р., Волков Д.С., Проскурнин М.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: vladhab1995@gmail.com

Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) имеет важное значение среди методов фототермической спектроскопии из-за ее высокой чувствительности, экспрессности и простоты инструментального оформления. Особенностью ТЛС является одновременное определение теплофизических и оптических параметров исследуемых систем. При этом, внимание уделяется прецизионности измерений, но не правильности, хотя она играет важную роль при химическом анализе и мониторинге при помощи ТЛС

Создан двухлучевой термолинзовый спектрометр с рассогласованием мод. Рассмотрены наиболее значимые факторы, влияющие на правильность измерения теплофизических параметров, среди которых: флуктуации поперечной пространственной моды индуцирующего излучения, ошибка измерений размеров лучей в кювете, позиционирование кюветы, позиционирование зондирующего лазера на детекторе, время достижения стационарного термолинзового эффекта.

Например, установлено, что флуктуации расходимости луча индуцирующего лазера в 5 % приводят к погрешности определения температуропроводности (D) в 10 % (рис. 1).

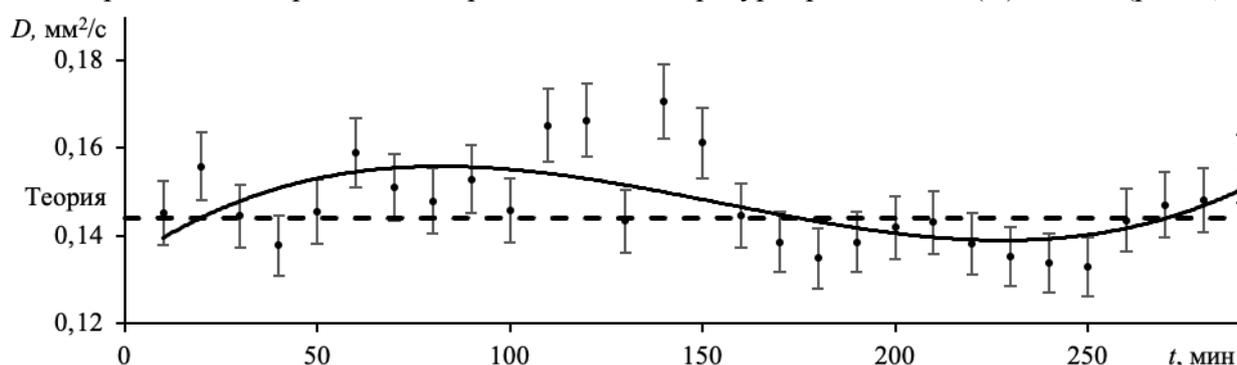


Рис.1. Зависимость температуропроводности воды с ходом измерений.

При этом установлено, что наибольшее влияние на правильность измерений оказывает ошибка выбора концентрационного диапазона и ошибка позиционирования кюветы (> 100 % в обоих случаях).

С учетом всех факторов, мы получили значения температуропроводности для эталонных растворителей (вода, этанол, ацетонитрил, толуол, хлороформ), табл. 1.

Таблица 1. Температуропроводность эталонных растворителей, ($\text{мм}^2/\text{с}$)

Растворитель	Теория	Эксперимент
Вода	0.144	0.149 ± 0.009
Этанол	0.089	0.087 ± 0.004
Хлороформ	0.083	0.086 ± 0.005
Толуол	0.091	0.090 ± 0.004
Ацетонитрил	0.111	0.115 ± 0.008

Экспериментальные результаты измерений хорошо согласуются с теоретическими, что свидетельствует о возможности использования установки в дальнейших исследованиях теплофизических свойств сложных гомогенных и гетерогенных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 21-33-70143.





**Амперометрическое детектирование аскорбиновой кислоты,
5-гидрокситриптофана и витамина В6 на планарных электродах,
модифицированных частицами бинарной системы золота-палладий, в условиях
проточно-инжекционного анализа**

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

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: khairullinadarina@gmail.com

Аскорбиновая кислота (АК), 5-гидрокситриптофан (5-ГТрп) и витамин В6 необходимы для функционирования центральной нервной системы и работы головного мозга. АК укрепляет иммунную систему человека, защищает её от вирусов и бактерий, ускоряет процесс заживления ран, влияет на синтез ряда гормонов, регулирует процессы кроветворения и нормализует проницаемость капилляров, выводит токсины, улучшает секрецию желчи, восстанавливает внешнесекреторную функцию поджелудочной и щитовидной железы. 5-ГТрп незаменим для синтеза серотонина и мелатонина, позволяет организму адаптироваться к смене часовых поясов и режима дня, улучшает качество сна, повышает настроение, эмоциональный фон, работоспособность, снижает стрессовые реакции, раздражительность, утомляемость. Витамин В6, как кофермент, участвует в более ста ферментативных реакциях метаболизма белков, углеводов и липидов. Он особенно важен для метаболизма аминокислот, используется при лечении различных неврологических заболеваний.

Целью данной работы являлось определение возможности амперометрического детектирования АК, 5-ГТрп и витамина В6 планарных электродах (ПЭ), модифицированных частицами бинарной системы Au-Pd, в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

На углеродных электродах АК, 5-ГТрп и витамин В6 окисляются в одной области потенциалов, поэтому их определение при совместном присутствии осложнено перекрыванием пиков. Частицы бинарной системы Au-Pd, 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 ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Каталитический отклик полученного ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Разработан способ амперометрического детектирования АК, 5-ГТрп и витамина В6 на ХМЭ в условиях ПИА. В качестве детектора использованы ПЭ, модифицированные частицами бинарной системы Au-Pd. Определены рабочие условия регистрации сигналов на ПЭ, модифицированных частицами бинарной системы Au-Pd в проточных условиях. При этом линейная зависимость тока пика от концентрации аналита наблюдается в интервале от 5×10^{-9} до 5×10^{-3} М для АК, 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для 5-ГТрп и от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для витамина В6. Разность потенциалов пиков окисления рассматриваемых соединений составляет 300–700 мВ. 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 АК, 5-ГТрп и витамина В6 с высокой чувствительностью в лекарственных средствах.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета





Предсказание индексов удерживания в газовой хроматографии методами машинного обучения

Хрисанфов М.Д.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: khrisanfovMike@gmail.com

Предсказание индексов удерживания является одной из важных расчетных задач в газовой хроматографии. Наиболее часто эта проблема встает при обработке данных газовой хроматографии/масс-спектрометрии, когда результаты поиска по базе данных масс-спектров электронной ионизации представлены несколькими кандидатами, для которых недоступны экспериментальные значения индексов удерживания. В этом случае использование предсказанных индексов удерживания позволяет исследователям исключить наименее вероятные вещества.

В данной работе мы реализовали на языке программирования Python с использованием библиотеки PyTorch [1] ранее описанные в литературе подходы к предсказанию индексов удерживания, основанные на использовании методов машинного и глубокого обучения. В оригинальной работе код был написан на языке Java [2], а нейросеть представляла собой объединение отдельных нейросетей и метода градиентного бустинга XGBoost [3] при помощи нескольких полносвязных слоев: CNN1D (сверточная сеть для одномерных данных), CNN2D (сверточная сеть для двумерных данных), MLP (нейросеть с полносвязными слоями). В настоящей работе в качестве возможных вариантов улучшения ранее предложенной структуры нейросети были рассмотрены следующие модификации CNN1D: изменение параметров ядер сверточных слоев, применение разреженных сверточных слоев без изменения общей архитектуры нейросети, добавление сверточных слоев с различными параметрами ядра и слоев субдискретизации, изменение количества полносвязных слоев. Кроме этого, варьировали количество слоев и их параметры для MLP и CNN2D.

Предварительная подготовка данных для нейросетей также была реализована на языке Python с использованием ряда библиотек. Для построения предсказательной модели использовали SMILES и индексы удерживания (отдельно для различных неподвижных фаз) из базы данных NIST/EPA/NIH RI 2017. Для расчета молекулярных дескрипторов (входных данных для MLP и XGBoost частей нейросети) использовали библиотеки RDKit [4] и Mordred [5], для CNN1D был повторен алгоритм, предложенный в оригинальном исследовании [2], с использованием One-Hot кодирования SMILES идентификаторов молекул.

Литература

1. Paszke A. et al. PyTorch: An Imperative Style, High-Performance Deep Learning Library. 2019.
2. Matyushin D.D., Buryak A.K. Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // IEEE Access. 2020. Vol. 8. P. 223140–223155.
3. Chen T., Guestrin C. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System // Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. New York, NY, USA: ACM.
4. Landrum G. et al. rdkit/rdkit: 2021_09_4 (Q3 2021) Release. 2022.
5. Moriwaki H. et al. Mordred: a molecular descriptor calculator // J. Cheminformatics. 2018. Vol. 10, № 1. P. 1–14.





**Летучие органические соединения
в сточных водах рыбохозяйственных предприятий**

Хуторная И.Ю., Соколова Л.И.

Студент, 2 г/о магистратуры

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: khutornaia.iuu@students.dvfu.ru

Сточные воды рыбохозяйственных предприятий являются источником поступления летучих соединений различных классов в окружающую среду, ухудшая ее органолептические свойства. Они легко переносятся воздушными потоками и, как следствие, отрицательно влияют на качество воздуха близлежащих районов. Летучие азотистые, кислород- и серу содержащие органические соединения образуются при протеолизе белков, окислении липидов и других биохимических реакциях [1,2].

Методом ГХ-МС исследован состав летучих органических соединений, выделяющихся при отгонке с паром водной суспензии рыбного сырья. В качестве модельной системы использовали модель сточной воды рыбохозяйственных предприятий, приготовленной из рыбного фарша.

Выделение летучих соединений проводили с водяным паром, пропуская отгон в склянки Дрекслея с 2М раствором соляной кислоты. Летучие соединений (амины и фенольные соединения) выделяли в виде солянокислых солей. Регенерацию выделенных солей проводили гидроксидом натрия. Смесь разделяли методом газовой хроматографии на приборе Agilent 6890N. Условия разделения: режим газа-носителя: постоянная скорость потока; режим хроматографирования: без деления потока; температура начальная: 40 °С; градиент температуры: нагрев до 75 °С со скоростью 40 °С/мин; нагрев до 280 °С со скоростью 5 °С/мин; нагрев до 290 °С со скоростью 5 °С/мин; 290 °С 10 минут [3].

Идентификацию разделенных пиков проводили с использованием масс-спектрометрического детектора Agilent 5975В, сравнивая масс-спектры пиков с библиотекой NIST.

В смеси соединений идентифицированы фенол и его производные (метилфенолы, феноксиэтанол, парабены), массовая доля которых составляет почти 10% от идентифицированных соединений. Среди аминов идентифицированы ароматические и алифатические (индол, нафтиламины), предшественниками которых, по-видимому, являются содержащиеся в гидробионтах аминокислоты. Но нельзя исключить и попадание этих компонентов в ткани используемого объекта в результате антропогенного воздействия.

Таким образом сточные воды рыбохозяйственных предприятий могут являться источником целого ряда соединений, не только обладающих неприятными запахами, но и являющимися стойкими органическими загрязнителями окружающей среды, что вызывает необходимость очистки сточных вод и воздушной среды в местах их отстоя и утилизации.

Литература

1. Мегеда, Е. В. Биохимические аспекты формирования запаха сырых гидробионтов / Е. В. Мегеда, И. Н. Ким. // Известия ТИНРО. – 2008. – Т. 154. – С. 345–371.
2. Скурихин И. М. Все о пище с точки зрения химика : справочное издание / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев – Москва : Высшая школа, 1991. – 288 с. – ISBN 5-06-000673-5.
3. Масс-спектрометрическая идентификация сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях восточной части Финского залива / Л. О. Хорошко, В. В. Тахистов, И. В. Викторovsky [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2005. – Т. 2, Вып. 4. – С. 273 – 286.





**Выбор условий разделения аминокислот в режиме ГИХ-МС
на новых гидрофильных сорбентах, полученных по реакции Уги**

Чикурова Н.Ю.

Аспирантка 3 г/о

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

E-mail: chikurova.nu@yandex.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) — современный метод определения полярных веществ. Особым преимуществом данного метода является его удачное сочетание с масс-спектрометрией, поскольку подвижная фаза в ГИХ по сравнению с обращенно-фазовым режимом содержит больше органического растворителя, который придает ей летучесть и низкую вязкость. Однако, имеющиеся публикации по определению полярных веществ методом ГИХ-МС сообщают о недостатках коммерчески наиболее распространенных сорбентов на основе силикагеля, таких как низкая стабильность и смывание привитых к поверхности силикагеля функциональных групп, что серьезно загрязняет детектор. Именно поэтому применение новых способов модифицирования и синтез фаз для гидрофильной хроматомасс-спектрометрии является актуальной задачей.

Мультикомпонентная реакция Уги как подход для ковалентного модифицирования сорбентов на основе силикагеля либо полимерной матрицы обладает рядом преимуществ, среди которых высокий выход реакции, хорошая воспроизводимость и доступность реагентов, простота и экспрессность получения такого рода сорбентов.

В работе получены селективные и эффективные неподвижные фазы путем ковалентного модифицирования 3-аминопропилсиликагеля по реакции Уги, обеспечивающие возможность разделения 7 аминокислот с использованием 1 мМ фосфатного буферного раствора и ацетонитрила (20:80, об.%), УФ-детектирования при 210 нм, с эффективностью до 55000 тт/м. Для выбора подвижной фазы, совместимой с МС-детектированием, провели разделение модельной смеси аминокислот с использованием летучих аммонийно-ацетатного и аммонийно-формиатного буферных растворов и рефрактометрического детектирования. Варьировали рН и концентрацию буферных растворов в составе элюента. С точки зрения приемлемой формы пиков и экспрессности разделения установили оптимальный состав подвижной фазы: 20% 10 мМ аммонийно-формиатного буферного раствора (рН 4.7) и 80% ацетонитрила.

Для наиболее гидрофильной колонки с сорбентом, полученным по реакции Уги с использованием 2-морфолиноэтилизоцианида, перспективным для разделения аминокислот, выбрали условия и параметры ионизации и масс-спектрометрического детектирования с целью достижения наибольшей интенсивности сигнала МС-детектора. С точки зрения сочетания чувствительности, разделения аминокислот и формы пиков, установили 0,8 мл/мин в качестве оптимальной скорости потока.

При разделении аминокислот с МС-детектированием основной задачей являлось разделение пиков изомерных соединений: изолейцина и лейцина, лизина, серина и глутамина. Выбраны условия, обеспечивающие полное разрешение этих веществ и определение 16 аминокислот в режиме ГИХ-МС. Проведена оценка стабильности модифицированных предложенным способом неподвижных фаз.

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



**Исследование полиморфизма лекарственных препаратов****Шачнева К.С.¹, Баранова Н.В.²***Студент, 1 курс магистратуры*¹*Тверской государственной университет,**химико-технологический факультет, Тверь, Россия*²*Тверской государственной университет, Тверь, Россия**E-mail: kristiana.shachneva.98@gmail.com*

Одним из самых значимых факторов, определяющих активность лекарственных веществ, является полиморфизм. Полиморфные изменения могут явиться причиной быстрой инактивации лекарственных веществ, а также смены физических показателей готовых лекарственных средств и химической несовместимости ингредиентов в лекарственной форме.

В качестве объекта исследования был выбран антибактериальный препарат стрептоцид. ИК-спектроскопический анализ проводился на спектрофотометре ALPHA (Bruker) в области 400–4000 см⁻¹.

В результате проведения исследований получены ИК-спектры сульфаниламида на ИК-Фурье спектрометре фирмы Bruker в области 400–4000 см⁻¹. Путем сравнения полученных ИК-спектров с ИК-спектром стандартного образца был произведено соотнесение полос поглощения функциональных групп.

В полученных ИК-спектрах можно выделить характеристические полосы поглощения: ν -NH₂ амидной группы 3500–3300 см⁻¹ и δ 1690–1630 см⁻¹, 1620–1590 см⁻¹; ν -Ar-NH₂ аминогруппы 3500–3300 см⁻¹, 1360–1000 см⁻¹ и δ 1650–1500 см⁻¹, 900–650 см⁻¹; ν_{as} и ν_s -SO₂NH₂ сульфамидной группы 1370–1300 см⁻¹, 1180–1140 см⁻¹, 1060–1040 см⁻¹; ν ароматического кольца 3080–3030 см⁻¹, 1525–1475 см⁻¹ и δ 1225–1175 см⁻¹, 1125–1090 см⁻¹, 860–800 см⁻¹. Смещения полос поглощения в деформационных и валентных колебаниях не наблюдались.

Были получены кристаллы лекарственных веществ различных модификаций и форм в результате перекристаллизации сульфаниламида из воды и этилового спирта. Кристаллы сульфаниламида, полученные при охлаждении его горячего водного раствора, представляют собой ромбическую α -форму. При этом кристаллы субстанции имеют форму игл или тонких пластин, которые также можно принять за игольчатые. Кристаллы, полученные при охлаждении горячего раствора в этаноле, представляют собой моноклинную β -форму. При этом кристаллы субстанции имеют форму призм или пластин.

Полученные полиморфные модификации анализировали ИК-спектроскопией. В полученных ИК-спектрах сульфаниламида, полученного перекристаллизацией из спирта, наблюдалось смещение в деформационных колебаниях аминогруппы на 37–41 единиц и в валентных колебаниях сульфамидной группы на 16–18 единиц волновых чисел.

Различия кристаллов (α) и (β) определяются различным типом кристаллической упаковки. Плотная упаковка кристалла (β) обусловлена развитой трехмерной системой водородных связей, в образовании которых участвуют три из четырех связей N–H. В структуре (α) тип упаковки и межмолекулярные контакты N...O определяет слоевую упаковку молекул в кристалле [1].

Полиморфные формы стрептоцида α и β модификации имеют различные фармакокинетические показатели, что необходимо учитывать в технологии производства сульфаниламидных препаратов в плане сохранения стабильности исходной кристаллической структуры субстанции.

Литература

1. Селезнев Н.Г. Биофармацевтические аспекты полиморфизма сульфаниламида в лекарственных формах/Наука молодых – Рязань: РязГМУ, 2016.– 1-5 с.





**Новые сорбенты для гидрофильной хроматографии,
модифицированные различными изоцианидами по реакции Уги**

Шемякина А.О., Беляева А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Одним из направлений развития метода гидрофильной хроматографии является создание новых сорбентов. Из всех параметров хроматографического эксперимента именно структура неподвижной фазы оказывает ключевое влияние на удерживание аналитов, эффективность и селективность их разделения. В свою очередь, изменение состава подвижной фазы, pH, концентрации буферного раствора и температуры колонки позволяет подбирать оптимальные условия для разделения тех или иных классов веществ на определенной неподвижной фазе.

Согласно литературным данным, сорбенты на основе силикагеля, содержащие цвиттер-ионные или амидные группы, обеспечивают высокие факторы удерживания и селективность по полярным аналитам. Удобным вариантом получения амидных функциональных групп на поверхности силикагеля является его непосредственное ковалентное модифицирование, а использование мультикомпонентной реакции для этих целей позволяет вводить в структуру поверхностного слоя дополнительные фрагменты и функциональные группы и легко изменять её путём замены одного или нескольких компонентов реакции.

В данной работе для модифицирования матрицы 3-аминопропилсиликагеля (диаметр частиц 5 мкм) предложена реакция Уги, для которой характерны хорошие выходы продуктов реакции в растворе, зависящие в определенной степени от структуры исходных реагентов и условий синтеза. Получена серия из 16 сорбентов путем проведения реакции Уги в гетерогенной среде с участием матрицы в качестве аминоконцентра, ацетона, гликолевой кислоты и различных изоцианидов. С целью увеличения выхода продукта реакции варьировали следующие условия: время синтеза (24, 96 ч), растворитель (метанол, этанол), катализаторы (хлориды аммония и цинка).

Сравнение полученных сорбентов проводили на основании данных теста Танака для гидрофильных фаз, а также по хроматографическим параметрам разделения углеводов, водорастворимых витаминов, азотистых оснований и нуклеозидов, карбоновых и аминокислот. Увеличение эффективности на 15–50 % для большинства полученных сорбентов по сравнению с матрицей подтвердило перспективность формирования предложенного функционального слоя на поверхности 3-аминопропилсиликагеля. Сравнение пар сорбентов, отличающихся одним параметром (время синтеза, растворитель, катализатор), показало, что увеличение времени синтеза, использование этанола и хлорида аммония позволяет увеличить степень экранирования матрицы.

При изучении хроматографических характеристик модельных аналитов для серии полученных сорбентов установлены закономерности в удерживании некоторых веществ в зависимости от свойств неподвижной фазы. Так, для ксантина показано возрастание фактора удерживания при увеличении анионообменной селективности сорбента, для цианкобаламина – отсутствие корреляции с гидрофильными свойствами неподвижной фазы.

Применимость сорбентов к анализу реальных объектов была показана на примере определения углеводов, аминокислот и витаминов в БАД и напитках (кофе, вино, тонизирующие напитки, детоксикационный кисель).

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



**Совместное определение Fe, Co, Ni и Cu методом РФА ПВО****Шигапов И. В., Максимова Ю. А.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: weeertop@gmail.com*

Железо, кобальт, никель и медь играют важную роль в биологических и биогеохимических процессах в поверхностных слоях океана. Содержание этих элементов в морской воде находится на уровне $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-6}$ масс.%, однако высокое содержание солей, не позволяет напрямую определять данные аналиты чувствительными спектральными методами без отделения от компонентов матрицы.

Для количественного анализа этих элементов необходимо концентрирование. Наиболее удобным и экологичным методом концентрирования является сорбция. Однако, сорбционное концентрирование часто сопровождается трудностями с подбором десорбирующих агентов, в том числе из-за ограничений на состав растворов, которые можно безопасно для оборудования вводить в прибор. Этап десорбции или, в случае её невозможности, разложения сорбента несёт в себе риски внесения дополнительных загрязнений, ведёт к увеличению стоимости и времени проведения концентрирования, снижает экологичность метода из-за использования агрессивных реагентов. Прекрасной альтернативой в этом случае было бы определение аналитов непосредственно в твёрдом сорбционном концентрате.

Интересным с этой точки зрения является метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). РФА ПВО — быстрый многоэлементный метод, позволяющий анализировать твердые концентраты и обладающий достаточно низкими пределами определения по сравнению с классическим РФА. Однако проведение совместного определения Fe, Co, Ni и Cu может осложняться перекрытием их характеристических линий (таблица 1). Разрешение прибора, оснащенного трубкой с молибденовым анодом (спектрометр S2 PICOFOX), составляет около 150 эВ, а расстояние между характеристическими линиями Fe K β и Co K α составляем 127 эВ. Кроме того, программное обеспечение, поставляемое с прибором, для оператора действует по принципу «чёрного ящика», и невозможно предугадать, сможет ли оно корректно учесть эти наложения при сильно отличающихся концентрациях аналитов.

Таблица 1. Характеристические линии Fe, Co, Ni и Cu

Элемент	K α , кэВ	K β , кэВ
Fe	6,403	7,057
Co	6,930	7,649
Ni	7,477	8,264
Cu	8,047	8,904

Важным этапом перед определением указанных аналитов непосредственно в фазе сорбента, является проверка правильности совместного определения Fe, Co, Ni и Cu в растворах. Целью данного исследования является проверка возможности получения корректных результатов при совместном определении Fe, Co, Ni и Cu в растворах с помощью стандартного программного обеспечения и поиск алгоритмов математической коррекции при необходимости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00354А.

РФА ПВО спектрометр S2 PICOFOX был приобретен в рамках программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.



Флуориметрическая и колориметрическая платформа на основе карбоцианиновых красителей для определения лекарственных веществ

Шик А.В., Беклемишев М.К.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: shik.1966@mail.ru

Большинство флуориметрических методов основаны на прямом взаимодействии зонд–аналит. Косвенное определение представляет собой альтернативную стратегию, которая не включает связывание аналита с флуорофором (хромофором) или его комплексообразующей частью. Достоинство непрямых методов заключается в расширении круга аналитов, определяемых флуориметрическими методами.

В отличие от единичного флуорофора, при помощи массива сенсоров возможно определять несколько аналитов одновременно, а также решать задачи распознавания и классификации объектов. Массивы флуориметрических сенсоров используют в том числе и для обнаружения и определения малых органических молекул, в т. ч. лекарственных веществ.

Мы разработали колориметрическую и флуориметрическую сенсорную платформу с использованием карбоцианиновых красителей на основе сочетания двух механизмов: окисления и агрегации (рис. 1). Первый механизм основан на влиянии аналита на скорость каталитической реакции окисления красителя пероксидом водорода в присутствии иона металла (Cu^{2+} , Pd^{2+}), что влечет за собой затухание флуоресценции и изменение окраски. В соответствии со вторым механизмом аналит образует тройные агрегаты с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом, при этом краситель солюбилизируется в гидрофобных доменах поверхностно-активного вещества, что сопровождается усилением флуоресценции.

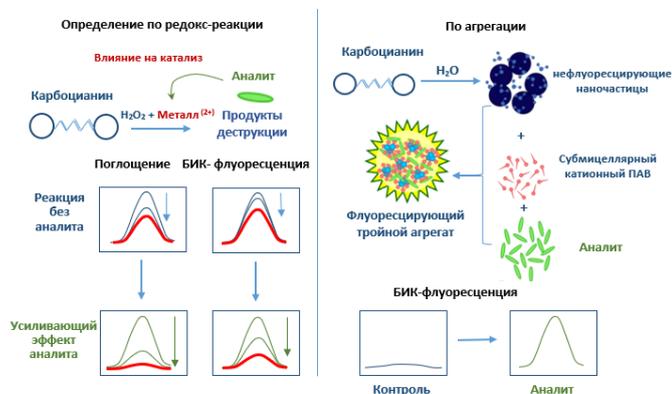


Рис. 1. Механизмы формирования аналитического сигнала.

Реакционную смесь вводили в 96-луночный планшет и фотографировали в видимом свете (колориметрия) и в ближней ИК-области при возбуждении красным светом (флуориметрия). Показали возможность различения девяти лекарственных соединений с помощью метода главных компонент: четырех цефалоспоринов (цефтриаксон, цефазолин, цефтазидим, цефотаксим), трех фенотиазинов (прометазин, промазин, хлорпромазин) и двух пенициллинов (бензилпенициллин, ампициллин) в водном растворе и в присутствии экстракта мяса индейки. Предлагаемая платформа позволяет просто и быстро распознавать аналиты различной природы без использования спектрального оборудования (не считая фотокамеры).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00330).



Возможности определения хлорамфеникола амперометрическими тирозиназными иммуносенсорами, модифицированными наноструктурированными материалами различной природы

Явишева А.А., И. Цуй, Варламова Р.М., Медянцева Э.П.

Аспирант 3 г.о.

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

E-mail: Alsuyav@mail.ru

Антибиотики являются группой медицинских препаратов, широко применяющихся для лечения инфекционно-воспалительных заболеваний и при этом могут быть потенциально опасными для организма, поскольку передозировки и продолжительное использование могут привести к побочным действиям (аллергическая реакция, дисбактериоз, расстройство ЦНС, проблемы в функции почек, желчного пузыря и печени).

Хлорамфеникол — антибиотик, используемый для лечения от ряда бактериальных инфекций. Его можно использовать в качестве глазной мази для лечения конъюнктивита. А также внутрь или путем инъекции в вену - для лечения менингита, чумы, холеры и брюшного тифа. Его пероральное или инъекционное применение рекомендуется только в том случае, если нельзя использовать более безопасные антибиотики. Во время лечения рекомендуется каждые два дня контролировать уровень препарата в крови.

Поэтому определение хлорамфеникола 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 иммуносенсоров, что обеспечивает необходимую чувствительность и селективность определений.

Для селективного определения хлорамфеникола разработан иммуноферментный сенсор, представляющий собой графитовый печатный электрод, на поверхности которого проводили соиммобилизацию тирозиназы и иммунореагента (Ат против хлорамфеникола). Установлено, что при соиммобилизации Ат с тирозиназой в присутствии хлорамфеникола наблюдается уменьшение аналитического сигнала в области концентраций 1×10^{-10} – 1×10^{-6} М. Наибольшего ингибирующего эффекта, и, следовательно, возможности проводить регистрацию аналитического сигнала с меньшей погрешностью достигается при использовании Ат в разведении 1:200 (максимальная степень ингибирования $(73.2 \pm 0.5) \%$).

Использование наноматериалов различной природы для совершенствования поверхности используемых первичных преобразователей - один из современных подходов к разработке новых амперометрических био- и иммуносенсоров, что открывает новые возможности в плане разработки биосенсоров, предназначенных для определения различных антибиотиков

В работе были использованы углеродные нанотрубки (УНТ), восстановленный оксид графена (ВГО), наноалмазы (НА), наночастица золота (НЧ Au) и нанокомпозиты на их основе. Это позволило улучшить ряд аналитических характеристик.

Оценена возможность селективного определения хлорамфеникола разработанным иммуносенсором в присутствии антибиотиков тетрациклина и амоксицилина.

Оценены константы связывания иммунного комплекса Ат–Аг – $K_{1a} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^8$ моль⁻¹, – $K_{2a} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^8$ моль⁻¹.





**Электроокисление гесперидина на электроде,
модифицированном электрополимеризованной феруловой кислотой**
Якупова Э.Н.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: elviraekupova96@mail.ru

Исследование и анализ природного растительного сырья и продуктов питания на их основе является одним из высококачественных направлений развития аналитической химии. Среди большого разнообразия аналитов представляет интерес гесперидин – природный фенольный антиоксидант, основными источниками которого являются цитрусовые фрукты (апельсины, танжело и лайм).

Гесперидин является электроактивным соединением, что позволило разработать ряд вольтамперометрических сенсоров для его определения. Для повышения чувствительности отклика сенсоров предложены различные типы модификаторов (углеродные наноматериалы, наночастицы металлов и их оксидов, ДНК). Актуальным направлением исследований является создание электродов с полимерными покрытиями, которое практически не рассматривается применительно к гесперидину.

Предложен стеклоуглеродный электрод на основе многостенных углеродных нанотрубок и электрополимеризованной феруловой кислоты. Использование углеродных нанотрубок обеспечивает достаточную проводимость электрода, увеличение его площади и более однородное распределение полимерного покрытия. Электрополимеризацию феруловой кислоты проводили в щелочной среде, что облегчает электронный перенос поскольку отрыв электрона происходит от фенолят иона. При этом на циклических вольтамперограммах наблюдается необратимый пик окисления, ток которого постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения с ростом числа циклов сканирования потенциала. Такое поведение свидетельствует о формировании непроводящего покрытия и характерно для природных фенольных антиоксидантов. Поскольку условия получения полимерного покрытия, а также природа аналита, для определения которого создается электрод, оказывают влияние на свойства полимерного покрытия, то проведен поиск рабочих условий получения покрытия на основе поли(феруловой кислоты). Эффективность полимерного покрытия оценивали по величине токов окисления гесперидина. Варьирование условий электрополимеризации (концентрации мономера, числа циклов сканирования потенциала, параметров электролиза) показало, что наилучший отклик гесперидина регистрируется на электроде с поли(феруловой кислотой), полученной пятнадцатикратным циклированием потенциала от -0.2 до 1.0 В со скоростью 100 мВ/с в 25 мкМ растворе мономера в 0.1 М NaOH.

Предложенная модификация электродной поверхности обеспечивает статистически достоверное увеличение токов окисления гесперидина по сравнению с электродом на основе многостенных углеродных нанотрубок и немодифицированным электродом.

Установлены параметры электроокисления гесперидина на созданном электроде. Варьирование pH фосфатного буферного раствора в диапазоне $4.8-8.0$ показало, что гесперидин окисляется необратимо с участием протонов. Максимальные токи окисления наблюдаются при pH 5.5 . По данным циклической вольтамперометрии при различных скоростях сканирования потенциала установлено, что электроокисление гесперидина контролируется диффузией. Рассчитаны соответствующие количественные параметры ($\alpha = 0.39$, $n = 2.0$, $D = (4.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ см²/с и $k^0 = 2.4 \times 10^{-3}$ см/с). Окисление гесперидина протекает с образованием *o*-хинона в кольце В, что согласуется с литературными данными.





ПОДСЕКЦИЯ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- новые стратегии синтеза полимеров с заданными свойствами и их химическая модификация,
- функциональные полимерные материалы: плёнки, волокна, смеси и композиты,
- физико-химическое поведение систем на основе полимеров и многозарядных частиц различной химической природы,
- функциональные полимерные материалы для медицины и биотехнологии, биodeградируемые полимеры, нанобиокомпозиты,
- свойства растворов и расплавов полимеров, полимерных гелей,
- компьютерное моделирование полимерных систем.

Жюри:

Ефимова Анна Александровна, к.х.н., доц. (*председатель*)

Беркович Анна Константиновна, к.х.н., с.н.с. (*секретарь*)

Черникова Елена Вячеславовна, д.х.н., проф. РАН

Ужинова Любовь Дмитриевна, к.х.н., доц.

Панова Татьяна Викторовна, к.х.н., н.с.

Ефимов Александр Валерьевич, к.х.н., с.н.с.

Жирнов Артем Евгеньевич, к.х.н., доц.

Сыбачин Андрей Владимирович, к.х.н., доц.

Ярышева Алена Юрьевна, к.х.н., с.н.с.

Спиридонов Василий Владимирович, к.х.н., доц.

Ярышева Лариса Михайловна, к.х.н., с.н.с.





**Мультилипосомальные контейнеры
для инкапсулирования лекарственных веществ**

Абрамова Т.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: tanyshaaa_pups@mail.ru

Липосомы активно используются в качестве контейнеров для инкапсулирования гидрофобных и гидрофильных биоактивных веществ. Иммобилизация заполненных лекарством липосом на поверхности биodeградируемого носителя позволяет усиливать терапевтическое действие препарата и открывает пути к получению многофункциональных лекарственных композиций с учетом особенностей лечения конкретного пациента.

В данной работе мультилипосомальные контейнеры (МЛК) были получены путем иммобилизации анионных липосом на поверхности носителя-катионной липосомы большего размера. Такой способ не требует предварительной модификации исходных компонентов, а также очистки конечного продукта. Биodeградируемость липосом обеспечивает ферментативную деструкцию МЛК и его выведение из организма после выполнения транспортной функции. Для предотвращения слияния мембран липосом при контакте и, соответственно, преждевременного высвобождения инкапсулированного вещества липосомы модифицированы гидрофильным полимером – полиэтиленоксидом (ПЭО). Модификация ПЭО обеспечивает также пролонгированную циркуляцию комплексов в кровотоке.

Анионные липосомы формировали из электронейтрального фосфатидилхолина (дипальмитоилфосфатидилхолина) и отрицательно заряженного кардиолипина, а катионные — из электронейтрального фосфатидилхолина (дипальмитоилфосфатидилхолина) и положительно заряженного диолеилтриметиламмоний пропана. Изучены составы комплексов, целостность мембран в контакте друг с другом и устойчивость комплексов в водно-солевых средах, а также проведена оценка цитотоксичности липосом и мультилипосомальных конструкций на их основе.

Полученные в ходе работы результаты важны для разработки технологий получения мультифункциональных конструкций для биомедицинского применения.



**Звездообразные блок-сополимеры этиленоксида и лактида
в ленгмюровских слоях на поверхности жидкости**
Авдиевская Е.В.¹, Ступников А.А.², Пучков А.А.^{2,3}

Студент, 4 курс бакалавриата

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

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

³*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: evaavd@mail.ru

Амфифильность звездообразных блок-сополимеров на основе более гидрофильного полиэтиленоксида и более гидрофобного поли-L-лактида позволяет получить и исследовать на границе раздела жидкость-воздух их ленгмюровские слои. В рамках данной работы были исследованы звездообразные блок-сополимеры L-лактида и этиленоксида, синтезированные в НИЦ «Курчатовский институт» (рисунок 1).

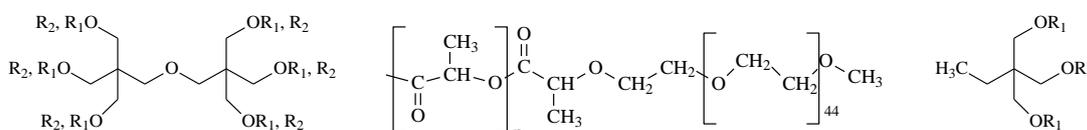


Рис. 1. Структурные формулы разветвляющих центров трехлучевых звёзд на основе триметилпропанола (ТМР) и шестилучевых звёзд на основе дипентаэритрита (DPTOL) и полилактид-блок-полиэтиленоксидных (PLLA_{n+1}-MPEG₄₅) лучей, отличающихся степенью полимеризации полилактидного блока $n = 50$ для R_1 и $n = 25$ для R_2 .

Целью работы было исследовать звездообразные блок сополимеры L-лактида и этиленоксида в ленгмюровских слоях на границе раздела жидкость-воздух. Сжатие ленгмюровских пленок на поверхности воды (рисунок 2) приводило к увеличению поверхностного давления (π) и поверхностного потенциала (ΔU).

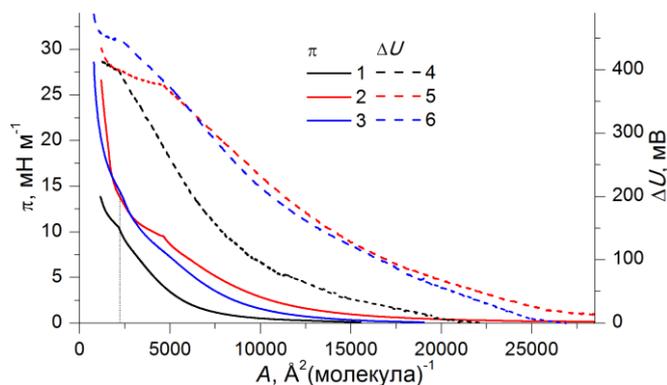


Рис. 2. Изотермы поверхностного давления (1–3) и поверхностного потенциала (4–6) сжатия ленгмюровских пленок ТМР-(PLLA₅₁)₃-(MPEG₄₅)_{2.4} (1, 4), DPTOL-(PLLA₂₆)₆-(MPEG₄₅)_{4.5} (2, 5), DPTOL-(PLLA₅₁)₆-(MPEG₄₅)_{4.5} (3, 6) на воде при 20 °С.

В результате работы было обнаружено, что форма изотерм поверхностного давления определяется степенью полимеризации полилактидных блоков. Были получены изобары: кинетические зависимости изменения площади межфазной поверхности при поддержании заданного значения поверхностного давления, указывающие на протекание гидролиза сложноэфирной связи.

Выражаю благодарность научному руководителю, к.х.н., Ю.Н. Малаховой. Работа выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».



Получение полимерных нанокомпозитов модификацией поверхности наночастиц оксида цинка полимерным агентом обратимой передачи цепи

Адвахова Д.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

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: advakhovadasha@gmail.com

В последнее десятилетие полимерные нанокомпозиционные материалы и их синтез интенсивно изучались благодаря их исключительным свойствам и потенциально широкому спектру применения. В настоящее время в качестве наполнителей и полимерных матриц используют большое количество различных оксидов металлов и полимеров.

В композиционных материалах чрезвычайно важно обеспечение равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. Оксиды металлов имеют тенденцию к агломерации, что в дальнейшем негативно сказывается на характеристиках готового материала. Решить данную проблему можно путем модификации поверхности наночастиц полимером, например, это можно осуществить путем прививки коротких полимерных цепей, полученных полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). Кроме того, наличие в полимерных цепях фрагмента ОПЦ-агента позволит осуществить дальнейшую полимеризацию другого мономера непосредственно на поверхности наночастиц. [1,2].

В данном исследовании в качестве наполнителя применяли наноразмерный оксид цинка, полученный сольвотермальным методом [3]. Полимерный агент обратимой передачи цепи - полиакриловая кислота с третиокарбонатной группой (ПАК-ЦТК) был получен полимеризацией акриловой кислоты в присутствии ОПЦ агента третиокарбоната S-1-додецил-S'-(α,α' -диметил- α'' -уксусной кислоты) (ЦТК).

В ходе работы изучены параметры прививки полимерного ОПЦ агента на поверхность наночастиц оксида цинка в присутствии катализатора – п-толуолсульфоуксусной кислоты и без. Контроль прививки полимерного ОПЦ агента осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии.

Данное исследование демонстрирует, что применение механизма обратимой передачи цепи обеспечивает получение однородных гибридных или композиционных материалов.

Литература

1. Rong MZ, Zhang MQ, Zheng YX, Zeng HM, Walter R, Friedrich K // Polymer 2001. Vol. 42. P. 167–183
2. Xie S, Zhang S, Wang F. J // Appl Polym Sci. 2004. Vol. 94(3). P. 1018
3. Шапорев А.С. Гидро- и сольвотермальное синтез и функциональные свойства нанокристаллического оксида цинка. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. защищена 27.05.2019; утв. 24.04.09 / Шапорев Алексей Сергеевич. – М., 2009. – 180 с. - 04200955684





Синтез и свойства новых сополимеров фторзамещенных норборненов с циклооктенем и его ацетокси-производным: влияние строения цепи

Аджиева О.А.

Аспирант, 2 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: adzhieva@ips.ac.ru

Реакция межцепного кросс-метатезиса (МКМ) между полимерами, содержащими двойные связи в основной цепи, позволяет синтезировать различные статистические мультиблок-сополимеры, которые в настоящее время трудно или невозможно получить другим путем [1]. Введение фторсодержащих фрагментов в гомо- или сополимеры способно придавать им высокую термостойкость, гидрофобность и химическую стабильность, а введение кислородсодержащих заместителей – хорошую адгезию, смачивание, совместимость с другими материалами и т.д., что способствует применению таких полимеров в различных областях. Вместе с тем, мультиблок-сополимеры, сочетающие в себе блоки с фтор- и кислородсодержащими группами, практически не исследованы.

В настоящей работе изучена реакция МКМ между фторзамещенными полинорборненами ПНБ(R) и полициклооктеном или его ацетокси-производным ЦО(R1), получены новые мультиблок-сополимеры с блоками различной жесткости, обладающие гидрофобными или амфифильными свойствами (схема 1). Для сравнения были синтезированы сополимеры из мономеров ЦО(R1) и НБ(R) с другим строением цепи: статистические и диблок-сополимеры (схема 1).

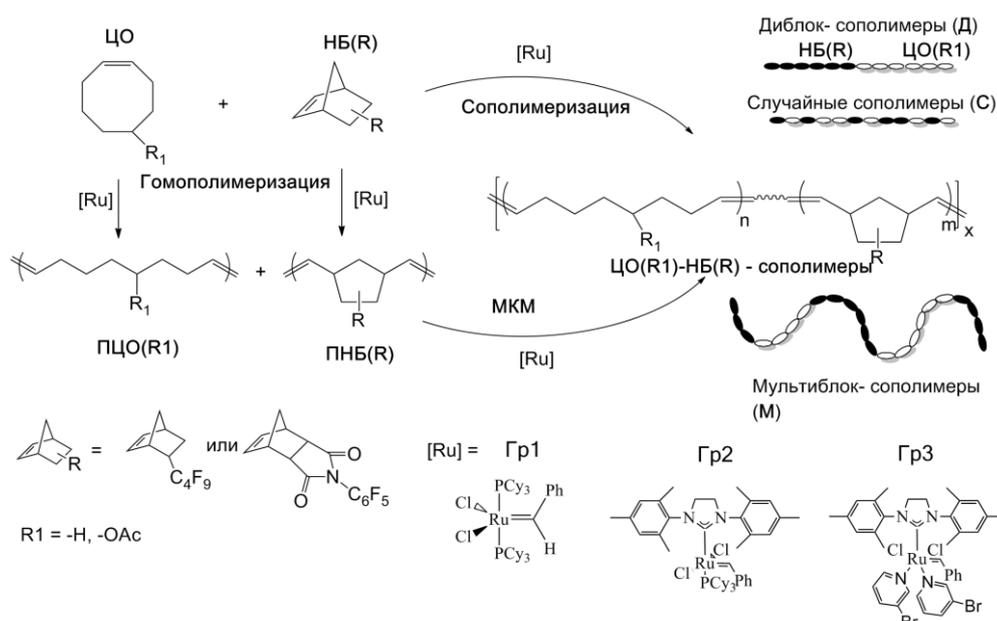


Схема 1. Синтез гомо- и сополимеров НБ(R) и ЦО(R1) с различным строением цепи.

Изучено влияние способов синтеза и условий реакции на строение сополимеров, их физико-химические и поверхностные свойства, что позволило определить наиболее перспективные пути создания функциональных материалов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00703).

Литература

1. Denisova Y.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. Facile synthesis of norbornene–ethylene–vinylacetate/vinylalcohol multiblock copolymers by the olefin cross-metathesis of polynorbornene with poly(5-acetoxy-1-octenylene) //Polym. Chem. 2020. Vol. 11. P. 7063–7077.





**Получение и каталитическая активность
в реакции гидрирования координационных полимеров
на основе оксо-центрированных комплексов циркония**

Андреева А.В.^{1,2}, Баймуратова Р.К.¹

Студент, 4 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, Москва, Россия*

E-mail: andreevaav13@yandex.ru

Гидрирование — широко используемая реакция в процессах нефтепереработки и промышленного органического синтеза, так, например, в присутствии катализаторов Pd/C проводится около 75 % промышленных процессов гидрогенизации. При низких температурах процесса гидрирования катализатор очень чувствителен к различным примесям, присутствующим, например, в сырье для гидрогенизации [1]. Поэтому важным является создание катализаторов гидрирования, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью при низких температурах. Такие каталитические системы можно получить при использовании в качестве носителя объекты совершенно нового типа в области химии и материаловедения — металлорганических координационных полимеров (МОКП)[2].

Целью научной работы было создание новых типов гетерогенных катализаторов на базе металлорганических координационных полимеров, а также на исследование влияния структурообразующих и органических фрагментов на строение и функциональные свойства получаемых материалов.

Осуществление синтеза целевых координационных полимеров было проведено с помощью обменных реакций монотопных лигандов в *in situ* сформированном оксогидрокарбоксилатном блоке типа $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$ на дикарбоксилатный (1,4-бензолдикарбоновой кислоты (ТФК), 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (НДКК), 2-аминотерефталевой кислоты (ТФК-NH₂)) с формированием необходимой структуры. Строение и фазовая чистота полученных координационных полимеров была подтверждена результатами элементного и РФА анализа. В соответствии с данными ТГА и ДСК были предложены брутто-формулы полученных металлорганических координационных соединений. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции все полученные координационные полимеры имеют «S-образную изотерму адсорбции», свидетельствующую о протекании полимолекулярной адсорбции в мезопористых системах, и развитую удельную поверхность от 400-до 560 м²/г.

Полученные катализаторы на основе координационных полимеров с наночастицами Pd в полостях металлорганического каркаса продемонстрировали эффективную каталитическую активность в реакции гидрирования непредельных соединений. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение вклада природы координационно-ненасыщенного центра каркаса, а также на оценку конкурентоспособности полученных гетерогенных систем в сравнении с промышленным аналогом Pd/C в реакции гидрирования других типов непредельных соединений.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Джардималиевой Г.И., к.х.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.

Литература

1. Wu H. Q. et al. //Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 57. – №. 20. – С. 12444-12447.
2. Han Y. et al. //Journal of Catalysis. – 2019. – Т. 370. – С. 70-78.





Ферментативный распад магнитных микрогелей на основе альгината натрия и маггемита, а также влияние постоянного магнитного поля на их водные суспензии

Антонова Ю.А., Спиридонов В.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: julia_antonova@bk.ru

Предложен способ синтеза магнитного микрогеля на основе природного полисахарида альгината натрия и наночастиц маггемита. Представленный способ позволяет получить водосовместимые суспензии с содержанием магнитной фазы от 6.1 до 35.7 вес.%.

Изучено влияние постоянного магнитного поля на водные суспензии микрогелей, движущиеся с различными скоростями, характерными для кровеносного русла. Продемонстрировано, что под действием постоянного магнитного поля микрогель может быть доставлен в необходимую точку и удержан в ней при движении потока жидкости.

Показано, что фермент альгинат-лиаза вызывает расщепление магнитных микрогелей на основе альгината натрия и наночастиц маггемита. Процесс ферментативного распада полученных микрогелей был изучен в физиологических условиях при 37 °С с помощью методов УФ-спектрометрии и динамического светорассеяния. Получены зависимости оптической плотности исследуемых микрогелей (в присутствии фермента) от времени (рис.1). Показано, что процесс ферментативного распада микрогелей характеризуется следующими участками: 1) резкого возрастания оптической плотности; 2) выходом её на предел, отвечающим максимальному разрушению микрогелей. Установлено, что при увеличении содержания магнитной компоненты в составе микрогелей время максимального разрушения составляет от 20 до 30 минут.

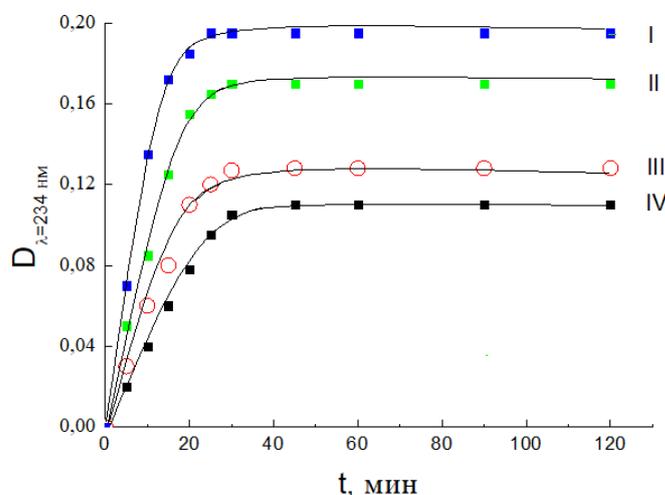


Рис. 1. График зависимости оптического поглощения растворами нанокомпозитов I-IV при $\lambda = 234$ нм от времени действия фермента в Tris pH 7, 0,15 M NaCl. Содержание железа в образцах: I – 9.7 %; II – 19.6 %; III – 26.9 %; IV – 35.7 %. Концентрация микрогелей 0,1 мг/мл. Концентрация фермента 1 мкг/мл.





**Биорезорбируемые шовные нити для регенеративной медицины
на основе сшитого альгината натрия**

Ахмедов М.М., Захарова В.А., Кильдеева Н.Р.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

E-mail: akhmedov.mm.rgu@gmail.com

В связи со стремительным развитием отечественной медицинской отрасли существенно возрастает спрос на инновационные материалы, технологии и изделия медико-биологического назначения, способствующие повышению уровня здоровьесбережения населения. В настоящее время большинство шовных хирургических нитей для регенеративной медицины импортные и изготовлены из синтетических и искусственных полимерных материалов. Зачастую, они обладают ограниченной совместимостью с организмом и их использование может сопровождаться воспалительной реакцией близлежащих тканей организма, риском формирования фиброзной ткани, являющейся нежелательным косметическим дефектом различной степени выраженности. Существенный прогресс в этой области связан с применением биосовместимых полимеров натурального происхождения, способных к медленной деградации, для равномерного роста новообразованной ткани.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения биорезорбируемых медицинских шовных нитей на основе сшитого полисахарида бурых морских водорослей. В качестве объектов исследования использованы высоковязкие растворы натриевой соли альгиновой кислоты, различной концентрации, и сшивающий агент – CaCl_2 . Изучены концентрационные зависимости свойств растворов полисахарида от показателей вязкости, электропроводности и pH. Из исследованных растворов получены полимерные пленки, для которых определены, как гигиенические и сорбционные, так и физико-механические показатели. На основе полученных данных, установлены оптимальные рабочие концентрации, обеспечивающие получение изделий с необходимыми функциональными параметрами.

Для получения нерастворимых в воде моноволокон был изучен процесс ионной сшивки раствора альгината натрия солями хлорида кальция, различной молярной концентрации. Определены числа и порог осаждения формовочных растворов. Изучено влияние вариативности коэффициента вытягивания в процессе экструзии (фильерной вытяжки), на физико-механические свойства полученных волокон. Установлены значения фильерной вытяжки, способствующей получению наиболее прочных и упругих волокон.

Таким образом, нами были установлены оптимальные условия для получения хирургических шовных нитей медико-биологического назначения методом формования растворов альгината натрия в осадительную ванну, содержащую раствор ионного сшивающего реагента хлорида кальция.



**Инкапсулированные формы Диоксадэта на основе блок-сополимера поли(капролактона) с поли(этиленгликолем)****Багаева И.О.¹, Зашихина Н.Н.², Гандалипов Э.Р.³***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*²*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*³*Национальный исследовательский университет ИТМО, Международный научный центр растворной химии передовых материалов и технологий Санкт-Петербург, Россия**E-mail: Bagaeva_irina2000@rambler.ru*

В настоящее время химиотерапия цитостатическими препаратами проводится посредством внутривенного введения лекарств. Основным недостатком такого лечения является токсическое системное действие препарата и его низкая биодоступность. Интерес к наночастицам для доставки противоопухолевых препаратов связан с их способностью повышать локальную концентрацию лекарства в раковых клетках. Кроме того, наноконтейнеры способствуют улучшению эффективности действия, биодоступности лекарственного средства, уменьшают проявление побочных эффектов, продлевают период полувыведения из кровотока, а также обеспечивают контролируемое высвобождение лекарства.

Цель представляемого исследования состояла в разработке систем доставки противоопухолевого препарата «Диоксадэт», специфичного для лечения рака яичников. Химиотерапевтическое лекарство инкапсулировали в наночастицы на основе алифатического полиэфира. Предлагаемые полимерные наночастицы должны обеспечивать дозированное и контролируемое высвобождение цитостатика.

Наночастицы на основе амфифильного сополимера полиэтиленгликоль-б-поли-(ε-капролактон) (ПЭГ-б-ПКЛ) были получены методом наноосаждения. Соотношение органической и водной фаз составляло 1:5. В качестве органической фазы были протестированы ацетонитрил и тетрагидрфуран. В системе варьировали количество загружаемого лекарства и анализировали данные об эффективности инкапсулирования и степени загрузки лекарственного вещества. Показано, что при высоком содержании лекарства и полимерного носителя в органической фазе, гидрофильный блок ПЭГ позволяет стабилизировать суспензию наночастиц. Для сравнения получены системы доставки Диоксадэта на основе поликапролактона. Гидродинамический диаметр наночастиц определяли методами динамического рассеяния света и анализа траектории наночастиц.

Для повышения показателей загрузки контейнеров ПКЛ-б-ПЭГ изучали зависимости параметров инкапсулирования от: рН водной фазы на стадии получения частиц (рН от 2.2 до 6.2), концентрации полимерного носителя в системе (от 0.8 до 6.7 мг/мл) и времени отмывания полученной суспензии от 0.5 до 2 часов. С использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием была изучена скорость высвобождения Диоксадэта из полимерных частиц в течение 30 дней. Тестирование полученных инкапсулированных форм Диоксадэта проводили на 2-х клеточных линиях рака яичников человека (A2780 и SK-OV-3) и контрольной линии – клеток яичников китайских хомячков (СНО-К1). Исследование жизнеспособности клеток проводилось посредством колориметрического теста для оценки метаболической активности клеток (МТТ-тест) и проточной цитометрии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20104). Автор выражает благодарность ресурсному центру Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества».



**Синтез триблок-сополимера окиси пропилена с окисью этилена****Бадикова А.Г.^{1,2}, Пугачева Т.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: badikova10_10@mail.ru*

Статистические и блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида широко используются в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ и исходных продуктов для полиуретанов различного назначения [1]. Например, триблок-сополимер с гидрофобным блоком полипропиленоксида между двумя гидрофильными блоками полиэтиленгликоля является поверхностно-активным веществом (ПАВ), которое может применяться в составе проявителя для фоторезистов. Использование ПАВ способствует снижению поверхностного натяжения проявляющего раствора, что приводит к увеличению смачивания пленки фоторезиста проявителем. Это необходимо для повышения эффективности стадии проявления. Однако для технологии фоторезистов могут быть использованы только высокочистые ПАВ, имеющие очень малую концентрацию металлов. В силу обстоятельств в Российской Федерации используются зарубежные материалы такой степени чистоты и внутри страны не производятся. Из-за того, что многие из этих материалов (или их прекурсоры) и, в частности, ПАВ находятся в санкционных списках, современное производство микроэлектроники остро нуждается в создании отечественных аналогов этих материалов пригодных по всему комплексу своих свойств.

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния условий катионной сополимеризации α -окисей на возможность получения триблок-сополимера пропиленоксида с этиленоксидом заданной молекулярной массы.

В ходе проведенного исследования было изучено влияние концентраций инициатора (эфирата трехфтористого бора), соинициатора (этиленгликоля/пропиленгликоля), общей концентрации иницирующей системы и вида гликоля на характеристики триблок-сополимера, полученного катионной полимеризацией окиси пропилена и окиси этилена под действием эфирата трехфтористого бора в присутствии гликоля. Было установлено, что при увеличении концентрации этиленгликоля в восемь раз происходит увеличение значения поверхностного натяжения полученного ПАВ. Значения молекулярных масс образовавшихся блок-сополимеров меняются незначительно. Увеличение концентрации инициатора в четыре раза приводит к снижению молекулярной массы образующегося блок-сополимера в три раза и увеличению поверхностного натяжения конечного продукта. Также было установлено, что наибольшее значение молекулярной массы и наименьшее поверхностное натяжение достигаются, когда концентрация гликоля в реакционной смеси равна концентрации эфирата трёхфтористого бора, то есть при двукратном избытке гидроксильных групп гликоля над концентрацией инициатора. При использовании пропиленгликоля в качестве соинициатора образуется ПАВ с лучшими характеристиками для данного применения в сравнении с триблок-сополимерами, полученными в присутствии этиленгликоля.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0 и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Гладковский Г. А., Рыженкова Е. В., Анионная сополимеризация окисей этилена и пропилена // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. - №3. - 636 - 641.





Влияние скорости заморозки на структуру и свойства высокопористых материалов на основе поливинилового спирта
Базылева К.Ю.^{1,2}, Антипова К.Г.², Пацаев Т.Д.², Шариков Р.В.²

Студент, 4 курс бакалавриата

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

²*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: bazyleva.ki18@physics.msu.ru

Одним из распространенных методов получения высокопористых материалов является сублимационная сушка (лиофилизация). Первая стадия – процесс заморозки. На этом этапе происходит формирование структуры будущих материалов [1,2]. В зависимости от скорости и способа заморозки можно изменять пористость, размер пор и удельную площадь поверхности образцов, что определяет область применения полученных материалов. Данная работа посвящена исследованию влияния условий заморозки на морфологию высокопористых губчатых материалов на основе поливинилового спирта (ПВС), полученных методом сублимационной сушки.

Для получения материалов использовали 6 % водный раствор ПВС (Sigma-Aldrich, США, $M_w = 130$ кДа) с добавлением сшивающего агента – глутарового альдегида (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 0.005 и 0.01 к 1 осново-моль полимера в присутствии HCl (Компонент-Реактив, Россия, о.с.ч.). Из гомогенизированной смеси получали анизотропные материалы путем замораживания в условиях температурного градиента. Для изготовления изотропных материалы смесь замораживали в морозильных камерах рефрижераторов при температурах -25 °C и -70 °C и в жидком азоте. После все замороженные материалы лиофилизировали на установке Martin Christ Alpha 2-4LSC installation в течение 72 ч при глубине вакуума 0.250 мбар.

В работе исследовали изменение коэффициента светопропускания полимерного раствора в процессе охлаждения с использованием спектрометра Ocean Optics. Зависимость температуры от времени фиксировали с помощью сенсора Termodat-1,3М.

Исследование морфологии образцов проводили при помощи растрового электронного микроскопа Phenom XL (ThermoFisher Scientific, США). Структуру образцов в набухшем состоянии исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме окружающей среды (ЕСЭМ) на приборе Versa 3D DualBeam (Thermo Fisher Scientific, USA). Изображения в режиме ЕСЭМ были получены с использованием низковакуумного детектора вторичных электронов GSED при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе 93 пА.

В результате работы получен ряд губчатых материалов на основе ПВС с различной архитектурой. Выявлено, что с увеличением скорости заморозки размер пор и толщина стенки образца снижаются. Замораживание в жидком азоте с высокой скоростью охлаждения, что приводит к формированию ориентированных участков в структуре губки. На основе полученных результатов установлено влияние скорости заморозки на морфологию губок на основе ПВС, что позволяет синтезировать высокопористые материалы с контролируемой структурой для биомедицины.

Работа была поддержана НИЦ «Курчатовский институт» (приказ №1058).

Литература

1. Konstantinidis A. K. et al. Controlled nucleation in freeze-drying: Effects on pore size in the dried product layer, mass transfer resistance, and primary drying rate //Journal of pharmaceutical sciences. Т. 100. №. 8. 2011. p. 3453-3470.
2. Assegehegn G. et al. The importance of understanding the freezing step and its impact on freeze-drying process performance //Journal of pharmaceutical sciences. Т. 108. №. 4. 2019. p. 1378-1395.

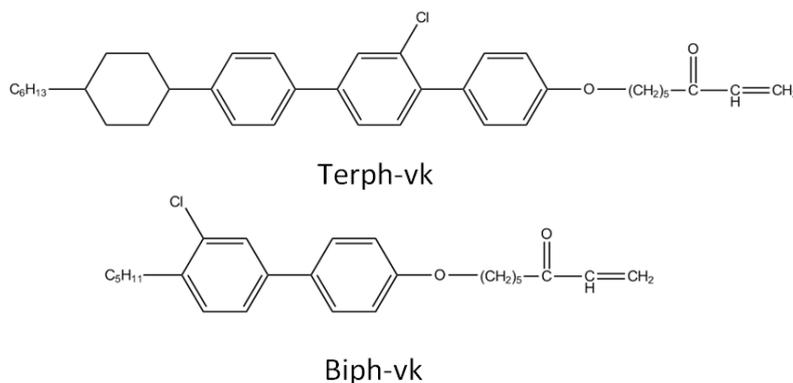


**RAFT-полимеризация анизотропных ароматических винилкетонов****Белоусов Д.Р.^{1,2}**

Студент, 1 курс магистратуры

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, МоскваE-mail: d.belousov2412@gmail.com

Благодаря наличию достаточно протяжённой системы сопряжения производные терфенила обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, занимая важное место среди жидких кристаллов (ЖК). Новое производное терфенила, а именно 8-((4''-((1R,4S)-4-бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1',4',1''-терфенил]-4-ил)окси)окт-1-ен-3-он (Terph-vk) образует смектическую и нематическую фазы в широком диапазоне температур [1]. Новое производное бифенила – 8-((3'-хлоро-4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси)окт-1-ен-3-он (Biph-vk) проявило себя как кристаллическое соединение, переходящее в состояние изотропного расплава без образования мезофазы.



Помимо кристаллических и ЖК свойств, выбранные соединения интересны, прежде всего, способностью к полимеризации с раскрытием двойной связи. Остаток винилкетона в обоих веществах отделён от ароматической группы гибким алифатическим спейсером, состоящим из пяти звеньев (CH₂), поэтому стоит ожидать схожей реакционной активности двойной связи в этих соединениях. С другой стороны, в случае Terph-vk более крупная сопряжённая система может накладывать стерические затруднения на процесс полимеризации, ограничивая предельное число звеньев цепи.

Полимеризацию проводили как в массе (расплаве) мономера, так и в растворе в диоксане. В качестве инициатора использовали ДАК, а в качестве RAFT-агентов тритиокарбонаты: 2-циано-2-пропил додецил тритиокарбонат (ЦПДТК) и 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)пропионовую кислоту (ДТПК). В обоих случаях о реализации механизма RAFT судили по низкой полидисперсности в диапазоне 1.12-1.27.

В случае Terph-vk было установлено, что в широком диапазоне условий полимеризации молекулярная масса продукта слабо зависит от концентрации инициатора и не превышает 4-5 кДа. Для Biph-vk в тех же условиях получали полимерный продукт с массой на порядок большей, что, по всей видимости, указывает на значительный вклад стерических особенностей терфенила.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-13-00341

Литература

1. Bezborodov V.S., Finko A.V., Mikhalyonok S.G., Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Karpov O.N., Talroze R.V. Synthesis of new mesomorphic terphenyl derivatives: the influence of terphenylene and functional fragments on the mesomorphic properties and ligand exchange on quantum dots // Liq. Cryst. 2021. V. 48 P. 1-11.



Синтез многокомпонентных полимерных наночастиц методами капельной микрофлюидики

Беспалова М.С., Безруков А.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: mashabespalova@mail.ru

В настоящее время «капельная» микрофлюидика является одним из наиболее перспективных направлений осуществления широкого спектра химических реакций в каплях микроэмульсий [1,2]. Путем изменения таких параметров, как объемный расход реагентов системы, капиллярное число, размер и геометрия каналов микрофлюидного устройства становится возможен контроль размеров капель микроэмульсий и их времени пребывания в канале «микрочипа», а, следовательно, и контроль условий проведения химических реакций.

В настоящей работе были использованы микрофлюидные устройства с линейной геометрией и шириной каналов 100 мкм для синтеза многокомпонентных полимерных наночастиц в каплях микроэмульсий разных размеров. В качестве компонентов были использованы органические растворители – тетрахлорметан и додекан, поверхностно-активное вещество (ПАВ) – цетилтриметиламмоний бромид и полимеры – полидиаллилдиметиламмоний хлорид (синтетический полимер) и гидроксипропилцеллюлоза (органический полимер).

Первый этап заключался в отработке методики генерации капель микроэмульсий различных размеров. Ключевым параметром формирования капли являлось капиллярное число, значение которого контролировалось путем изменения геометрии канала «микрочипа», объемных расходов реагентов и органического растворителя. Были получены капли микроэмульсий в диапазоне размеров от 40–200 мкм. На Рис. 1 изображен процесс генерации капли в канале микрофлюидного устройства.

Второй этап заключался в проведении реакции комплексообразования синтетического полимера с противоположно заряженным ПАВ и сшивки полисахарида с хлоридом кальция. Методом фокусировки потока были получены агрегаты в диапазоне 10-200 нм. Была установлена зависимость размеров наночастиц от параметров системы.

Полученные полимерные наночастицы могут быть использованы в качестве контейнеров для систем адресной доставки лекарственных препаратов.



Рис.1. Формирование капли микроэмульсии в канале микрофлюидного устройства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта УМНИК, предоставленного Российским Фондом содействия малому инновационному предпринимательству (ФСИ), Договор №16113ГУ/2020 от 28.01.2021.

Литература

1. J. Berthier, P. Silberzan Microfluidics for Biotechnology, Second Edition, 2009, Artech House, London, 512 p.
2. P. Tabeling, Introduction to Microfluidics, 2005, Oxford University Press, 312 p.

Синтез и самоорганизация звездообразных термочувствительных полипептоидов с каликс[4]ареновым центром ветвления

Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Разина А.Б., Теньковцев А.В.

Младший научный сотрудник

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: 44stuff44@gmail.com

С использованием тетрафункционального инициатора сульфонилхлоридного типа синтезированы новые звездообразные четырехлучевые поли-2-алкил-2-оксазолины и поли-2-алкил-2-оксазины с каликс[4]ареновым центром ветвления (Рис. 1). Структура синтезированных полимеров подтверждена методами ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии.

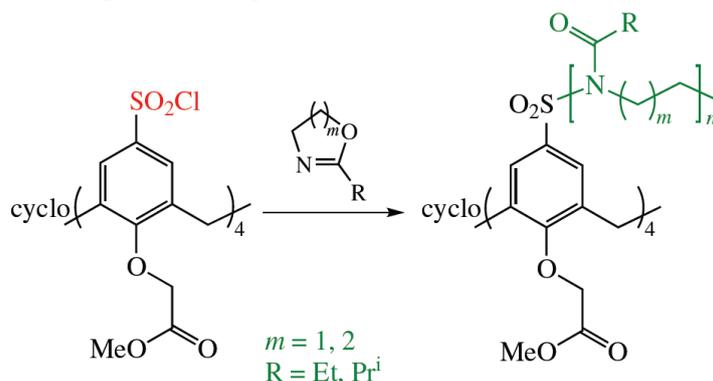


Рис. 1. Схема синтеза звездообразных полипептоидов с каликс[4]ареновым центром ветвления.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики в хлороформе определены молекулярные массы образцов, их гидродинамические радиусы, инкременты показателя преломления и характеристическая вязкость. Процессы самоорганизации в водных растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии. Получены температурные и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, гидродинамических радиусов рассеивающих частиц и их вклада в суммарное светорассеяние. Определены температуры фазового расслоения для всех изученных образцов (Рис. 2).

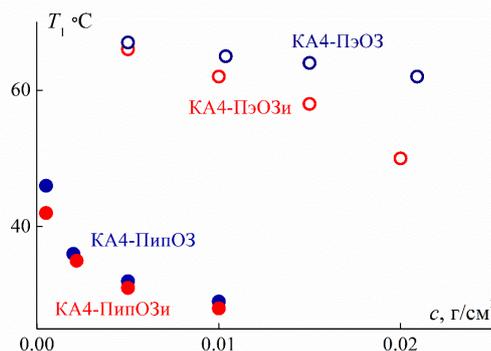


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур фазового разделения для поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов.

Показано, что для поли-2-алкил-2-оксазинов наблюдается снижение температур фазового расслоения по сравнению с поли-2-алкил-2-оксазолинов. Это объясняется большей гидрофобностью поли-2-алкил-2-оксазинов за счет удлинения алкиленовой цепочки в мономерном звене.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2699.2021.1.3).

Синтез и свойства нанокомпозитов на примере ЖК полимера и КТ CdSe/ZnS**Бондаренко Д.С.^{1,2}***Студент 1 курса магистратуры**¹РТУ МИРЭА, МИТХТ им. Ломоносова, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия**²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия**E-mail: Bondarenc2013@yandex.ru*

Создание новых композиционных материалов на основе квантовых точек (КТ), внедренных в полимерную матрицу, является важным элементом современных нанотехнологий. В материалах такого типа необходимо, чтобы КТ не только не теряли своей способности к фотолюминесценции (ФЛ), а в некоторых случаях даже усиливали ее за счет взаимодействия с полимерными лигандами определенного строения. Это обеспечивает возможность создания фотолюминесцирующих тонкопленочных сред и покрытий. Существенным шагом вперед являются квантовые точки, помещенные в полимерные матрицы в условиях химического связывания. Методом ОПЦ-полимеризации осуществлен синтез жидкокристаллического полимера поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойной кислоты (БК-6А). (рис. 1А)

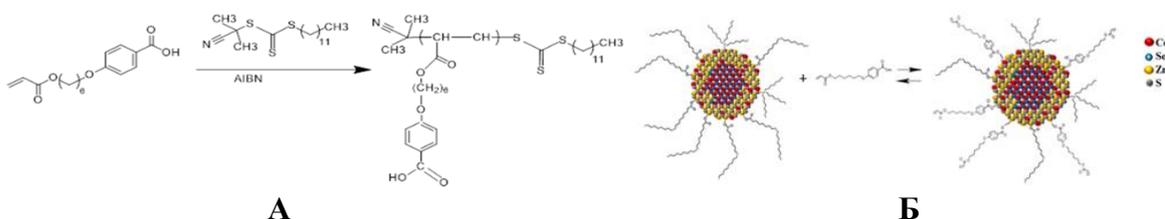


Рис. 1. А. Схема реакции полимеризации БК-6А методом ОПЦ – полимеризации. Б. Схема синтеза КТ, стабилизированных БК-6А

В результате реакции лигандного обмена квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро-оболочка с градиентным составом составляющих элементов, стабилизированных олеиновой кислотой (в сочетании с триоктилфосфином), на поверхности КТ появляются лиганды на основе БК-6А, связь которых обеспечивается взаимодействием карбоксильных групп с поверхностью КТ за счет ионного связывания. (рис. 1Б)

В условиях ОПЦ-полимеризации БК-6ПА в растворе в смеси с исходными квантовыми точками происходит образование полимера, в котором часть фрагментов бензойной кислоты связываются с КТ, а часть из них сохраняют способность к образованию в циклических димеров. Полученный продукт полимеризации становится не растворимым в органическом растворителе, что, скорее всего, указывает на то, что процесс полимеризации сопровождается сшиванием. Рассмотрено влияние концентрации исходных компонентов реакции сополимеризации на свойства образующегося продукта. Прямое смешение КТ с полимером БК-6ПА в растворе, приводит к частичному замещению олеиновой кислоты на звенья макромолекул при сохранении ЖК состояния системы в целом при содержании КТ до 20 масс.% в составе композита. Обсуждается механизм формирования материала в различных условиях и термические и оптические свойства образующегося продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00341

Синтез новых полиимидов с пропаргильными группами в боковой цепи**Боченков В.С.^{1,2}, Колесников Т.И.¹, Орлова А.М.¹**

Студент, 2 курс магистратуры

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия²МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, РоссияE-mail: abstragy@gmail.com

Ароматические полиимиды (ПИ) – это класс полимеров с уникальным комплексом свойств. Их основными преимуществами являются высокие физико-механические характеристики в широком диапазоне температур (до 250–300 °С) и термическая устойчивость до 450 °С. Такие свойства обеспечиваются наличием в структуре полиимидов сопряженных гетероароматических фрагментов и сильным межмолекулярным взаимодействием, которые в свою очередь влияют на растворимость в органических растворителях. Растворимость является важным параметром для успешной переработки полимера в изделие. Одним из наиболее широко используемых ПИ является Ultem, который растворяется в хлороформе и других органических растворителях. Однако, вместе с улучшением растворимости происходит ухудшение химической стойкости полимера к агрессивным средам, что важно для многих высокотехнологичных применений, например, в автомобильной судостроительной, аэрокосмической и других. Поэтому актуальной является задача разработки хорошо растворимого полимера, который бы обладал высокой химической стойкостью к агрессивным средам.

В данной работе был использован новый мономер – 5-(2-пропин-1-илокси)бензола-1,3-диамин. Этот мономер является диамином и позволяет вводить пропаргильные группы в боковую полиимидную цепь. На основе данного мономера, м-фенилендиамина и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис-фталевого ангидрида была синтезирована серия полиимидов с содержанием пропаргильных групп в боковой цепи от 5 до 20%. Схема синтеза приведена на рисунке 1. Полимеры были охарактеризованы с помощью ИК-, ЯМР- спектроскопии и ГПХ. Методами ДСК и ИК-спектроскопии было показано, что после нагрева при ~300 °С происходит сшивка по пропаргильным группам с образованием хроменого цикла [1]. Исходные полимеры хорошо растворяются в хлороформе и других органических растворителях; после сшивки растворимость пропадает. Сшитые образцы были охарактеризованы методами ТМА, ТГА.

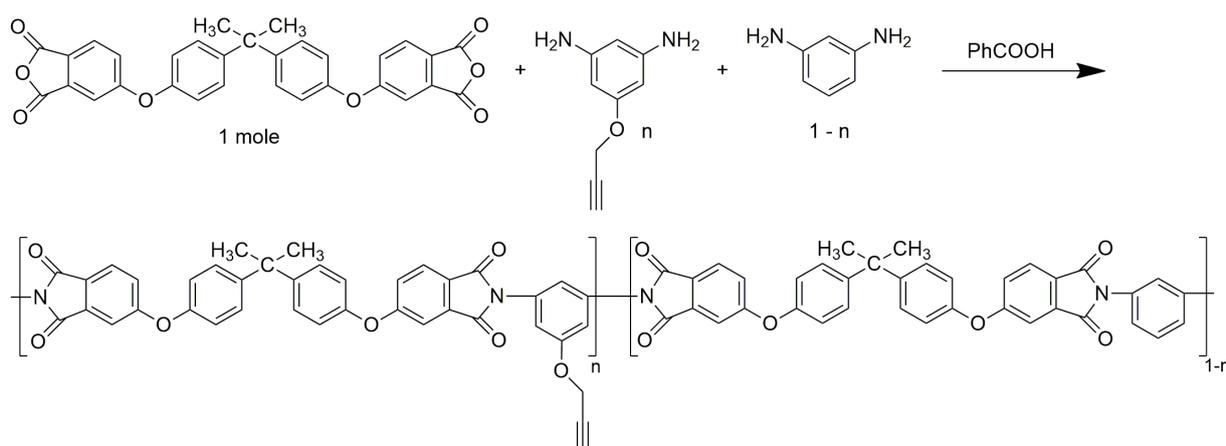


Рис. 1. Схема синтеза полиимидов методом высокотемпературной поликонденсации

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01173

Литература

1. Grenier-Loustalot, M. F., Sanglar, C. Prepolymers with propargylic terminal residues. 1. Simulation of reaction mechanisms and kinetics on monofunctional models // European Polymer Journal. 1997. v. 33. № 7. с. 1125-1134.



Компьютерное моделирование монослоев амфифильных молекулярных щеток на межфазной границе

Бугаева А.С.

Студент, 4 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. 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 [2]. 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 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 были изучены монослои амфифильных молекулярных щеток с чередующимися гидрофильными и гидрофобными боковыми цепями на межфазной границе при различных степенях сжатия. Было показано, что сжатие полученного монослоя приводит к изменению морфологии, что позволяет таким образом контролировать структуру ансамбля макромолекул. В частности, был продемонстрирован переход от сферической морфологии к цилиндрической, а затем к ламеллярной. Были выявлены условия образования выше перечисленных морфологий в зависимости от изначальной структуры одиночной макромолекулы. Полученные результаты коррелируют со случаем монослоев линейных амфифильных цепей и могут быть актуальными для получения ультратонких полимерных покрытий со сложной наноструктурой.

Работа выполнена 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.
2. Dong Hyup Kim, So Youn Kim. Effective Morphology Control of Block Copolymers and Spreading Area-Dependent Phase Diagram at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. №8(8). p. 1865–1871.





Свойства водных растворов смесей карбоксиметилхитозана с пектином и крахмалом, и полученных композиционных пленок

Буслаев Д.Л., Терехова Е.А., Зубров И.В.

Лаборант

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: buslaev91@gmail.com

С целью придания хитозану (ХТЗ) растворимости в воде проводят его химическую модификацию. Наиболее доступным способом получения водорастворимого производного ХТЗ является синтез карбоксиметилхитозана (КМ-ХТЗ).

Одним из широко используемых способов получения растворов и гелей на основе хитозана (и его водорастворимых производных) для медицинских целей (кровоостанавливающие композиции, перевязочные материалы) является смешение раствора хитозана с другими полимерами.

Цель настоящей работы – изучение реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных водных растворов смесей КМ-ХТЗ с пектином и карбоксиметилированным крахмалом, а также структурной организации и термостойкости полученных композиционных пленок.

Показано, что растворы смесей представляют неньютоновские жидкости. Для смесей КМ-ХТЗ с пектином в концентрированных растворах наблюдаются положительное и отрицательное отклонение вязкости от расчетных аддитивных величин, тогда как для смесей КМ-ХТЗ с крахмалом – только отрицательное отклонение вязкости от расчетных значений. Наблюдаемые различия объясняются различиями в химическом строении макромолекул крахмала и пектина и разными функциональными группами, взаимодействующими с функциональными группами макроцепей КМ-ХТЗ через образование водородных связей.

С помощью метода рентгеновской дифракции изучена структурная организация полученных композиционных пленок. Установлено, что новых смешанных структур не образуется. На рентгенодифрактограммах наблюдается наложение рефлексов одного полимера на рефлексы другого. Для КМ-ХТЗ наблюдаются рефлексы при угле Брегга 2θ в области $9.5\text{--}10.0$ и $18.2\text{--}19.0$ градусов, характерные для хитозана. Для карбоксиметилированного крахмала наблюдается только аморфное гало. В случае пектина при его содержании до 50% наблюдается получение пленок с аморфной структурой (интенсивность рефлексов резко снижается). Это может указывать на образование смешанных аморфных структур макромолекул двух полисахаридов.

Методом ТГА исследована термостойкость пленок. По кривым ТГА определены значения температуры максимальной скорости термодеструкции $T_{\text{макс}}$. Введение крахмала в матрицу КМ-ХТЗ не приводит к повышению значений $T_{\text{макс}}$. Следует отметить, что в смешанных пленках наблюдается только одно значение $T_{\text{макс}}$, что косвенно может указывать на совместимость полисахаридов в твердом состоянии. При введении пектина в матрицу КМ-ХТЗ наблюдается снижение интенсивности минимума и уменьшение величины $T_{\text{макс}}$. При содержании пектина 75% наблюдается уменьшение величины $T_{\text{макс}}$ до 234°C . Можно полагать, что в смесях КМ-ХТЗ с пектином продукты разложения одного из полисахаридов катализируют термодеструкцию полимеров. В целом, в композиционных пленках КМ-ХТЗ с пектином наблюдается снижение термостойкости пленок.





**Диальдегидполисахаридные носители для физиологически активного
нафтальдегида – госсипола**

Власкина Е.Р.¹, Лусс А.Л.¹, Дятлов В.А.^{1,2}, Кушнерёв К.С.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

²*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
МИРЭА — Российского технологического университета, Москва, Россия*

E-mail: vlaskinaliza1502@gmail.com

Во всем мире в качестве полимеров-носителей практически применяются полисахариды. В промышленном масштабе эти биополимеры производятся с различными молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением [1]. Но в большинстве своем полисахариды химически инертны в реакциях с физиологически активными веществами (ФАВ), поэтому требуется дополнительная стадия их активации. Одним из самых распространенных и простых методов является периодатное окисление, в результате чего образуется диальдегидполисахариды. Они успешно используются во всем мире в качестве носителя аминов, пептидов и ферментов [2]. Однако остро стоит вопрос снижения токсичности веществ не только пептидной природы, но и содержащих активную альдегидную группу. Таким соединением является токсин хлопчатника – госсипол. Он обладает широким спектром физиологических активностей: противоопухолевой, противовирусной, интерферониндуцирующей, антиоксидантной и др. Но в чистом виде его использование не представляется возможным по причине его токсичности, проявляющееся в действии на быстроделющиеся клетки [3].

Таким образом, целью данной работы было изучение возможности снижения токсичности госсипола при иммобилизации его на полимере-носителе. Для упрощения анализа спектральных и других данных использовали модельное соединение: к нафтальдегиду присоединяли глюкозу – мономерное звено большинства полисахаридов. Полученные ди-, три- и тетра-гликозиды в виде комплекса с борной кислотой, обеспечивающей региоселективность, подвергали реакции, грубо моделирующей реакцию в кислой среде желудка. Было выяснено, что свободный госсипол не выделяется. В продуктах такого гидролиза были обнаружены нафтохиноны с элиминированной альдегидной группой, что и объясняет эффект снижения цитотоксичности.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту ФССМ-2020-0004.

Литература

1. Плате Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986. 296 с.
2. Патент № 2577539 С2 Российская Федерация, МПК А61К 31/00, С08В 15/00, А61Р 31/12. Полимерные производные госсипола, способ их получения и фармацевтическая композиция на их основе / В. Г. Нестеренко, А. П. Суслов, В. А. Дятлов, И. С. Круппа - № 2014124783/04; заявл. 17.06.2014; опубл. 20.03.2016, Бюл. №8.
3. Химия углеводов / Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибяев В.Н., М., 1967. С. 26-47.





Магнитные нанокompозиты на основе природных и синтетических полимеров как эффективные флокулирующие агенты

Гаврилова А.А., Константинова М.А., Христофорова А.С.,

Миронкина А.С., Проскурина В.Е.

Студент, 3 курс бакалавриата

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: gavrilovaanastasia09@yandex.ru

Композиты на основе магнитных наночастиц находят применение в различных областях, особенно в биологии и медицине, где они могут быть использованы для выделения, разделения и очистки различных типов белков, пептидов и других специфических молекул, в доставке лекарств, магнитно-резонансной томографии, биосепарации и биосенсерной диагностике. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых высокоэффективных многофункциональных флокулянтов на основе природных и синтетических полимеров для селективного выделения ценных материалов в медицине, биотехнологии и микроэлектронике являются актуальными. Варьирование органической составляющей в магнитном нанокompозите позволяет получать высокоселективные реагенты, применимые в конкретных областях. Функциональные группы полимеров играют решающую роль в свойствах получаемого магнитного нанокompозита и во всестороннем применении в биомедицине, вследствие чего подбор оптимальной органической составляющей является приоритетной задачей.

В работе были синтезированы магнитные флокулянты (МФ) на основе наночастиц Fe_3O_4 и статистического сополимера акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата ($\beta = 4$ мол.%, $M = 3.8 \cdot 10^6$) и цитрусового пектина ($\beta = 10$ мол.%, $M = 0.023 \cdot 10^6$). На первой стадии методом соосаждения получали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , которые диспергировали в воде Millipore для дальнейшего применения [1]. На втором этапе получали МФ путем смешения растворов синтетического и природного полимеров с магнитной дисперсией. Методом динамического светорассеяния измерены размеры и дзета-потенциал синтезированных частиц магнетита и магнитных флокулянтов. Методом ИК-спектроскопии была подтверждена функционализация наночастиц магнетита синтетическим и природным полимерами. Для изучения флокулирующих способностей МФ использовали модельную дисперсную систему – суспензию TiO_2 , которая была охарактеризована по размерам частиц (средний размер частиц $R_{\text{ср}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ м) и ζ -потенциалу ($\xi = -11$ мВ).

Для оценки седиментационной устойчивости дисперсных систем в присутствии флокулянта количественным критерием служил интегральный флокулирующий эффект D. Оценено влияние размера наночастиц магнетита на величину флокулирующих параметров, наиболее оптимальным является размерный диапазон 50–100 нм. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов последние имеют более высокие значения флокулирующего эффекта.

Полученные новые флокулирующие системы вносят существенный вклад в разработку и внедрение оптимальной технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем, для разделения биокomпонентов и очистки биосистем различной природы.

Литература

1. Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Крупин А.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник технологического университета. Казань. 2021. Т. 24. №10. С. 5 -9.





Синтез функционализированных азокрасителей для получения окрашенных полимерных микросфер

Демидова А.Д.¹, Дроздов Ф.В.², Грицкова И.А.¹, Рыжков А.И.² Музафаров А.М.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

²ФГБУН институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: annet.internet21@mail.ru

Известно, что получаемые полимерные микросферы, в большинстве случаев, обладают правильной сферической формой и узкое распределение по размерам. Учитывая возможность окрашивания подобных полимерных частиц, становится ясно, что их синтез может быть полезен в области медицины – в иммунодиагностике при проведении реакции латекс–агглютинации; в проточной цитометрии, в микросферном мультиплексном анализе [1]. В биотехнологии возможно их использование для проведения научных исследований васкуляризации тканей, это важно для исследования патогенеза роста опухолей [2]. Следовательно, работа над синтезом окрашенных микросфер актуальна и требует развития. Известны несколько способов их создания. Наиболее простым считается метод диффузии красителя внутрь уже готовых заполимеризованных микросфер. Однако затрачиваемый объем красителя довольно велик, к тому же в процессе эксплуатации данных окрашенных микросфер краситель диффундирует из объема частиц в растворитель. В связи с этим интересен альтернативный способ окрашивания микросфер – использование окрашенных мономеров, способных к сополимеризации [2]. Метод является трудоемким, так как окрашенные мономеры малоактивны.

В данной работе рассмотрены разработка и синтез модельного соединения – метакрилокси–функционализированного азокрасителя, модифицированного спейсером, который, как предполагалось, повысит активность азокрасителя в реакции сополимеризации с ММА за счет снижения стерических затруднений, а впоследствии улучшит стойкость окрашивания полимерных микросфер. Представляло интерес провести сравнение двух азокрасителей: не модифицированного и модифицированного спейсером.

Проведение анализа путем ¹H–ЯМР 300 Мгц спектроскопии показало, что соотношение звеньев ММА к звеньям модифицированного спейсером азокрасителя равно 1 к 0.18. Аналогичное исследование для азокрасителя без спейсера показало, что соотношение звеньев ММА к звеньям азокрасителя равно 1 к 0.40.

Таким образом, на модельном соединении, 4–(фенилазо)феноксипропанметакрилате, была доказана возможность получения окрашенных сополимеров с ММА. Показано, что наличие спейсера в молекуле окрашенного мономера не повышает его активности в реакции радикальной сополимеризации с метилметакрилатом.

Литература

1. Губин Я. А. и др. Микросферный мультиплексный анализ в ветеринарной диагностике (часть 2) На основании статьи: Christopher–Hennings J., Araujo KP, Souza CJ, Fang Y., Lawson S., Nelson EA, Clement T., Dunn M., Lunney JK Opportunities for bead–based multiplex assays in veterinary diagnostic laboratories. J. Vet. Diagn. Invest. 2013; 25: 671–691 //Ветеринария. – 2019. – №. 6. – С. 16–19.
2. Левшенко Е.Н. Карбоксилсодержащие полимерные микросферы для изучения трехмерного строения сосудистого русла экспериментальных животных: Автореф. дис. канд. хим. наук/МИТХТ.–М.,2012.– 107 с.





Влияние кристаллизации гидрофобного блока в составе поли(ϵ -капролактон)- β -поли(этиленоксид) сополимеров на физико-химические свойства мицелл на их основе в разбавленных водных растворах

Десяцкова А.М.^{1,2}, Пучкова Ю.А.², Ястремский Е.В.², Разуваева Е.В.²

Студентка, 2 курс магистратуры

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия*

²*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: andesyat@gmail.com

В водных растворах амфифильные блок-сополимеры способны к образованию мицелл, в которых гидрофобное ядро окружено стабилизирующей гидрофильной короной. Варьируя строение исходного блок-сополимера, соотношение длин гидрофильного и гидрофобного блоков в нём, их химический состав, можно регулировать структуру и физико-химические свойства мицелл, что открывает широкие возможности для их использования в биомедицине и фармацевтике в качестве носителей лекарственных препаратов.

В данной работе объектами исследования стали биосовместимые и биоразлагаемые амфифильные блок-сополимеры поли(ϵ -капролактон)- β -поли(этиленоксид) (ПКЛ_{*n*}- β -ПЭО₁₁₃), в которых степень полимеризации гидрофобного кристаллизующегося ПКЛ блока *n* варьировалась от 24 до 145 мономерных звеньев. По данным флуоресцентной спектроскопии рост величины *n* от 24 до 145 мономерных звеньев приводил к снижению величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) от $(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ до $(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Для приготовления водных суспензий ПКЛ_{*n*}- β -ПЭО₁₁₃ мицелл использовали метод диализа, заключающийся в постепенной замене неселективного органического растворителя (тетрагидрофурана) на воду. Частично кристаллическую структуру ПКЛ ядер в ПКЛ_{*n*}- β -ПЭО₁₁₃ мицеллах подтвердили методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Установлено, что с ростом *n* от 24 до 58 мономерных звеньев размер ПКЛ кристаллита увеличивался от 14 до 19 нм, однако дальнейшее увеличение *n* слабо влияло на его размер. Методом динамического рассеяния света во всех водных суспензиях наряду с индивидуальными мицеллами малого размера обнаружили небольшое количество их субмикронных агрегатов. Величина гидродинамического диаметра D_h индивидуальных мицелл слабо зависела от длины гидрофобного блока при малых его длинах ($n = 24-80$) и составила ~ 35 нм, тогда как дальнейшее увеличение *n* до 145 звеньев приводило к росту D_h до ~ 60 нм. Электрокинетический потенциал всех мицелл оказался слабо отрицательным, его величина находилась в диапазоне от -6 до -10 мВ. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано изменение доминирующей морфологии индивидуальных мицелл с ростом длины ПКЛ блока от несферической слегка вытянутой с характеристическим отношением от 1 до 2 ($n = 24$) к сферической ($n = 58-145$). Для всех образцов помимо индивидуальных мицелл на подложке наблюдали образование протяжённых лентовидных и крупных упорядоченных ламеллярных структур.

Таким образом, установлено, что все исследуемые ПКЛ_{*n*}- β -ПЭО₁₁₃ сополимеры формируют в разбавленных водных растворах мицеллы с частично кристаллическим ПКЛ ядром, размер которого слабо зависит от длины ПКЛ блока. Показано, что увеличение длины кристаллизующегося гидрофобного блока приводит к снижению величины ККМ исследуемых блок-сополимеров и оказывает существенное влияние на морфологию мицеллярных структур в конденсированном состоянии.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта НИЦ «Курчатовский институт» (Приказ №1058 от 02.07.2020 г).

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Бакирову А.В., проф., д.х.н. Чвалуну С.Н.



**Коллоидные системы для проведения пероксиоксалатной хемилюминесцентной реакции в водных растворах****Дец Е.А., Якимов Н.П., Ветров Д.Е., Мелик-Нубаров Н.С.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: liza.dets@mail.ru*

Пероксид водорода является одним из важнейших метаболитов живых организмов, по концентрации которого можно судить о протекании различных биохимических процессов. Одной из высокоселективных реакций на H_2O_2 является пероксиоксалатная хемилюминесцентная реакция (ПО-реакция). Свет, излучаемый в ходе этой реакции, можно использовать для фотокаталитической генерации синглетного кислорода, способного убивать раковые клетки.

В ПО-реакции участвуют ароматические эфиры щавелевой кислоты, обладающие низкой стабильностью в водном окружении. Поскольку сама реакция и гидролиз оксалатов протекают по нуклеофильному механизму, увеличение реакционной способности оксалатов сопровождается понижением их стабильности в водной среде. Поэтому использование ПО-реакции для детекции или уничтожения раковых клеток требует их упаковки в гидрофобное ядро коллоидных частиц (мицелл или эмульсий). Поэтому цель настоящей работы состояла в сравнении способности различных коллоидных систем обеспечивать высокую интегральную интенсивность хемилюминесценции (I_{CL}) и стабильность оксалатов в водных системах.

В работе были исследованы два оксалата, различающихся по своей природе - биосовместимый бис- (N-бензоил-L-тирозин этиловый эфир) оксалат (БТЭЭ-оксалат), впервые синтезированный в настоящей работе и коммерчески доступный бис (2-карбопентилокси-3,5,6-трихлорофенил) оксалат (СРРО). Данные оксалаты почти на 5 порядков различаются по значениям pK_a фенольной группировки, а, следовательно, по активности в ПО-реакции.

Для упаковки оксалатов были использованы 1) мицеллы блок-сополимеров L-лактида и полиэтиленгликоля (PLLA-PEG), различающихся степенью полимеризации PLLA, 2) эмульсия изопропилмиристеата (ИПМ) в воде, стабилизированная липидом. В качестве системы сравнения была использована ранее разработанная эмульсия диметилфталата (ДМФ) в воде, стабилизированная плуроником L64 [1]. Система 1 и 2 являются биосовместимыми и биodeградируемыми, в отличие от компонентов системы сравнения.

Оказалось, что обе биodeградируемые системы обеспечивают высокое значение I_{CL} с более гидрофобным СРРО. В то же время, ПО-реакция с БТЭЭ-оксалатом в системе 2, богатой насыщенными углеводородными радикалами, проходит с низкой эффективностью. По всей видимости, это вызвано низкой растворимостью БТЭЭ-оксалата пептидной природы в ИПМ. Эффективность ПО-реакции и стабильность оксалатов возрастала с ростом размера частиц и увеличением гидрофобного блока блок-сополимеров PLLA-PEG.

Таким образом, в работе были подобраны оптимальные условия для проведения ПО-реакции в биodeградируемых системах.

Литература

1. Romanyuk A.V., Grozdova I.D., Ezhov A.A., Melik-Nubarov N.S. // *Sci. Rep.*, 2017, 7, 3410.





**Создание рН-чувствительных заживляющих повязок
на основе нанокристаллической целлюлозы для лечения хронических ран**
Дмитриева М.А., Мурзова А.Е., Пилипенко Ю.М., Кривошапкина Е.Ф.

Студент, 1 курс магистратуры

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
химико-биологический кластер SCAMT, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: m.dmitrieva@scamt-itmo.ru

При хроническом инфицировании рН раны может длительное время держаться на уровне 8.5–9, что приводит к повышению бактериальной активности. Считается, что размножение бактерий ограничено определенными диапазонами рН и восстановление кислотно-щелочного баланса кожи с помощью рН-буферных повязок может быть потенциальной клинической стратегией лечения хронических ран, даже в присутствии бактерий с множественной лекарственной устойчивостью [2]. Данное исследование направлено на разработку рН-чувствительных ранозаживляющих повязок, на основе нанокристаллической целлюлозы, желатина и гистидина [1, 3].

Выбор нанокристаллической целлюлозы и желатина обусловлен доступностью, биосовместимостью и способностью к гелеобразованию. В качестве рН-чувствительного агента выбран гистидин, содержащий имидазольную функциональную группу ($pK_a = 6$), способной к протонированию, что позволяет регулировать выброс лекарственного средства и изменять рН раневого экссудата для улучшения заживления.

Методом кислотно-основного титрования продемонстрирована устойчивая буферная емкость гидрогелей при рН = 6. Продемонстрировано рН-чувствительное высвобождение биологически активного вещества, антибактериального трипептида глутатиона, что, вероятно, обусловлено линейным откликом гистидина в ответ на изменение кислотности среды. рН-чувствительное высвобождение лекарственного средства из гидрогелей наблюдалось в диапазоне рН от 6.0 до 7.4. Пористость материалов и состав исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, анализом удельной поверхности и методом спектрофотометрии. Также, проведены испытания на растяжение и определение модуля Юнга.

На основании полученных результатов, сделан вывод о перспективности использования биофункциональных гидрогелей на основе нанокристаллической целлюлозы, желатина и гистидина в качестве инструмента для регулирования рН раневого экссудата с целью изменения хронического течения ранозаживления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект №075-15-2019-1896).

Литература

1. Prince E. [и др.]. Nanofibrillar Hydrogel Recapitulates Changes Occurring in the Fibrotic Extracellular Matrix // *Biomacromolecules*. 2021. № 6 (22). С. 2352–2362.
2. Wallace L. A., Gwynne L., Jenkins T. Challenges and opportunities of pH in chronic wounds // *Therapeutic Delivery*. 2019. Т. 10. № 11. С. 719–735.
3. Wang Y. [и др.]. A novel pH-sensitive carrier for the delivery of antitumor drugs: Histidine-modified auricularia auricular polysaccharide nano-micelles // *Scientific Reports*. 2017. № 1 (7).





Сорбционные свойства пленочных материалов на основе полимерного комплекса натриевой соли N-сукцинил хитозана

Дмитриева Н. В., Мустакимов Р. А.

Студент, 5 курс специалитета

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: robmust@mail.ru

Для ранозаживляющих пленок сорбционные свойства являются одними из главнейших характеристик, определяющих способность изделия к поглощению раневого экссудата, диффузии лекарственного препарата к месту поражения. В особенности интересны «умные» полимерные системы, способные к направленному регулированию сорбционных свойств, к их числу также относятся полимерные комплексы (ПК).

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств пленочных материалов на основе полимерного комплекса ПВП и сукцинилла хитозана (СХТЗ) различных мольных соотношений.

Были использованы следующие полимеры: 1) поли-N-винилпирролидон с ММ = 17 кДа, марки PVP K-17 244-492-7 Shanghai Dexiang Medicine Tech. Co., Ltd; 2) натриевая соль сукцинилла хитозана с ММ = 200 кДа (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО «Биопрогресс». Получение ПК проводили в дистиллированной воде смешением растворов ПВП и СХТЗ при непрерывном перемешивании смеси (300 об/мин) в различных соотношениях z . Пленочные материалы были получены методом полива на стеклянную подложку с дальнейшим удалением растворителя. Сорбцию паров дистиллированной воды проводили согласно [1]. Процесс сорбции влаги характеризовали степенью набухания (α , масс.%).

В ходе проведения испытаний было выявлено, что наиболее интенсивная сорбция водяных паров для всех образцов происходило в течение 72 часов (до 335 масс.% от массы исходного образца), затем профиль сорбции незначительно увеличивался в течение 888 часов (рис. 1). При добавлении сравнительно небольшого количества ПВП к СХТЗ наблюдается рост сорбционных свойств пленочного материала по сравнению с индивидуальным СХТЗ в 1,5 раза, что можно связать с модификацией надмолекулярной структуры системы с увеличением ее гидрофильности. Из кривых на рисунке 1 видно, что наибольшие значения сорбции характерны для системы с $z = 0.1$. Увеличение количества неионогенного полимера в системе приводит повышению числа водородных связей и к падению сорбционных характеристик системы, что можно связать с наличием более плотной структуры в пленке.

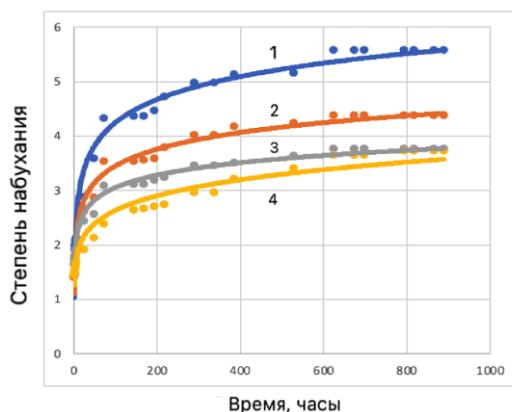


Рис. 1. Кинетические кривые набухания пленочных образцов различных составов:
1 — $z = 0.1$; 2 — $z = 0.3$; 3 — $z = 0.5$; 4 — индивидуальный СХТЗ.

Литература

1. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Солонина Н.А., Тимофеева Г.Н. Способ получения водорастворимых производных хитозана: Пат. 22636681 Российская Федерация. МПК7 C08B37/08. 2005. 5 с.





**Получение микрочастиц поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата),
модифицированных трансферрином**

Дорохин А.С., Липайкин С.Ю.

Аспирант, 2 курс аспирантуры

Сибирский федеральный университет,

Лаборатория биотехнологии новых биоматериалов, Красноярск, Россия

E-mail: dorokhin.al3x@gmail.com

Трансферрин (transferrin, Tf) – это белок плазмы крови, осуществляющий в организме человека транспорт ионов железа. Клетки многих злокачественных опухолей повышают экспрессию рецепторов к Tf на поверхности своей мембраны для увеличения поглощения этого белка из кровотока, что широко применяется для создания систем таргетированной доставки лекарственных препаратов к этим клеткам [1]. Для этих целей применяются различные биоразлагаемые полимерные матрицы. Новым направлением в таких работах является использование полигидроксиалканоатов – сложных полиэфиров оксикарбоновых кислот микробиологического происхождения, характеризующихся высокой биосовместимостью и относительно медленной биodeградацией [2].

Микрочастицы поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата) (P3HBV; содержание 3-гидроксивалерата 10.2 %, M_w 826 кДа) получали методом испарения растворителя из двухкомпонентной эмульсии. Модификацию микрочастиц Tf проводили с использованием карбодиимидного метода, предварительно проведя частичный гидролиз поверхности 6M раствором NaOH для увеличения количества реакционноспособных карбоксильных групп. Выход частиц (yield, Y) рассчитывали относительно исходной массы полимера, а для частиц после модификации – относительно массы взятых не модифицированных частиц. Эффективность модификации (modification efficiency, ME) определяли по методу Бредфорда и рассчитывали как отношение массы Tf, ковалентно присоединённого к поверхности микрочастиц, к исходному количеству Tf. Средний размер частиц и их ζ -потенциал измеряли на Malvern Zetasizer Nano ZS, (таблица 1):

Таблица 1. Характеристики полученных микрочастиц

Условия получения	Y, %	Средний размер, нм	ζ -потенциал, мВ	ME, %
Частицы до модификации	83.6	1359	-16.6	-
После обработки NaOH	94.5	918.3	-67.8	-
После обработки Tf	95.5	1218	-42.0	99.3

Работы проведены с использованием аналитического оборудования, являющегося собственностью Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература

1. Tortorella, S. Transferrin Receptor-Mediated Endocytosis: A Useful Target for Cancer Therapy // *The Journal of Membrane Biology*. 2014. Vol. 247. P. 291–307.
2. Shishatskaya, E.I. Degradation of P(3HB) and P(3HB-co-3HV) in biological media // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2005. №16(5). P. 643-657.



Металл-полимерный салицилидениминовый комплекс ванадия с потенциальной гипогликемической активностью

Дубров Е.Н.

Аспирант, 3 год обучения

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,

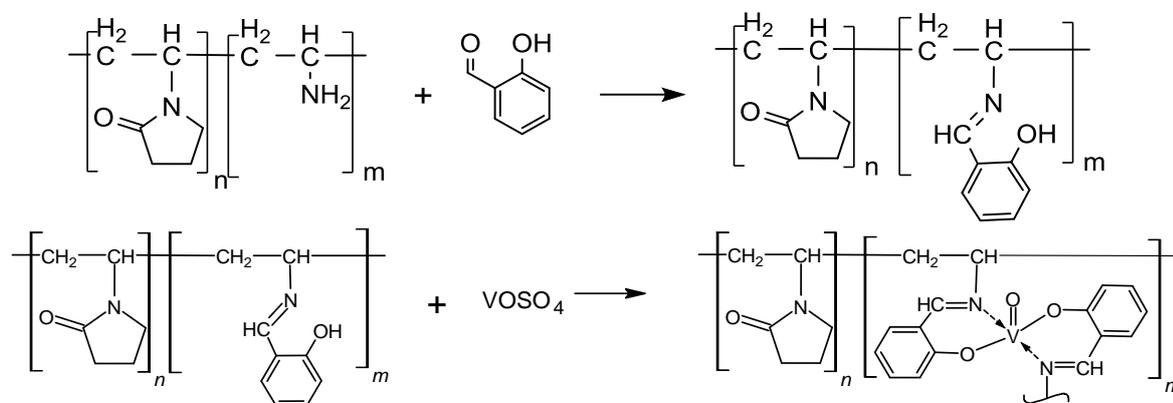
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: evgonij@gmail.com

Соединения ванадия способны усиливать чувствительность периферических тканей к инсулину и снижать инсулинорезистентность, что позволяет рассматривать комплексы ванадия как потенциальные лекарственные средства для лечения сахарного диабета 2-го типа. Гипогликемический эффект проявляется как в форме ванадата, так и в форме ванадила, однако соли ванадия(IV) считаются менее токсичными и более эффективными. Вследствие низкой абсорбции из ЖКТ у солей ванадия низкая биодоступность, также они токсичны в высоких концентрациях. Низкомолекулярные комплексы, такие как бисмальтолат оксованадия, обладают большей биодоступностью и более низкой токсичностью, однако усваивается не более 30 % от введенной дозы препарата.

Для повышения биодоступности и снижения токсичности можно использовать полимеры-носители – макромолекулярные лиганды, связывающие ванадий. По причине нетоксичности и биосовместимости сополимеров поливинилпирролидона, в данной работе в качестве макромолекулярного носителя используется поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин) (поли[ВП-со-ВСИ]), который должен замедлять быстрый распад металл-полимерного комплекса (МПК) в кислой среде желудка и обеспечивать пролонгированное высвобождение ванадила в кишечнике.

В настоящей работе, методом полимер-аналогичных превращений, в безводной среде, были синтезированы поли(ВП-со-ВСИ) и комплекс ванадия(IV) на его основе:



Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии. В колебательных спектрах поли(ВП-со-ВСИ) C=N колебания азометиновой связи проявляются в виде плеча на 1630 см^{-1} , для МПК наблюдается существенный низкочастотный сдвиг характеристической полосы поглощения V=O колебаний относительно данной полосы в спектре исходного VOSO_4 , что подтверждает образование комплекса между макромолекулярным лигандом и ионом ванадила. В электронном спектре раствора полученного МПК наблюдается сильный батохромный сдвиг (на 150–200 нм) полосы d-d-перехода ванадила относительно спектра раствора исходного VOSO_4 , что также подтверждает образование комплекса.

Исследование стабильности МПК и высвобождения ванадия осуществляли фотометрически, в условиях, приближенных к физиологическим: температура $37\text{ }^\circ\text{C}$, pH = 2 / 1 ч (желудок) или 7.4 / 3 ч (кишечник). При pH = 2 в течение 1 ч высвобождается 23 % VO^{2+} , в то время как при pH = 7.4 – 58 %, что позволяет рассматривать данный комплекс в качестве потенциального гипогликемического средства.



Синтез нового кремнийзамещенного мономера 7,8-бис(триметилсилил)-трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триена и его метатезисная полимеризация

Жигарев В.А.

Аспирант, 4 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: zhigarev@ips.ac.ru

Разработка путей синтеза и получение новых кремнийсодержащих полимеров с целью изучения их физико-химических и прикладных свойств является актуальной задачей химии ВМС. В этом ключе интерес представляет получение ранее неописанных кремнийсодержащих поли(трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триенов), содержащих объемный бициклический фрагмент в основной цепи и боковой (CH₃)₃Si-заместитель. Такое строение должно определять жесткую структуру полимера и способствовать формированию большого свободного объема, важного для многих прикладных свойств, например, газопроницаемости [1]. Целью данной работы стал синтез нового мономера 7,8-бис(триметилсилил)-трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триена (ТДТ), исследование его метатезисной полимеризации и свойств получаемого полимера (ПТДТ).

Синтез мономера осуществляли из 1,3,5,7-циклооктатетраена (ЦОТ) - циклотетрамера ацетилен, термически изомеризующегося в бицикло[4.2.0]октатриен с двумя сопряженными двойными связями. В результате его диеновой конденсации с бис-(трихлорсилил)ацетиленом и последующего метилирования был получен ТДТ с выходом более 60 % (схема 1-1,2). Метатезисная полимеризация ТДТ была изучена в присутствии катализаторов Граббса 1-го (ГрI) и 2-го (ГрII) поколений (схема 1-3). С выходами 60-80 % синтезирован ПТДТ, характеризующийся M_w = 150-3000 кДа и температурой стеклования выше температуры разложения.

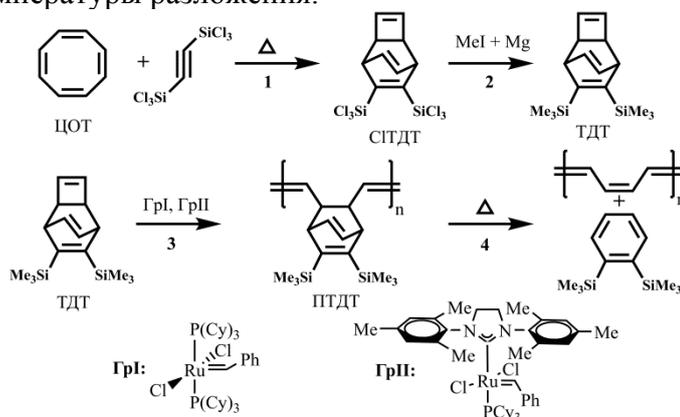


Схема 1. Синтез поли(7,8-бис(триметилсилил)-трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триена)

Исследованы термические свойства ПТДТ, обнаружено, что уже при комнатной температуре медленно протекает его термическая деструкция с образованием звеньев полиацетилен и выделением 1,2-бис(триметилсилил)бензола (Схема 1-4). Полученные мономеры и полимеры охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ²⁹Si, DEPT135, HMQC, COSY ЯМР, ГПХ, ДСК и ТГА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90158.

Выражаем благодарность научному руководителю Грингольц М.Л. за помощь, ценные советы и рекомендации при выполнении работы, а также Г.А. Шандрюку за помощь в анализе свойств полученных полимеров.

Литература

1. Wang X., Wilson T.J., Alentiev D.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Long B.K. Substituted polynorbornene membranes: a modular template for targeted gas separations // Polym. Chem. 2021. Vol. 12. P. 2947-2977.





Двухкомпонентные гели на основе коллоидных частиц глины и мицеллярных цепей

Захаров А.С., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: zakharov.as17@physics.msu.ru

Гелеподобные суспензии на основе коллоидных пластинок глины и вязкоупругие растворы мицеллярных цепей поверхностно-активных веществ (ПАВ) привлекают внимание исследователей благодаря специфическим реологическим свойствам и способности к восстановлению свойств и структуры после разрушения. В промышленности подобные системы используются как загустители, которые могут повысить вязкость системы на 2–6 порядков выше вязкости воды, как и придать системе свойства упругого тела при кратковременных воздействиях или невысоких механических нагрузках. Вязкоупругие растворы мицелл также используются в косметической, лакокрасочной и нефтедобывающей промышленности. Суспензии глины, например, используют в косметической и нефтедобывающей отрасли. Системы, содержащие обе трехмерные коллоидные структуры ранее не были изучены, но в то же время являются перспективными для практических применений.

Длинные гибкие мицеллярные цепи, образуя трехмерную пространственную сетку, придают водным растворам вязкоупругие свойства. Вязкоупругие растворы ПАВ могут обладать вязкостью на 3–7 порядков выше вязкости воды и проявляют свойства вязкоупругого тела при кратковременных воздействиях. Поэтому особый интерес представляют растворы длинных цилиндрических мицелл, которые называют червеобразными мицеллами. В последние годы в литературе появились статьи, в которых показано, что добавление небольшого количества нанопластинок глины в мицеллярную сетку приводит к увеличению времени релаксации на порядки и соответствующему увеличению вязкости. Также показано, что мицеллы могут прикрепляться к частицам торцевыми частями. Таким образом частицы играют роль физических сшивок в мицеллярной сетке. В нашей работе предлагается исследовать систему при относительно больших концентрациях частиц глины, при которых они могут образовывать структуру, называемую «карточным домиком».

В настоящей работе были разработаны и исследованы гелеподобные коллоидные суспензии частиц глины бентонита совместно с мицеллярными цепями анионного ПАВ олеата калия в присутствии соли хлорида калия. Водные суспензии глины без добавления ПАВ при концентрациях выше концентрации образования структуры «карточный домик» образуют вязкоупругую суспензию с пределом текучести. При добавлении ПАВ обнаружены условия перехода из состояния коллоидного геля к вязкоупругой жидкости. Полученные гели обладают высокими модулями упругости за счет взаимодействия мицелл и глины, а также обратимо восстанавливаются после разрушения. Изучены зависимости реологических свойств от концентрации ПАВ, а также влияние добавления соли, экранирующей отталкивание одноименно заряженных частиц и мицелл, но при этом способствующая образованию более длинных мицеллярных цепей.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013)





Изучение толщины и химической структуры модифицированного слоя плёнки ПВТМС после обработки в низкотемпературной плазме

Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.

Аспирант, 2 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: zinovyev@ispm.ru

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) обладает большим свободным объёмом и высокой проницаемостью, что обуславливает его применение для изготовления ассиметричных газоразделительных мембран. Однако высокая проницаемость сопровождается, как правило, низким коэффициентом селективности, который для ПВТМС по паре кислород/азот составляет $\alpha \sim 4$, что мало отличается от других полимеров, используемых для газоразделения. В этой связи задача повышения коэффициента селективности без потери проницаемости является актуальной.

В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. Ранее нами было исследовано влияния обработки в разряде постоянного тока на аноде на контактные и химические свойства поверхности и газоразделительные свойства ПВТМС. Было установлено существенное увеличение коэффициента разделения смеси O_2/N_2 от $\alpha = 3.8$ до $\alpha = 10.0$ и показано образование на поверхности полимера слоя SiO_x [2]. Однако, по-видимому, не весь модифицированный слой представляет собой SiO_x , так как проницаемость мембраны была достаточно высокой, а селективность существенно возрастала. Поэтому вопрос изучения толщины и структуры модифицированного в плазме слоя ПВТМС стал целью дальнейших исследований [3].

В работе использовали пленки ПВТМС толщиной 1.4 мкм, полученные методом спин-кастинга на кремниевой подложке. Модифицированные в разряде постоянного тока на аноде образцы ($p = 15$ Па, $t = 30$ с, $I = 50$ мА) были исследованы методом РФЭС в сочетании с прецизионным травлением пучком кластерных ионов Ar^{2500+} (10 кэВ). Были проведены эксперименты по изучению профиля пленок ПВТМС по глубине с центрифугированием до и после обработки в плазме. Глубину кратеров травления измеряли профилометром, средняя скорость травления исходной пленка составляла 230 нм/мин. Было установлено, что обработка в плазме приводит к резкому увеличению содержания кремния и кислорода на поверхности с одновременным уменьшением содержания углерода. Полученные экспериментальные данные показывают, что воздействие плазмы приводит не только к изменению химического состава и структуры поверхности, но и к образованию градиентного по химическому составу слоя толщиной ~ 50 нм с постепенным уменьшением содержания кислорода и увеличением углеродсодержащих групп от поверхности вглубь полимера [3].

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 P. 2017.
2. Zinovev A. V., Piskarev M. S., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Gilman A. B., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane in Direct-Current Discharge // High Energy Chemistry. 2021. V.55. №5. P. 407-413.
3. Piskarev M., Skryleva E., Senatulin B., Gatin A., Gilman A., Zinovev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. V. 11. № 11. P. 1317-1318.



**Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином****Зоирова З.О.¹, Спиридонов В.В.²***Студент, 2 г/о 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: zoirovazuhra@mail.ru*

За последние десятилетия разработан ряд подходов к лечению онкологических заболеваний: иммунотерапия, клеточная терапия, а также перепрограммирование клеток и редактирование генома. Среди предлагаемых способов терапии особое место занимают подходы, направленные на безопасную и эффективную доставку фармацевтических препаратов в клетки-мишени и/или ткани. Большинство современных методов лечения, как правило, основаны на системной доставке лекарственных препаратов в кровотоки; поэтому важной научной и практической задачей является создание таких терапевтических препаратов, которые одновременно способны повысить эффективность выпуска и контроль дозы лекарственного препарата.

Целью представленной работы является получение нанокомпозитов на основе природного полимера, гиалуроновой кислоты, функционализированной магнитными наночастицами, иммобилизация противоопухолевого препарата, доксорубицина, а также изучение контролируемого высвобождения лекарства.

Были получены магнитные наноконтейнеры с различным содержанием магнитной фазы, также изучены их физико-химические свойства и рассмотрено действие фермента, специфичного по отношению к полисахариду, – гиалуронидазы – на полученные магнитные наноконтейнеры.

Для изучения физико-химических характеристик полученных магниточувствительных нанокомпозитов использовали методы динамического и статического рассеяния света, а также просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Установлено, что исследуемые частицы представляют собой структуры сферической симметрии, характеризующиеся гидродинамическими радиусами от 110 до 150 нм; радиусами инерции от 60 до 80 нм.

С целью изучения влияния фермента на полученные нанокомпозиты использовали методы динамического рассеяния света и ПЭМ. Показано, что действие фермента сопровождается распадом магнитных полисахаридов на частицы размером 40 нм, а также на низкомолекулярные остатки гиалуроната натрия. Показано, что увеличение содержания магнитных наночастиц в составе нанокомпозитов приводит к ускорению действия фермента.





Получение мембранных материалов из растворов полилауролактама в бензиловом спирте

Ильина С.О.^{1,2}, Ильин С.О.²

Студент, 2 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: lady.ilina.sv@mail.ru

Применение мембранных материалов стало неотъемлемой частью множества технологических операций в различных областях промышленности. Среди большого количества способов получения пористых мембран наибольшую применимость имеет метод фазового разделения растворов полимера. В его результате образуется двухфазная система, в которой фаза с более высоким содержанием полимера формирует пористую пленку, а фаза с более низким содержанием полимера образует поры. Полимерные мембраны должны соответствовать не только необходимым требованиям по степени их проницаемости и селективности, но и быть химически стойкими и инертными по отношению к фильтруемому веществу и окружающему оборудованию. Поэтому для работы в агрессивных средах актуально изготавливать мембраны из инертных полимеров, например из полилауролактама (полиамида 12, ПА 12). Он гидрофобен, стоек к физическому, химическому и температурному воздействию. Поэтому для растворения ПА 12 используют сильные растворители, такие как гексафторизопропанол и м-крезол, являющиеся токсичными и опасными для окружающей среды. Вследствие этого существует проблема подбора эффективного и безопасного растворителя. Таким растворителем может быть бензиловый спирт, в котором ПА 12 растворяется при высоких температурах. В связи с этим, цель работы – оценить возможность получения мембранных материалов из растворов ПА 12 в бензиловом спирте (БС), а также исследовать их структурные особенности.

В качестве объектов исследования использовали ПА 12 с молекулярной массой 34700 г/моль и БС, для которых рассчитали диаграмму фазового состояния на основе их параметров растворимости. Для оценки свойств полиамидных растворов применяли метод ротационной вискозиметрии, причем ПА 12 растворяли в БС в массовых соотношениях 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70, 35/65, 40/60. Полученные растворы наносили между слоями антиадгезионной пленки и пропускали через валы ламинатора. Часть пленок после выхода из ламинатора окунали в ванну с изопропанолом температурой 25 °С с целью инициировать фазовый распад за счет действия осадителя. Другую часть пленок промывали в ванне с изопропанолом после их остывания до комнатной температуры, стремясь добиться фазового распада вследствие охлаждения без участия осадителя. Морфологию поверхности и поперечных срезов промытых и высушенных пленок изучали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

При исследовании реологических свойств выяснили, что все рассмотренные растворы являются концентрированными, получили концентрационные зависимости температуры фазового распада растворов и оценили депрессию кристаллизации ПА 12 в связи с пластифицирующим действием БС. СЭМ показала, что структура пленок, полученных методом охлаждения, является рыхлой вне зависимости от концентрации полимера, что связано с особенностями протекания фазового распада. Для получения мелкопористых мембранных материалов целесообразнее использовать метод осаждения раствора ПА 12 в нерастворителе, поскольку в таком случае образующиеся пленки имеют более плотную структуру.

Исследование выполнено за счет средств гранта РНФ № 19-79-10283.



**Синтез лигандов на основе полисилоксанов
для получения координационно-сшитых полимеров**
Ильина Т.М.^{1,2}, Ким Э.Е.², Коновеич Ю.Н.², Музафаров А.М.^{2,3}

Студент, 3 курс бакалавриата

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

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

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

E-mail: Tatiana.ilina.work@mail.ru

В настоящее время полисилоксаны широко используются во многих отраслях науки. Они занимают особую нишу в различных исследованиях, так как обладают ценными свойствами: термическая стабильность, химическая и биологическая инертность, низкая токсичность [1].

В данной работе полисилоксаны были использованы в качестве высокомолекулярной составляющей для получения координационных полимеров. Координационные, или хелатные, полимеры – это перспективный класс соединений, получаемый путем внедрения ионов металлов в полимерную цепь за счет координационного связывания. Они могут обладать памятью формы, самозалечиванием, термической чувствительностью и другими характеристиками [2].

Для получения координационных полимеров в качестве органического лиганда нами был использован функциональный β -дикетон, который был введен в полисилоксановую цепь путем реакции гидросилилирования. β -Дикетоны обладают следующими свойствами: активность в комплексообразовании, высокая стабильность, контролируемый размер и многими другими [3]. Таким образом, были синтезированы полисилоксаны с различным содержанием β -дикетонных фрагментов в цепи. Взаимодействие данных соединений с ионами металлов приводит к образованию сшитых пленок. При изменении количества сшивок, можно варьировать физические и механические свойства материалов. Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

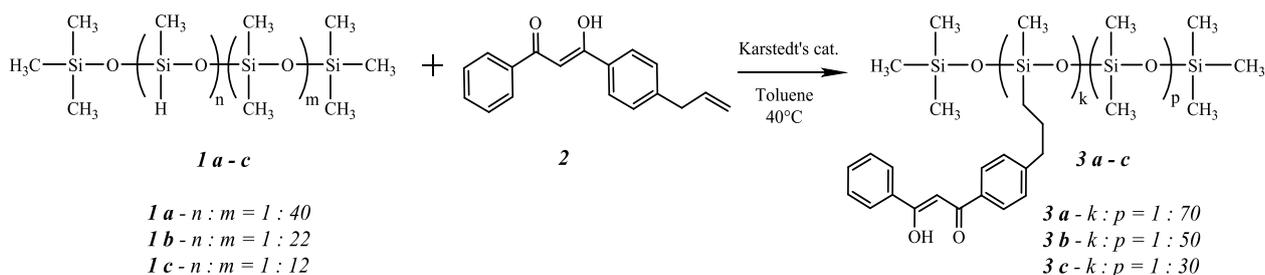


Схема 1. Схема получения полимеров с различным содержанием лиганда в цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №18-73-10152

Литература

1. Yi B., Wang Sh., et. Chem.Eng.J. 2021. Vol. 405. 127023.
2. Liu L., Liang Sh., et. ChemCom. 2017. Vol.53. 12088-1209.
3. Kim E.E., Yu.N. Kononevich., et. React. and Funct. Polym. 2021. Vol. 164, 104896.

**Модифицированные олигомеры ϵ -капролактона для фотополимерной 3D-печати: синтез и УФ-сшивание****Илющенко А.К.^{1,2}, Калинин К.Т.², Седуш Н.Г.²***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Московский физико-технический институт (государственный университет),
Москва, Россия*²*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия**E-mail: ilyushchenko.ak@phystech.edu*

Биоразлагаемые биосовместимые полимеры на основе циклических сложных эфиров активно применяются в качестве исходных материалов для изготовления изделий медицинского назначения: матриц и скаффолдов для тканевой инженерии, хирургических нитей, эндоваскулярных имплантатов, а также различных фиксаторов в травматологии. В зависимости от химического состава и молекулярной структуры механические свойства полимеров на основе лактонов варьируются в широком диапазоне: от мягких и эластичных до жестких высокопрочных материалов. Применение аддитивных технологий дает возможность высокоточного изготовления биоразлагаемых имплантатов сложной формы, в том числе персонализированных. Однако существует ограниченный выбор биосовместимых фотоотверждаемых композиций, особенно для изготовления биоразлагаемых медицинских изделий. В этой работе мы представляем биоразлагаемые олигомеры ϵ -капролактона, отверждаемые УФ-излучением, которые потенциально могут быть использованы в фотополимерной 3D-печати. Для биомедицинских применений сшитых полимерных сеток важно контролировать их механические свойства, которые зависят от молекулярных характеристик исходных олигомеров. Поэтому целью данной работы было исследовать влияние молекулярного строения модифицированных олигомеров на свойства сшитых материалов на их основе. Для этого на первом этапе методом полимеризации с раскрытием цикла в присутствии активаторов с разным числом ОН-групп были синтезированы линейные и звездообразные (3- и 6-лучевые) олигомеры ϵ -капролактона с разной длиной луча (5 и 50 мономерных звеньев). Далее была проведена их модификация производным метакриловой кислоты для получения УФ-сшиваемых олигомеров. Степень модификации составила $\sim 98\%$. УФ-отверждение функционализированных олигомеров проводили в присутствии фотоинициатора при облучении ультрафиолетом (длина волны 365 нм) при температуре 100 °С. Исследование механических свойств сшитых материалов проведено на испытательной машине Instron. Сшитые материалы на основе олигомеров с длиной луча 50 звеньев в зависимости от числа лучей характеризовались модулем упругости от 200 до 300 МПа, а с более короткими лучами (5 звеньев) – от 5 до 10 МПа. Таким образом, была продемонстрирована зависимость механических свойств биоразлагаемых биосовместимых сшитых полимеров от молекулярной структуры исходных олигомеров. При повышенной температуре олигомеры обладали достаточно низкой вязкостью и быстро сшивались под действием ультрафиолета, что делает их перспективными материалами для применения в фотополимерной 3D-печати.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-5517.2021.1.3).

Литература

1. Södergård A., Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition // Prog. Polym. Sci. 2002. Vol. 27, № 6. P. 1123–1163.
2. Zhang X. et al. Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1994. Vol. 32, № 15. P. 2965–2970.





Влияние ароматической природы жесткого сегмента на структуру и морфологию кристаллизуемых полиуретанов

Имамудинова А.М.

Студент, 4 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: arinaimamutdinova@yandex.ru

Кристаллическая структура и супрамолекулярная организация термопластичного полиуретана на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипината в качестве мягкого сегмента и жесткого сегмента на основе ароматического 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола была изучена методами ТГА, ДСК, ИКС и ЯМР.

Методом ТГА было установлено, что наличие кристаллизуемого полиэфирного сегмента и высокой доли упорядоченных жестких фрагментов за счет сетки водородных связей приводит к высоким механическим свойствам и термической стабильности образцов вплоть до 358 °С, а полное разрушение цепи происходит при 550 °С.

Методом ДСК в изотермическом режиме при 20 °С показано достижение максимальной доли кристаллической фазы мягкого сегмента в течение 30 минут, которое связано с быстрым процессом фазового разделения при кристаллизации. Параметр Авраами составляет величину 2,7, что соответствует трехмерному росту сферолитов. Методом ЯМР исследована эволюция подвижности цепи во время кристаллизации из расплава при 20 °С, выявляющая кристаллизацию и степень фазового разделения между кристаллическими и аморфными фрагментами. Высокая степень фазового разделения между мягким и жестким сегментом приводит к высокой скорости кристаллизации фрагмента и формированию смешанной фазы поли(1,4-бутиленгликоль)адипинатного сегмента с большей долей альфа кристаллов непосредственно после кристаллизации. В процессе выдержки при комнатной температуре в течение 5 дней после кристаллизации наблюдается формирование стабильных альфа кристаллов полиэфирного сегмента.

При исследовании процессов биологической и гидролитической деградации показано, что образцы стабильны в гидролитической среде, а инкубация в бактериальной среде в течение 21 при 37 °С приводит к морфологическим и структурным изменениям.

Полученные результаты являются необходимыми для понимания структуры термопластичного полиуретана и управления его свойствами.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации ААА-А19-119032690060-9). Автор выражает благодарность научному руководителю Горбуновой Марине Александровне, а также Терентьеву Алексею Алексеевичу за проведение биологических исследований и Грунину Леониду Юрьевичу за ЯМР-исследования.



**Молекулярные комплексы яблочного пектина с метиловым эфиром *L*-гистидина****Исаева А.Р., Алиева В.А.***Магистрант 1 года обучения**Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия**E-mail: aliya_isaeva_1999@mail.ru*

В настоящее время исследование аминокислот и их производных, присоединённых к полисахаридам, является одним из актуальных направлений биоорганической химии. Химическая фиксация аминокислот на полисахаридной матрице позволяет создавать препараты пролонгированного действия с низкой токсичностью и необходимым балансом липофильно-гидрофильных свойств [1]. Среди биополимеров-носителей, которые могут быть использованы для этой цели, наибольший интерес представляют пектины, которые находят широкое применение в фармацевтике для создания новых лекарственных форм, что позволяет снизить токсичность исходного лекарственного соединения, повысить терапевтическую эффективность, а также приобрести пролонгированность действия [2]. Среди незаменимых аминокислот перспективно применение гистидина и его производных, которые входят в состав активных центров многих ферментов и являются предшественниками в биосинтезе гистамина.

Целью данной работы является изучение взаимодействия метилового эфира *L*-гистидина с яблочным пектином, выявление влияния структуры комплексообразователя и биополимерной матрицы на эффективность их взаимодействия. Методами спектрофотометрии и рН-метрии установлено образование межмолекулярных комплексов яблочного пектина с метиловым эфиром *L*-гистидина состава 1:1. Установлено, что наиболее благоприятным диапазоном комплексообразования являются физиологически приемлемые значения рН 6–7. Определены константы устойчивости и стандартные термодинамические характеристики (ΔH° ; ΔG° ; ΔS°) процесса комплексообразования. Обнаружено, что комплексообразование контролируется энтальпийной составляющей ($\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$) и протекает самопроизвольно ($\Delta G^\circ < 0$). Методами ИК-, ^1H -, ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано, что комплексообразование метилового эфира *L*-гистидина с пектином осуществляется посредством карбоксильных групп пектина и атомами азота имидазольного кольца аминокислоты с дополнительной стабилизацией комплекса посредством слабых водородных связей между гидроксильными функциями биополимера и карбонильными группами органического агента. Пектины, модифицированные метиловым эфиром *L*-гистидина могут быть предложены в качестве лекарственных средств пролонгированного действия и активных пищевых добавок.

Литература

1. Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Колесов С.В. Комплексные соединения меди(II) с яблочным пектином, модифицированным *L*-гистидином и *L*-фенилаланином // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 8. С.1269-1276.
2. E. Calce., E. Mignogna., V. Bugatti., M. Galdiero., V. Vittoria., S. DeLuca. Pectin functionalized with natural fatty acids as antimicrobial agent // International Journal of Biological Macromolecules. 2014, V. 68. p. 28-32.





Ацидолиз отходов эластичного пенополиуретана

Исмаилов Д.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

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: ismaylov.d.a@edu.mirea.ru

Полиуретан (ПУ) является продуктом взаимодействия диизоцианатов и полиэфир-полиолов, который в своем составе содержит NCOO–группы. По данным за 2020 год объёмы производства ПУ оценивают в 29 млн. тонн [1]. В настоящее время возникла проблема накопления отходов ПУ. Простое сжигание и захоронение пагубно влияет на окружающую среду. Физические способы переработки позволяют получить только полуфабрикат. Поэтому к химическим способам переработки проявляют особый интерес, поскольку они позволяют получить сырьё, которое повторно используют для синтеза ПУ.

Одним из таких способов является ацидолиз, который в настоящее время практически не изучен. Первоначально в лабораторных условиях получали эластичный пенополиуретан (ЭППУ). Далее его подвергали криогенному измельчению. Процесс ацидолиза измельченного ЭППУ проводили в среде первичного полиола в присутствии янтарной кислоты (ЯК) при 200 °С в течение 3 часов. В исследованиях изменяли концентрацию ЯК в интервале от 5 до 15 масс.% в расчете на реакционную систему. Показано, что при концентрации ЯК более 12 масс.% в системе параллельно с конверсией NCOO–групп происходит образование твердой фазы, состоящей из олигомеров ПУ и диаминосоединений. При изменении концентрации ЯК от 5 до 10 масс.% происходит изменение конверсии NCOO–групп в интервале от 90 до 100 %.

Образец восстановленного полиола (ВП), полученного при концентрации ЯК 10 масс.%, использовали для получения ЭППУ, при этом содержание ВП в смеси с первичным полиолом составляло 16 масс.%. Показано, что использование ВП в рецептуре вспенивания не влияет на основные физико-механические характеристики пены: плотность – 38 кг/м³, напряжение при сжатии – 3.1 кПа, остаточная деформация сжатия – 3 %.

Таким образом, ацидолиз ЭППУ позволяет получить из него ВП и использовать его для замены первичного в рецептурах получения пен различного назначения.

Литература

1. Gama, N. V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials* 2018, 11, 1841–1875.





**Влияние размера наночастиц магнетита
и концентрации ионогенных звеньев катионных сополимеров акриламида
на процесс седиментации суспензии диоксида титана**

Кашина Е.С., Никонорова Д.А., Проскурина В.Е.

Ассистент

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: shabrova.93@mail.ru

В последние два десятилетия значительное внимание уделяется разработке методов разделения в магнитном поле с использованием магнитных нано- и микрочастиц, открывших широкие возможности применения в химии, биохимии, биологии и медицине. Использование магнитных материалов на практике зависит от их свойств, в том числе намагниченности, морфологии, формы, размера и полидисперсности по размерам. И понимание корреляции между магнитными свойствами и размером и формой магнитных наночастиц (МНЧ) является предпосылкой для широкого применения магнетизма в областях разделения. Микрочастицы имеют малую удельную поверхность доступную для присоединения функциональных групп, вследствие чего требуются микросферы с размерами частиц меньше 1 микрометра, обеспечивающие достаточно высокую удельную поверхность, доступную для иммобилизации реакционноспособных групп, ферментов и других биологически активных соединений, а также повышают каталитическую активность в реакциях фазового переноса. Однако слишком маленькая частица может перестать быть магнитно восприимчивой, поэтому размер магнитных частиц должен быть оптимальным с сохранением большой площади поверхности и достаточными магнитными свойствами.

В работе были синтезированы магнитные флокулянты (МФ) на основе наночастиц Fe_3O_4 и статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата, отличающиеся по значениям концентрации ионогенных звеньев и молекулярной массе (К1: $\beta = 4$ мол.%, $M = 3.8 \cdot 10^6$; К2: $\beta = 25$ мол.%, $M = 0.745 \cdot 10^6$; К3: $\beta = 68$ мол.%, $M = 3.7 \cdot 10^6$). На первой стадии методом соосаждения получали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , которые диспергировали в воде Millipore для дальнейшего применения [1]. На втором этапе получали МФ путем смешения растворов синтетических полимеров с магнитной дисперсией. Методом динамического светорассеяния измерены размеры и дзета-потенциал синтезированных частиц магнетита и магнитных флокулянтов. Для определения химической структуры анализируемых образцов МФ с частицами магнетита разного размера были использованы данные ИК Фурье-спектроскопии. Флокулирующие свойства МФ оценивали на модельной дисперсной системе – суспензии TiO_2 , которая была охарактеризована по размерам частиц (средний размер частиц $R_{cp} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ м) и ζ -потенциалу ($\xi = -11$ мВ). Рассмотрено влияние размера наночастиц магнетита на величину флокулирующих параметров. Наибольшие значения флокулирующего эффекта зафиксированы для образца с размером частиц магнетита 70 нм. При наложении внешнего магнитного поля эффективность действия магнитных наноконкомпозитов выше по сравнению с индивидуальными катионными сополимерами акриламида.

По результатам работы можно сделать вывод, что показана перспективность применения новых магнитных флокулянтов для разделения биоконпонентов и очистки биосистем различной природы.

Литература

1. Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Крупин А.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник технологического университета. Казань. 2021. Т. 24. №10. С. 5 -9.



Получение координационно-сшитых полимеров на основе кремнийорганических лигандов и органометаллосилоксанов**Ким Э.Е.¹, Кононович Ю.Н.¹, Щеголихина О.И.², Дюжикова Ю.С.², Музафаров А.М.^{1,2}***Аспирант 3 года обучения*¹*Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия*²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия**E-mail: ela-kim@mail.ru*

Полимерные материалы, как известно, широко применяются в качестве покрытий. В настоящее время развитие науки о высокомолекулярных соединениях позволяет получать покрытия, позволяющие не только повышать механическую прочность изделий, но и придающие способность к самозалечиванию, гидрофобность, позволяющие визуализировать изменения среды или повреждения [1]. Последнее возможно осуществить с помощью флуоресцентных покрытий. Существуют различные способы их получения, один из них – это введение комплексных соединений редкоземельных элементов в полимерную матрицу [2]. В данной работе был использован подход, в котором ионы металла вводили в реакцию с лигандами, ковалентно связанными с кремнийорганическими полимерами, с образованием сшитых структур.

В качестве лигандов были использованы β -дикетоны, которые являются одними из наиболее распространенных лигандов для редкоземельных металлов. В свою очередь, ионы редкоземельного металла – европия – были введены в матрицу в виде металло-органосилоксана, содержащего различные заместители при атоме кремния. Данная структура является химически сходной с полидиметилсилоксаном и, следовательно, более совместимой, чем неорганические соли, а также может выступать в роли наполнителя, улучшающего механические свойства получаемого композита.

В данной работе были получены флуоресцентные композитные пленки на основе модифицированного полидиметилсилоксана (матрица) и различных органоευропейсийсилоксанов (наполнитель и сшивающий агент) и исследованы их термические, механические и оптические свойства.

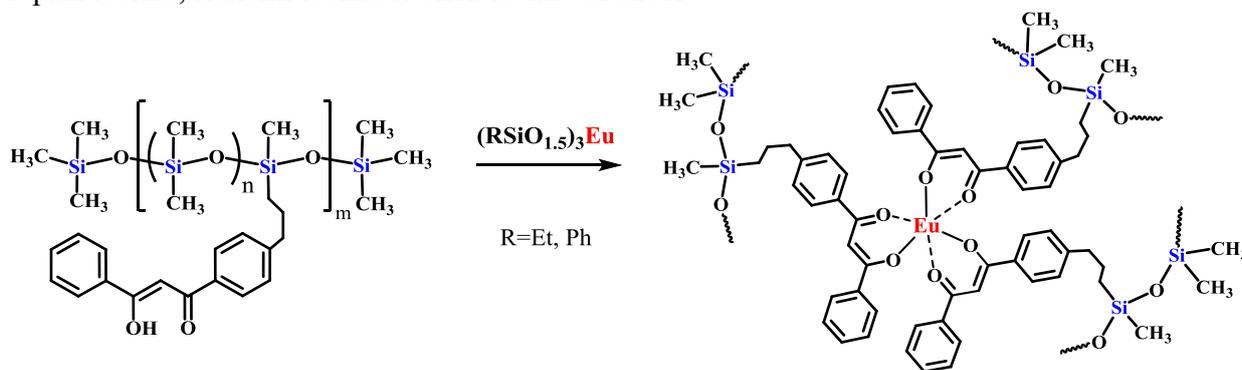


Рис. 1. Схема получения координационно-сшитых полимеров

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10152)

Литература

1. Hosseini M., Makhlouf A. Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings. Springer, Cham. 2016
2. Zhao D., Yang J. Luminescent self-healing materials constructed via coordination between lanthanide ions and phenanthroline-tethered to polymer chain // Dyes Pigm. 2022. Vol. 197. P. 109864



Исследование характеристик растворов на основе гиалуроновой кислоты с добавлением мангиферина

Климшина В.И., Виноградова Д.А., Морозкина С.Н.

Студент, 4 курс бакалавриата

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vadusha375@gmail.com

Гиалуроновая кислота (ГК) – природный гетерополисахарид, состоящий из повторяющихся остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, которые связаны между собой чередующимися гликозидными связями [1]. Благодаря своим специфическим физико-химическим свойствам и соответствующим биологическим требованиям ГК используется в различных медицинских областях, включая регенеративную медицину и тканевую инженерию, а также в адресной доставке лекарственных препаратов [2].

Мангиферин является биологически активным производным ксантона, присутствующим в виде гликозида в различных семействах растений, в том числе и в *Mangifera indica* [3]. Несмотря на широкие фармакологические возможности, мангиферин имеет плохую растворимость, трансмембранную проницаемость и биодоступность, что ограничивает его практическое применение в медицине [4]. Один из методов улучшения эффективности мангиферина – это интеграция биологически активного вещества в систему доставки на основе полимерной матрицы.

Реологические свойства и электропроводность являются важными характеристиками растворов полимеров, определяющими возможность использования таких растворов для формирования полимерных нановолокон. Для исследования данных свойств были приготовлены 1,9% водно-органические растворы ГК с добавлением мангиферина в массовом соотношении 19:1, 13:1, 9.5:1 и 8:1 соответственно. Электропроводность измерялась на приборе Mettler Toledo SevenCompac pH/Cond S213 при комнатной температуре 24 ± 2 °C. Исследование показало, что добавление мангиферина увеличивает электропроводность растворов ГК. Измерение динамической вязкости проводилось на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 502 с цилиндрической измерительной системой при скорости сдвига от 0.1 с^{-1} до 100 с^{-1} в температурном диапазоне от 25 до 40 °C. Были построены графики зависимости динамической вязкости исследуемых растворов от скорости сдвига при различной температуре. По данным графикам видно, что увеличение температуры и скорости сдвига приводит к уменьшению динамической вязкости растворов, а увеличение содержания мангиферина в растворах повышает их динамическую вязкость.

Работа выполнена при поддержке гранта 321287 "Рентгеновские лазерные технологии в нано- и биоматериаловедении".

Литература

1. Радаева И.Ф., Костина Г.А., Змиевский А.В. Гиалуроновая кислота: биологическая роль, строение, синтез, выделение, очистка и применение (обзор)//Приклад. биохим. микробиол. – 1997. – Т.33. – №.2. – С.133-137.
2. Fallacara A., Baldini E., Manfredini S., Vertuani S. Hyaluronic Acid in the Third Millennium//Polymers. – 2018. – Vol.7. – №.7. – P.701-737.
3. Vyas A., Syeda K., Ahmad A., Padhye S., Sarkar F.H. Perspectives on medicinal properties of mangiferin //Mini Rev Med Chem. – 2012. – Vol.12. – №.5. – P.412-425.
4. Du S., Liu H., Lei T., Xie X., Wang H., He X., Tong R., Wang Y. Mangiferin: an effective therapeutic agent against several disorders//Molecular Medicine Reports. – 2018. – Vol.18. – №.6. – P.4775-4786.





Контролируемая полимеризация метакриловых мономеров под действием света при участии производных фенотиазина в качестве катализаторов

Князева Н.А., Гришин И.Д.

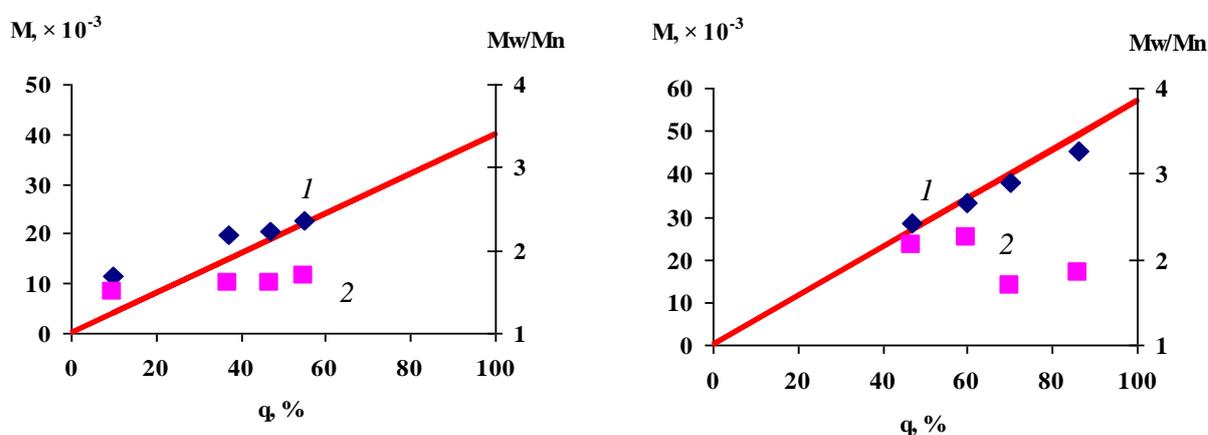
Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Концепция контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома под действием света в присутствии органических катализаторов, известная в иностранной литературе как Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (Metal-Free ATRP), появилась несколько лет назад как эффективный метод синтеза высокомолекулярных соединений с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. В отличие от традиционного метода ATRP, который базируется на использовании катализаторов на основе тяжелых металлов, проведение процесса по механизму Metal-Free ATRP позволяет избежать загрязнения полимеров остатками металлсодержащего катализатора, что расширяет область применения получаемых образцов. Кроме того, фотохимическая активация процесса Metal-Free ATRP характеризуется высокой энергоэффективностью.

В данной работе представлено исследование фотополимеризации по механизму Metal-Free ATRP с использованием в качестве катализаторов 10-фенилфенотиазина (РТН) и 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина (PDPA). Процесс протекал в дегазированных ампулах при облучении источником с длиной волны 365 нм в течение 4 – 12 часов. Была исследована возможность проведения полимеризации под действием бифункционального инициатора этилен-бис(2-бромизобутирата) (2F-BiB). Протекание полимеризации метакриловых мономеров сопровождается линейным ростом молекулярной массы образцов с увеличением конверсии (рис. 1). Реализация механизма подтверждается наличием на концах «спящих» полимерных цепей атомов галогена, зафиксированных методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии.



А - MMA

В - t-BuMA

Рис. 1. Зависимости: 1 – среднечисловой молекулярной массы; 2 – коэффициента полидисперсности от степени превращения метилметакрилата (А) и трет.бутилметакрилата (В) при мольном соотношении [мономер]:[2F-BiB]:[РТН] = 400:1:0,4. Прямая линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

В работе показано, что наиболее предпочтительно использование бромсодержащих инициаторов для проведения процесса полимеризации в условиях Metal-Free ATRP. Применение CCl_4 в качестве инициатора приводит к снижению эффективности инициирования, что выражается в несоответствии практически полученных и теоретически рассчитанных молекулярных масс.





Влияние состава композиционных высокопористых частиц хитозана на электрореологическую активность их суспензий в силиконовом масле
Ковалева В.В.^{1,2}, Кузнецов Н.М.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Вдовиченко А.Ю.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,3}

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия*

³*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: victorykovaleva@gmail.com

Электрореологическим (ЭР) эффектом называется быстрое и обратимое изменение физико-механических свойств (предела текучести, вязкости, модулей накопления и потерь) суспензий поляризуемых нано- или микрочастиц в диэлектрической среде. Природа явления связана с формированием протяженных колончатых структур частицами наполнителя в электрическом поле [1].

Особым классом наполнителей для ЭР суспензий являются полимерные и полимер-композитные частицы. Использование природных полисахаридов (хитина, хитозана, целлюлозы) открывают перспективы для создания экологически безопасных низкоконцентрированных ЭР материалов с более контрастным откликом, благодаря формированию в суспензии перколяционной сетки при низких концентрациях порядка единиц масс.%. Недавно продемонстрирован высокий ЭР эффект суспензий высокопористых частиц хитозана в полидиметилсилоксане при чрезвычайно низкой концентрации менее 1 масс.% (0.62 об.%) [2]. Изменение электрофизических характеристик наполнителя за счет формирования композитных частиц позволяет регулировать ЭР активность наполнителя. Цель данной работы заключается в исследовании влияния структуры и состава композиционных частиц пористого хитозана с наночастицами целлюлозы и с наночастицами серебра на ЭР свойства их суспензий в полидиметилсилоксане (силиконовом масле).

В работе методом сублимационной сушки получены композиционные частицы целлюлоза/хитозан с различным соотношением компонентов в соответствии с содержанием целлюлозы 0.01/1, 0.1/1, 1/1, 2/1 и 5/1, и частицы хитозан/серебро с массовым соотношением: 10/1, 5/1, 2/1, 1/1. Морфология и состав частиц подтверждены методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Исследовано ЭР поведение 1 масс.% суспензий полученных частиц в полидиметилсилоксане. Все суспензии проявляют ЭР эффект: предел текучести и вязкость суспензий увеличивается с ростом напряженности электрического поля. Методом диэлектрической спектроскопии для каждой суспензии получены частотные зависимости электрофизических характеристик (проводимости и диэлектрической проницаемости). Показано, что изменение состава наполнителя влияет на электрофизические характеристики частиц, и как следствие, суспензий. Также особенности изменения структуры композитных наполнителей находят отражение и на седиментационной устойчивости суспензий. В докладе обсуждаются перспективы создания ЭР суспензий с заранее заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00205).

Литература

1. Dong Y.Z., Choi K., Kwon S.H., Nam J.-D., Choi H.J. Nanoparticles functionalized by conducting polymers and their electrorheological and magnetorheological applications// *Polymers (Basel)*. 2020. Vol. 12, № 1. 31 pp.
2. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Yu., Bakirov A.V., Kamyshinsky R.A., Istomina A.P., Grigoriev T.E., Chvalun S.N. Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles// *Carbohydr. Polym.* 2021. Vol. 256. P. 117530.





**Получение ненасыщенных полиэфирных смол
на основе вторичного полиэтилентерефталата**
Козлова К.А., Киришанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.

Студент, 4 курс бакалавра

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: freudgreyharris@gmail.com

Утилизация отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) является в настоящее время актуальной задачей техники и технологий. Наиболее перспективен химический рециклинг [1]. Одним из направлений химического рециклинга ПЭТ является получение ненасыщенных полиэфирных смол (НПС).

Существуют различные подходы к получению НПС. Первый – гидролиз или алкоголиз ПЭТ до терефталевой кислоты (ТФК) или диметилтерефталата (ДМТФ) и дальнейший синтез НПС с добавлением мономеров. Второй – синтез смолы на основе продукта гликолиза ПЭТ низкомолекулярным гликолем, обычно этиленгликолем. Оба способа предполагают снижение молекулярной массы ПЭТ преимущественно до низкомолекулярных веществ – ТФК, ДМТФ, бис(2-гидроксиэтил терефталат) (БГЭТ) – и дальнейшую поликонденсацию до более высоких молекулярных масс, которые соответствуют олигоэфирам [2]. Третий способ основан на одновременном гликолизе и межцепном обмене полиэтилентерефталата со сложным олигоэфиром [2].

Олигоэтилентерефталат (ОЭФ) получали поликонденсацией этиленгликоля (ЭГ) и фталевого ангидрида (ФА). При температуре 140 °С в расплав ФА вводили ЭГ в мольном соотношении ангидрида к гликолю 1:1.25. Затем систему выдерживали в течение 1,5 часа под вакуумом 40 мбар, при этом температуру увеличивали до 190 °С. Синтез олиго(этилен фталат-со-терефталата) проводили одновременным гидролизом и межцепным обменом ПЭТ и ОЭФ. Образцы были совместно расплавлены при температуре 275 °С в атмосфере азота. Далее температуру понижали до 250 °С и вели реакцию в течение 1,5 часов при перемешивании 50 об/мин.

Для получения НПС синтез вели при температуре 150 °С под вакуумом 40 мбар. Три образца НПС с мольным соотношением олиго(этилен фталат-со-терефталата), мономеров диэтиленгликоля и малеинового ангидрида 4:2:2, 4:2:1, 4:1:2 имели различные свойства. Цветность по шкале Гарднера для первого и второго образца составила 3, для третьего – 2. Среднечисловые молекулярные массы образцов составили 950, 700 и 1250 г/моль, соответственно.

Для отверждения НПС в НПС (40 % масс.) добавляли порошок карбоната кальция (45 масс.%) и стирол (15 масс.%). Затем вмешивали инициатор пероксид бензоила в количестве 2 масс.% от массы смолы, предварительно добавив в НПС эквимолярное инициатору количество ускорителя диметиланилина. Образцы с большим содержанием звеньев малеата имели более высокую температуру размягчения, в отличие от образца с низкой степенью ненасыщенности. Время жизни первого образца составило 45 мин, второго – 135 мин, третьего – 65 мин.

Таким образом, были получены ненасыщенные полиэфирные смолы на основе вторичного полиэтилентерефталата с высокими молекулярными массами.

Литература

1. Киришанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Исследование способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2022. Т. 1. № 1-2.
2. Kirshanov K., Toms R., Melnikov P., Gervald A Investigation of Polyester Tire Cord Glycolysis Accompanied by Rubber Crumb Devulcanization // Polymers. 2022. V. 14. I. 4. P. 684.



Синтез новых термостойких термореактивных олигоимидов**Колесников Т.И., Орлова А.М.**

Студент, 4 курс аспирантуры

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, РоссияE-mail: kolesnikov@ispm.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются уникальным классом материалов. В сравнении с традиционными материалами, они позволяют добиться значительного снижения веса при сохранении эксплуатационных характеристик. Важной задачей является разработка, ПКМ способных к эксплуатации при повышенных температурах. Наиболее перспективными смолами обладающими рекордной теплостойкостью и огнестойкостью являются фталонитрильные (ФН) связующие. Однако, недостатком ФН смол является необходимость в длительной, высокотемпературной обработке для получения отвержденной матрицы. Так же, при отверждении ФН смол необходимо использование отверждающих добавок, что приводит к необходимости в дополнительной стадии при производстве. Такие низкомолекулярные добавки в ходе высокотемпературной сшивки могут переходить в газообразное состояние и образовывать пустоты в матрице, приводя к ухудшению механических свойств, а также окисляться. Поэтому перспективным является подход по разработке ФН смол, способных к сшивке без низкомолекулярных добавок.

В данной работе было разработано новое ФН связующее, способное к сшивке без отверждающих добавок за счет совместного отверждения пропаргильных и ФН групп в одной молекуле. Структура данного олигоимида приведена на рисунке 1. Для этих целей был синтезирован новый диамин — 5-(2-пропин-1-илокси)бензола-1,3-диамин из тринитробензола и пропаргильного спирта в две стадии. Химическую структуру олигоимидов подтверждали методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики исследовали с помощью ГПХ. Также были синтезированы модельные олигоимиды, содержащие только пропаргильные и только ФН группы. Олигоимиды имели хорошую растворимость в легколетучих органических растворителях и низкую температуру стеклования в области 130 °С. Методами ДСК и ИК-спектроскопии была показана возможность ускорения полимеризации ФН групп интермедиатами, образующимися в ходе реакции пропаргильных групп. Была рассчитана энергия активации 2-х стадий полимеризации.

У отвержденного полимера пропадала растворимость в органических растворителях, а температура стеклования превышала 400 °С. Сшитый полимер был исследован с помощью термогравиметрического и динамико-механического анализа, была исследована поверхность скола на наличие пор с помощью сканирующего электронного микроскопа. Также была исследована термическая стабильность расплава. Данный олигоимид имеет перспективу использования в качестве матрицы для термостойких ПКМ.

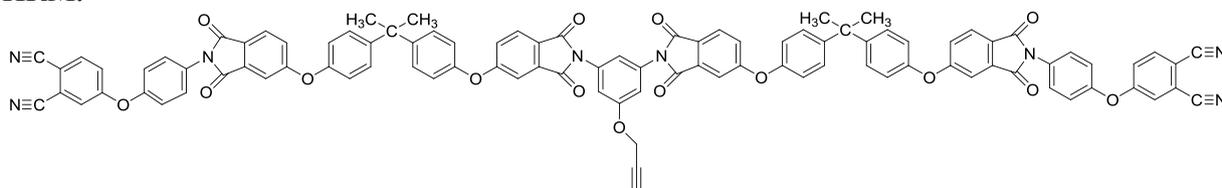


Схема 1. Химическая структура олигоимида, содержащего пропаргильные и фталонитрильные группы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01173

Литература

1. Kolesnikov T. I. et al. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior //European Polymer Journal. – 2021. – Т. 161. – С. 110865.

Модифицирование поверхности текстильных волокон обработкой полиамидом-6 и полиаминами

Кривенко К.А., Кукушкина Е.С.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

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

Двухстадийным процессом, основанным на жидкофазной гидрогенизации нитробензола, п-нитротолуола и п-нитроанилина и последующей окислительной полимеризации полученных аминов были получены полианилин (ПАНИ), политолуидин (ППТД), полифенилендиамин (ППФДА).

Синтезированные полимеры были использованы для получения текстильных композиционных материалов на основе текстильных волокон. На первой стадии получения данных материалов хлопковое волокно было покрыто пленкой полиамида-6. На второй стадии на полиамидную пленку был нанесен слой обработанных полиаминов. Поверхность полученных композиционных материалов была исследована методом электронной микроскопии.



Рис.1. Микроскопические фотографии льняных волокон, обработанных полиамидом ($C = 0.5$ ммоль / л) и полиаминами: 1 – ПАНИ; 2 – ППФДА; 3 – ППТД.



Рис.2. Микроскопические фотографии льняных волокон, обработанных полиамидом ($C = 2.4$ ммоль / л) и полиаминами: 1 – ПАНИ; 2 – ППФДА; 3 – ППТД.

По данным электронной микроскопии более однородное покрытие волокон льна наблюдалось для политолуидина, полифенилендиамина.

Анализ волокон льна, обработанных раствором полиамида-6 различной концентрацией показал, что при увеличении концентрации раствора полиамида возрастает упорядоченность волокон и целостность всего пучка.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370008. Научный руководитель: к.т.н. Баранников М.В.

Взаимодействие доксорубина с ионотропными гелями на основе анионного полисахаридами

Кусая В.С.

Студент, 5 курса специалитета

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

E-mail: kusaya.vika@yandex.ru

В настоящее время эффективная борьба с различными заболеваниями требует адресной доставки лекарственных препаратов. Так как многие из них вредны для организма, необходимо уменьшить вредное воздействие препарата на здоровые органы и ткани. Также многие препараты не растворимы в воде или “рассеиваются” до тех пор, пока не достигнут нужного органа, адресная доставка помогает снизить дозу препарата и увеличить терапевтический эффект.

В качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов подходят различные полимерные микрогели, в данной работе матрицей является гиалуроновая кислота. Добавление двухзарядных ионов металлов к этому полисахариду в водных растворах приводит к образованию мостиковых структур, таких как $Me^{2+}-(COO^-)_2$, включающих атомы металла. Так образуется пространственная сетка, которая определяет роль микрогелей в качестве агентов адресной доставки [1].

Таким образом, был предложен способ получения водорастворимых, биосовместимых микрогелей на основе линейного природного полимера – гиалуроновой кислоты и сшивающего агента – катиона Ca^{2+} .

Были измерены гидродинамические размеры полученных микрогелей методом динамического светорассеяния. Установлено, что в присутствии сшивателя происходит существенное уменьшение размеров образующихся частиц микрогелей по сравнению с исходным полисахаридом. Так, что для ионно-сшитых микрогелей гидродинамический диаметр, D_h , составляет 150 ± 10 нм и не зависит от условий синтеза микрогелей. При этом D_h исходного линейного полисахарида составляет 300 ± 10 нм.

Полученные микрогели были изучены в качестве контейнеров для лекарственного препарата доксорубина методом флуориметрии. Обнаружено, что время жизни флуоресценции доксорубина как в присутствии микрогелей, так и в присутствии линейного полисахарида не зависит от их концентрации.

Определены константы связывания лекарства микрогелями и линейным полисахаридом.

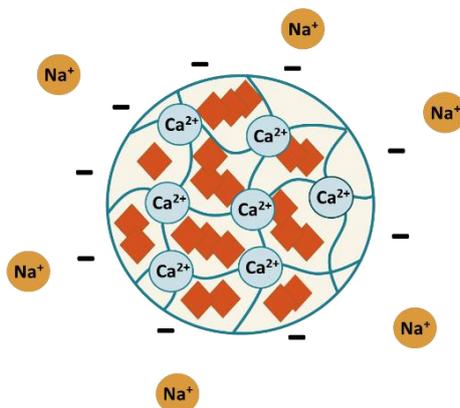


Рис. 1. Схематичное изображение ионно-сшитого микрогеля, наполненного доксорубицином

Литература

1. Winter W.T., Arnott S. Hyaluronic acid: the role of divalent cations in conformation and packing // J. Mol. Biol. Elsevier, 1977. V. 117. № 3. P. 761–784.



Получение фторсодержащих амфифильных сополимеров на основе N-винилпирролидона

Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: belved2014@ya.ru

Одним из наиболее удобных способов контролируемой радикальной полимеризации, который показывает высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT полимеризация). Её преимущества: толерантность используемых соединений к функциональным мономерам, широкие возможности в получении макромолекул сложной архитектуры, достаточно мягкие условия их синтеза [1].

Интерес к изучению фторированных полимеров обусловлен их способностью значительно улучшать свойства покрытий, используемых в современных изделиях. Фторсодержащие полимеры обладают высокой химической стойкостью, низкой поверхностной энергией, коэффициентом трения и показателем преломления. N-винилпирролидон (NВП) является стабильным, гидрофильным соединением, которое показывает хорошую биологическую совместимость [2]. Опираясь на эти свойства, NВП отлично подходит для использования в качестве второго блока сополимеров. Данный тип сополимеров, включает в себя положительные свойства как от фторполимеров (низкая поверхностная энергия), так и от полимеров N-винилпирролидона (нетоксичность).

Одним из основных применений таких сополимеров может стать создание покрытий с пониженной поверхностной энергией (гидрофобных) со скользкой поверхностью, препятствующей обрастанию. Фторсодержащие тонкие полимерные пленки являются перспективными материалами для изготовления биосенсоров, искусственных эндопротезов, митральных клапанов и других имплантатов, для которых недопустимо прилипание тромбообразующих компонентов [3].

Можно ожидать, что полученные сополимеры будут проявлять амфифильность и улучшенную способность к самоорганизации за счёт наличия гидрофобных и гидрофильных звеньев.

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT-сополимеризации 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротилакрилата (ГФИПА) и NВП; 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и NВП. Помимо сополимеризации в присутствии низкомолекулярного агента обратимой передачи цепи (дибензилтретиокарбоната) исследована сополимеризация в присутствии высокомолекулярных RAFT-агентов на основе ПГФИПА и ПОФПА. Другие важные задачи: получение кривых состава сополимеров, расчет относительных активностей мономеров и изучение изотерм поверхностного давления.

Литература

1. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // Polymer Science, Series B. 2017. Vol. 59. №2. P. 117–146.
2. Liu X., Xu Y., Wu Z., Chen H. Poly(N-vinylpyrrolidone)-modified surfaces for biomedical applications // Macromolar Bioscience. 2013. Vol. 13. P. 147–154.
3. Zamyshlyayeva O.G., Lapteva O.S., Baten'kin M.A. [et al.] Selforganization and aggregation of amphiphilic block copolymers of N-vinylpyrrolidone-block-2,2,3,3-tetrafluoropropylmethacrylate at interfaces // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. Vol. 63. № 8. P. 1823–1836.



**Пористые проводящие полимерные матрицы для нейрональных тканей.****Леягина Д.А.^{1,2}***Студент, 1 курс бакалавриата*¹*Московский физико-технический институт,**Институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий, Москва, Россия*²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»**E-mail: dasha.lelyagina@yandex.ru*

Электропроводящие высокомолекулярные соединения в настоящее время привлекают все большее внимание для создания медицинских изделий. Они имеют высокую ионно-электронную проводимость, прочность, но и в то же время могут регулироваться с помощью определенных способов и методик органического синтеза. Помимо гибридной проводимости обладают хорошей биосовместимостью и механической мягкостью. Эти уникальные особенности данных полимеров делают их отличными претендентами в тканевой инженерии, а именно, например, в разработках нейропротезных устройств.

Одной из таких актуальных проблем в области биомедицины является травматическое повреждение спинного мозга. Оно вызывает частичные или полную потерей сенсомоторных функций, разрыв нейронов, инфильтрацию иммунными клетками и образование рубцов.

Ключом к решению этой задачи является создание трехмерных скаффолдов на основе проводящих полимеров и композитов. Этот подход позволяет создать тканеинженерные конструкции нервной ткани с заданными параметрами: пространственное распределение стволовых клеток и анатомически геометрическая точность для восстановления повреждений спинного мозга. Каркасы благодаря биосовместимости и пластичности увеличивают выживаемость и рост стволовых клеток в микросреде для формирования нейронной сети, а также долю дифференцировки в функциональные нейроны и уменьшают образование ложных синапсов.

Функции нейрональных сетей могут ухудшаться после регенерации и образования новых синапсов. Это возможно связано с тем, что аксоны не могут расти по направлению и воссоединиться с концом поражения. Другой причиной могут быть свойства новых синапсов, которые отличаются от исходного состояния [2]. Однако каркасы из проводящих биоразлагаемых и биосовместимых полимерных материалов способствуют регенерации аксонов, следовательно, и вероятному восстановлению опорно-двигательного аппарата. А это может стать потенциальным толчком в развитии в инженерии нервных тканей.

В рамках нашей работы планируется развитие данных подходов с использованием биосовместимых и биоразлагаемых проводящих полимеров и композитов, а также различных методик формования полимерных материалов – лиофилизации, электроформования, экструзии, аддитивных технологий.

Литература

1. Xiaoyun Liu, Mingming Hao, Zhongjin Chen, Ting Zhang, Jie Huang, Jianwu Dai, Zhijun Zhang. 3D bioprinted neural tissue constructs for spinal cord injury repair//Biomaterials. 2021. Vol. 272. 120771
2. Xiaokun Chen, Yiyang Wang, Gang Zhou, Xianghui Hu, Shiyuan Han, Jun Gao. The combination of nanoscaffolds and stem cell transplantation: Paving a promising road for spinal cord injury regeneration//Biomedicine & Pharmacotherapy. 2021.Vol.143, 112233



Использование реакции тиол-ен присоединения

для получения сшитых кремнийорганических полимеров и изучение их свойств
Локтева Д.А.^{1,2}, Коновеич Ю.Н.², Ханин Д.А.², Темников М.Н.², Музафаров А.М.^{2,3}

Студент, 4 курс бакалавриата

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт элементоорганических 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

Одной из важнейших задач материаловедения и полимерной химии является получение материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. Сочетание органической и неорганической природы на молекулярном уровне позволяет получать ценные свойства в гибриде [1], поэтому создание и систематическое изучение материалов данного строения является актуальной задачей.

Реакция радикального тиол-ен присоединения относится к семейству клик-реакций, что означает простое и быстрое взаимодействие компонентов с высоким выходом продукта [2]. Такие реакции открывают новые горизонты для всей химии.

В данной работе рассмотрено получение гибридных материалов на основе винилсилоксанов различного строения и тиольного производного силсесквиоксана. У полученных материалов были исследованы термические свойства методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также изучены механические свойства на растяжение и сжатие.

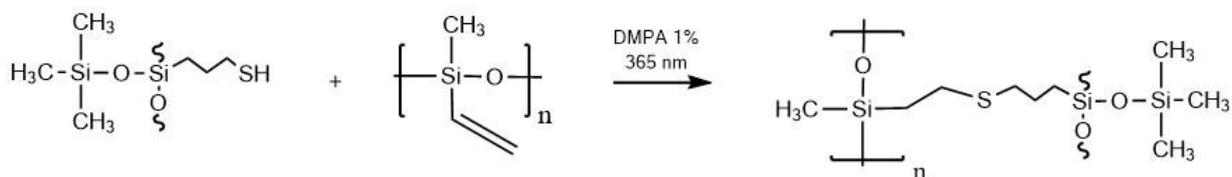


Рис. 1. Получение материалов на основе тиольного производного силсесквиоксана и полиметилвинилсилоксана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2021-622).

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. H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (11): 2004-2021.



Изучение ферментативного распада микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}

Лукманова А.Р.¹, Спиридонов В.В.²

Студент, 2 курс бакалавриата

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: lukmanovaalina@mail.ru

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для контролируемой доставки и высвобождения лекарственных препаратов. Эта задача может быть решена с помощью контейнеров, способных контролируемо разрушаться под действием ферментов. Полисахарид альгинат натрия является перспективным кандидатом для создания таких контейнеров. Поэтому целью данной работы является изучение контролируемого распада микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированных ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , под действием фермента.

С этой целью были получены образцы микрогелей с различным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Действие фермента на микрогели было изучено с помощью методов УФ-спектрофотометрии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии.

Процесс ферментативного распада микрогелей проводился при 37°C в растворе Tris (pH = 7, 0.15 М NaCl). Были получены зависимости оптической плотности исследуемых микрогелей в присутствии фермента от времени. Полученные результаты указывают на то, что распад микрогелей сопровождается увеличением оптической плотности за счет накопления двойных связей в продуктах, причем наблюдается выход на предел, что свидетельствует о завершении процесса ферментативного распада микрогелей. Также в подтверждение результатам УФ-спектрофотометрии были получены зависимости гидродинамического диаметра исследуемых микрогелей в присутствии фермента от времени и установлено, что происходит последовательное уменьшение размера частиц и впоследствии выход на предел.

Таким образом, возможен контроль размера и скорости ферментативного распада ионотропных микрогелей, варьируя:

- 1) соотношение звена альгината к иону Me^{2+} ;
- 2) природу сшивающего иона.



**Реологические свойства полимерных гелей на основе гидроксипропилгуара****Макарова А.Л., Оспенников А.С.***Аспирант, 2 год обучения*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия**E-mail: aleshina@polly.phys.msu.ru*

В последнее время особый интерес представляют полимерные системы, механические свойства которых могут варьироваться в зависимости от внешних факторов: pH, температура, наличие сшивок, наличие второго компонента в системе. Особое внимание уделяется гидрогелем на основе полимера и поверхностно активных вещества. Каждый из компонентов образует собственную независимую сетку. Благодаря совокупности свойств каждой сетки, такие системы обладают огромной механической прочностью. Причем одиночные сетки не обладают такими свойствами.

В литературе были исследованы различные способы улучшения механических свойств полимерных гели. При этом наиболее изученными являются гели, полимерные молекулы в которых сшиты «химическими» сшивками. Однако, такие гидрогели не обладают способностью к самовосстановлению механических свойств после сильных механических деформаций. Это объясняется необратимым разрывом «химических» сшивок. Поэтому перспективным являются системы, в которых полимерные молекулы сшиты другим типом сшивок, которые способны восстанавливаться после деформации. Основной целью данной работы являлась характеристика полимера, изучение его реологических свойств для дальнейшей возможности получения на его основе двойных сеток на основе двух компонентов.

В качестве полимерного компонента геля использовали полисахарид гидроксипропилгуар с молекулярной массой 1600000 г/моль. Молекулярная масса полисахарида была экспериментально определена из характеристической вязкости в воде $[\eta] = 12.7$ дл/г с использованием соотношения Марка-Хаувинка-Сакурады с $K = 1,72$ дл/г и $a = 0.785$. С помощью метода ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР) определили относительно соотношение галактозы и маннозы в составе образца. (было установлено, что на одно звено маннозы в среднем приходится 0.7 групп галактозы). Полисахарид ГПП способен образовывать высоковязкие растворы даже при низких концентрациях. Однако, механические свойства такого полимера можно улучшить при добавлении к нему боратного сшивателя. При увеличении степени сшивки (от 0 до 0.122), наблюдается уменьшение вязкости системы, которое связано с тем, что полимерные цепочки сшиваются сама с собой, что приводит к уменьшению длины полимерной цепи, и вклад от зацеплений в вязкость становится меньше. При дальнейшем увеличении степени сшивки (до 0.61) отдельные полимерные цепи сшиваются друг с другом, что приводит к увеличению вязкости системы (значение вязкости увеличивается на 3 порядка при низких значениях частоты: 10^4 Па·с при 0.0004 с⁻¹). Все изученные гели при разных концентрациях сшивателя и полимера являются однородными и однофазными. Использование таких сшитых сеток в дальнейшем возможно для получения двойных сеток.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) проект № 21-73-30013.



**Терполимеры акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов:
синтез и влияние алкилакрилата на свойства терполимеров****Максимов Н.М.¹, Томс Р.В.²***Студент, 4 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 углеродных волокон (УВ) 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 высокой неоднородностью макромолекул по составу. Минимизировать количество структурных дефектов можно с использованием контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Основным интерес исследователей связан с расширением библиотеки сополимеров АН, пригодных для получения УВ с разными механическими характеристиками. Целью данной работы является контролируемый синтез терполимеров методом ОПЦ и сравнительное изучение свойств тройных сополимеров АН с акриламидом (ААм) и алкилакрилатами с различной природой алкильного заместителя.

Синтез сополимеров проводили при 80 °С и 40 масс.% содержании мономеров в смеси с ДМСО. Используя в качестве инициатора динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК, 5×10^{-4} моль/л) и ОПЦ-агента – дибензилтретиокарбонат (БТК, 10^{-3} моль/л) при составе начальной мономерной смеси АН/ААм/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 относительно узким MMP ($M_w/M_n = 1.6-1.8$) и среднечисловой молекулярной массой (ММ) $(80-100) \times 10^3$. Исследование термического поведения сополимеров методом ДСК в инертной атмосфере и на воздухе показало, что реализуются оба механизма циклизации ПАН – ионный и радикальный. Начало экзо-эффекта и его интенсивность зависит от длины алкильного заместителя в алкилакрилате. Рассчитанные значения энергии активации для ионной циклизации различались в пределах погрешности для терполимеров одного состава, но с различными алкилакрилатами, т.е. алкилакрилат не влияет на ионную циклизацию, при этом влияя на процессы радикальной циклизации. Энергии активации радикальной циклизации оказались выше и их значения меняются в зависимости от природы алкилакрилата.

Методом ИК-НПВО спектроскопии изучена циклизация в инертной атмосфере при 250 °С. Показано, что и доля непрореагировавших групп, и степень стабилизации (отражает степень развития сопряженной структуры) зависят от длины алкилакрилата.

Сравнительный анализ реологических характеристик разбавленных и концентрированных растворов сополимеров в ДМСО показал, что ДМСО является хорошим растворителем для всех исследованных терполимеров. Свойства растворов терполимеров меняются в зависимости от ММ и природы алкилакрилата. Методом механотропного формования удалось получить волокна терполимеров, содержащих метилакрилат и бутилакрилат.





Получение наноразмерных частиц на основе сополимеров N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты с загруженным противораковым препаратом
Маслак М.А., Нечаева А.М., Жукова А.А. Сизова О.Ю., Межуев Я.О.

Студентка, 2 курс магистратуры

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

E-mail: MCmariya@rambler.ru

Множество современных препаратов для терапии раковых заболеваний показывают высокую эффективность, но, как правило, имеют ряд серьезных недостатков, которые особенно проявляются в высоком уровне токсичности. Снижение побочной токсичности противораковых препаратов и уменьшение их эффективной терапевтической дозы может быть достигнуто с помощью использования систем доставки на основе полимерных наноразмерных частиц. Так, бифильные сополимеры N-винил-2-пирролидона, содержащие гидрофобную концевую группу, способны образовывать в водных средах агрегаты сферической формы, при этом, гидрофобные лекарственные средства могут быть включены в ядро частиц.

Целью настоящей работы являлось получение наноразмерных агрегатов амфифильных сополимеров N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты с включенным гидрофобным противораковым препаратом паклитакселом.

Сополимеры с различной молекулярной массой и количеством карбоксильных групп были получены радикальной полимеризацией N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты, в присутствии октадецилмеркаптана в качестве передатчика цепи и инициатора полимеризации азобисизобутиронитрила. Структура сополимеров описана методами ^{13}C , ^1H ЯМР спектроскопии и MALDI-tof масс-спектрометрии. Для получения наночастиц был использован сополимер с молекулярной массой 4400 Да и содержанием карбоксильных групп 5 %. Загруженные паклитакселом частицы получали ультразвуковой обработкой смеси водного раствора сополимера и раствора паклитаксела в хлороформе. Средний гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического светорассеяния на приборе Nanoflex II.

Полученный сополимер сдержал одну концевую гидрофобную группу, связанную ковалентно с гидрофильным блоком. Такое строение сополимера обеспечивает его самоорганизацию в водных растворах в сферические агрегаты с гидрофильной оболочкой и гидрофобным ядром. Установлено, что амфифильный сополимер N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты образует в воде частицы размерами 100–200 нм с включенным в ядро препаратом паклитакселом. Наличие свободной функциональной группы акриловой кислоты в гидрофильной оболочке частиц может быть использовано для дополнительной модификации таргетными или визуализирующими агентами, а также для иммобилизации лекарственных средств для комбинированной терапии.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность и потенциальные перспективы применения агрегатов амфифильных сополимеров N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты для доставки гидрофобных противораковых препаратов, а также для их использования в комплексной терапии и диагностике.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту ФССМ-2020-0004.



Аддитивная полимеризация мономеров норборненового ряда, содержащих полярные функциональные группы**Меденцева Е.И.¹, Хрычикова А.П.^{1,2}***Аспирантка, 1 год обучения*¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Москва, Россия*²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия**E-mail: e.med@ips.ac.ru*

Одна из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений – разработка подходов к созданию растворимых полимеров, содержащих реакционноспособные группы, что в будущем позволит направленно получать на их основе новые полимерные материалы с улучшенными свойствами. Перспективными мономерами для получения таких материалов являются промышленно доступные производные норборнена, способные вовлекаться в полимеризацию по метатезисной и аддитивной схемам. Метатезисная полимеризация хорошо изучена, и для нее созданы эффективные катализаторы, которые обеспечивают вовлечение в полимеризацию мономеров с различными функциональными группами. В результате аддитивной полимеризации получают термо- и хеостабильные полимеры. Однако аддитивная полимеризация очень чувствительна к наличию заместителей и является недостаточно изученным процессом. Особенно это касается полимеризации норборненов с полярными группами. В этом случае возникает ряд трудностей, связанных со стерическими затруднениями, плохой устойчивостью многих каталитических систем к полярным группам, а также недостаточная каталитическая активность для получения высокомолекулярных полимеров на основе функционализированных норборненов.

В работе будут представлены результаты полимеризации норборненов с несколькими типами полярных заместителей (на основе простой эфирной группы, сложноэфирной группы и имидов) по аддитивной схеме с использованием, N-гетероциклических Pd-комплексов.

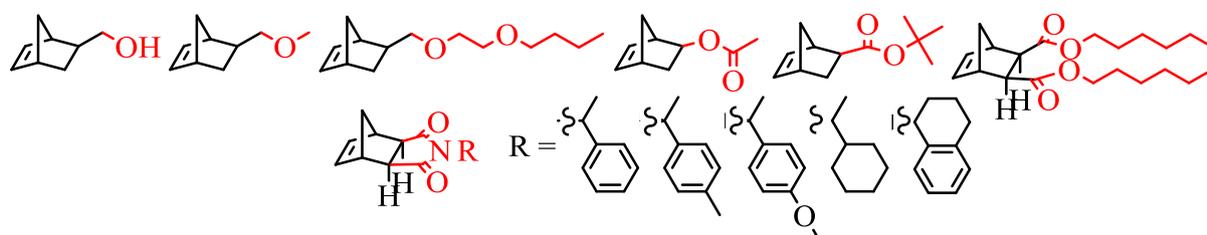


Рис. 1. Производные норборнена, вовлеченные в аддитивную полимеризацию

В работе впервые продемонстрировано влияние природы сокатализатора [1] на каталитическую активность N-гетероциклических Pd-комплексов [2]. Все полученные полимеры являлись высокомолекулярными продуктами, а некоторые из исследуемых мономеров были впервые вовлечены в аддитивную полимеризацию.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-20246.

Литература

1. Bermesheva E.V., Nazarov I.V., Kataranova K.D., Khrychikova A.P., Zarezin D.P., Melnikova E.K., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Rzhavskiy S.A., Bermeshev M.V. Cocatalyst versus precatalyst impact on the vinyl-addition polymerization of norbornenes with polar groups: looking at the other side of coin // *Polymer Chemistry*. 2021.
2. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribanov P.S., Bermeshev M.V. Polymerization of 5-Alkylidene-2-norbornenes with Highly Active Pd-N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts: Catalyst Structure-Activity Relationships // *ACS catalysis*. 2020. Vol. 10. P. 1663 – 1678.

**Влияние доли и размера полярных групп на растяжение дипольной цепи****Мерзлякова Т.Ю.¹, Гордиевская Ю.Д.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}**

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук, Москва, РоссияE-mail: merzlyakova@polly.phys.msu.ru

Изучение растяжения одиночных полимерных цепей является актуальным направлением исследования, так как имеет ряд практических применений, связанных с описанием поведения биомолекул, таких как ДНК и белки. При этом многие биологические макромолекулы имеют в своем составе заряженные мономеры, то есть являются ион-содержащими полимерами. Особым классом ион-содержащих полимеров являются дипольные цепи, или макромолекулы, содержащие полярные группы.

В последние несколько лет дипольные цепи (цепи с полярными группами) активно изучаются. Было обнаружено, что доля и размер полярных групп может стать определяющим фактором в переходе клубок-глобула в малополярных растворителях [1,2].

В данной работе методом молекулярной динамики было изучено растяжение дипольной цепи с варьируемой долей и размером полярных групп. Диполи моделируются как два противоположно заряженных звена, одно из которых принадлежит основной цепи, а другое является боковой группой и может свободно вращаться. Растяжение проводилось путем приложения внешней силы к концевому звену (Рис.1). Особое внимание уделено изучению конформаций, образующихся при разворачивании глобулы в малополярных растворителях. Было показано, что в зависимости от доли и размера полярных групп растяжение может происходить скачкообразно или постепенно, также при определенных условиях существует плато, связанное с образованием мультиплетов, препятствующих деформации.

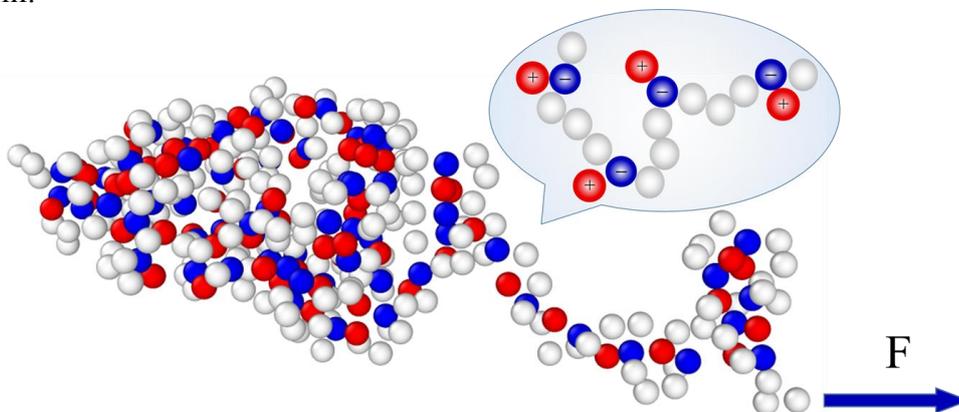


Рис. 1. Снимки растяжения полимерной цепи, имеющей полярные группы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-622).

Литература

1. Gordievskaya, Yu. D.; Budkov, Yu. A.; Kramarenko, E. Yu. An Interplay of Electrostatic and Excluded Volume Interactions in the Conformational Behavior of a Dipolar Chain: Theory and Computer Simulations // *Soft Matter* 2018, 14 (17), 3232–3235.
2. Гордиевская, Ю. Д.; Крамаренко, Е. Ю. Влияние доли и размера полярных групп на формирование компактных конформаций полимерной цепи с варьируемой жесткостью в малополярных средах. // *Высокомолек. соед. Сер. Б* 2019, 61 (6), 417–427.





Изучение кинетики гидролитического разложения линейного блок-сополимера этиленоксида с лактидом в ленгмюровских монослоях на поверхности жидкости разного состава

Микушева А.Д.¹, Фатеева Е.С.¹, Пучкова Ю.А.^{2,3}, Ступников А.А.²

Студент, 2 курса магистратуры

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

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: nastasia-98@yandex.ru

Биоразлагаемые синтетические полимеры такие как алифатические полиэфиры способны к самоорганизации в растворах, а также к образованию ленгмюровских монослоев, благодаря амфифильности. В присутствии воды происходит биодegradация таких полимеров под действием гидролиза: гидролитический разрыв сложноэфирных связей приводит к снижению молекулярной массы [1, 2].

На скорость гидролитического разложения могут повлиять такие факторы как свойства самих полимеров (степень кристалличности, гидрофобность и др.), а также условия среды (температура, pH и др.) [3]. Поэтому варьирование значений pH субфазы и/или изменение состава жидкой среды может оказывать влияние на кинетику деградации таких полимеров и их сополимеров.

В данной работе были сформированы и исследованы линейные блок-сополимеры этиленоксида с лактидом в ленгмюровских монослоях на поверхности жидкости разного состава (p-pKOH, p-pNaOH, p-pNaCl, p-pHCl), а также изучена кинетика гидролитического разложения данных блок-сополимеров.

Ленгмюровские слои были сформированы при температуре субфазы 20 °C на автоматизированных установках MinitroughExtended и Minitrough (KSV, Финляндия), оснащенных датчиком для измерения поверхностного потенциала с противоэлектродом и микроскопом 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. В результате аппроксимации по уравнению псевдо-первого порядка по модели без учета концевых групп с двумя параметрами (константа реакции и изменение площадей) была рассчитана кинетика гидролитического разложения (на основе изобар).

Было обнаружено, что изменение состава и pH среды влияет на параметры изотермического и изобарического эксперимента, что согласуется с литературными данными зарубежных ученых [2, 4].

Выражаю благодарность научному руководителю, к.х.н., Ю.Н. Малаховой. Работа выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. Bharti S. [et al.] Mesoporous silica nanoparticles in target drug delivery system: A review // International journal of pharmaceutical investigation. 2015. V. 5, № 3. P. 124.
2. Lee W. K., Gardella J. A. Hydrolytic kinetics of biodegradable polyester monolayers // Langmuir. 2000. V. 16, № 7. P. 3401-3406.
3. Skrobot J., [et al.] Hydrolytic and enzymatic degradation of flexible polymer networks comprising fatty acid derivatives // Polymer Degradation and Stability. 2015. V. 120. P. 368-376.
4. Machatschek R., [et al.] Assessing the influence of temperature-memory creation on the degradation of copolyesterurethanes in ultrathin films // Advanced Materials Interfaces. 2021. P. 2001926.





Получение рН-чувствительных микросфер альгинат кальция/хитозан для иммобилизации цефотаксима

Миргалеев Г.М., Волкова М.В., Шилова С.В., Барабанов В.П.

Аспирант, 1 год обучения

Казанский национальный исследовательский технологически университет, факультет технологии полифункциональных материалов, Казань, Россия

E-mail: kombat9713@mail.ru

В последние годы особый интерес представляют так называемые умные («smart») гидрогели, способные реагировать на небольшие изменения внешних условий, к которым относятся тепло, химическая среда, а также рН. Различие физиологического рН в нормальном и патологическом состояниях в органах и тканях организма человека делает возможным использование полимерных гелей для контролируемой доставки лекарств. Производные альгиновой кислоты и хитозан являются рН-чувствительными природными полиэлектролитами, и комплексы на их основе могут быть перспективными для разработки систем доставки биологически активных соединений.

Цель работы заключалась в получении рН-чувствительных микросфер альгината кальция, модифицированных хитозаном, для иммобилизации цефотаксима. 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»). Модельным лекарством выступал цефотаксим – антибиотик, содержащий карбоксильную и аминотиазольную группы. Исследования проводили в средах, имитирующих биологические жидкости человека при пероральной доставке.

Микросферы альгината получали методом иотропного гелеобразования альгината натрия в присутствии катионов кальция. Модификацию микросфер хитозаном проводили двумя способами. В первом способе раствор альгината натрия (2 %) с антибиотиком (125 мг/г) добавляли в раствор хлорида кальция, содержащий хитозан (0.25 %). Во втором способе заранее полученные микросферы альгината кальция вводили в раствор хитозана. Полученные обоими способами сферические частицы имели средний диаметр 2 мкм и обладали плотной однородной структурой.

Для прогнозирования механизма высвобождения цефотаксима изучено влияние рН среды на состояние микросфер. Согласно проведенному анализу, в кислой среде происходит постепенная эрозия полимерных матриц. В фосфатно-солевом буфере отмечается набухание микросфер за счет изменения структуры рН-зависимого комплекса альгинат-хитозан. Для изучения механизма переноса воды в микросферах кинетические зависимости набухания микросфер обрабатывались в рамках математической модели Корсмейера–Пеппаса. Для полученных микросфер величина показателя $n > 0.85$, что указывает на контролируемый набуханием полимерной матрицы транспорт воды (Case-II transport).

Процесс высвобождения цефотаксима из микросфер изучали в условиях *in vitro* в модельных средах, соответствующих рН желудочного и кишечного содержимого. Концентрацию антибиотика рассчитывали по величине оптической плотности на основе закона Бугера–Ламберта–Бера. Все полученные микросферы альгината кальция демонстрируют рН-зависимое высвобождение антибиотика. При рН = 2.1 от 9 до 28 % цефотаксима высвобождается за 1–2 часа. При значении рН = 7.2 наблюдается увеличение скорости высвобождения цефотаксима из всех микросфер до 70–80 % за 6 часов. Наименьшее количество цефотаксима высвобождается из микросфер, полученных модифицированных способом №2.

Таким образом, проведенное исследование показало, что набухание микросфер и высвобождение цефотаксима из них являются рН-зависимыми процессами, что делает их перспективными полимерами-носителями для контролируемого высвобождения лекарственных веществ гидрофильной природы.



**Оценка возможности получения мягкой лекарственной формы из наноцеллюлозы****Нуруллин И.Л., Хасанова А.Р.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Факультет энергонасыщенных материалов и изделий, Казань, Россия

E-mail: nurullin_1999@bk.ru

Поскольку из года в год ученые находят все меньше новых действенных лекарственных веществ, широкое распространение в фармацевтической химии нашло создание новых эффективных лечебных средств, а также разработка новых лекарственных форм и путей доставки лекарств. Мягкие лекарственные формы так же не остались без внимания. Учеными предположено, что будущее за трансдермальными терапевтическими системами.

Целью данного исследования была проверка возможности создания устойчивой композиции, представляющую собой пленочную однородную систему на основе наноцеллюлозы и декспантенола, в которую в дальнейшем, при получении положительных результатов, можно будет ввести различные лекарственные субстанции для получения трансдермального пластыря.

Были взяты три вида наноцеллюлозы(НЦ) различной концентрации и соединены с декспантенолом для предотвращения рассыхания пленки. Добавление декспантенола к наноцеллюлозе велось по нарастанию концентрации второго и до появления долговечной устойчивой пленки.

Выбранные виды наноцеллюлозы с различной концентрацией вещества:

I. Древесная наноцеллюлоза (ДНЦ) $C = 0.3 \%$;II. Хлопковая наноцеллюлоза (ХНЦ) $C = 1.7 \%$;III. Льняная наноцеллюлоза (ЛНЦ) C – неизвестна.

С каждым из видов сделали пробные образцы пленок в различном соотношении наноцеллюлозы и декспантенола. Получали форму путем смешения двух основных веществ, отбирании пробы и нанесении ее на чашку Петри. Оставляли до полного высыхания и образования пленки.

По результатам экспериментальных исследований был сделан вывод, что при высоком содержании декспантенола пленки не образовывались, а из-за большого количества воды пленки сильно уменьшались в массе и объеме.

Следующим этапом провели расчет процентного соотношения составов тех смесей, где получились стабильные системы.

Таблица 1. Процентное соотношение пленок на основе хлопковой НЦ

Номер пробы	Процентное соотношение (по массе) р-ра хлопковой наноцеллюлозы, масс. %	Процентное соотношение (по массе) декспантенола, масс. %
2.1	50	50
2.2	75	25
2.3	87.5	12,5
2.4	93.25	6.25
2.5	96.875	3.125
2.6	98.4375	1.5625
2.7	99.8052083	0.1947917

Таким образом, получение стабильных пленок на основе наноцеллюлозы и декспантенола возможно. Для их получения нужно учитывать концентрацию наночастиц в растворе и количество гидрофильного агента, в нашем случае – декспантенола, его процентное соотношение лучше всего брать в пределах от 0.390625 масс.% до 12.5 масс.%.



Новые полиэфиримиды из диангирида 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты: синтез и физико-химические свойства

Орлова А.М., Колесников Т.И.

Младший научный сотрудник

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

E-mail: orlova_am@ispm.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) относятся к классу термостойких полимеров с высокими эксплуатационными характеристиками, что обуславливает их широкое применение в специальных областях промышленности. Как известно, уникальные свойства ПИ обусловлены высокой жесткостью основной цепи и сильным межмолекулярным взаимодействием. Но для большинства ПИ эти же факторы приводят к плохой растворимости в органических растворителях и высоким температурам размягчения, которые вызывают сложности в их переработке [1]. Для улучшения перерабатываемости используют введение «шарнирных» фенилэфирных фрагментов в повторяющееся полимерное звено ПИ. Имеется большое количество работ по синтезу термопластичных и растворимых полиэфиримидов (ПЭИ) на основе бис-эфирных диангидридов. Наиболее известным коммерческим представителем этого ряда является ПЭИ Ultem[®]1000 (General Electric, Sabic IP).

В данной работе получен новый шарнирный ароматический диангидрид для синтеза полиимидов- диангидрид 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты (мРДА). Синтез проводили в три стадии. Реакцией нуклеофильного нитрозамещения 4-нитрофталонитрила с калиевой солью 5-метилрезорцина с последующим гидролизом нитрильных групп была получена 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевая кислота, дегидратацией которой получали соответствующий диангидрид (мРДА). Одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты синтезировали серию новых высокомолекулярных термопластичных полиэфиримидов (ПЭИ) на основе данного диангидрида и семи ароматических диаминов. Значения логарифмической вязкости и средневесовой молекулярной массы ПЭИ находятся в пределах 0.28 - 1.20 дл/г и 33-114 кДа, соответственно. ПЭИ растворимы в хлороформе, тетрагидрофуране, ДМФА, ДМАА, N-МП, ДМСО и обладают пленкообразующей способностью. По результатам ДСК и ШУРР все ПЭИ являются полностью аморфными с температурами стеклования в диапазоне 185–307°C [2].

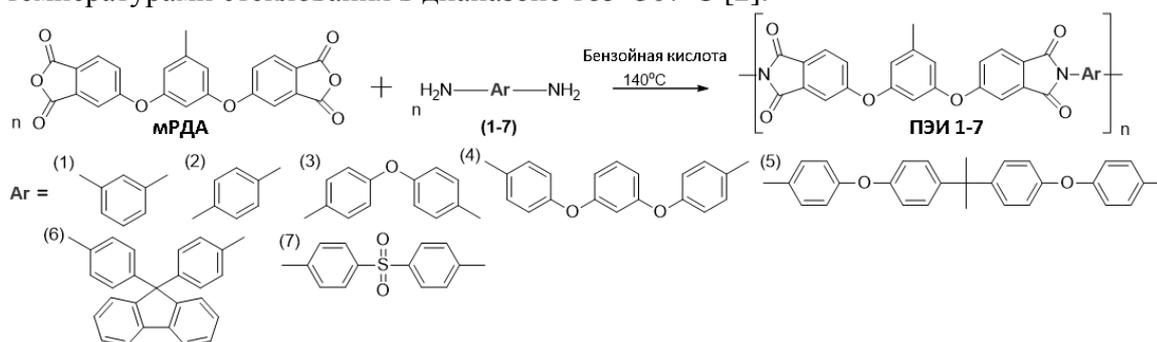


Рис. 1. Схема синтеза ПЭИ на основе диангирида мРДА.

Литература

1. Yang S. Y. (ed.). *Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. – Elsevier, 2018.
2. Orlova, A. M., Tsegelskaya, A. Y., Kolesnikov, T. I., Abramov, I. G., & Kuznetsov, A. A. *Novel Polyetherimides Based on 5-Methyl-1, 3-phenylene-bis-4-oxophthalic Acid Dianhydride: Synthesis and Physicochemical Properties //Polymer Science, Series B*. – 2022.



Контролируемый синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола и их термическое поведение

Осипова Н.И.¹, Томс Р.В.²

Аспирант, 2 год обучения

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 углеродное волокно (УВ) интенсивно используется во многих отраслях жизни. Сополимеры акрилонитрила (АН) являются одним из наиболее востребованных прекурсоров («белое» волокно) для получения УВ, поэтому улучшение технологий получения данных соединений и последующего формирования волокна вызывают большой научный и практический интерес. Традиционно формирование волокон проводят методом «мокрого» формирования, который в свою очередь имеет ряд значительных недостатков. Альтернативным способом получения является формирование белого волокна из расплава, не требующим использования растворителя, что существенно повышает концентрацию полимера. Применение данного метода накладывает ограничения по составу и ММР сополимеров, что обусловлено тем, что полимеры должны переходить в вязкотекучее состояние до начала процессов циклизации.

В настоящей работе предлагается использовать для этой цели сополимеры АН и 1-винилимидазола (ВИМ). Для синтеза сополимеров с узким ММР использовали радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи (ОПЦ). Однако оказалось, что в обычных условиях ОПЦ-процесса при сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО предельная конверсия мономеров не превышала 13 – 15 % независимо от содержания ВИМ в мономерной смеси. Для решения этой проблемы использовали уксусную кислоту. Было показано, что оптимальным является мольное соотношение ВИМ/уксусная кислота = 1/5. Для этого соотношения изучены кинетика сополимеризации, молекулярно-массовые характеристики, составы и термическое поведение сополимеров.

Термическое поведение сополимеров, синтезированных методом ОПЦ, сравнили с поведением сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией. Оказалось, что механизм полимеризации не оказывает заметного влияния на термическую стабилизацию сополимеров в инертной и воздушной атмосфере. Однако различие в ММР имеет важное значение для получения расплавленного ПАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30108-П).





Биоразлагаемые двойные сетки, образованные сеткой сшитого полимера и самоорганизующейся сеткой наночастиц

Оспенников А.С., Авдонин В.В.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

Сегодня в мире 3D печать гидрогелями - это активно развивающаяся область [1], потому что гидрогели способны держать форму, обладают хорошими упругими характеристиками, способны сильно деформироваться, а многие гели природных полимеров являются биосовместимыми и биоразлагаемыми. 3D-печать гидрогелей требует сетевых материалов, сочетающих улучшенные механические свойства и пригодность для печати. Один из наиболее многообещающих подходов к укреплению гидрогелей состоит во введении наполнителей.

Особый интерес представляет 3D-печать биоразлагаемых полимеров, таких как полисахариды, поскольку они не загрязняют окружающую среду и являются биосовместимыми. В работе в качестве мягкой сетки будет выступать сетка гидроксипропилгуара (ГПГ), а в качестве второй сетки жесткой, разрывающейся и рекомбинирующей будет выступать нанокристаллы целлюлозы. В свою очередь целлюлоза благодаря своим привлекательным характеристикам используются в качестве армирующих агентов для широкого спектра применения в нанокompозитах, микрочипах, тканевой инженерии. [2] В гидрогелях технология армирования играет ключевую роль. Целлюлоза способна взаимодействовать с водорастворимыми полимерами, образуя дополнительные шивки между ними упрочняя полимерную сетку. Таким образом, смешивание нанокристаллов целлюлозы с гидрогелями может увеличить модуль упругости и предел прочности. Как требуется при печати методом экструзии, биочернила должны проявлять уменьшение вязкости при сдвиге, которое присуще растворам нанокристаллов целлюлозы. В ходе исследования показано, что при сшивании нанокристаллов целлюлозы ионами кальция, кальций образует «лабильные» динамические шивки. Удалось получить сетку сшитого ГПГ, внутри которой находится сетка из сшитых нанокристаллов целлюлозы, что приводит к увеличению модуля упругости сшитого геля.

Также был напечатан на 3D принтере объект с использованием этих чернил.

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

Литература

1. Li J., Wu C., Chu P.K., Gelinsky M.; 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications; Materials Science and Engineering: R: Reports; 2020 140 p.101543
2. Xu W, Molino B.Z., Cheng F., Molino P.J., Yue Z., Su D., Wang X., Willför S., Xu C., Wallace G.G.; On low-concentration inks formulated by nanocellulose assisted with gelatin methacrylate (GelMA) for 3D printing toward wound healing application, ACS Appl Mater Interfaces. 2019 11(9) p.8838-8848.





Особенности морфологии высоконаполненных термопластов при сдвиговом течении через капилляр

Павлючкова Е.А., Гуменный И.В., Малкин А.Я.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: Katyapogarcity@mail.ru

Актуальной темой для многих исследований является модифицирование полимеров различными наполнителями, в особенности наноразмерными добавками. Это позволяет улучшать физико-механические свойства полимеров в различных направлениях (термостойкость, электропроводность, прочность на разрыв и т.д.) За счет большой удельной площади поверхности наночастиц, можно значительно расширить эксплуатационные показатели (в том числе физико-механические свойства) композиций даже при небольших концентрациях наполнителя. Однако, при введении нанодобавок в полимер мы сталкиваемся с проблемой их неравномерного распределения, а также агломерацией частиц по всему объему материала.

При этом практический интерес представляет создание структуры с определенным распределением добавки по объему полимерной матрицы при прохождении через капилляр, а также исследование свойств таких композиций. Капиллярная вискозиметрия это один из самых широко используемых методов исследования и тестирования полимерных материалов. Используемые при этом капилляры являются прямым аналогом капилляров, используемых в различных промышленных процессах.

Целью представленной работы являлось изучение морфологии высоконаполненных полимеров под действием сдвига. Основным методом исследования была выбрана аналитическая сканирующая электронная микроскопия. Пространственное распределение наполнителя (коллоидный диоксид кремния – Аэросил) в таких матрицах, как полисульфон и полиэтилен оценивали путем измерения концентрации серы (которая содержится в полисульфоне) и кислорода (преимущественно содержащегося в аэросиле). Использовали метод микроэлементного анализа для полимеров, содержащих химические элементы, отсутствующие в наполнителе. Полученные в работе данные показывают, что распределение аэросила в обоих полимерах в поперечном сечении не зависит от скорости сдвига в капилляре. Это означает, что отсутствует тенденция к постоянной радиальной миграции компонентов и сдвиг не приводит к пространственному перераспределению наполнителя при течении через капилляр.



Синтез сшитых полимеров с использованием элементарной серы и ионных жидкостей

Паскал Е.П.

Студентка, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: kate.nibbler@gmail.com

В настоящее время ионные жидкости широко применяются в качестве зеленых растворителей, но у них есть и другие способы применения. В недавних работах, проведённых на кафедре ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» РХТУ им. Д.И. Менделеева, была продемонстрирована возможность использования соединений серы и ионных жидкостей в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров на примере формальдегида и этил-2-цианоакрилата [1]. Также было установлено, что по механизму радикальной полимеризации возможно получение полиакриламидного гидрогеля в одну стадию без добавления сшивающего агента и подвода энергии [2] и получение сшитых сополимеров винилпирролидона и глицидилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и нагревании с помощью СВЧ-излучения до 348 К в течении 150 мин. (схема 1) [3].

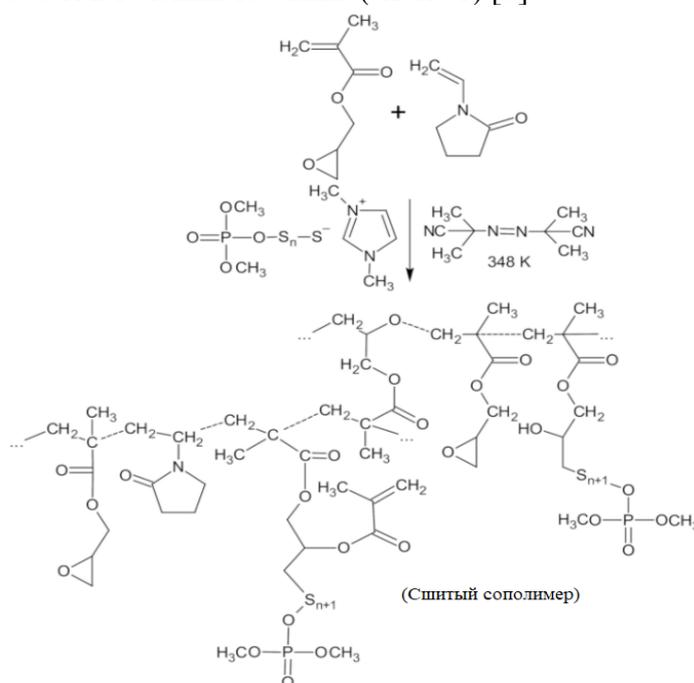


Схема 1. Образование полимерной сетки при радикальной сополимеризации N-винилпирролидона и глицидилметакрилата в присутствии продукта реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и элементарной серы.

Литература

1. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Toropygin I., Pascal E., Dyatlov V., Mezhuiev Y. Anionic Polymerization of Ethyl 2-Cyanoacrylate Initiated by 1,3-Dimethylimidazolium (phosphonoxy-)oligosulfanide // *Macromolecular Research*. 2021. Vol. 29. № 12. P. 847-850.
2. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Toropygin I., Pascal E., Mezhuiev Y. The New Approach to the Preparation of Polyacrylamide-Based Hydrogels: Initiation of Polymerization of Acrylamide with 1,3-Dimethylimidazolium (Phosphonoxy-)Oligosulphanide under Drying Aqueous Solutions // *Polymers*. 2021. Vol. 13. № 11. P. 1806-1814.
3. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Pascal E., Toropygin I., Artyukhov A., Muradyan S., Mezhuiev Y. Formation of Hydrogels Based on a Copolymer of N-Vinyl-2-pyrrolidone and Glycidyl Methacrylate in the Presence of the Reaction Product of 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate and Elemental Sulfur // *Gels*. 2022. Vol. 8. № 2. P. 1806-1814.

Гидроотиолирование и гидросилилирование полифункциональной кремнийорганики – новый подход к синтезу амфифильных силоксанов

Плотник Е.С.^{1,2}, Крижановский И.Н.¹

Студент, 3 курс специалитета

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

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

E-mail: plotnik.katya@yandex.ru

Силоксановые материалы широко применяются в различных областях благодаря таким уникальным свойствам, как термическая устойчивость, морозостойкость, высокие электроизоляционные характеристики, устойчивость к ультрафиолетовому воздействию, биологическая инертность. Применение получаемых соединений зависит от типа функциональных групп в составе, которые данный подход позволяет сформировать с желаемой архитектурой и строением.

К реакциям получения функциональных соединений выдвигают ряд требований: атом-экономичность, принципы зеленой химии, доступность реагентов, высокая селективность и выходы реакций. Наиболее используемые и удовлетворяющие перечисленным принципам реакции – гидросилилирование (ГС) и гидроотиолирование (ГТ).

Одновременное сочетание реакций ГТ и ГС встречается не часто. Нами была разработана оригинальная методика гидроотиолирования соединений с сохранением Si-H связи [1]. Задача данного исследования – изучить возможность совместного применения данных реакций в модификации структурно-упорядоченного силоксанового цикла, содержащего двойные связи и Si-H группы. Данный метод удобен, поскольку при реакции гидроотиолирования не затрагивается кремний-гидридная связь. (Схема 1)

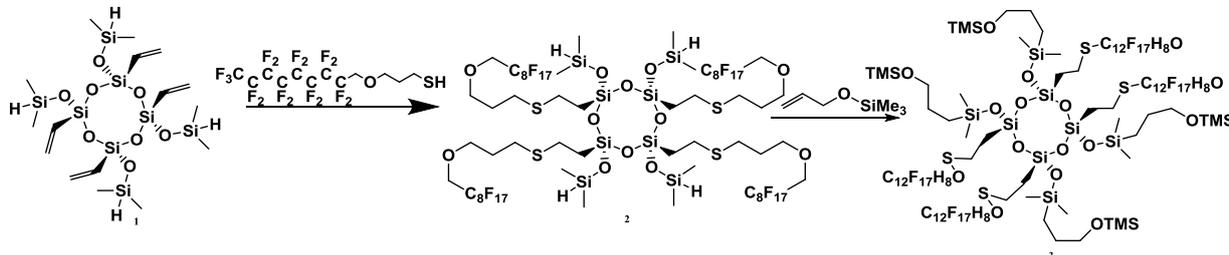


Схема 1. Схема получения полифункциональных соединений путем последовательных реакций гидроотиолирования и гидросилилирования.

Уникальность метода заключается в синтезе и сохранении гидрофобной и гидрофильной частей получаемого полифункционального соединения, что открывает обширный спектр применения. Поверхностно-активные вещества на основе силоксанов по некоторым свойствам превосходят органические ПАВ благодаря тонкорегулируемой растворимости в различных средах. Реакции ГТ и ГС обеспечивают высокие выходы и селективности по целевым продуктам при их использовании по отдельности. Последовательное применение этих реакций также показало высокие количественные и качественные выходы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-10153. Выражаю благодарность научному руководителю к.х.н. Темникову Максиму Николаевичу (ИНЭОС РАН)

Литература

1. 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.



**Синтез новых органических полупроводниковых олигомеров
на основе индоло[3,2-d]индольного конденсированного блока**
Полетавкина Л.А.^{1,2}, Дядищев И.В.¹, Шапканова О.Ю.², Луносов Ю.Н.¹

Студент, 5 курс специалитета

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия*

E-mail: lia.poletavkina@yandex.ru

На данный момент синтетические органические полупроводниковые материалы представляют большой интерес, они активно разрабатываются и изучаются, давая перспективы развития во многих современных областях науки и техники: органическая фотовольтаика, электроника, сенсоры и т.д. Отдельную платформу в увеличивающейся базе органических проводящих соединений занимают органические молекулы, структуры которых представлены конденсированными гетероароматическими звеньями. Жесткая конденсированная структура данных соединений обеспечивает π -сопряжение с хорошей проводимостью, высокую стабильность к окислению и плотную молекулярную упаковку в блоке [1]. Среди всех гетероаценов уже успели выделиться и зарекомендовать себя, как превосходные полупроводники р-типа, производные бензотиено[3,2-b]бензотиофена (ВТВТ), они активно разрабатываются во многих исследованиях и дают хорошие результаты [2]. Но материалы на основе ВТВТ блока, как правило, труднорастворимы и сложны в обработке, а также могут выступать только в качестве проводников р-типа. Большой интерес представляет аналогичный по структуре блок индол[3,2-b]идола (IDID), но имеющий вместо бензотиофенового бензопиррольные фрагменты, что дает возможность модифицирования алкильными или ароматическими заместителями в по двум NH-положениям, тем самым контролируя растворимость и проводящие свойства целевых материалов [3]. Молекулярные Д-А структуры на основе данного блока, в перспективе, могут показать не только сравнимо лучшую дырочную подвижность, но и обладать амбиполярным транспортом, что позволит использовать их не только в органических полевых транзисторах, но сенсорах и лазерах, а также однокомпонентных органических солнечных батареях.

Данная работа заключается в синтезе полупроводникового блока индол[3,2-b]индола и его модификации различными алифатическими и ароматическими заместителями с целью получения ряда новых олигомеров с перспективными свойствами для органической электроники и фотовольтаики. Чистота и структура, полученных соединений, будет оцениваться комплексом современных методов анализа, включая ЯМР спектроскопию. Будут изучены оптические и термические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10198)

Литература

1. Zhang W., Liu Y., Yu G. Heteroatom Substituted Organic/Polymeric Semiconductors and their Applications in Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*, 2014, 26, 6898-6904.
2. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. Organic Semiconductors Based on [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Substructure // *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47, 1493-1502.
3. Cho I., Park S.K., Kang B., Chung J.W., Kim J.H., Cho K., Park, S.Y. Design, Synthesis, and Versatile Processing of Indolo[3,2-b]indole-Based π -Conjugated Molecules for High-Performance Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Functional Materials*, 2016, 26, 2966-2973.





Получение материалов на основе полилактида и соединения золота (+1) и цистеина и исследование кинетики его выделения

Поцелеев В.В.¹, Трофимчук Е.С.¹, Успенский С.А.²

Студент, 4 курс специалитета

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

²ИСПМ РАН, Москва, Россия

E-mail: pocelleev01@yandex.ru

В настоящее время проводится много попыток применения безопасных для организма соединений различных металлов с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.) в фотон-захватной терапии. Золото оказывает более сильное радиационное усиление по сравнению с другими радиосенсибилизаторами, такими как йод или гадолиний, поэтому материал на основе золота для применения в ФЗТ будет более перспективным. Наночастицы золота довольно легко получить, их размер, форму и поверхность можно легко модифицировать, поэтому к ним сейчас прикован большой интерес. Однако они имеют свойство накапливаться в организме и с трудом из него выводиться. Поэтому важно перевести золото в растворимое состояние, в котором оно могло бы как выполнять свою функцию в ФЗТ, а потом удалиться из организма. В решении данной проблемы могут помочь соединения золота (+1), так как некоторые из них применяются в медицине, в частности для лечения ревматоидного артрита. Таким соединением может являться комплекс золота с природной аминокислотой цистеином [Au-Cys], который на данный момент слабо изучен и точный состав которого не известен.

Поскольку на усвоение частиц организмом сильно влияет их размер, то его очень важно знать точно, а также уметь его контролировать. Получать наноразмерные частицы возможно в пористых полимерных матрицах. Однако полученный материал должен быть нетоксичным и биорезорбируемым. Поэтому в качестве такого полимера может быть выбран полилактид (ПЛ). Также очень важной задачей является исследование кинетики выделения активной добавки, а именно соединения золота.

Цель данного этапа работы – исследование комплекса [Au-Cys], разработка подходов синтеза и инкапсуляции его в полилактидную матрицу и исследование кинетики его выделения в раствор буфера с $\text{pH} = 8.6$ при 37°C .

В работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ и наночастиц золота. Синтез золота осуществляли по реакции восстановления тетрахлоораурата(III) водорода HAuCl_4 цистеином в пористых пленках ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [1].

В работе использовали пленки ПЛ 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 комплекса [Au-Cys] в пористых пленках осуществляли методом противоточной диффузии. Полученные композиционные материалы были исследованы УФ-видимой спектрофотометрией, просвечивающей электронной микроскопией и др. Определены содержание, размер и характер распределения комплекса [Au-Cys], синтезированных в присутствии полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2022-0001

Литература

1. Trofimchuk E.S. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials // Mendeleev Communications. 2020, № 30, p. 171-173.





Синтез новых ненасыщенных гомо- и сополимеров 5-тозил/мезилциклооктена

Роевко А.В., Аджиева О.А.

Младший научный сотрудник

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: royenko@ips.ac.ru

В последние годы значительно вырос интерес к сополимерам мультиметного строения, проявляющим амфифильные свойства. Амфифильные сополимеры на основе диблок- и триблок-сополимеров находят множество применений в качестве эмульгаторов, диспергаторов, вспенивателей, загустителей, ополаскивателей и агентов совместимости. Вместе с тем, методы получения амфифильных мультимет-сополимеров на основе макромолекул с С=C связями в основной цепи практически не разработаны. Наши исследования [1,2] показали, что межцепное взаимодействие таких полимеров по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) является простым и перспективным путем синтеза новых статистических мультимет-сополимеров с регулируемой степенью блокности, интересными термическими и другими свойствами, часто недостижимыми другими синтетическими методами.

Нами начаты исследования по созданию новых амфифильных мультимет-сополимеров путем сочетания различных макромолекулярных реакций: МКМ и полимераналогичных превращений. Получены новые мономеры и гомополимеры с защитными и кислородсодержащими группами, синтезированы сополимеры различного строения путем МКМ (схема 1). Изучены физико-химические и поверхностные свойства полученных гомо/сополимеров.

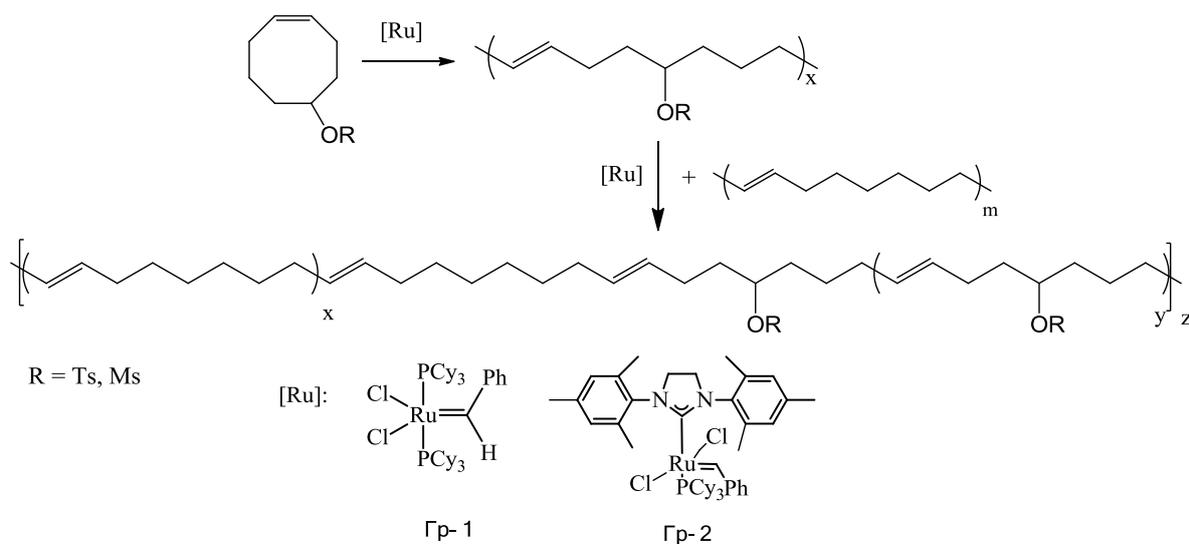


Схема 1. Синтез гомо- и сополимеров циклооктена и его тозил (Ts)- и мезил (Ms)-замещенных аналогов.

В дальнейшем предполагается использовать функциональные группы полученных полимеров для прививки гидрофильных боковых цепей и исследовать способность амфифильных привитых сополимеров к структурированию в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00640).

Литература

1. Denisova Y.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. Facile synthesis of norbornene–ethylene–vinylacetate/vinylalcohol multiblock copolymers by the olefin cross-metathesis of polynorbornene with poly(5-acetoxy-1-octenylene) // Polym. Chem. 2020. Vol. 11. P. 7063–7077.
2. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V., Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis // Beilsh. J. Org. Chem. 2019. Vol. 15. P. 218–235.



Сверхразветвленные 1,2,3-триазолорганоксисилоксаны и нанокомпозитные покрытия с импрегнированными металлическими наночастицами на их основе Розанова Ю.В.^{1,2}, Мигулин Д.А.¹, Мешков И.Б.¹, Зезин А.А.^{1,3}, Музафаров А.М.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: julia.rozanova.2000@mail.ru

На основе синтезированных ранее из 3-азидопропилдиэтоксисилолятов натрия кремнийорганических мономеров [1] с использованием клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения был получен ряд новых водорастворимых амино- и водонерастворимых пиридин-функциональных сверхразветвленных 1,2,3-триазолорганоксисилоксановых полимеров, способных стабилизировать сверхмалые наночастицы серебра и эффективных для химической модификации поверхности методами ЯМР, МАЛДИ и ГПХ. Наличие в синтезированных кремнийорганических полимерных матрицах координационноспособных триазольных групп в совокупности с гибкой разветвленной полиэтоксисилоксановой основой позволило использовать их для координации ионов металлов Ag⁺, образования и стабилизации узкодисперсных наночастиц серебра Ag-NPs и получения в процессе фотохимического восстановления ионов металлов новых полимерных нанокомпозитных материалов.

Полученные функциональные сверхразветвленные полиорганоксисилоксаны были ковалентно сшиты на поверхности кремнезема, демонстрируя, таким образом, эффективность разработанных полимеров при получении функциональных нанокомпозитных покрытий для различных применений.

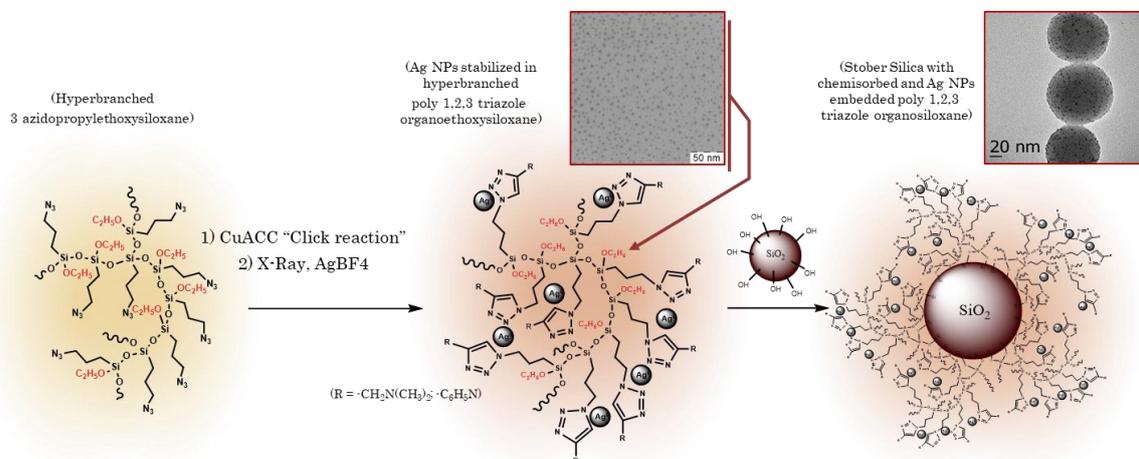


Рисунок 1. Формирование нанокомпозита импрегнированного металлом на основе функциональных сверхразветвленных 1,2,3-триазолорганоксисилоксанов

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-13-00437.

Литература

1. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Alexey Zezin, Elena Zezina, Aziz Muzafarov Sodium 3azidopropyldialkoxysilanolate - A versatile route towards new functional 1,2,3-triazole based hyperbranched polyorganoalkoxysiloxanes // Reactive and Functional Polymers, 2020 – Vol. 154, P. 104648-104656.

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, 3 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

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью. Благодаря особенностям строения, амфифильные дендримеры способны к самосборке с образованием различных структур, представляющих интерес в качестве систем доставки лекарств.

Целью работы является получение библиотеки карбосилановых амфифильных Янус-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 представлены методы синтеза карбосилановых дендронов с различными функциональными группами в фокальной точке и на периферии. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис. 1).

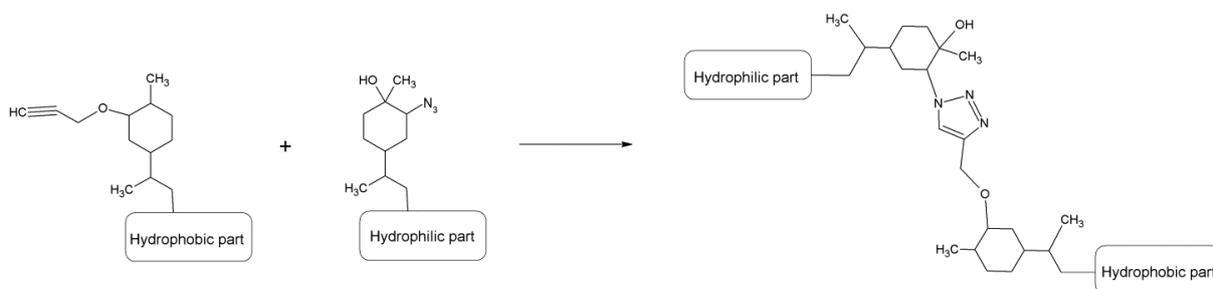


Рис. 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

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.

**Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей
на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок**
Самсонова М.С., Белухичев Е.В., Курдесов В.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.so.sorry@mail.ru

Для улучшения термической стабильности поливинилхлорида (ПВХ) при его переработке в его рецептуру вводят термостабилизаторы, в качестве которых в данной работе используются кальций-цинковый стабилизатор совместно с пентаэритритом, пентаэритритом магния или пентаэритритом цинка. Полученные на вальцах пленки подвергали тестированию по методу оценки остаточной эффективности термостабилизатора [1] при температуре 210 °С в течение 40 минут.

Таблица 1. Рецептурный состав пленок

Образец	Дозировка компонентов смеси, %				
	ПВХ	CaSt + ZnSt [1:1]	Пентаэритрит	PenZn	PenMg
Образец CZ 1	97.0	3.0	0.0	0.0	0.0
Образец Pe 1	97.0	1.5	1.5	0.0	0.0
Образец PenZn 1	97.0	1.5	0.0	1.5	0.0
Образец PenMg 1	97.0	1.5	0.0	0.0	1.5

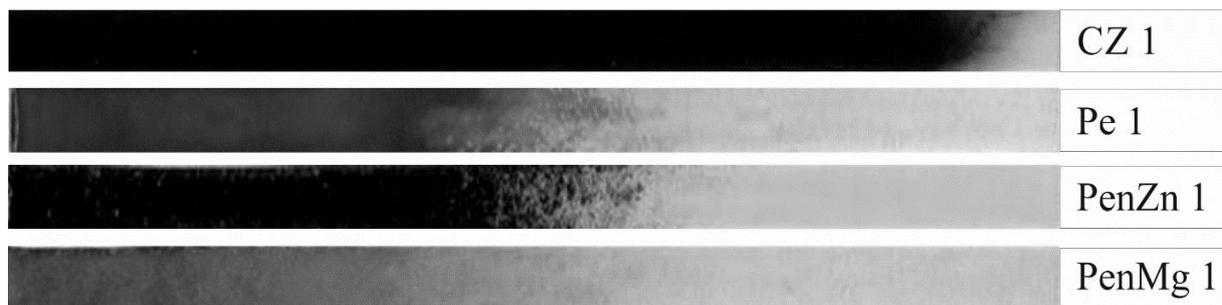


Рис. 1. Внешний вид образцов CZ 1, Pe 1, PenZn 1 и PenMg 1 после проведения оценки остаточной эффективности термостабилизатора.

По результатам теста видно, что пентаэритритат магния наиболее эффективно вступает в процесс деактивации хлорида цинка, это демонстрирует отсутствие коллоидного углерода в полученном после тестирования образце. Пентаэритрит обеспечивает аналогичный стабилизирующий эффект, но в меньшей степени, чем пентаэритритат магния. Добавление пентаэритрита цинка значительно увеличивает время стабильности образца, однако образующейся в ходе реакции деактивации HCl кислоты Льюиса (ZnCl) достаточно для ускорения деструкции ПВХ до коллоидного углерода. Данный результат тестирования композиции с PenZn свидетельствует о том, что пентаэритритат цинка раньше вступает в реакцию по первичному механизму, и в меньшей степени влияет на деактивацию выделяющейся соляной кислоты.

Литература

1. Белухичев Е.В., Разыграев А.С., Чистякова Т.Б., Лавров Н.А. Программный комплекс для оценки остаточного содержания термостабилизатора в ПВХ-композиции // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 11. С. 93-97.



Модификация СКИ-3 с целью повышения когезионной прочности путем введения функциональных групп

Сигунова А.А., Буранбаева М.М., Мищенко Е.С., Столярова П.С.

Студент, 3 курс бакалавриата

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: sigunova.2002@gmail.com

Модификация заключается в прививке ЖКТМ в процессе окислительной деструкции в углеводородном растворителе при температуре 90–95 °С в течение 2-х часов при барботировании через реакционную массу кислорода воздуха. Перед процессом окисления каучука в реакционную смесь предлагается вводить инициатор, перекись бензоила, и катализатор окисления, нафтенат кобальта, в качестве растворителя следует использовать толуол. В результате химического анализа комплексной модификации было обнаружено, что образуются олигомеры, содержащие цепи жирных кислот и различные кислородсодержащие группы. Таким образом, добавка в виде ЖКТМ позволяет вводить в каучук электроотрицательные атомы, благодаря которым образуются водородные связи. Обратимо разрушаясь при переработке резиновых смесей, они не ухудшают их технологических свойств, способствуют появлению эффекта кристаллизации каучука при растяжении, что приводит к увеличению когезионной прочности резиновых смесей [1].

Рассмотрена возможность интегрирования новой разработки в промышленность. Предлагаемая технологическая схема процесса изображена на рисунке 1.

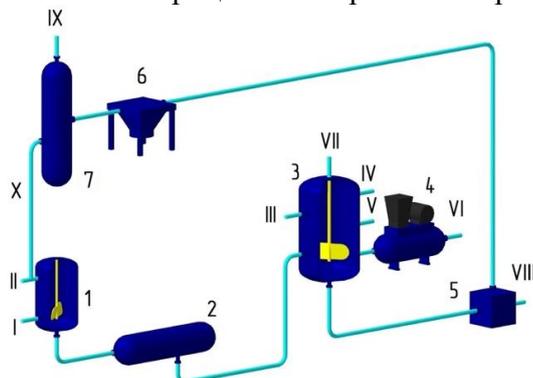


Рис. 1. Принципиальная схема модификации каучука СКИ-3:

1 – смеситель, 2 – емкость, 3 – реактор, 4 – компрессор,

5 – узел отгонки растворителя, 6 – АВО, 7 – сепаратор.

Потоки: I – СКИ-3, II – свежий растворитель, III – ЖКТМ, IV – инициатор,
V – катализатор, VI – воздух, VII – реакционные газы, VIII – модифицированный
олигомер, IX – отходящие газы, X – рециркулирующий растворитель.

Произведен экономический расчет эффективности внедрения ЖКТМ в производство СКИ-3 в соответствии с методикой [2]. Было обнаружено, что при добавлении 0,25% масс. ЖКТМ к исходному сырью и реализации модифицированного СКИ-3 по средней цене, взятой как 75% от цены натурального каучука, возврат инвестиций будет происходить уже на первый год внедрения проекта. Показатели, полученные при анализе эффективности данной разработки, указывают на целесообразность ее использования при внедрении технологии в производство.

Научный руководитель: старший преподаватель, Карнов А.Б.

Литература

1. Чернов К.А. Модификация каучука СКИ-3 и резиновых смесей на его основе полифункциональным кислородсодержащим олигоизопреном: дис. канд. тех. наук: 05.17.06 – КГТУ, Казань, 2005 - 145 с.
2. СТО ГАЗПРОМ РД 1.12-096-2004. Внутрикorporативные правила оценки эффективности НИОКР. – Введ. 2004-09-01. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004 – 54 с.





Реологические свойства гелей на основе полиэлектролитных комплексов сукцинила хитозана и поли-N, N-диаллил-N, N-диметиламмоний хлорида

Силантьева А.Ю., Мустакимов Р.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: silantjeva.anushka@yandex.ru

В качестве основы гелевых материалов биомедицинского назначения часто используют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) природных полимеров. Данный факт связан с рядом преимуществ таких гидрогелей: био- и гемосовместимость, высокая вязкость, способность к биodeградации и биоадгезии. Использование ПЭК также позволяет управлять процессом создания гелевых материалов с заданным комплексом свойств за счет регулирования внешних условий формирования ПЭК и соотношения исходных компонентов. Реологическое поведение полимерных гелей очень чувствительно к небольшим изменениям структуры полимеров при варьировании внешних параметров (рН и ионная сила среды, концентрация полимера и т.д.) [1]. В данной работе использовались ПЭК на основе натриевой соли сукцинила хитозана (СХТЗ) и N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ). Целью работы является изучение реологических свойств гелей на основе ПЭК СХТЗ ПДАДМАХ в зависимости от состава реакционной среды.

Установлено, что при всех изученных соотношениях исходных компонентов ПЭК они характеризуются неньютоновским поведением при течении, характерным для псевдопластичных жидкости. В присутствии низкомолекулярного электролита (хлорида натрия) с ростом его концентрации происходит снижение значений вязкости. Данный факт объясняется смещением равновесия интерполиэлектролитной реакции в сторону разрушения комплекса и уменьшением количества лабильных узлов сетки зацеплений.

При проведении реологических исследований в режиме осцилляции показано, что для гидрогелей в присутствии низкомолекулярного электролита и в ацетатном буфер (рН=2,1) значение критической частоты f_c , при которой значение модуля накопления становится больше модуля потерь, меньше, чем у гидрогелей в дистиллированной воде, что говорит об усилении упругих свойств ПЭК (рис.).

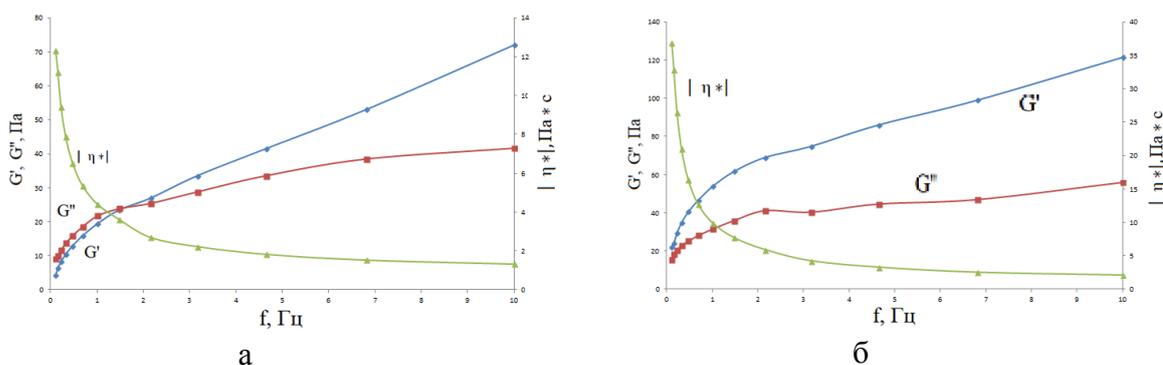


Рис. 1. Зависимость комплексной вязкости η^* , модуля накопления G' и модуля потерь G'' от частоты осцилляции f ПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ с мольным соотношением 0.8 в дистиллированной воде (а) и в ацетатном буфере (б).

Исходные концентрации СХТЗ и ПДАДМАХ 1 %.

Прослеживается увеличение предела текучести гелей с увеличением мольного соотношения исходных компонентов из-за увеличения в системе более структурированного СХТЗ в системах с дистиллированной водой и буфером (рН=2,1) и уменьшение предела текучести происходит системе с солью с содержанием 0,1 М и 0,15 М хлорида натрия.

Литература

1. Базунова М.В., Силантьева А.Ю., Мустакимов Р.А. //Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 68, № 10. С. 89-97.



**Нанокapsулы на основе полиэлектролитных мультислоёв,
адсорбированных на пористых сферических наночастицах диоксида кремния**

Симонова А.А.¹, Сыбачин А.В.²

Студент, 3 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: simon271anastasia@gmail.com

Разработка систем для адресной доставки лекарств – важная задача современной биомедицины. Одними из наиболее эффективных носителей для таких систем являются нанокapsулы, способные доставлять заданное количество биологически активного вещества в организм и обладающие контролируемой скоростью высвобождения.

В этой работе в качестве основы таких капсул использовались полые пористые наночастицы диоксида кремния SiO₂ диаметром 65 нм (рис. 1), их пористая структура обеспечивает транспорт низкомолекулярных веществ как внутрь наночастицы, так и в обратном направлении. Поэтому для изолирования инкапсулированного содержимого на поверхности нанокapsулы были сформированы полимерные мультислои. Такие структуры были созданы путем последовательной адсорбции полимерных молекул из водных растворов на поверхность ядра. Их взаимодействие имеет электростатическую природу.

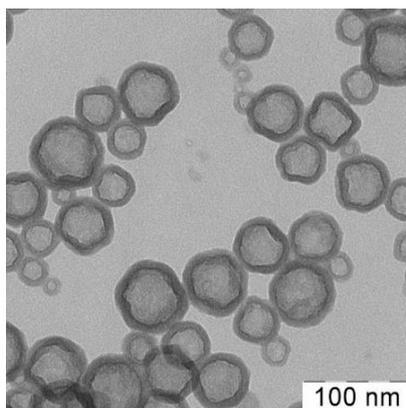


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии для наночастиц SiO₂.

В качестве поликатионов был использован биоразлагаемый полипептид полилизин. Были получены индивидуальные нанокapsулы размером 110-115 нм. На следующем этапе была произведена модификация комплексов SiO₂-поликатион полианионами – гиалуроновой кислотой и полиглутаминовой кислотой. Было установлено, что полианионы адсорбируются на поверхность бинарных комплексов «микросфера-полилизин», формируя индивидуальные частицы, представляющие собой тройные комплексы диаметром 125 нм при покрытии гиалуроновой кислотой и 120 нм при покрытии полиглутаминовой кислотой.

Для изучения процессов загрузки и высвобождения лекарств из нанокapsул была исследована кинетика вытекания низкомолекулярных соединений на примере красителя родамина 6Б методом флуориметрии.

На основании полученных результатов были оценены перспективы использования синтезированных нанокapsул в фармакологии.



Получение и изучение свойств композиционных полимерных материалов на основе поли-ε-капролактона и модифицированного аминографена для инженерии костной ткани

Соломаха О.А.¹, Степанова М.А.¹, Гофман И.В.¹, Рабчинский М.К.², Рыжков С.А.², Антонов Г.А.², Червякова П.Д.², Коржикова-Влах Е.Г.¹

Аспирант, 2 год обучения

¹*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: solomanya@bk.ru

На сегодняшний день существует острая необходимость в тканеинженерных костных материалах, характеризующихся биосовместимостью, механической прочностью, максимально приближенной к костной ткани, биodeградируемостью до нетоксичных метаболитов и биологической функциональностью [1].

Данная работа посвящена разработке композиционных полимерных материалов на основе биоразлагаемого поли-ε-капролактона (ПКЛ) с добавлением частиц аминографена (АГ) и АГ, модифицированного олигомерами глутаминовой кислоты (АГ-ОГлу). ПКЛ широко используется в медицине, однако он обладает недостаточной механической прочностью, а его гидрофобная природа ухудшает адгезию клеток и затрудняет васкуляризацию [1]. В свою очередь, для АГ свойственны высокая механическая прочность и способность ускорять рост, дифференцировку и пролиферацию мезенхимальных стволовых клеток (МСК) [2]. Для улучшения распределения частиц и придания функциональности получаемым композитам в работе используется АГ-ОГлу, исходя из потенциальной возможности ОГлу способствовать формированию кальций содержащих отложений и улучшать остеоинтеграцию биоматериалов [3].

Прививка ОГлу, проведенная путем «графтирования от», была подтверждена методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термогравиметрического анализа (ТГА), динамического и электрофоретического рассеяния света. Согласно данным РФЭС, длина привитых цепей ОГлу на поверхности АГ составляла 4–8 мономерных звеньев. На основе ПКЛ были изготовлены композиционные пленки с различным содержанием АГ и АГ-ОГлу (0.5, 1.0 и 3.0 масс.%) и было установлено, что использование в качестве наполнителя АГ-ОГлу приводит к получению материалов с более однородной морфологией и росту их механических характеристик. Исследование биологических свойств продемонстрировало отсутствие цитотоксичности (МТТ-тест) частиц, улучшение адгезии МСК на поверхности всех изготовленных композитов, а также наличие для материалов с АГ-ОГлу остеогенной дифференцировки клеток, приводящей к формированию кальцийсодержащих образований. Определенные методом ТГА индексы термостойкости АГ и АГ-ОГлу в совокупности с известной температурой плавления ПКЛ демонстрируют пригодность разработанных композитов для изготовления на их основе каркасов различных форм и размеров методом 3D-печати.

Литература

1. Stepanova M., Averianov I., Serdobintsev M., Gofman I., Blum N., Semenova N., Nashchekina Y., Vinogradova T., Korzhikov-Vlakh V., Karttunen M., Korzhikova-Vlakh E. PGLu-Modified Nanocrystalline Cellulose Improves Mechanical Properties, Biocompatibility, and Mineralization of Polyester-Based Composites. *Materials*. 2019. Vol. 12(20). 10 p.
2. Поройский С.В., Носаева Т.А., Коняева Н.В. Использование графена и наноматериалов на его основе в медицине. *Волгоградский научно-медицинский журнал*. 2014. Т. 3. С. 9-10.
3. Rao, R.R., Jiao, A., Kohn, D.H., Stegemann, J.P. Exogenous mineralization of cell-seeded and unseeded collagen-chitosan hydrogels using modified culture medium. *Acta Biomater*. 2012. Vol. 8. P. 1560–1565.





**Новые самозаживляющиеся сополимеры
на основе металлохелатного мономера акрилата кобальта**

Сорин Е.С.^{1,2}, Баймуратова Р.К.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²*ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия*

E-mail: sorin_es@mail.ru

Использование самовосстанавливающихся полимеров является перспективным методом решения проблем связанных с изнашиванием полимерных изделий в результате механических нагрузок или под воздействием окружающей среды. Включение обратимых нековалентных металл–лиганд (M-L) взаимодействий позволяет создавать самовосстанавливающиеся материалы и материалы с эффектом памяти формы, а также обеспечивает большую универсальность с точки зрения настройки прочности связи (50–400 кДж/моль) и динамики связывания за счет возможности изменения иона металла/лиганда или pH системы, что приводит к полимерам с контролируемыми механическими свойствами [1, 2].

Включение 4'-функционализированных терпиридинов в супрамолекулярные структуры позволяет также влиять на функциональные свойства, например, для создания термо и светочувствительных материалов, а также люминесцентных материалов.

В данной работе с использованием синтезированного тритопного лиганда 4-фенил-2,2':6',2''-терпиридина были получены сополимеры с использованием металлохелатного мономера акрилата кобальта (CoAcrylatePhTpy).

Сополимеры различного соотношения были синтезированы свободнорадикальной полимеризацией водного раствора предшественника синтезированного ранее впервые бифункционального металлохелатного мономера акрилата кобальта связанного с 4-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (CoAcrylateTpy, МСМ) с виниловыми мономерами, такими как акриловая кислота (АА) и акриламид (АМ). Для сформированных образцов пленок сополимеров были проведены ДСК и ТГА измерения, спектроскопические исследования НПВО, а также осуществлена характеристика с помощью УФ-спектроскопии. Оценка эффективности заживления была проведена путем сравнения значения прочности на разрыв зажившего образца (σ_h) с исходным (σ_0).

По результатам исследований наблюдалось увеличение восстанавливающих свойств с увеличением содержания акриламида в системе, что, вероятно, обусловлено наличием необходимого количества амидных групп для формирования водородных связей с карбоксильными группами через поверхность раздела. Увеличение содержания акриловой кислоты приводит к протонированию карбоксильных групп, низкой стабильности комплексов и ухудшению механических свойств.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Иванову, д.х.н. Джардималиевой Г.И., к.ф.-м.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

Литература

1. G. I. Dzhardimalieva, B.C. Yadav, S. Singh & I.E. Uflyand, Dalton Trans., 2020, 49, 3042–3087
2. B. O. Okesola and D. K. Smith, Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 4226–4251. 19





**Синтез новых метатезисных сополимеров
кремнийзамещенных производных норборнена
с 5-триметилсилоксициклоокт-1-еном и постмодификация их боковой цепи**

Степаняц В.Р.¹, Жигарев В.А.²

Студент, 1 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: zhigarev@ips.ac.ru

Мультиблок-сополимеры (МБС) привлекают все большее внимание в силу способности сочетать свойства гомополимеров, формировать упорядоченные структуры в ходе микрофазного разделения, демонстрировать механические, термические, и другие свойства, существенно отличающиеся от свойств химически родственных гомополимеров, их смесей и сополимеров с небольшим числом блоков [1]. Целью данной работы является синтез МБС кремнийзамещенных норборненов и 5-триметилсилоксициклоокт-1-ена (ЦОSi) по реакции межцепного кросс-метатезиса соответствующих гомополимеров, а также исследование постмодификации синтезированных сополимеров путем удаления боковых Me₃Si-групп для дальнейшего изучения свойств сополимеров.

МБС кремнийзамещенных норборненов и ЦОSi со средней длиной блоков от 3 до 40 были синтезированы межцепным кросс-метатезисом соответствующих гомополимеров с использованием катализаторов Граббса 1-го (ГрI) и 2-го (ГрII) поколения с выходами до 99 % (Схема 1-1). Такие сополимеры содержат блоки разной жесткости. Кроме того, для сравнения свойств синтезированы случайные сополимеры метатезисной сополимеризацией мономеров под действием катализатора Граббса 2-го (ГрII) поколения (Схема 1-2).

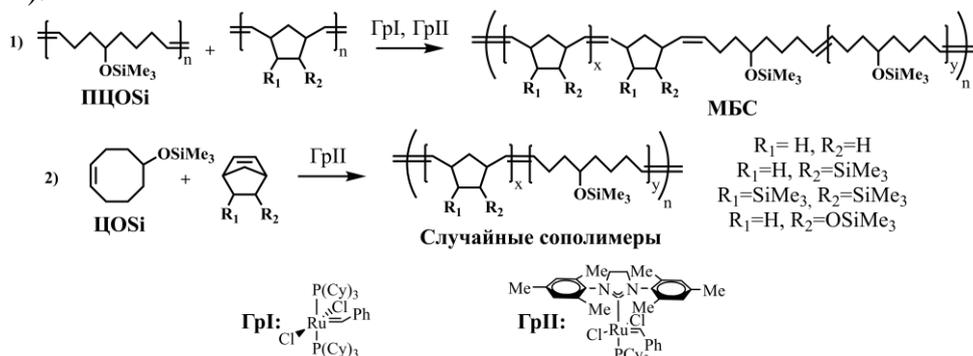


Схема 1. Синтез метатезисных сополимеров кремнийзамещенных производных норборнена с 5-триметилсилоксициклоокт-1-еном.

Исследована возможность сшивки полученных сополимеров путем удаления Me₃Si-группы из Me₃SiO-заместителя кислотным гидролизом и алкоголизом пленок сополимеров. Начаты исследования постмодификации сополимеров путем удаления Me₃Si-заместителей из блоков норборненов для формирования дополнительного свободного объема в полимерах. Полученные сополимеры охарактеризованы ¹H, ¹³C ЯМР, ГПХ и ДСК методами анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00703.

Выражаем благодарность научному руководителю Грингольц М.Л. за помощь, ценные советы и рекомендации при выполнении работы.

Литература

1. Bates F.S., Hillmyer M.A., Lodge T.P., Bates C.M., Delaney K.T., Fredrickson G.H. Multiblock polymers: panacea or Pandora's box? // Science. 2012. Vol. 336. P. 434-440.





**Синтез новых сопряженных донорно-акцепторных олигомеров
на основе бензотрииндола - функциональных материалов
для органических и перовскитных фотоэлементов**

**Сухорукова П.К.^{1,2}, Калиниченко Н.А.¹, Балакирев Д.О.¹, Свидченко Е.А.¹,
Маннанов А.Л.^{1,3}, Паращук Д.Ю.^{1,3}, Пономаренко С.А.^{1,2} Лупоносов Ю.Н.^{1,2}**

Студентка, 3 курс специалитета

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия*

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

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

E-mail: sukhorukova@ispm.ru

Бензотрииндол (ВТИ) представляет собой π -сопряженную плоскую молекулу, являющуюся аналогом труксена, но с тремя атомами азота вместо атомов углерода в положениях 5, 10 и 15. Эта структурная особенность позволяет ядру ВТИ проявлять высокую степень ароматичности и высокую способность к переносу заряда. Еще одной структурной особенностью являются легко модифицируемые фрагменты NH, что позволяет добавлять различные алкильные заместители для повышения растворимости конечных молекул. Производные ВТИ показывают интересные свойства, такие как хорошие зарядово-транспортные характеристики, эффективная люминесценция, способность к двухфотонному поглощению и т.д. [1,2]. Варьируя электроноизбыточные и электронодефицитные фрагменты и длину π -сопряженного тиофенового спейсера в структуре донорно-акцепторных олигомеров можно тонко настраивать их физико-химические свойства [3,4].

В ходе данной работы был проведен многостадийный синтез новых сопряженных звездообразных олигомеров на основе бензотрииндола, сопряженного через би- или тертиофеновые π -спейсеры с 2-этилгексилцианоацетатными или гексилдициановиниловыми концевыми электроноакцепторными группами. Изучены и сопоставлены оптические, термические и электрохимические свойства олигомеров, а также их фазовое поведение. Выявлены определенные взаимосвязи между структурой и свойствами полученных соединений. Возможности практического применения олигомеров были продемонстрированы их использованием в качестве донорных материалов в прототипах органических нефуллереновых батарей, достигнуты высокие значения КПД — 6.7 %. Также полученные соединения были протестированы в качестве дырочно-проводящих слоев в перовскитных солнечных батареях, где достигнуты значения КПД до 20.1 %, что сопоставимо с рекордными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10198.

Литература

1. D.O. Balakirev, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, Y. Minenkov, D.Y. Paraschuk, S.A. Ponomarenko, *Dyes Pigm.*, **2020**, 108523.
2. A.N. Solodukhin, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, D.Y. Paraschuk, S.A. Ponomarenko, *Energies*, **2021**, 14(12), 3596.
3. A.F. Latypova, N.A. Emelianov, D.O. Balakirev, P.K. Sukhorukova, N.K. Kalinichenko, P.M. Kuznetsov, Y.N. Luponosov, S.M. Aldoshin, S.A. Ponomarenko, P.A. Troshin, and L.A. Frolova, *ACS Applied Energy Materials*, **2022**, submitted
4. D.R. Kil, C. Lu, J. Ji, Kim, C.H. Kim, K. Hwan, *Nanomaterials*, **2020**, 10, 936.





**Свойства растворов хитозана и карбоксиметилхитозана
с добавками наночастиц монтмориллонита и композиционных пленок на их основе**
Терехова Е.А., Зубров И.В., Буслаев Д.Л.

Инженер

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: diza97@bk.ru

В последние два десятилетия интенсивно изучаются свойства композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров с добавками наночастиц разного происхождения (природных и синтетических).

Цель настоящей работы – сравнительные исследования реологических свойств растворов хитозана и карбоксиметилхитозана с добавками наночастиц монтмориллонита (ММТ), а также структурной организации наночастиц в полимерных пленках изученных полисахаридов.

Изучены реологические свойства 3%-ных растворов хитозана в уксуснокислом водном растворе и растворов карбоксиметилхитозана в воде с добавками наночастиц ММТ. Для растворов хитозана наблюдается небольшое повышение вязкости при введении в них до 6 % наночастиц монтмориллонита. В растворах карбоксиметилхитозана введение наночастиц монтмориллонита сопровождается существенным повышением вязкости. Различия в изменении вязкости растворов смесей хитозана и карбоксиметилхитозана с добавками монтмориллонита объясняются наличием разных функциональных групп в макромолекулах двух полисахаридов, которые взаимодействуют с поверхностью нанопластин, а также возможным различием в механизмах взаимодействия двух типов растворителей (вода и водный раствор уксусной кислоты) с поверхностью нанопластин монтмориллонита.

Методами рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа и ИК-фурье-спектроскопии исследована структурная организация и термостойкость композиционных пленок. Наночастицы монтмориллонита в пленках находятся в эксфолированном состоянии. Анализ ИК-фурье-спектров композиционных пленок продемонстрировал различия во взаимодействии макромолекул полисахаридов с функциональными группами на поверхности нанопластин. Введение наночастиц в матрицы двух полисахаридов не привело к существенному изменению термостойкости полученных пленок.



Привитая сополимеризация коллагена с бутилакрилатом под действием инициаторов разной природы

Уромичева М.А., Семенычева Л.Л.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

Композиционные материалы на основе природных и синтетических полимеров обладают целым рядом уникальных свойств, сочетая технологичность синтетических полимеров со структурой и функциональностью биополимеров. Среди природных полимеров самое широкое распространение получил коллаген [1]. Для получения сополимеров коллагена с синтетическими мономерами чаще всего используют радикальные инициаторы различной природы, в том числе, триалкилбораны. С другой стороны, в последнее время фотокаталитические реакции привлекают внимание исследователей благодаря соответствию принципам «зеленой химии» и широкому спектру возможностей с их использованием.

Целью данной работы является синтез привитых сополимеров бутилакрилатов (БА) на рыбный коллагенс в присутствии инициаторов: динитрила азоизомасляной кислоты, иницирующей системы триэтилборан-кислород, фотоинициирования в присутствии перовскитоподобного сложного оксида $RbTe^{4+}_{0.5}(Te^{6+}W^{6+}_{0.5})O_6$.

Получение гибридных материалов проводили на основе рыбного коллагена, предварительно выделенного в виде раствора в 3%-ной уксусной кислоте по методике [2]. Синтез осуществляли в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании эмульсии коллагена с БА с инициатором в течение определенного времени. После окончания перемешивания реакционная смесь расслаивалась. В органической фазе методом ИК-спектроскопии и МАЛДИ идентифицировали гомополимер. В водной фазе по данным ИК-спектроскопии, ГПХ, РЭМ и гравиметрии образуется привитой сополимер БА-коллаген. Присоединение синтетических мономеров к коллагену происходит за счет радикальных центров в полимерной цепи белка, образовавшихся при взаимодействии иницирующего радикала с углеводородными фрагментами, а также гидроксильными группами в коллагене (рис.1).

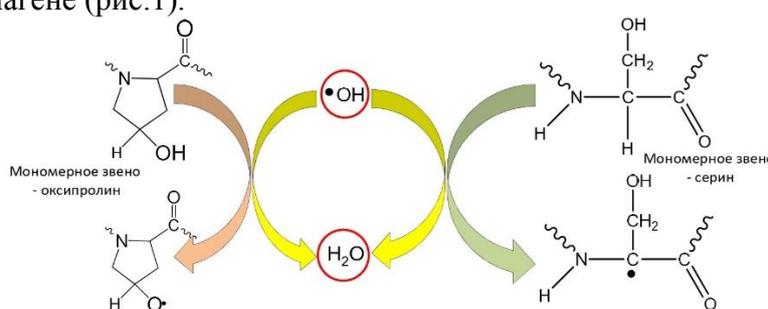


Рис.1. Схема прививки БА на коллаген.

Выявлены особенности состава и строения сополимеров в зависимости от инициатора. Установлены грибоустойкие и бактерицидные свойства полученных графт-сополимеров.

Литература

1. Иванов А.А. Попова О. П., Данилова Т. И. и др. Стратегии выбора и использования скаффолдов в биоинженерии // Успехи Современной Биологии. 2019. Vol. 139, № 2. P. 196–205.
2. Семенычева Л.Л., Кузнецова Ю.Л. Гераськина Е.В. Астанина М.В. / пат. 2567171 Российская Федерация, МПК С14С1/08, С07К14/78, С08Н1/06. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена; патентообладатель ООО «Системы качества жизни». – №2014140300; заявл. 06.10.2014; опубл. 15.10.15. – 16 с.



Фотофизические свойства фталоцианина цинка, связанного с сополимером акрилоилхлорид : N-винилпирролидон (СІАС:N-VP)

Циуляну П.А.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры, инженер

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия

²Молдавский государственный университет, Институт исследований и инноваций, Лаборатория органических и неорганических материалов в оптоэлектронике, Кишинев, Молдова

E-mail: captainvrungel@gmail.com

На сегодняшний день одним из достаточно эффективных способов лечения онкозаболеваний является фотодинамическая терапия (ФДТ), основанная на использовании фотосенсибилизаторов (ФС), способных к генерации различных радикалов. Такими ФС могут быть фталоцианины, в частности фталоцианин цинка (PcZn). В работе [1], опубликованной ранее, приведен пример синтеза частично водорастворимого фталоцианинового сополимера с его структурой.

Для синтеза данного соединения изначально получали сополимер состава 10 мол.% к 90 мол.% СІАС:N-VP, метод радикальной полимеризации, инициатор – AiBN, который затем прививали к бензольным кольцам PcZn по реакции Фриделя-Кравца [2]. Строение подтверждено методами ЯМР, ИК-спектроскопии, а также по элементному анализу.

В данной работе представлены результаты оценки фотодинамических свойств указанного соединения. Для этого были приготовлены 10, 15, 20, 30 %-ные растворы сополимера (по массе) в растворе вода : ДМСО (1:1). На спектрах поглощения сополимера наблюдается смещение максимума поглощения в ближнюю ИК-область (970 нм), что говорит об улучшении фотодинамических свойств в сравнении с чистым PcZn.

Проанализированы спектры флуоресценции растворов концентрации 10, 20, 30 %. Наиболее выраженные флуоресцентные свойства обнаружены у раствора с концентрацией 20 %. Затухание излучения при $\lambda_{\text{исп}} = 750$ нм представляет собой экспоненциальную аппроксимацию данных, связанных с тремя временами жизни τ_1 , τ_2 и τ_3 . Эволюция во времени сигналов возбужденного состояния для сополимера демонстрирует относительно длительное время жизни флуоресценции 1.2 μs , 4.6 μs и 37 μs соответственно.

Цитотоксическое исследование in vitro 40/20/10/5/ при концентрации сополимера 2.5/1.25 μM на клеточных линиях нормальных фибробластов (NHDF), злокачественной меланомы (MeWo), аденокарциномы (HeLa) и гепатоцеллюлярной карциномы (HepG2) указывают на низкую цитотоксичность по отношению ко всем упомянутым опухолевым клеткам. Максимальная жизнеспособность клеток наблюдалась через 24 ч инкубации при всех указанных выше концентрациях сополимера в опухолевых клеточных линиях HeLa и HepG2.

Исследование выполнено в рамках проекта 20.80009.5007.16 Министерства образования и науки Республики Молдова.

Литература

1. Циуляну П. А. Водорастворимые сополимеры N-винилпирролидона привитые металлофталоцианинами с перспективой использования в медицинской практике // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. – М.: МАКС Пресс, 2020.
2. Potlog T, Lungu I, Tiuleanu P, Robu S. Photophysical Properties of Linked Zinc Phthalocyanine to Acryloyl Chloride:N-vinylpyrrolidone Copolymer. *Polymers*. 2021; 13(24):4428.





Создание гибридных органо-неорганических нанокпозиционных материалов на основе мезоструктурированных полимерных матриц и хлорида кальция

Чаплыгин Д.К., Соловей А.Р., Коннов А.Ю., Аржакова О.В.

Студент 4 курса специалитета

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

E-mail: denis.chaplygin@chemistry.msu.ru

Актуальной задачей современного материаловедения является создание эффективных композиционных материалов типа «соль в пористой матрице» (СПМ), обладающих комплексом уникальных функциональных свойств и получивших широкое распространение в системах для накопления и хранения энергии (energy storage), разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды (water harvesting), кондиционерах пассивного типа, тепловых машинах адсорбционного типа и пр. [1,2]. Традиционные подходы к созданию такого рода СПМ систем включают в себя заполнение пористых материалов (силикагелей, вермикулита и пр.) кристаллогидратами неорганических солей. Однако, эффективность получаемых СПМ материалов ограничена выбором исходных матриц, в которых при введении солей могут протекать побочные процессы набухания и агломерации частиц.

В работе предложен современный подход для создания нового класса СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц с использованием экологически безопасной и научно обоснованной стратегии крейзинга полимеров. Преимуществом метода крейзинга является возможность создания наноструктурированных мезопористых матриц на основе промышленных полимеров и введения в их объем различного рода модифицирующих добавок, включая соли неорганических соединений. Наноструктурированные мезопористые полимерные матрицы (МПМ) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) получены при деформировании полимеров по механизму межкристаллитного крейзинга в присутствии двухфазных эмульсий типа «масло-в-воде» с высоким содержанием воды (более 97 %). Методами атомно силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована структура и исходных и деформированных полимеров и определены объемная пористость (W) и средний размер пор (r): $W = 45 \%$, $r = 5$ нм для ПЭВП и $W = 36 \%$, $r = 4$ нм для ПТФЭ. Введение хлористого кальция (ХК) проводили методами пассивного и силового влажного импрегнирования из водно-спиртовых растворов: содержание ХК в МПМ составляет 14 вес.% для ПТФЭ и 42 вес.% для ПЭВП при фиксированной влажности (33 %). Фазовый состав и характер распределения хлорида кальция в матрицах исследован методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии. Показано, что ХК равномерно распределен по всему объему МПМ в виде сферических наночастиц со средним размером 5 нм. Установлено, что введение хлорида кальция в мезопористые полимерные матрицы приводит к значительной гидрофилизации поверхности гидрофобных пленок, что приводит к снижению краевых углов смачивания по воде (до растекания). Показано, что величины сорбции воды полученных ХК/МПМ нанокмозитов сравнимы с эффективностью сорбции СПМ материалов на основе силикагелей и ХК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-13-00178

Литература

1. Gordeeva L.G., Aristov Y.I., *Int. J. Low-Carbon Technol.* 2012, V.7, P. 288–302.
2. Aristov Y.I., *Int. J. Refrig.* 2009, V. 32, P. 675–686.





Синтез термопластичных полиэфиримидов на основе нового несимметричного диангирида и ароматических диаминов.

Чистякова Д.А.^{1,2}, Баклагин В.Л.³

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Московский технологический университет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия

³Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: d.chistyakova1352@yandex.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие полупроводниковые и газоразделительные свойства. Однако из-за «жесткой» структуры используемых для синтеза ПИ мономеров и сильного межцепного взаимодействия такие полимеры имеют плохую растворимость в органических растворителях, высокие температуру размягчения и вязкость расплавов. Такие особенности приводят к трудностям, связанными с их переработкой. Одним из приемов улучшения перерабатываемости ПИ является использование для синтеза «шарнирных» и несимметричных мономеров. В представленной работе синтезирована серия ароматических полиэфиримидов (ПЭИ) на основе нового 3,4-бисфенолдифталевого ангирида и различных ароматических диаминов:

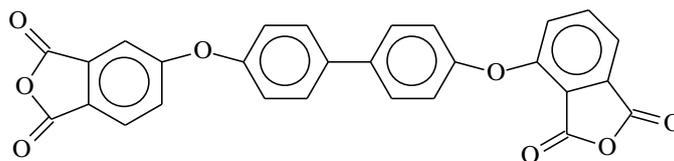


Рис. 1. Структурная формула диангирида.

Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты [1]. Полученные полимеры исследовали методами ИК-спектроскопии, ДСК и ТМА. Было показано, что структура диамина влияет на растворимость и термические свойства синтезированных ПЭИ. Получены полимеры с высокими температурами стеклования от 220 до 320 °С и растворимые в органических растворителях. Некоторые ПЭИ являются термопластичными полимерами с температурами течения в области 300–350 °С

Литература

1. Kuznetsov A.A One-Pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium.// High Performance Polymers. 2000. V. 12. p. 445-460.





**Использование сверхразветвленного полиэфирполиола *Boltorn*
в качестве биоразлагаемого ПАВ при полимеризации виниловых мономеров
Чувашкин С.И.¹, Романенко Г.А.¹, Кошелев А.Д.³, Гомзяк В.И.^{1,2}**

Студент, 4 курс бакалавриата

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

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

³*Технический университет Дармштадта, Дармштадт, Германия*

E-mail: chuvsi2000@gmail.com

В последние десятилетия наблюдается возрастающий интерес к синтезу и исследованию свойств биоразлагаемых амфифильных блок-сополимеров нелинейного строения: дендримерам, полимерным щеткам, сверхразветвленным полимерам. Особенность структуры блок-сополимеров не только обеспечивает проявление характеристик, присущих каждому из их компонентов в отдельности, но и может приводить к получению материалов с совершенно новыми свойствами. Одна из главных особенностей блок-сополимеров – способность к самоорганизации в водных растворах. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку лекарственных средств. Еще одной важной областью применения таких соединений является использование их в качестве экологически безопасных ПАВ в эмульсионной полимеризации мономеров винилового ряда, причем полученные полимерные микросферы могут найти применение в качестве тест-систем для экспресс-диагностики различных заболеваний.

Проблема синтеза устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам в широком интервале значений диаметров до сих пор остается актуальной, поскольку область их практического применения чрезвычайно обширна. Трудность ее решения состоит в необходимости выбора ПАВ, которые могут обеспечить устойчивость частиц суспензии и участвовать в создании условий формирования полимерных частиц из микрокапель мономера. Полимерные суспензии, используемые в биотехнологии и медицине, должны быть устойчивыми в процессе синтеза и при хранении в широком интервале рН, иметь узкое распределение частиц по размерам, а на поверхности микросфер должны находиться функциональные группы, способные ковалентно связываться с биолигандами.

В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации виниловых мономеров в эмульсиях, стабилизированных биоразлагаемым нерастворимым в воде полиэфирполиолом 2,2-бис-(метилол)пропионовой кислоты (полиэфирполиол *Boltorn*). Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с полученными ранее в аналогичных условиях, но в присутствии традиционно используемых водорастворимых поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта МК-70.2021.1.3.



Синтез новых гомополимеров на основе трифениламина донорно-акцепторного строения

Чуйко И.А., Солодухин А.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: chuyko@ispm.ru

Среди большого разнообразия материалов, используемых в устройствах органической электроники и фотоники, перспективными являются π -сопряженные полимеры на основе трифениламина (ТФА). Интерес к таким соединениям обусловлен наличием у них дырочно-транспортных свойств и высокой термической и электрохимической стабильности [1]. Кроме того, аморфная структура ТФА полимеров делает их растворимыми в различных органических растворителях и способствует появлению хороших пленкообразующих свойств. Такая особенность дает возможность сделать полимеры на основе ТФА хорошей альтернативой неорганическим полупроводниковым материалам.

Важным преимуществом органических соединений, применяемых в электронных устройствах, является возможность настройки оптических свойств материалов. Введение различных электроноакцепторных групп в структуру полимеров на основе ТФА позволяет получать молекулы донорно-акцепторного (Д-А) строения и тем самым регулировать энергию молекулярных орбиталей, значения ширины запрещенной зоны и максимумы спектров поглощения и излучения [2]. Варьирование характеристик материалов расширяет потенциально возможный диапазон использования ТФА полимеров.

Хотя в настоящее время известно довольно много трифениламинсодержащих полимеров, большинство из них являются сополимерами. К недостатку таких соединений можно отнести то, что их получение предполагает довольно много стадий синтеза. В свою очередь синтез гомополимеров на основе ТФА является менее трудоемким и более дешевым.

В этой работе представлен синтез новых гомополимеров на основе ТФА Д-А строения (рис.1). Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров. Представлены результаты всестороннего изучения оптических, электрохимических и термических свойств. Проведен сравнительный анализ свойств полимеров с их ближайшими низкомолекулярными аналогами.

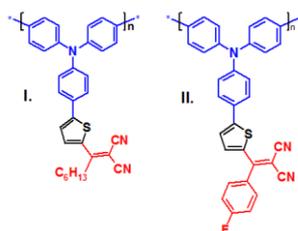


Рис. 1. Структурные формулы полимеров на основе ТФА Д-А строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00266).

Автор выражает благодарность научному руководителю работы Лупоносову Ю.Н.

Литература

1. Zhou J., Liu P., Du Y., Zong W., Zhang B., Liu Y., Xu S., Cao S. Evident Enhancement of Efficiency and Stability in Perovskite Solar Cells with Triphenylamine-Based Macromolecules on the CuSCN Hole-Transporting Layer // J. of Electr. Mat. 2021. Vol. 50(7). P. 3962-3971.
2. Li B., Yang K., Liao Q., Wang Y., Su M., Li Y., Guo X. Imide-Functionalized Triarylamine-Based Donor-Acceptor Polymers as Hole Transporting Layers for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells // Adv. Funct. Mat. 2021. Vol. 31(21). P. 2100332.

Синтез и свойства ароматических полиимидов на основе 3,4-оксидианилина**Шамсутдинова Р.Н.¹, Монахова К.З.², Солдатова А.Е.²**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА
Российского технологического университета, Москва, Россия²Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова,
Москва, РоссияE-mail: 89209301573@yandex.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающих уникальным комплексом свойств, такие как высокая термостойкость и теплостойкость, химическая стойкость, отличные механические свойства, радиационная стойкость и т.д. Благодаря такому набору свойств они традиционно используются в составе конструкционных материалов в таких областях как авиа-, машиностроение, электроника, кабельная изоляция и т.д. [1] Однако ароматические ПИ обладают серьёзными недостатками – плохая растворимость в обычных органических растворителях и плохая перерабатываемость. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых структур для получения хорошо растворимых и перерабатываемых полиимидов без потери термических и других эксплуатационных характеристик.

В данной работе была получена и исследована серия ароматических полиимидов на основе коммерчески доступного несимметричного диамина 3,4-оксидианилина (3,4-ОДА) (Рис. 1). Ожидается, что использование ароматического диамина несимметричной структуры увеличит конформационную гибкость полимерной цепи и положительно повлияет на растворимость и перерабатываемость. Для синтеза полиимидов был использован метод одностадийной каталитической высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [2]. Поликонденсацию 3,4-ОДА проводили с различными диангидами, как с жесткими фрагментами, так и с гибкими. Полученные ПИ были исследованы различными методами (ИК и ¹H-ЯМР спектроскопия, ДСК, ТМА, ГПХ).

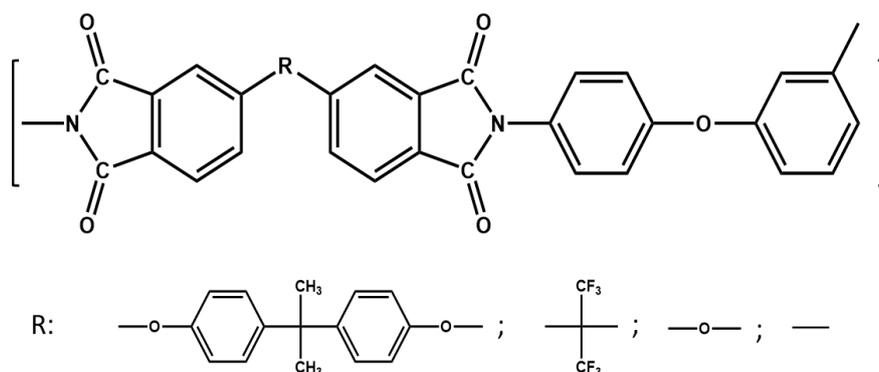


Рис. 1. Структура ПИ на основе 3,4-оксидианилина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022

Литература

1. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / М.Ю. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.

**Магнитноразделяемые композиционные материалы на основе полианилина****Шкерина К.Н.***Студент, 1 курс магистратуры**Тверской государственной технической университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия**E-mail: kshkerina@mail.ru*

Полианилин (ПАНИ) — это органический высокомолекулярный полупроводниковый материал с достаточно высоким уровнем электронной проводимости. В зависимости от степени окисления выделяют три основные формы ПАНИ: полностью окисленная форма называется пернигранилин, полностью восстановленная – лейкоэмеральдин, ПАНИ с равным соотношением окисленных и восстановленных фрагментов носит название эмеральдин [1].

Среди всех проводящих полимеров ПАНИ демонстрирует исключительные свойства благодаря своей окислительно-восстановительной обратимости, высокой электропроводности и легкости синтеза, которые могут найти применение в электронных устройствах и приборах. Кроме того, ПАНИ является хорошим сорбентом для различных анионов и катионов.

К высокоперспективным направлениям использования ПАНИ можно отнести гетерогенный катализ. В сочетании с каталитически активными металлами полимер используется как сокатализатор и стабилизатор. В некоторых вариантах ПАНИ может целиком замещать катализаторы на основе благородных металлов, что позволяет упростить и удешевить синтез [2].

Важное место в классе гибридных материалов занимают магнитные нанокompозиты. Главные свойства таких нанокompозитов определяются как природой магнитных наночастиц, так и специфической электронной структурой полисопряженной системы. Из-за сильного электронного взаимодействия между ПАНИ и наночастицами, включение полупроводниковых наночастиц в ПАНИ вызывает большой интерес [3].

В ходе синтеза ПАНИ было выявлено, что наиболее оптимальным является растворение анилина в растворе HCl, тогда как $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ должен добавляться из нейтрального раствора. Использование CH_3COOH привело к низкому выходу ПАНИ, поэтому для дальнейших синтезов было выбрана HCl с концентрацией 1 моль/л.

В случае полимеризации анилина в присутствии магнитных наночастиц был синтезирован композит ПАНИ- Fe_3O_4 , который легко отделялся с помощью редкоземельного магнита. При этом данный композит не терял своих магнитных свойств при обработке раствором HCl. Это свидетельствует о том, что поверхность магнитных наночастиц покрылась слоем полимера. Также это было очевидно из окраски композита, так как сами частицы Fe_3O_4 получались в виде черно-коричневого порошка, тогда как синтезированный композит, покрытый ПАНИ, имел зеленоватый оттенок. Из этого следует то, что ПАНИ равномерно покрывает магнитные наночастицы, а композит ПАНИ- Fe_3O_4 хорошо реагирует на магнитное поле.

Литература

1. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures. New polymers for special applications. 2012, pp. 251-312.
2. Qizhao W., Juan H., Jiajia L., Yuxia C. Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. Applied Surface Science. 2013. Vol. 283, pp. 577-583.
3. Chen Q., Qinqin H., Mengmeng L., Xueting L., Jin W. The vital role of PANI for the enhanced photocatalytic activity of magnetically recyclable N-K₂Ti₄O₉/MnFe₂O₄/PANI composites. Applied Surface Science. 2014. Vol. 311, pp. 230-238.





Эффективность и экологичность каталитических систем на основе CuBr и CuBr₂ в реакциях сочетания полистирола с участием спиновых ловушек

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Аспирант, 2 год обучения

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: fatimahs@mail.ru

Одним из оригинальных способов получения полимерных материалов сложной архитектуры является технология Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) [1, 2]. Однако данный метод сочетания полимерных звеньев с участием спиновых ловушек имеет ряд недостатков, связанных с необходимостью использования нестабильных на воздухе металлсодержащих катализаторов. В классическом случае каталитическая система содержит Cu(0), которая требует активация с помощью HCl, и легко окисляемые на воздухе соединения Cu (I). Важной задачей современной химии полимерных материалов является ограничение количества металлсодержащих катализаторов. Прогресс в развитии методологии RTA-ATRC может быть связан с применением более стабильных катализаторов сочетания и их экологически безопасных активаторов (восстанавливающих агентов). Указанная технология получила название Activator Generation by Electron Transfer (AGET) RTA-ATRC и позволила существенно снизить количество используемого катализатора и нагрузку на окружающую среду.

В данной работе на примере бромсодержащего полистирола (ПС), синтезированного по технологии Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), изучены реакции сочетания по двум технологиям при температуре 80°C в присутствии акцепторов сводных радикалов – мононитронов различного строения: С-фенил-N-трет.бутилнитрона (ФБН), С,N-дифенилнитрона (ДФН). В качестве катализатора процесса RTA-ATRC использовали CuBr/Cu, а в качестве катализатора процесса AGET RTA-ATRC использовали CuBr₂, активаторами служили глюкоза (Glu) и аскорбиновая кислота (AA).

Установлено, что наименьшее сочетание наблюдается в технологии RTA-ATRC в случае ДФН, где рассчитанная степень сочетания (χ_p) составляет 0.53. В AGET-процессах в условиях синтеза не следует говорить о коуплинге в случае применения Glu в качестве восстановителя в системе с ФБН ($\chi_p = 0.0$). Вероятно, восстановлению подвергается сама спиновая ловушка. Наиболее результативно процесс сочетания с сохранением полидисперсности, приводящий к получению макромолекул с удвоенной молекулярной массой по сравнению с исходным полимером по технологии RTA-ATRC протекает с участием ФБН ($\chi_p = 0.95$), по технологии AGET успешно протекает для ФБН в присутствии AA ($\chi_p = 0.93$), и для ДФН во всех случаях сочетания ($\chi_p = 0.92-0.94$).

В обоих случаях наличие лабильной нитроксильной группы в середине цепи полистирола позволяет проводить последующую модификацию макромолекулы с образованием блок-сополимеров. Однако технология AGET при подборе оптимальных условий и выборе восстановительных система не только не уступает по эффективности методам RTA-ATRC, но и к тому же является более экологичной и простой в исполнении.

Литература

1. Tillman E.-S., Carnicom E.-M., Herman J., McFadden B.-D., Arce M.-M., Abrusezze J. Radical trap-assisted atom transfer radical coupling of diblock copolymers as a method of forming triblock copolymers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 217. P. 2473-2482.
2. Kolyakina E.-V., Shoipova F.-H., Alyeva A.-B., Grishin D.-F. Specific features of coupling reactions of polystyrene in the presence α -dinitrones based on glyoxal // *Russian Chemical Bulletin*. 2021. Vol. 9. P. 1736-1745.





Synthesis of chitosan-glucose derivatives by the Maillard reaction

Chekanouskaya E.O.

Student, 5th Year of Specialty

Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

E-mail: elizaveta.chekanovskaya@gmail.com

Chitosan (Chit) is a biodegradable polymer with outstanding properties such as non-toxicity, antifungal activity, wound healing acceleration and immune system stimulation. There are several approaches to modify Chit to improve its solubility, antioxidant and antimicrobial activity. Novel Chit derivatives can be obtained by Maillard reaction (MR). In fact, the Chit-sugar based Maillard reaction products (MRPs) reveal enhanced antioxidant or antimicrobial properties and are promising preservative agents on fish, seafood, fruits and vegetables [1].

This work aimed to modify low molecular weight (30 kDa, DD = 98 %) Chit by glucose (Glu) through the MR. The factors affecting the reaction, including polymer and sugar concentration, were evaluated. Measurements of absorbance and fluorescence were used to determine the extent of MR. For this purpose, solutions of Chit (0.5, 1.0 and 2.0 %) with different Glu concentrations (0 ÷ 2 %) in acid medium (pH 4) were autoclaved (121 °C, 60 min). Formation of the Chit derivatives was confirmed by FTIR. For this, the reaction product was purified by dialysis (cut off of Mw 12500 Da) against distilled water and freeze-dried.

It has been shown, that adsorption at 282-289 nm (the formation of intermediates) and 420 nm (the formation of melanoidins, final products of MR) increases with increasing in Glu concentration (fig. a). The A_{\max}/A_{420} ratio were used for determination of extent of MR. The increase of A_{\max}/A_{420} indicated that the process was in intermediate stage, whereas the decrease confirmed the final stage of the reaction. With an increase in the concentration of Glu by 5 times from 0.1 to 0.5 %, the degree of Chit conversion in a 1 % solution increases by \square 50 % and then practically does not change (fig.1 A). It was determined that doubling of polymer concentration resulted in a double decrease in the A_{\max}/A_{420} ratio.

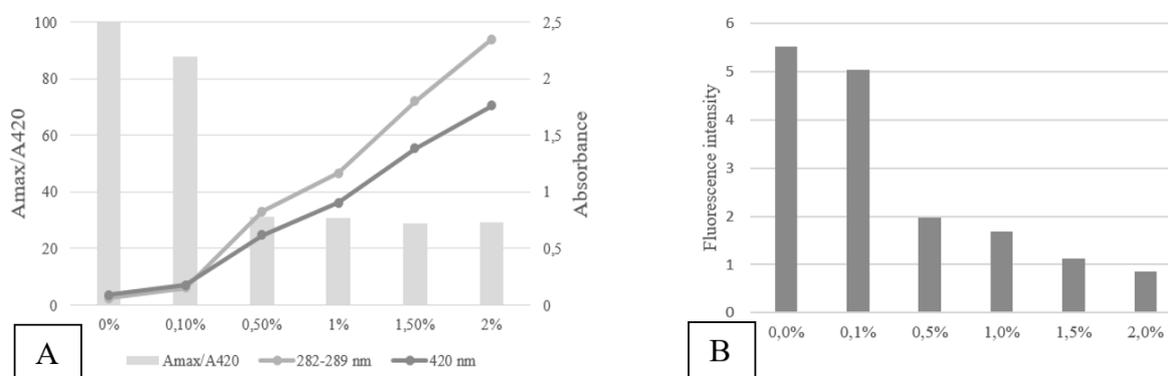


Fig. 1. Absorbance (282-289 and 420 nm) (A) and fluorescence (B) measurements for the MR mixtures.

It should be noted that the melanoidins have no fluorescence. It was shown that with increasing Glu concentration the fluorescence intensity of the mixture decreases in 5 times (fig.1 B). The decrease in fluorescent ability of Chit-Glu MRPs with a change of solution color (browning) was observed, suggesting that the intermediate fluorescent compounds was transform into advanced products (melanoidins). FTIR analysis suggested that a conjugation between the amine group of Chit and carboxyl group of Glu was successfully performed.

This study was financially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X22KI-011).

Reference

1. Functional properties of chitosan derivatives obtained through Maillard reaction: A novel promising food preservative // J. Hafsa, M.A. Smach, R.B. Mrid, M. Sobeh, H. Majdoub, A. Yasri // Food Chem. 2021, vol. 49 : 129072.





Kinetic regularities of silver cations reduction by sodium alginate

Nikalaichuk V.V.

Student, 1st year of Master's degree

Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

E-mail: vica10bcn@gmail.com

“Green” synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) is a promising method for obtaining new materials with improved antimicrobial activity [1]. AgNPs were obtained by green chemistry method via chemical reduction of silver nitrate with previously oxidized sodium alginate (Alg). It is known that physicochemical characteristics and antibacterial activity of nanocomposites depend on the synthesis conditions [2]. During the synthesis we varied such parameters as temperature (80-100 °C), pH (from 8 to 11), Alg concentration (1 and 10 mg/ml), reaction time, stirring and oxygen access. The obtained AgNPs have been studied by UV–Vis and FTIR spectroscopy, dynamic light scattering and electrophoretic methods, XRD, TEM and AFM. When studying the kinetics of the reduction of silver nitrate by Alg, the dependence of the absorption of the solution at λ_{\max} on the reaction time was recorded (Fig. 1).

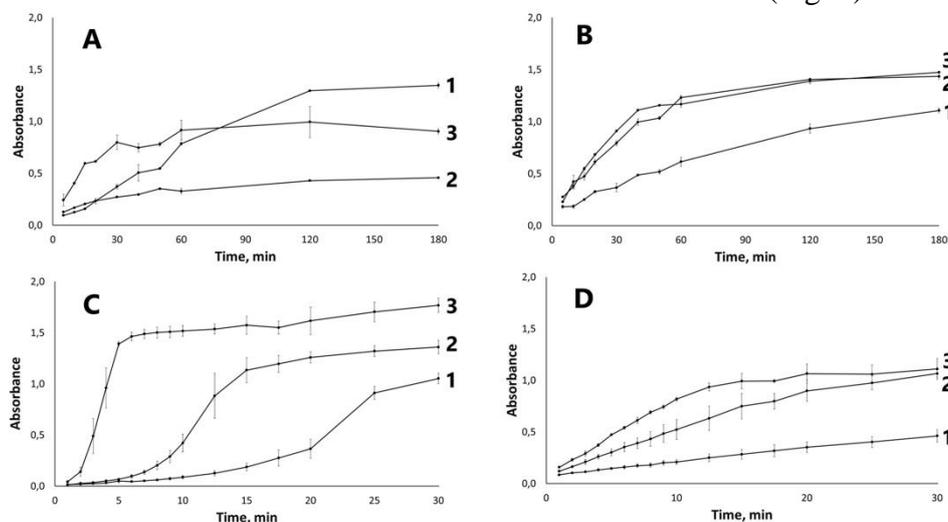


Fig. 1. Kinetic curves for the reduction of silver nitrate with sodium alginate during synthesis with (C, B) or without (A, B) stirring and oxygen access. Alg concentration was 1 (A, C) and 10 (B, D) mg/ml; synthesis temperature was 80 (1), 90 (2) and 100 (3) °C. The spectra were taken for reaction mixture diluted in 10 (B, C, D) and 20 times (A).

It has been shown that the highest degree of silver nitrate reduction was achieved when the synthesis was carried out on a plate (under stirring with oxygen access) at pH 11 and 100 °C for 15 minutes ($c(\text{Alg}) = 1 \text{ mg/ml}$) and 25 minutes ($c(\text{Alg}) = 10 \text{ mg/ml}$). It has been established that negatively charged spherical nanoparticles (zeta potential from -50 to -70 mV) with a core-shell structure were formed during the synthesis. Under the action of 1 mg/ml alginate, the hydrodynamic diameter of particles was about $27\text{--}54 \text{ nm}$. In concentrated solutions of sodium alginate (10 mg/ml) polydisperse, inclined towards aggregation particles with a size of $230\text{--}430 \text{ nm}$ were formed. The synthesized AgNPs exhibit antibacterial activity against bacteria *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas putida*, causing fish diseases (zones of growth inhibition $\sim 10\text{--}14 \text{ mm}$, depending on strain).

This study was financially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant X21ARM-001).

References

1. K. S. Hileuskaya et. al. ‘Green’ approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: physico-chemical characterization and antibacterial activity // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2020. Vol. 585. P. 1-32.
2. Hileuskaya K. S. et al. Hydrothermal Synthesis and Properties of Chitosan–Silver Nanocomposites // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. Vol. 66. №. 8. P. 1128-1134.





ПОДСЕКЦИЯ

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- химия и физическая химия поверхностных явлений,
- получение и свойства веществ и материалов в дисперсном состоянии,
- практическое применение дисперсных систем,
- методика исследования дисперсных систем.

Жюри:

Матвеевко Владимир Николаевич, *д.х.н., проф. (председатель)*

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

Сергеев Владимир Глебович, *д.х.н., зав.каф.*

Скворцова Зоя Николаевна, *д.х.н., проф.*

Задимова Наталья Михайловна, *д.х.н., проф.*

Богданова Юлия Геннадиевна, *к.х.н., с.н.с.*

Заборова Ольга Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Соболева Оксана Анатольевна, *к.х.н., доц.*



Получение и исследование новых лекарственных форм сульфасалазина на основе твёрдых дисперсий с плюронином F127

Агафонов М.А.

Аспирант, 3 год обучения

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: agafonov.m.a@mail.ru

Известно, что пероральный способ приема лекарственных препаратов является более предпочтительным по сравнению с внутримышечным и внутривенным введением, поскольку он более удобен и безопасен для пациента. Однако плохая растворимость некоторых лекарственных соединений в средах желудочно-кишечного тракта не позволяет эффективно использовать их в таблетированной форме, приводя к излишнему накоплению лекарства в организме и, как следствие, высокой токсичности. Для решения данной проблемы используют различные способы, которые основаны либо на модификации структуры лекарственного соединения (что может отразиться на его свойствах и биоактивности), либо на подборе оптимальных солюбилизаторов. Такими солюбилизаторами могут быть различные соединения: циклодекстрины, дендримеры, полимеры и др. Некоторые полимеры обладают способностью к мицеллообразованию в водных средах, что дает им возможность инкапсулировать внутрь своих мицелл молекулы лекарственных соединений, тем самым увеличивая их растворимость. К таким полимерам относится плюроник F127. В наших ранних работах проявление солюбилизирующего эффекта плюроника F127 по отношению лекарствам рассматривалось в растворах полимера.

В данной работе предложен подход к решению проблемы слабой растворимости, который основан на приготовлении твердой дисперсии с плюронином F127. Твердая дисперсия представляет собой систему, где частицы лекарственного соединения диспергированы в водорастворимом полимерном матриксе. Данный подход дает возможность использовать плюроник F127 для создания таблетированных форм лекарственных соединений с улучшенными свойствами. В качестве лекарственного соединения использовался сульфасалазин - противовоспалительный препарат, применяющийся в лечении ревматоидного артрита и ряда других заболеваний, но при этом плохо растворимый в воде и имеющий низкие показатели биодоступности. Целью работы было получение и характеристика твердой дисперсии на основе сульфасалазина и плюроника F127, а также определение влияния полимера на фармакологически значимые свойства сульфасалазина.

Твердые дисперсии плюроника F127, содержащие 10 и 20 масс.% сульфасалазина, были приготовлены путем нагревания соответствующих физических смесей при 70 ± 2 °С при постоянном перемешивании в течение суток. Дисперсия затвердевала при комнатной температуре, а затем измельчалась и просеивалась. Твердые дисперсии были охарактеризованы с привлечением различных физико-химических методов, таких как рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия и ДСК.

Растворимость твердых дисперсий, кинетика высвобождения и трансмембранные свойства сульфасалазина были определены в буферных растворах с физиологическим значением pH (1.6 и 6.8). На основе сравнительного анализа полученных данных сделан вывод о влиянии плюроника F127 на фармакологически значимые свойства сульфасалазина в твердой дисперсии. Оценены взаимодействия полимер-лекарство в твердой дисперсии.



**Комплексообразование к-каррагинана с рыбной желатиной в объеме водной фазы****Бордиян Д.Н.***Студент, 2 курс магистратуры**ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,
Естественно-технологический институт, кафедра химии, Мурманск, Россия**E-mail: asakuraOruichi@gmail.com*

Структура и состав (био)полиэлектролитных комплексов (ПЭК) к-каррагинан–желатина определяют коллоидно-химические параметры гелеобразных систем на их основе. Однако детальное описание особенностей микроструктуры таких комплексов и возникающих при их взаимодействии супрамолекулярных структур требуют дальнейших исследований. Понимание этих особенностей является ключом к регулированию свойств гидрогелей и гелеобразных эмульсий ПЭК с достижением определенных целевых показателей, что определяет актуальность исследования. Для этого был проведен ряд экспериментов по исследованию наиболее устойчивых комплексов к-каррагинана и рыбной желатины.

Были получены УФ-спектры поглощения рыбной желатины ($C_{\text{ж}} = 0.050\%$) с добавкой к-каррагинана ($C_{\text{кар}} = 0.005\text{--}0.035\%$). Также для сравнения получены УФ-спектры чистых растворов биополимеров, взятых по отдельности: рыбной желатины (0.050%) и к-каррагинана (0.001–0.035%). Добавление полисахарида к раствору рыбной желатины приводит к уширению пика. При увеличении доли к-каррагинана в растворе происходит гипохромное смещение с уменьшением ширины пика и снижение оптической плотности. Наиболее высокая оптическая плотность достигается, и, следовательно, образуются наиболее устойчивые комплексы при массовом соотношении биополимеров $Z = 0.04$ г к-каррагинана/г желатины. Наименее стабильное взаимодействие при соотношении $Z = 0.70$.

Для определения верхней границы формирования стехиометричных комплексов была проведена серия опытов турбидиметрического титрования. Область образования стехиометричных комплексов расположена в диапазоне Z от 0.003 до 0.636 $\text{Г}_{\text{кар}}/\text{Г}_{\text{жел}}$. Наличие данной области свидетельствует о благоприятном взаимодействии отрицательно заряженных функциональных групп к-каррагинана с отрицательно заряженными группами рыбной желатины. При дальнейшем увеличении массового соотношения биополимеров система переходит в область формирования нестехиометричных комплексов. В перспективе планируется определить верхнюю границу формирования стехиометричных комплексов при различных значениях pH.

Для определения размера частиц методом «спектра мутности» были приготовлены растворы 0.0355% желатина и 0.0045% к-каррагинана. Полученные зависимости для каждого раствора обрабатывались по уравнению Геллера. Получили константы, и рассчитали эффективный радиус R_{app} частиц дисперсной фазы (агрегатов ПЭК). Максимальное значение эффективного радиуса $R_{\text{app}} = 1031$ нм было получено при массовом соотношении $Z = 0.076$ $\text{Г}_{\text{кар}}/\text{Г}_{\text{жел}}$.

Литература

1. Hamman J.H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. *Marine Drugs*. 2010. V. 8. P. 1305–1322.
2. Деркач С.Р., Воронько Н.Г., Маклакова А.А. и др. Реологические свойства гелей желатины с к-каррагинаном: роль полисахарида. *Коллоидный журнал*, т. 76(2), с. 164–170, 2014.
3. Haug I.J., Draget Kurt I., Smidsrød O. Physical behavior of fish gelatin – k-carrageenan mixtures. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 11–19, 2004.
4. Craigie J. S., Wong K. F. Carrageenan biosynthesis // In: Jensen A. and Stein J.R. (eds), *Proc. Int. Seaweed Symp.* – 1979. – Vol. 9. – P. 360–370.





**Адсорбция родамина В на углеродном материале,
полученном гидротермальной обработкой аскорбиновой кислоты**

Бугеря А.А., Карпушкин Е.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: bugerya.alexei@yandex.ru

Очистка сточных вод, содержащих опасные промышленные отходы, является одной из актуальных проблем современной экологии. Очистка сточных вод связана с протеканием процессов коагуляции, адсорбции, химического окисления и пенной флотации, которые используются для удаления или перевода в безопасную форму органических и неорганических загрязнений. Среди перечисленных методов самым дешевым и простым в реализации является адсорбция. Адсорбция с использованием активированного угля успешно применяется для очистки как питьевой воды, так и промышленных сточных вод [1].

Для модельных исследований очистки воды часто используются органические красители, например, метиленовый синий, метиловый оранжевый, родамин. Их структура схожа со структурой многих реальных органических загрязнителей; кроме того, они сами являются опасными веществами. Так, родамин В – токсичный краситель, используемый в текстильной промышленности и при производстве продуктов питания. Экспериментально доказаны его канцерогенность, токсичность для репродуктивной системы, нейротоксичность и хроническая токсичность по отношению к людям и животным [2].

В данной работе была изучена адсорбция родамина В на углеродном материале, полученном гидротермальной обработкой аскорбиновой кислоты. Полученный материал содержит большое количество функциональных групп кислотной природы (3.2 ммоль/г согласно титрованию по Бёму). Для сравнения был использован традиционный медицинский активированный уголь, не содержащий кислотных групп.

Изучение адсорбции родамина В из водного раствора (начальная концентрация от 3.5 до 11.8 мкмоль/л) показало, что для обоих материалов она хорошо описывается уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о монослойном характере адсорбции. Предельная адсорбция составила $1.2 \cdot 10^{-6}$ моль/г для продукта гидротермальной обработки аскорбиновой кислоты и $3.8 \cdot 10^{-6}$ моль/г для медицинского активированного угля. С учетом оценки площади молекулы красителя 1.3 нм^2 , эти значения соответствуют удельной площади поверхности по родамину 0.9 и $3.0 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Константы адсорбционного равновесия для изученных образцов различаются менее чем на 20 %.

Удельная площадь поверхности сорбентов была независимо оценена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Для медицинского активированного угля было получено значение $460 \text{ м}^2/\text{г}$, а для продукта обработки аскорбиновой кислоты его удалось лишь приблизительно оценить (как $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таким образом, показано, что наличие функциональных групп на поверхности углеродного материала не оказывает существенного влияния на эффективность адсорбции родамина В. Различие в удельной площади поверхности по азоту связано с наличием нанопор (средний радиус 1.7 нм), недоступных для крупных молекул родамина В, в медицинском активированном угле. Сравнение адсорбции азота и родамина В на продукте гидротермальной обработки аскорбиновой кислоты показывает, что этот материал не содержит пор нанометрового размера. Отдельного внимания заслуживает зависимость эффективности адсорбции красителя от pH, что будет изучено в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00692).

Литература

1. G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-Jong Lee, J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng., 36(5), 715–725, 2001.
2. R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, J. Environ. Manage. 85, 956–964, 2007.





**Поверхностные свойства высокоэнергетических подложек
и формирование на них наноразмерных полимерных тонких плёнок**

Волосников С.М.¹, Захарова В.А.^{2,3}

Студент, 2 курс бакалавриата

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

²*Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина*

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: violetsblue420@gmail.com

В последнее время особое внимание уделяется созданию новых наноматериалов – ультратонких (до 100 нм) полимерных плёнок. Такой интерес вызван, в том числе, существенным отличием их свойств от объёмных характеристик полимерной матрицы, что может быть положено в основу разработки эффективных мембран, сенсоров, оптических волноводов, электроно- и фоторезисторов, а также изделий с нелинейными оптическими эффектами. При этом важнейшее значение для получения качественной нанопленки имеет подготовка исходных материалов. Настоящая работа посвящена получению ультратонких плёнок из смесей термореактивных олигомеров на высокоэнергетических подложках и направлена на оптимизацию смачиваемости этих подложек разбавленными растворами олигомеров.

В качестве объектов исследования использовали диановый эпоксидный олигомер Epikote 828 (Hexion, США) и отвердитель олигооксипропилендиамин Jeffamin D-230 (Hunstman, США). Для получения ультратонкой пленки эти олигомеры растворяли в смеси ацетона и толуола, и полученный раствор наносили на предварительно подготовленную подложку методом спин-коутинга на приборе компании Osilla (США). Поверхностное натяжение бинарной системы растворителей определяли методом висящей капли на приборе Kruss DSA30 (Германия) при 23 ± 2 °С. В качестве подложек использовали пластины кремния, которые подверглись многостадийной очистке в ацетоне, лимонной кислоте, хромпике, на ультразвуковой бане, а также стекла с напылением алюминия или золота. Статистические характеристики размерностей и геометрических параметров подложек, включая толщину и шероховатость напылённого слоя, были получены методом атомно-силовой микроскопии на основе микро-консольной системы «NtegraPrima» (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Поверхностная энергия подложек была определена методом лежащей капли по способу Шульца (капля дистиллированной воды в среде циклогексана и бензола) и сопоставлена с результатами, полученными в среде воздуха методом лежащей капли с использованием подхода Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК), тестовыми жидкостями служили вода и диiodометан. Эти исследования также проводили на приборе Kruss DSA30 (Германия) при 23 ± 2 °С.

Установлено, что поверхностное натяжение бинарных смесей ацетон: толуол слабо зависит от соотношения использованных растворителей, поэтому для приготовления растворов олигомеров был выбран состав ацетон: толуол = 30:70 масс.%, обладающий оптимальной летучестью при нормальных условиях. Определены наилучшие способы подготовки подложек для нанесения ультратонких полимерных плёнок, позволяющие получить наиболее однородные рельефы их поверхности. Методом Шульца оценены значения поверхностной энергии высокоэнергетических подложек и показано, что метод ОВРК для них дает заниженные результаты. Полученные данные позволили выбрать условия, обеспечивающие наилучшую смачиваемость подложек растворами олигомеров для последующего получения ультратонких плёнок.

Авторы выражают благодарность к.х.н. И.Н. Сенчихину (ИФХЭ РАН) и д.х.н. Е.С. Жаворонку (РТУ МИРЭА) за вклад в обсуждение результатов, а также магистранту Д.В. Решетняк (РТУ МИРЭА) за помощь при проведении экспериментальных исследований.





Изменение pH водной суспензии бентонитовой глины при пропускании диоксида углерода

Ворожцов Е.П., Горбушин М.И., Бортников С.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, Абакан, Россия

E-mail: vorozhcov2001@mail.ru

Известна способность взаимодействия растворенного в воде углекислого газа с ионами кальция(II) и магния(II) с образованием нерастворимых солей угольной кислоты. Данные реакции лежат в основе отдельных этапов биогеохимического цикла углерода – связывания его природными водами, поддержание карбонатной буферной системы океана [1].

Среди многочисленных минералов в природе есть уникальный материал, содержащий комплекс «подвижных» ионов, в том числе, катионов кальция и магния, способных к прямому взаимодействию без разрушения своей минеральной основы – бентонитовые глины [2].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния углекислого газа на изменение физико-химических параметров водной суспензии бентонитовой глины различных месторождений Республики Хакасия («10-й Хутор», «Кайбайльское-2»). В качестве показателя возможного взаимодействия с кислотным оксидом в модельной системе определяли изменение водородного показателя. Активация производилась карбонатом натрия [3]. Результаты представлены на рис. 1.

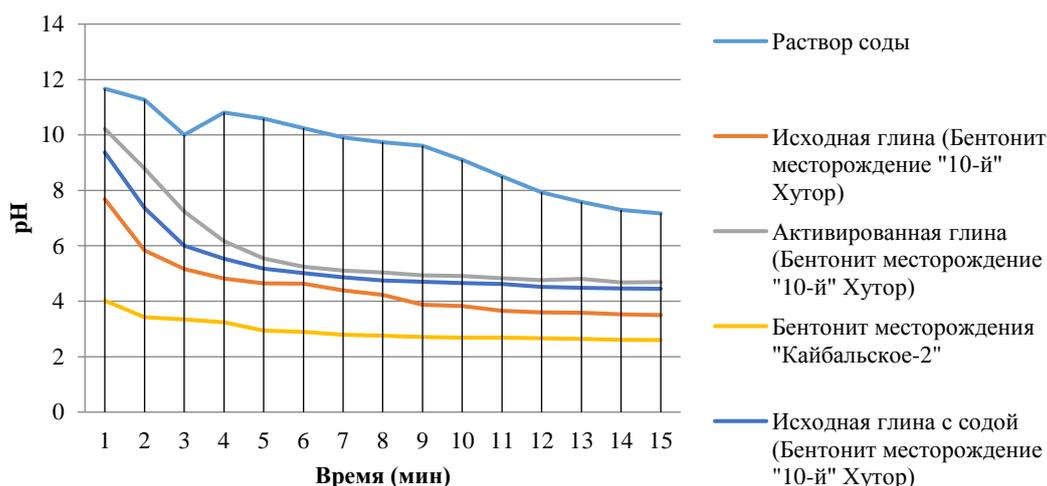


Рис. 1. Значения pH среды водных дисперсий бентонита в присутствии диоксида углерода.

Пропускание углекислого газа через все модельные системы способствует переходу pH среды в более кислую сторону. При этом, разница между начальным и конечным значениями pH максимальна в случае активированных (натриевых) форм бентонита, а минимальна в случае исходных природных форм, которые характеризуются наибольшей концентрацией подвижных ионов щелочноземельных металлов способных к взаимодействию с диоксидом углерода.

Литература

1. Афанасьева Д. А., Кузнецов О. Ю. Механизм поглощения атмосферного углекислого газа ресурсосберегающими системами умягчения воды // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 9 (190). С. 65–67.
2. Белоусов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 79–90.
3. Куртукова Л. В., Сомин В. А., Комарова Л. Ф. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 287.





Методика определения времени установления равновесия дисперсной системы для корректного измерения вязкости

Воронова Н.О., Каширин Н.В.

Аспирант, 1 год обучения

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nadezhdav997@gmail.com

Роль дисперсных систем в промышленном производстве достаточно велика, поскольку они используются во многих технологиях. Технологические характеристики дисперсных систем определяются их реологическими свойствами важнейшим, из которых является вязкость. Измерения вязкости в дисперсных системах, особенно высоковязких, сопряжено со многими трудностями. В частности, после приготовления системе необходимо какое-то время для установления термодинамического и кинетического седиментационно-диффузионного равновесия. В работе мы представляем методику определения времени установления этого равновесия для корректного определения вязкости исследуемой дисперсной системы.

В качестве объектов исследования выступала водная суспензия керамического гранулата представляющего собой частицы сферической формы размером от 40 до 100 мкм. Представленные в работе исследования динамики процесса седиментации частиц гранулата осуществлялись оптическим методом, в основе которого лежит определение коэффициента поглощения монохроматического излучения оптического диапазона в зависимости от концентрации и размера частиц. Для проведения исследований была разработана и изготовлена установка, состоящая из стеклянной колбы прямоугольного сечения длиной 300 мм, вдоль которой перемещается оптическая система, состоящая из источника и приёмника монохроматического излучения [1]. Измеряемой величиной являлась сила тока приёмника, пропорциональная коэффициенту поглощения суспензии.

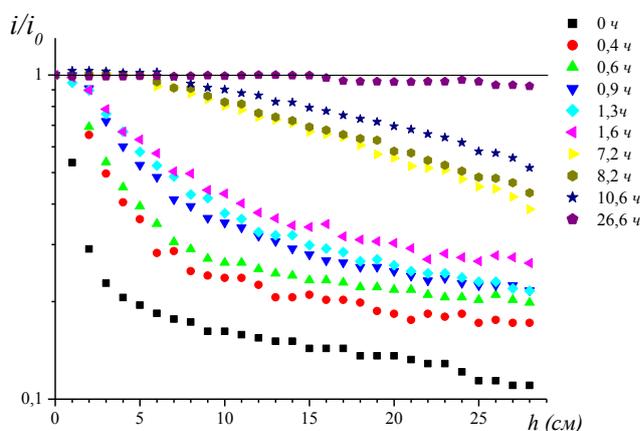


Рис. 1. Зависимости тока фотоприёмника от высоты расположения оптической системы в различные моменты времени.

Результаты исследования седиментации в водной суспензии гранулата представлены на рис. 1 в виде зависимостей силы тока приёмника i , нормированной на его значение при прохождении света через чистую воду i_0 , от высоты расположения оптической системы, относительно верхнего уровня суспензии, для различных моментов времени в полулогарифмических координатах. Как видно из графика, полученные зависимости носят сложный характер и не являются экспоненциальными. С течением времени форма кривых изменяется и

по истечению 26.6 часов от начала эксперимента кривая вырождается в экспоненту. Это говорит о том, что распределении частиц по высоте соответствует гипсометрическому закону и система пришла в состояние кинетической и термодинамической устойчивости.

Таким образом, наша методика позволяет определить время наступления седиментационно-диффузионного равновесия в дисперсной системе по истечению которого измерение вязкости будет корректным.

Литература

1. Петров А.Ю., Каширин Н.В. Установка для изучения процессов диффузии и седиментации оптическим методом. / А.Ю. Петров // Сб. Молодой исследователь: от идеи к проекту, Под ред. А.Н. Леушина. – Йошкар-Ола: МарГУ, 2017 – 540 с.





Направленный перенос энергии и заряда в гибридных материалах на основе оксида графена и органических хромофоров

Гусарова Е.А.^{1,2}, Звягина А.И.², Александров А.Е.², Аверин А.А.², Калинина М.А.²

Студент, 1 курс магистратуры

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

В свете современных тенденций к развитию органической электроники разработка технически простых и универсальных подходов к получению ультратонких функциональных покрытий на основе органических соединений является актуальной задачей. Особый интерес представляют мультифункциональные материалы, способные проявлять различные практически значимые свойства в зависимости от окружения. Удобную платформу для разработки таких систем представляет оксид графена (ОГ), обладающий уникальным сочетанием прозрачности, гибкости, механической прочности и электропроводности двумерного углеродного каркаса. В то же время, уникальная структура оксида графена открывает возможности для создания гибридных материалов на основе ОГ и органических молекул с помощью технически простых и малозатратных процедур.

В данной работе мы предлагаем простой подход к получению гибридных материалов на основе ОГ и двух органических хромофоров – производного перилена N,N'-дипропионата перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (ПДИ-СООН₂) и 10,12-пентакозадииноой кислоты (ПДК), в которых реализуется направленный перенос энергии. Получение гибрида включает в себя послойную сборку монослойного покрытия ОГ и ультратонких слоев ПДИ-СООН₂ и ПДК. Присутствие компонентов в системе ОГ/ПДИ-СООН₂/ПДК было подтверждено с помощью спектроскопии поглощения. По данным АСМ толщина таких покрытий составляет 20 нм.

Для оценки взаимодействия молекул в полученных гибридах были исследованы спектры фотолюминесценции пленок ОГ/ ПДИ-СООН₂ до и после формирования слоя ПДК. Было показано, что в присутствии молекул 10,12-пентакозадииноой кислоты системе реализуется Ферстеровский перенос энергии между органическими компонентами, о чем свидетельствует тушение пиков флуоресценции производного перилена и разгорание флуоресценции полимера ПДК. Особенностью разработанного гибридного материала ОГ/ ПДИ-СООН₂/ПДК является его мультифункциональность. В работе было показано, что при интеграции гибрида в ячейки он проявляет различные свойства в зависимости от архитектуры системы. Так, при объединении материала с электрон-транспортными слоями C₆₀ (архитектура ИТО/ОГ/ПДИ-СООН₂/ПДК/C₆₀/Al) система проявляет диодные свойства, а при реализации сборки с дырочно-транспортными слоями 4,4',4'' tris(2-naphhylphenyl-phenylavino)-triphenylavint 2-TNATA (архитектура ИТО/ОГ/ПДИ-СООН₂/ПДК/2-TNATA/Al) – свойства ультратонкого конденсатора. Таким образом, разработанный подход открывает возможности создания ультратонких материалов для разнообразных наноэлектронных приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00279.



**Синтез и исследование наноструктурных платиноуглеродных катализаторов****Даниленко М.В.***Аспирант, 4 год обучения**Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: marydanv@mail.ru*

Платиноуглеродные наноматериалы (Pt/C) применяются в различных отраслях: от химической промышленности и энергетики до косметики и медицины [1]. При этом каждая отрасль выдвигает ряд требований к таким материалам с определенными функциональными характеристиками и морфологией поверхности. Поэтому важно иметь эффективные способы управления микроструктурой Pt/C для получения катализаторов с требуемыми свойствами. Одним из возможных способов управления структурными характеристиками наноматериалов является регулирование кинетики процесса превращения Pt(IV) в Pt_x⁰ на этапе их синтеза.

В настоящей работе изучены кинетика восстановления Pt(IV) и процессы нуклеации/роста наночастиц Pt при жидкофазном синтезе. В качестве факторов влияния были исследованы природа восстановителя, температура (60–90 °C), состав атмосферы (окислительная, инертная и восстановительная) и жидкой фазы. Показано, как комбинация данных параметров синтеза влияет на микроструктуру полученных Pt/C материалов. Сравнение коллоидного метода синтеза со способом получения Pt_x⁰ изначально в углеродной суспензии позволило оценить роль дисперсного углеродного носителя в процессах нуклеации/роста и сорбции наночастиц Pt.

Для изучения кинетики восстановления Pt(IV) использовалась новая методика [2], позволяющая исследовать реальные (не модельные) многокомпонентные жидкие системы в условиях пропускания через них газов и выделять основные стадии процесса формирования новой фазы. В основе этого метода лежит компьютерная обработка графической информации с помощью цветовых кодов аддитивной модели RGB. Анализ структурно-морфологических особенностей Pt/C материалов проводился с помощью термогравиметрии, рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии.

В исследуемых реакционных средах образуются малоразмерные наночастицы Pt (1.1–3.9 нм), осажденные на углеродный носитель. При этом микроструктура Pt/C материалов зависит не только от состава жидкой фазы, но и от последовательности внесения компонентов в нее. В результате продемонстрировано оптимальное сочетание параметров жидкофазного синтеза, позволяющих регулировать размер наночастиц в получаемых Pt/C катализаторах.

Автор выражает благодарность научному руководителю НИР д.х.н., проф. В.Е. Гутерману за помощь на всех этапах выполнения исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Литература

1. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. P. 4981–5079.
2. Danilenko M.V., Guterman V.E., Vetrova E.V., Metelitsa A.V., Paperzh K.O., Pankov I.V., Safronenko O.I. Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. 2021. Vol. 630 P. 127525.





**Смеси поверхностно-активных веществ с гераниолом:
поверхностные свойства в равновесных и динамических условиях**
Идиятуллина Э.А., Соболева О.А., Царькова Л.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: elinaid810@gmail.com

Смеси душистых веществ с классическими поверхностно-активными веществами (ПАВ) разного типа находят применение при создании продуктов косметической, фармацевтической, пищевой промышленности, средств личной гигиены, моющих средств и т.п. Основная функция душистых веществ – сообщать продуктам приятный запах. Недавно было показано [1, 2], что душистые вещества из класса терпенов, к которым относится гераниол, обладают высокой поверхностной активностью, т.е. могут действовать как функциональные ПАВ. Цель работы заключалась в выявлении влияния ПАВ разного типа на поверхностные свойства гераниола в равновесных и динамических условиях.

В эксперименте использовали смеси гераниола с катионным ПАВ додецилтриметиламмоний бромидом (ДТАВ), анионным ПАВ додецилсульфатом натрия (ДСН) и неионогенным додециловым эфиром поли(23)этиленгликоля (Бридж-35). На основании измерения равновесного поверхностного натяжения методом висящей капли, определены основные характеристики адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ, а также рассчитаны составы смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия между компонентами адсорбционного слоя. Установлено, что составы смешанных адсорбционных слоев гераниола с ионогенными ПАВ совпадают с составами растворов, параметры взаимодействия близки к нулю (смеси с ДТАВ) или имеют малые отрицательные значения (смеси с ДСН). Смешанные адсорбционные слои с Бридж-35 обогащены неионогенным ПАВ.

Динамическое поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке воздуха при варьировании времени формирования поверхности от 40 до 800 мс,. Получено, что по сравнению с ДТАВ и ДСН гераниол обладает более высокой динамической поверхностной активностью, смешанные адсорбционные слои в динамических условиях обогащены гераниолом. Бридж-35, напротив, быстрее снижает поверхностное натяжение, смешанные слои обогащены Бридж-35 и в динамических условиях. При изучении влияния состава смешанных адсорбционных слоев на испарение гераниола получено, что концентрация и состав смешанного адсорбционного слоя практически не влияет на кинетику испарения гераниола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-18008.

Литература

1. Lewandowski A., Szymczyk K. Adsorption of monoterpene alcohols at the water-air interface // Adsorption. 2019. V.25. №3. P.301.
2. Soboleva O.A., Protsenko P., Korolev V., Viktorova E., Yakushenko A., Kudla R., Gutmann J.S., Tsarkova L.A. Aroma molecules as dynamic volatile surfactants: functionality beyond the scent // ACS Applied Mat. & Interfaces. 2019. V.11. №43. P. 40988.



Получение наночастиц золота в присутствии углеродных наночастиц

Каракчиева А.О., Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: karakchievaa21@gmail.com

Наночастицы золота широко применяются в катализе и при создании биосенсоров благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Недавно была продемонстрирована возможность синтеза наночастиц золота в присутствии углеродных наноточек (наночастиц, состоящих из углеродного ядра, и содержащих различные функциональные группы на поверхности), однако механизм этого процесса и роль в нем углеродных наночастиц пока остаются малоизученными.

Мы синтезировали углеродные наночастицы гидротермальной обработкой органических прекурсоров – аскорбиновой кислоты, глюкозы и гидрохлорида глюкозамина – и охарактеризовали их методами колебательной и электронной спектроскопии поглощения, а также динамического светорассеяния и флуориметрии. Водные дисперсии полученных углеродных наночастиц при взаимодействии с HAuCl_4 в течение нескольких минут приобретали характерную красно-фиолетовую окраску, свидетельствующую об образовании наночастиц золота.

Увеличение содержания углеродных наночастиц в реакционной смеси приводит к уменьшению размера наночастиц золота, образующихся в результате восстановления, а также повышает устойчивость композитных частиц против седиментации. Полученный образец по данным ПЭМ содержал многочисленные C,O-содержащие наночастицы размером до 100 нм, несущие на поверхности множество наночастиц золота размером около 10 нм (рис. 1).

Следует отметить, что исходная глюкоза в тех же условиях не восстанавливает HAuCl_4 , то есть восстановительные свойства углеродных наночастиц, полученных термолизом глюкозы, связаны с присутствием функциональных групп, образующихся в результате термолиза. Кроме того, было доказано, что побочные низкомолекулярные продукты гидротермального синтеза не проявляют восстановительных свойств по отношению к золоту(III).

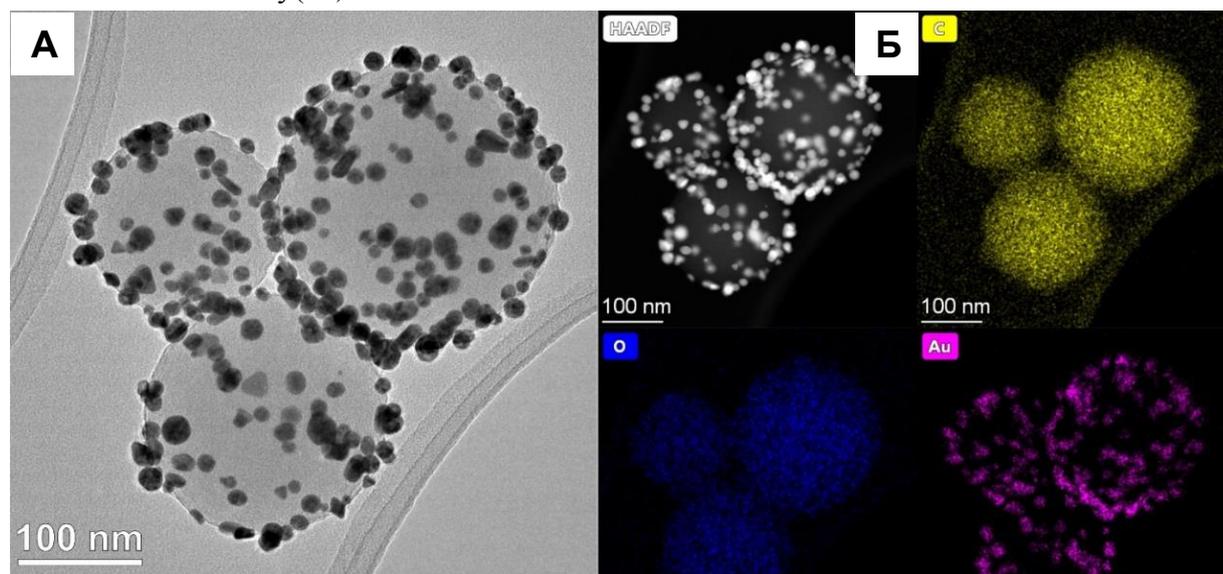


Рис. 1. А Светлопольная ТЕМ микроскопия;
Б HAADF–STEM изображение с картированием элементного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20144).

Тест-системы на основе методов селективного нанесения омнифобных покрытий**Карцев Д.Д.¹, Прилепский А.Ю.¹, Левкин П.А.^{1,2}**

Аспирант, 1 год обучения

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,

Международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

²Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Biological and Chemical Systems – Functional Molecular Systems (IBCS-FMS), Karlsruhe, GermanyE-mail: kartsev@scamt-itmo.ru

Селективная модификация свойств смачиваемости твёрдых поверхностей, позволяет создавать платформы для размещения жидкостей в виде массивов капель. Данный подход лежит в основе структуры современных высокопроизводительных тест-систем, главной особенностью которых является проведение тестов в микрообъёмах.

Гидрофильно-гидрофобная модификация наиболее изучена на данный момент. Однако, такой подход предполагает работу только с водой и водными растворами. Органические растворители, а также вещества биологического происхождения необратимо загрязняют гидрофобные участки поверхности, что ограничивает химический синтез в микрообъёмах и исключает повторное использование платформ при проведении биохимических тестов [1]. Решение, предлагаемое в данной работе, представляет собой методику селективного нанесения омнифобного покрытия. Особые свойства смачиваемости в сочетании с антиадгезионными свойствами и возможностью пассивного очищения позволят создать многоцветные платформы для работы с водой и органическими растворителями.

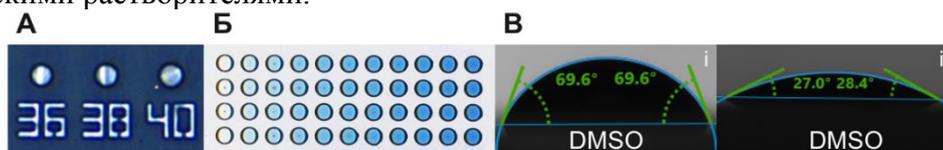


Рис. 1. А Снимок микроструктур на поверхности стекла с фазовым контрастом (оптический микроскоп); Б Капли водного раствора красителя с градиентом концентраций на платформе; В θ_A DMSO на омнифобном покрытии (i), на стекле (ii).

В ходе литературного обзора по проекту нами был выбран подход NP-GLIDE [2], позволяющий высокоточное нанесение износостойкого омнифобного покрытия с применением фотолитографии. Нанесение покрытия производилось методом спинкоатинга. Точность фотолитографии была изучена с помощью оптической и атомной силовой микроскопии. При использовании источника УФ 365 нм мощностью 100 мВт удалось создать паттерны с размером объектов от 5 мкм. Была изучена тенденция к смачиваемости полученных омнифобных поверхностей водой ($\theta_A=98^\circ$), ДМСО ($\theta_A=69^\circ$), ацетонитрилом ($\theta_A=51^\circ$), ацетоном ($\theta_A=35^\circ$) и метиловым спиртом ($\theta_A=34^\circ$). Во всех случаях показатели контактного угла омнифильных и омнифобных частей поверхности значительно различались. Была показана возможность нанесения перечисленных жидкостей на готовые платформы в виде массива капель.

Работа выполнена при государственной и финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации в рамках программы ITMO Fellowship and Professorship Program.

Литература

1. Benz M., Molla M.R., Boser A., Rosenfeld A., Levkin P.A. Marrying chemistry with biology by combining on-chip solution-based combinatorial synthesis and cellular screening // Nat. Commun., 2019, Vol. 10, № 2879.
2. Zhang K., Huang S., Wang J., Liu G. Transparent Omniphobic Coating with Glass-Like Wear Resistance and Polymer-Like Bendability // Angew. Chem. Int. Ed., 2019, Vol. 58, Iss. 35, P. 12004–12009.



Стабилизация XNBR латексного компаунда смесью ионогенного и неионогенного ПАВ при добавлении суспензии ОУНТ

Кисорец Е.Л.

Студент, 2 курса магистратуры

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: e.kisorets@g.nsu.ru

Латекс – общее название природных и синтетических эмульсий дисперсных полимерных, как правило сферических, частиц в водной среде. Для создания антистатических или электропроводящих латексных изделий и пленок в исходный диэлектрический материал можно вводить одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [1], образующие проводящую перколяционную сеть. ОУНТ вводят до стадии вулканизации в виде суспензий, получаемых с помощью метода ультразвуковой (УЗ) диспергации с получением коротких мелких фрагментов ОУНТ, либо с помощью гомогенизатора высокого давления (ГВД), в результате действия которого в суспензии обнаруживаются протяженные относительно толстые пучки нанотрубок. Значительное влияние на свойства таких изделий оказывают процессы агломерации компонентов латексного компаунда при введении ОУНТ. Для дополнительной стабилизации вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые в зависимости от своей природы обеспечивают барьер для агломерации за счет стерического или электростатического отталкивания. Согласно литературным данным, одним из путей увеличения стабильности, является использование смеси ионогенных и неионогенных типов ПАВ.

В рамках данной работы было установлено влияние ПАВ различной химической природы и их смесей на стабильность к агломерации карбоксилированного бутадиен-акрилонитрила (XNBR) при введении суспензии ОУНТ.

При добавлении суспензий ОУНТ агломерация наблюдается сразу после доведения до pH 9.8 только при добавлении суспензии, диспергированной ГВД. Для оценки влияния ПАВ на стабильность такой системы, была приготовлена серия компаундов с ионогенными ПАВ – натриевая соль нафталинсульфоновой кислоты (Tamol), додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и неионогенными ПАВ – блоксополимер этиленоксида и пропиленоксида (Pluronic PE), полиоксиэтилен лауриловый эфира (Brij). Сохранения стабильности на протяжении нескольких дней удалось достичь только при добавлении Pluronic PE, причем качество пленок при высыхании (отсутствие трещин) зависит от его концентрации. А комбинация ИПАВ SDBS с Pluronic PE позволяет сохранить стабильность компаунда в течение 4–7 дней, а получаемые пленки однородны, без признаков агломерации. Во всех случаях только добавление Pluronic PE позволяет ограничить рост вязкости латексного компаунда до значения вязкости исходного XNBR латекса (37 сП). Кроме того, за счет предотвращения агломерации при добавлении Pluronic PE вертикальное сопротивление полученных пленок удалось снизить с 10^6 – 10^7 до 10^4 – 10^5 Ом.

Результаты измерения дзета-потенциала и распределения частиц по размерам не выявили различия между всеми перечисленными компаундами. Предположительно, это связано с сильным разбавлением компаунда, необходимым для измерения. Также нужно отметить, что концентрация латексных частиц во много раз превышает концентрацию ОУНТ и соответственно дает больший вклад в сигнал.

Научный руководитель – канд. хим. наук М.А. Кулагина.

Литература

1. C. Li, T. Liang, W. Lu, C. Tang, X. Hu, M. Cao and J. Liang, Compos. Sci. Technol., 2004, 64, 2089–2096.





Структурные параметры и электропроводность пористых стеклообразных мембран, содержащих галогениды серебра

Кузнецова А.С.^{1,2}, Ермакова Л.Э.¹, Гирсова М.А.², Антропова Т.В.²

Аспирант, 2 год обучения

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается интерес к силикатным серебросодержащим наноматериалам, которые находят широкое применение в различных областях: фотонике, нанобиотехнологии и пр. Перспективным материалом для получения таких композитов является высококремнезёмное пористое стекло (ПС), создающее условие ограниченной геометрии.

В настоящей работе проведены исследования структурных параметров (объёмной пористости, удельной поверхности, среднего радиуса пор, коэффициента извилистости пор, коэффициента структурного сопротивления) и электропроводности микро- (МИП) и макропористых (МАП) базовых мембран и мембран, легированных галогенидами серебра в интервале концентраций 0.1–0.0001 М индифферентного электролита NaNO_3 и электролита AgNO_3 , содержащего потенциалопределяющие ионы по отношению к галогенидам серебра.

Пропитка базовых МИП матриц концентрированными растворами нитрата серебра в течение суток и галогенидами калия приводит к уменьшению удельной поверхности, и соответственно, к росту среднего радиуса пор с 1.5–1.6 нм до 2.0–2.3 нм, вследствие растворения части тонкодисперсного вторичного кремнезема. Установлено, что при переходе МИП мембран различного состава из 0.1 М раствора NaNO_3 в 0.1 М раствор HNO_3 , коэффициент структурного сопротивления β падает, тогда как при переходе мембраны из 0.1 М раствора AgNO_3 в 0.1 М раствор HNO_3 , значения β не меняется. Это, по-видимому, связано с влиянием вида противоиона (Na^+ и Ag^+) на структуру вторичного кремнезема. Для МАП стекол различного состава величины β не зависят от времени контакта с растворами исследованных электролитов. Величины коэффициентов эффективности α , учитывающие вклад поверхностной проводимости ионов двойного электрического слоя в электропроводность порового пространства мембран, возрастают с разбавлением растворов NaNO_3 и AgNO_3 для всех типов мембран. Значения для базовых и легированных ПС как в растворах, NaNO_3 , так и в растворах AgNO_3 , близки между собой в области с 0.1– 10^{-3} М, при разбавлении NaNO_3 до 10^{-4} М наблюдается увеличение α для МИП+AgBr и МАП+AgBr образцов. Проявление специфичности иона Ag^+ по отношению к исходной силикатной поверхности проявляется только в 10^{-4} М растворе – значение α снижается, по сравнению с раствором NaNO_3 . Сопоставление электропроводностей легированных ПС в различных электролитах показывает, что переход от индифферентного противоиона Na^+ к потенциалопределяющему Ag^+ приводит для ПС МИП+AgCl к возрастанию величин α , а для ПС МАП+AgCl и МАП+AgBr к их небольшому снижению в разбавленных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества» и «Криогенный отдел»). Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290087-1 и 0081-2022-0004).



**Поверхностное натяжение в системах «вода – пропанол-2 – Синтанол АЛМ-7»****Кучиерская А.А.**

Аспирант, 3 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: k.alexandra.a@ya.ru

В настоящее время диспергирующие композиции сложного состава, включающие поверхностно-активные вещества (ПАВ) и низкомолекулярные амфифильные соединения, находят широкое применение в нефтяной, пищевой, фармацевтической промышленности. В частности, химическое заводнение с использованием данных композиций является одним из наиболее перспективных методов повышения нефтеотдачи пластов [1,2]. Совместное применение гидротропов и ПАВ позволяет добиться более низких значений межфазного натяжения между вытесняемой и вытесняющей жидкостями и более высокой стабильности образующихся эмульсий, повышая тем самым степень извлечения нефти [3,4]. Изучение поведения систем «вода – гидротроп – ПАВ» важно в рамках разработки подобных композиций и определения их оптимального состава.

Целью настоящей работы являлось изучение совместного влияния неионогенного ПАВ Синтанол АЛМ-7 и изопропилового спирта (ИПС) на поверхностное натяжение в водных растворах. Синтанол АЛМ-7 представляет собой смесь оксиэтилированных спиртов с общей формулой $C_{12...14}H_{25...29}-(OCH_2CH_2)_7-OH$. Он широко используется как компонент моющих композиций, диспергентов и обезжиривателей.

Поверхностное натяжение в системах «вода – ИПС – ПАВ» было измерено по методу пластины Вильгельми. Были получены изотермы межфазного натяжения для систем, содержащих 0, 1, 2, 5, 7.5, 10, 15, 20, 40, 100 масс.% ИПС, при этом концентрация ПАВ варьировалась от 0.0 до 2.2 масс.% В отсутствие ИПС в системе в области низких концентраций ПАВ наблюдается резкое снижение межфазного натяжения, связанное с адсорбцией молекул ПАВ на границе раздела вода–воздух с образованием мономолекулярного слоя. После достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностное натяжение практически перестает меняться. Добавление в систему ИПС позволяет добиться более низких значений поверхностного натяжения в области низких концентраций ПАВ, что может быть обусловлено синергетическим эффектом. При содержании ИПС в системе 40 масс.% значение поверхностного натяжения остается практически постоянным вне зависимости от концентрации ПАВ и соответствует поверхностному натяжению 40 % водного раствора ИПС. В случае растворов ПАВ в чистом ИПС также наблюдается постоянное значение поверхностного натяжения, отвечающее поверхностному натяжению ИПС. Таким образом, повышение содержания ИПС в системе приводит к потере синтанолом поверхностной активности, при этом при низких концентрациях ИПС ведет себя как со-ПАВ, а при повышении концентрации – как соразтворитель.

Исследование выполнено за счет стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-4709.2022.1. Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Новикову А.А. и доц. Семенову А.П.

Литература

1. Zhou Y. et al. A comprehensive review of emulsion and its field application for enhanced oil recovery // Energy Science & Engineering. 2019. Vol. 7 (4). P. 1046-1058.
2. Solans C., Morales D., Homs M. Spontaneous emulsification // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2016. Vol. 22. P. 88-93.
3. Sahni V. et al. The role of co-solvents and co-surfactants in making chemical floods robust // SPE improved oil recovery symposium. OnePetro, 2010. DOI:10.2118/130007-MS.
4. Nazar M. F., Shah S. S., Khosa M. A. Microemulsions in enhanced oil recovery: a review // Petroleum science and technology. 2011. Vol. 29 (13). P. 1353-1365.





Получение наночастиц меди восстановлением сульфата меди(II) гидразином в липосомах

Лившиц С.О., Заборова О.В.

Студент, 2 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.

Синтез наночастиц меди (в отличие от наночастиц благородных металлов) является нетривиальной задачей из-за быстрого окисления частиц нанодисперсной меди. Ранее нами был разработан метод получения наночастиц меди путем восстановления сульфата меди гидразином во внутренней полости липосом. В предложенном методе липосома выступает одновременно наноконтейнером для проведения реакции, а также стабилизирующим наночастицы меди агентом.

Данная работа посвящена изучению влияния различных факторов, таких как соотношение медь/гидразин, концентрация соли меди внутри липосом и проницаемость липидной мембраны, на скорость и полноту образования наночастиц меди. За образованием медных наночастиц следили спектрофотометрически. Полученные наночастицы меди в липосомах характеризовали методами динамического рассеяния света, анализа траектории наночастиц и электронной микроскопии, в том числе сканирующей просвечивающей темнопольной электронной микроскопии в электронах, рассеянных на большие углы (HAADF-STEM).

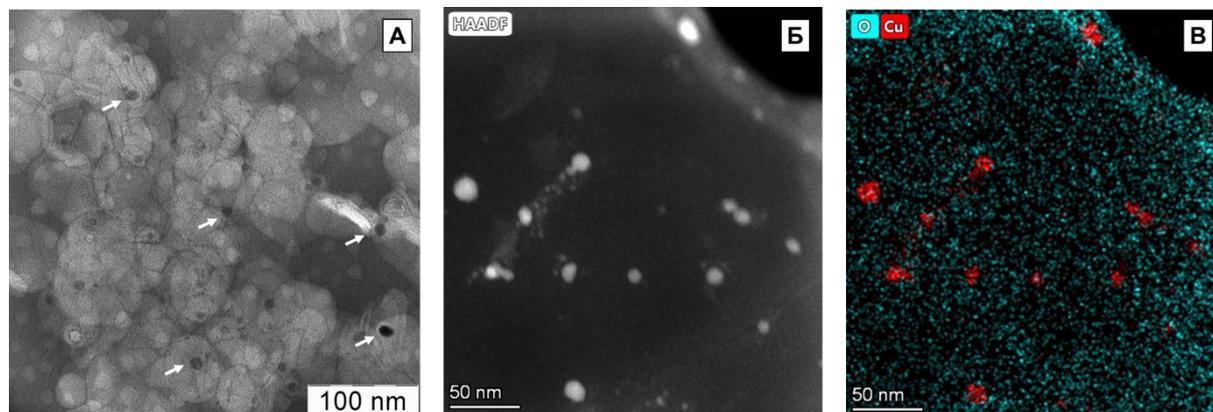


Рис. 1. А Электронная микрофотография наночастиц меди в липосомах; Б HAADF-STEM изображение медных наночастиц; В смешанная EDX карта элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20144).



Серосодержащие дисперсные системы на основе оксиалкилолаамидов

Листова В.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеев,
Институт химии и проблем устойчивого развития, Россия, Москва

E-mail: ListovaVictorai@ya.ru

В ходе выполнения работы экспериментально определили критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) для Кокамид ДЭА, при которой в системе образуются в заметных количествах устойчивые мицеллы.

Для определения ККМ использовали метод максимального давления в пузырьке, основанный на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр.

1. Было измерено давление воды, взято из справочника значение поверхностного натяжения при данной температуре и посчитана константа по формуле $K = \frac{\sigma}{\Delta p}$

2. По формуле $\sigma = K * \Delta p$ было определено поверхностное натяжение для растворов различной концентрации. Данные были перенесены в таблицы

3. По табличным значениям были построены графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации и поверхностного натяжения от логарифма концентрации.

4. За ККМ было принято значение концентрации, при котором наблюдалось минимальное значение поверхностного натяжения [1].

Было решено взять 13 значений концентраций Кокамид ДЭА для определения ККМ. Для проведения эксперимента был приготовлен 0.0025-молярный раствор ПАВ. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из представленных данных, поверхностное натяжение в этом диапазоне концентраций достигло минимального значения (37.42 мДж/м²) и больше не менялось. Следовательно, было установлено, что ККМ равна 2 ммоль/л.

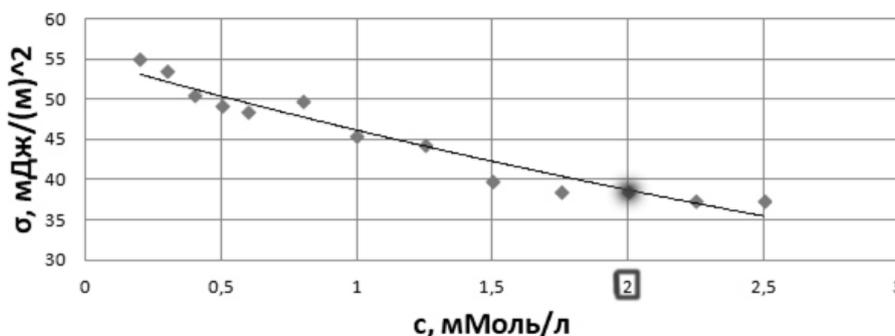


Рис. 1. График зависимости поверхностного натяжения от концентрации.

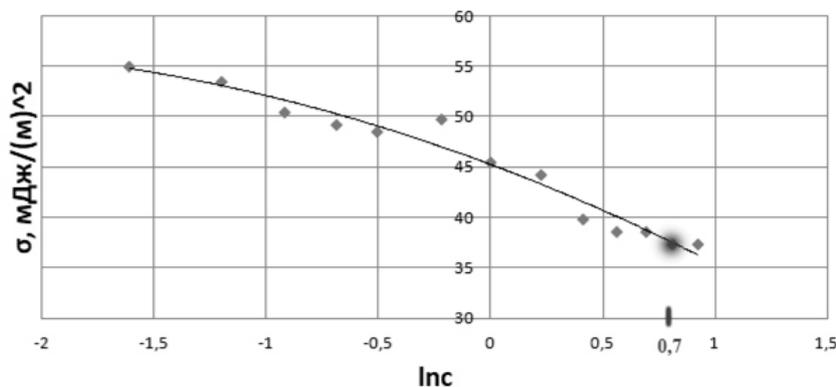


Рис. 2. График зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации.

Литература

1. Коллоидная химия. Практикум и задачник: Учебное пособие / Под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 436 с.



Самособирающиеся наноассоциаты конъюгатов этопозиды с изопреноидами**Магай Д.В., Карманова Р.А., Осипова Н.С., Меркулова М.А.***Студент, 4 курс бакалавриата**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,
Москва, Россия**E-mail: magay.daria.vas@yandex.ru*

Этопозид (Etp) – это вещество с высокой противоопухолевой активностью. К его недостаткам относится низкая биодоступность при пероральном введении и плохая растворимость в воде, что препятствует созданию инъекционных форм [1]. Решением этих проблем может быть получение наноразмерных форм Etp и его производных, выступающих в качестве пролекарств.

Интересной и успешной стратегией получения водосовместимых форм противовирусных и противоопухолевых средств – является получение их конъюгатов с липидами, способных к самоорганизации в устойчивые наноассоциаты. В частности, получение самоорганизующихся конъюгатов противораковых препаратов с изопреноидами позволяет повышать их биодоступность и избирательность действия [2].

Нами была исследована возможность самоорганизации производных этопозиды, конъюгированных с изопреноидами – гераниолом (Etp-Ger) и фарнезолом (Etp-Far).

Оба типа конъюгатов Etp способны к формированию самособирающихся наноассоциатов сферической формы в воде.

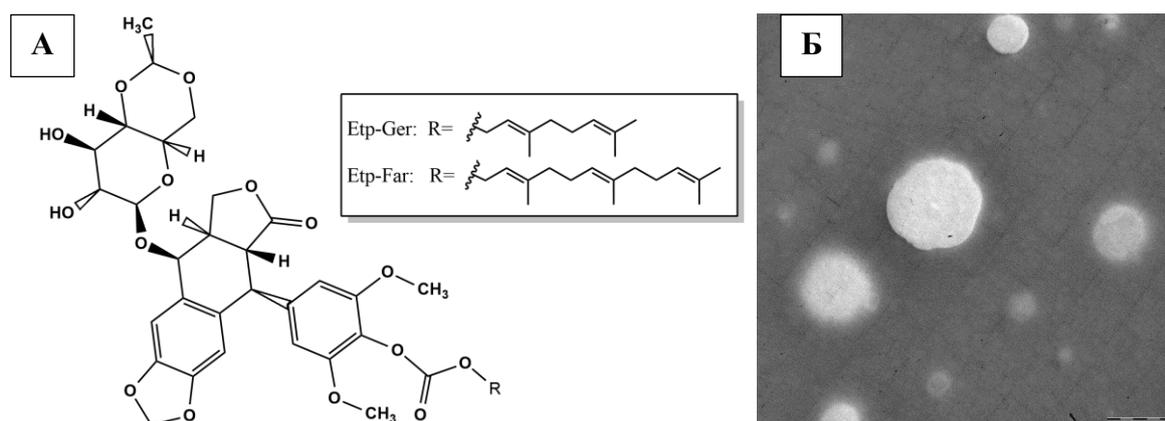


Рис. 1. А Структура конъюгатов Etp;
Б Микрофотография наночастиц Etp-Far с использованием контраста.

Для получения устойчивых эмульсий требуется использование в смеси стабилизаторов. Размеры формируемых наночастиц зависят от типа конъюгата – с увеличением длины цепи изопреноида на одно звено размер ассоциатов уменьшается более чем на 100 нм. Полученные системы стабильны в течение как минимум 21 суток.

Таким образом, производные этопозиды, конъюгированные с изопреноидами способны к самоорганизации в водной среде и интересны с точки зрения создания на их основе новых противоопухолевых лекарственных форм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-015-00381 А.

Литература

1. Меркулова М.А., Островский К.П. и соавт. Разработка наноразмерных лекарственных форм этопозиды и исследование их противоопухолевой активности *in vitro* // Биофармацевтический журнал. 2020, №3(12), с. 22–28.
2. Fumagalli G. et al. Self-assembly drug conjugates for anticancer treatment // Drug Discovery Today. Elsevier Ltd, 2016. 21(8). P. 1321–1329.



Исследование тиксотропных характеристик эмульсий парафинистой нефти Чутырского месторождения

Мансур Г.

Аспирант, 4 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: rebel_angel1900@hotmail.com

При разных стадиях добычи и переработке нефти формируются водонефтяные эмульсии (ВНЭ), обладающие комплексными реологическими свойствами, включая тиксотропию. Целью работы является исследование тиксотропных свойств ВНЭ, сформированных при разной степени обводненности путем определения площади петли гистерезиса в качестве репрезентативной величины.

Искусственные ВНЭ (20 %, 40 %, 60 %, 80 % и 90 %) получены путем интенсивного (1500 об/мин) перемешивания нефти чутырского месторождения (плотность 889 кг/м³ с содержанием смол 12.9%, парафинов 5.1% и асфальтенов 3.7%) и модельной пластовой воды (250 г/л) в течение 10 мин при комнатной температуре. Для определения тиксотропных свойств с использованием Rheotest® RN4.1 были сняты изотермические кривые течения нефти и ВНЭ прямого и обратного хода при скорости сдвига 0–25 с⁻¹ и температуре 20 °С в течение 340 с. Тиксотропные свойства ВНЭ представлены на рис. 1.

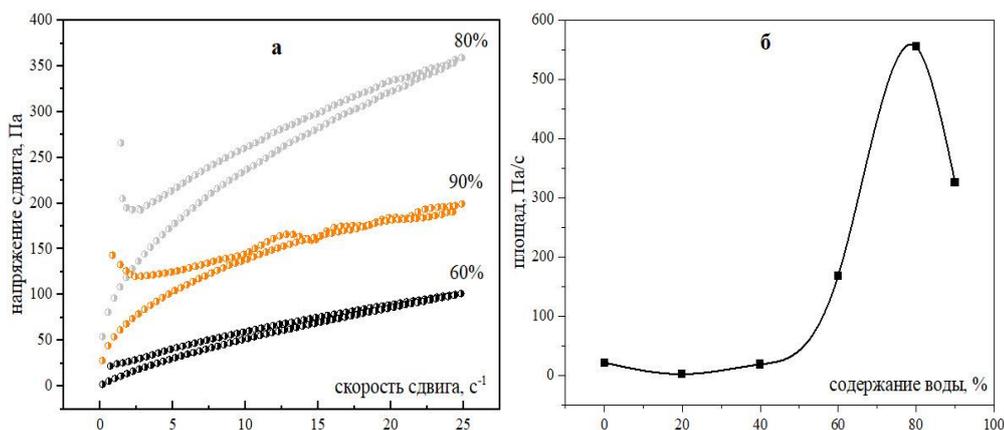


Рис. 1. **а** Изотермические кривые течения прямого и обратного хода ВНЭ 60 %, 80 % и 90 %; **б** зависимость площади петли гистерезиса от степени обводненности.

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания воды до 40 % площадь петли гистерезиса уменьшается по сравнению с исходной нефтью, так как, наличие дисперсных капель ослабляет прочность системы, что приводит к более слабой тиксотропии. Причина может обусловлена тем, что в ВНЭ диспергированные капли воды завернуты в кристаллическую структуру парафина. С увеличением содержания воды объемная доля чистой сырой нефти уменьшается, и содержание кристаллов парафина в системе самопроизвольно снижается, что приводит к уменьшению конструкционной прочности [1]. Дальнейшее увеличение обводненности приводит к резкому возрастанию площади петли гистерезиса (рис. 1б). Однако с содержанием воды 90 % эта площадь уменьшается из-за образования другого типа эмульсий (нефть в воде).

Полученные результаты имеют практическое значение для понимания поведения обводненной нефти и оценки прокачиваемости нефти в трубопроводе совместно с водой.

Литература

1. Guo L. P. et al. Study on the thixotropy and structural recovery characteristics of waxy crude oil emulsion //Petroleum Science. – 2021. – Т. 18. – №. 4. – С. 1195–1202.





Определение критической концентрации мицеллообразования оксиалкилированных спиртов

Морозова Е.А., Занин А.А., Соболев П.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
кафедра ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», Москва, Россия

E-mail: ekmorozova99@mail.ru

В настоящее время производится более 70 млн. т. отработанной элементарной серы в качестве побочного продукта производства природного газа и нефтеперерабатывающих заводов. Накопления элементарной серы создают проблему для окружающей среды, поэтому необходимо искать пути производства ее аллотропной формы – полимерной серы [1, 2]. Для получения полимерной серы используется в том числе эмульсионная полимеризация, однако в данном методе необходимо добиться устойчивости серосодержащих эмульсий. В качестве стабилизатора в данной работе использовался Синтанол ДС-10 – оксиалкилированный спирт, относящийся к неионогенным поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Целью данной работы является подбор оптимальных условий для приготовления устойчивой эмульсии на основе Синтанола ДС-10. Для этого необходимо было определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) ПАВ. Для определения ККМ Синтанола ДС-10 наиболее подходит метод Ребиндера (метод максимального давления в пузырьке). Исследование проводилось с помощью прибора Ребиндера. Для определения поверхностного натяжения использовался относительный метод, который заключался в расчете константы ячейки и измерении максимального давления. Рассчитав поверхностное натяжение, строили зависимость $\sigma = f(\ln C)$ и по касательным к графику определяли ККМ Синтанола ДС-10 (рис. 1).

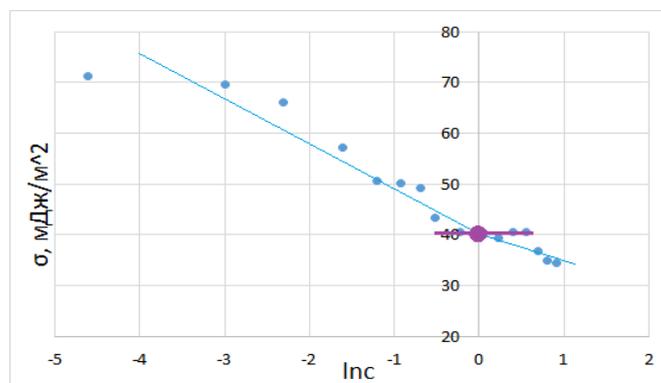


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения Синтанола ДС-10 от концентрации.

Согласно излому кривой, ККМ Синтанола ДС-10 составляет 1 ммоль/л. Полученные результаты использованы в последующих экспериментах по исследованию устойчивости эмульсий и их трансформации под воздействием микроволнового излучения.

Литература

1. Б. Н. Середин, Н. А. Страхова, А. А. Эльмурзаев, Л. П. Кортювенко. Производство и использование модифицированной серы в композиционных материалах // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – Т. 45. – № 64. – С. 67–75.
2. Титова Л.М., Максименко Ю.А., Ерес Д.В., Теличкина Э.Р.. Промышленные способы получения полимерной серы // Южно-сибирский научный вестник – 2021. – № 4 (38). – С. 81–91.





**Упорядоченные ансамбли нанопроводов на основе дизамещенного
диацетиленового диимид перилена**

Наумова А.Д.^{1,2}, Звягина А.И.², Калинина М.А.²

Студентка, 2 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: naumovaaaaalena@gmail.com

Разработка методов получения стабильных упорядоченных ультратонких пленок, обладающих способностью к эффективному поглощению света видимой области спектра и к переносу энергии и/или заряда, является актуальной задачей органической электроники. Решение этой проблемы позволит использовать их в фотовольтаике, например, в солнечных ячейках, фотодиодах и конденсаторах.

В работе предложен новый подход к решению данной задачи, основанный на создании упорядоченных монослоев из нанопроводов на основе дизамещенного пентакозадиинового диимида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (ПДИ-бис-ДА). Обширная ароматическая система перилена обеспечивает эффективное поглощение света и способствует сборке нанопроводов за счет π - π стекинга. Облучение УФ светом приводит к полимеризации диацетиленовых фрагментов и образованию прочных цепей из сопряженных тройных и двойных С-С связей, параллельных «сердцевине» из агрегированных периленов. В такой системе возможен как перенос заряда вдоль провода, так и Фёрстеровский резонансный перенос энергии от периленового ядра к электронной системе полимеризованного диацетилена.

Упорядоченные пленки получали по технологии Ленгмюра–Блоджетт, поскольку она позволяет контролировать упаковку агрегатов в двумерной системе. Для увеличения растекания гидрофобных нанопроводов по поверхности водной субфазы было предложено добавление цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в ходе синтеза, так как ранее нами было установлено, что введение ПАВ способствует распределению агрегатов по поверхности воды и облегчает их перенос на твердую поверхность.

Для получения нанопроводов к раствору ПДИ-бис-ДА в смеси хлороформ/метанол добавляли раствор ЦТАБ в мольном соотношении 1:2 и 1:5 и оставляли на сутки для формирования агрегатов. Затем раствор облучали УФ светом с длиной волны равной 254 нм в течение 3 минут для полимеризации ДА. Полученные нанопровода поглощают свет в диапазоне 450–650 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции присутствие ПАВ не влияет на структуру и морфологию полученных агрегатов, которые представляют собой кристаллические одномерные структуры длиной ≈ 30 мкм. По данным атомно-силовой микроскопии перенесенные на кремниевую подложку монослои являются отдельно лежащими агрегатами, вытянутыми преимущественно в одном направлении.

В результате было показано, что предложенный подход позволяет получать протяженные нанопровода, эффективно поглощающие свет в широком диапазоне длин волн. Кроме того, было исследовано влияние ПАВ на формирование монослоя. Следующим этапом работы будет оптимизация методики формирования монослоев из нанопроводов за счет изменения ПАВ и его концентрации.



Разработка субмикрокапсул на основе самосборки одноименно заряженных наночастиц кремнезема и детонационных наноалмазов

Паламарчук Н.П.^{1,2}, Костенко А.В.^{1,2}, Паламарчук К.В.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: nat_pal1239@mail.ru

Коллойдосомы — это капсулы на основе эмульсий, стабилизированных твердыми частицами. Такие капсулы могут быть использованы в косметике, пищевых продуктах, а также в медицине для доставки гидрофобных лекарств. Высокая стабильность и низкая токсичность коллойдосом делают их предпочтительнее систем, полученных из эмульсий с использованием поверхностно-активных веществ. Формирование гетероагрегатов из одноименно заряженных наночастиц может обеспечить их самосборку на границе раздела жидкость-жидкость. Данный подход впервые использован для образования коллойдосом. Разработка таких систем расширит возможности создания многофункциональных капсул на основе эмульсий.

В работе предложена стратегия получения субмикронных капсул с использованием самосборки одноименно заряженных наночастиц различной природы на каплях масла и поэтапной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов (рис. 1).

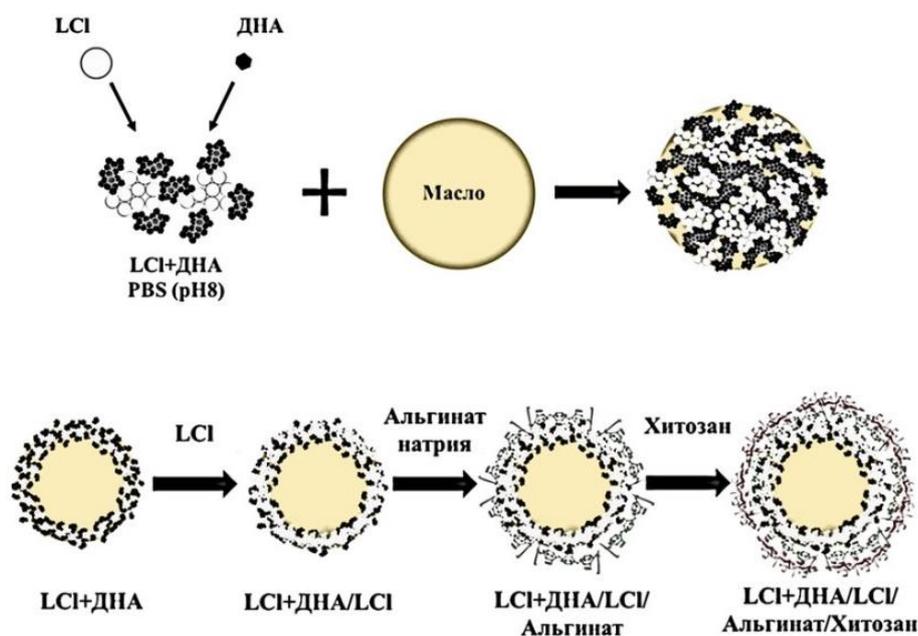


Рис.1. Схема получения капсул.

Для стабилизации эмульсии использовали водные золи коллоидных частиц кремнезема марки Ludox С1 и детонационных наноалмазов [1]. Применение расширенной теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, экспериментальных методов динамического рассеяния света и криоэлектронной микроскопии позволило определить оптимальные условия образования коллойдосом. Получены капсулы среднего диаметра 700–800 нм. В качестве модельного противоракового препарата загружен тимохинон, и исследована кинетика его высвобождения из капсул. В экспериментах *in vitro* показано отсутствие цитотоксичности капсул и их эффективная интернализация раковыми клетками.

Литература

1. Dideikin A.T. et al. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles// Carbon. 2017. Vol. 122. P. 737-745.



Влияние содержания вольфрама на некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей совместных оксидов молибдена и вольфрама

Полубояринова К.К.

Аспирант, 3 год обучения

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», факультет естественных наук, Москва, Российская Федерация

E-mail: amalieleon@gmail.com

Триоксиды молибдена и вольфрама находят применение в различных областях науки и техники. Благодаря фото-, электро- и газохромным свойствам они могут быть использованы при создании умных окон и дисплеев, а также датчиков, позволяющих отслеживать содержание токсичных газов в воздухе. Их применяют в композиционных материалах и как полупроводники в электронных устройствах. Триоксиды молибдена и вольфрама обладают каталитической активностью (например, в реакции изомеризации углеводородов и аммонолиза олефинов). Их дисперсии используют как прекурсоры высокодисперсных карбидов и нитридов молибдена и вольфрама.

Так как молибден и вольфрам обладают схожими радиусами атомов, значениями электроотрицательности и химическими свойствами, они способны замещать друг друга в соединениях. По литературным данным, совместные оксиды молибдена и вольфрама относятся к твёрдым растворам замещения, а также проявляют свойство аддитивности, демонстрируя повышенную химическую и износостойкость. Определить, какое влияние оказывает увеличение содержания вольфрама на частицы совместных триоксидов, является актуальной задачей для получения материалов с заданными свойствами.

Целью данной работы было определение коллоидно-химических свойств гидрозолей совместных триоксидов молибдена и вольфрама, а также изучение влияния содержания вольфрама в частицах на коллоидно-химические свойства. В качестве исходных соединений выступали паравольфрамат $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждение частиц проводилось добавлением соляной кислоты концентрацией 2 моль/л. После промывания полученный осадок пептизировали в дистиллированной воде. Соотношения $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ в растворе-прекурсоры были следующими: 95/5, 90/10, 65/35, 50/50, 35/65, 5/95.

Форму и размер частиц дисперсной фазы определили анализом микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. С помощью рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света был определён фазовый состав частиц с различным содержанием вольфрама. Было определено влияние pH на ξ -потенциал при различном составе частиц. Образование совместных соединений зафиксировано при содержании 35–65 % вольфрама в частицах. Вне данного диапазона дифрактограммы совместных оксидов близки к индивидуальным соединениям (орторомбическому триоксиду молибдена и моноклинному триоксиду вольфрама). КРС-спектры свидетельствуют об отличии частиц совместных оксидов от индивидуальных. Форма частиц в ряду $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ от 95/5 до 5/95 изменяется от стержневой (триоксид молибдена) до пластинчатой (триоксид вольфрама). При соотношениях $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ 65/35 и 50/50 гидрозолы имеют низкую агрегативную и седиментационную устойчивость, в системах преобладают агрегаты с размерами 3–5 мкм. Было установлено, что в исследуемом диапазоне условий наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью обладают частицы с $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ 95/5, 5/95 в интервале pH 2–3.



**Влияние хитозана на реологические свойства гелей рыбной желатины****Рамзайцева В.В.***Студент, 2 курс магистратуры**ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,
Естественно-технологический институт, Кафедра «Химия», Мурманск, Россия
E-mail: rvyzayka@mail.ru*

В настоящее время биополимеры находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине и биотехнологии. Наиболее распространена желатина животного происхождения из костной и соединительной ткани млекопитающих. Но подобное сырье имеет вероятность передачи инфекций, вызывающих различные заболевания. Это обуславливает высокий интерес к желатине рыбного происхождения как природному структурообразователю. Однако рыбная желатина уступает по скорости гелеобразования и прочности гелей желатине из млекопитающих. Поэтому вопрос улучшения её прочностных свойств является актуальным.

Начато исследование влияния хитозана на реологические свойства гелей рыбной желатины (10 %) при добавлении катионного полисахарида из ракообразных хитозана в диапазоне массового соотношения компонентов Z от 0.03 до 0.15 г хитозана/г желатины.

Исследовали изменение модуля упругости G' и модуля потерь G'' в широком амплитудном диапазоне. В области линейной вязкоупругости в диапазоне колебаний от 0.01 до 100 % модуль упругости значительно выше модуля потерь $G' > G''$, что подтверждает твердообразное поведение исследуемых гелей.

При измерении частотной зависимости значений модуля упругости и модуля потерь гелей рыбной желатины и комплексов хитозана с рыбной желатиной значения модуля упругости незначительно увеличиваются и модуль упругости больше модуля потерь. Подтверждается твердообразное поведение исследуемых систем при низких деформациях.

Одними из главных реологических характеристик являются кривые течения и вязкости. В работе были определены зависимости эффективной вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжение сдвига σ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Напряжение сдвига увеличивается при увеличении скорости сдвига. При увеличении концентрации хитозана в гелях хитозан - рыбная желатина вязкость увеличивается, происходит улучшение прочностных свойств гелей. Напряжение сдвига также увеличивается при увеличении скорости сдвига с образованием предела текучести.

Все экспериментальные кривые течения аппроксимировались уравнениями Кэссона и Гершеля – Балкли. Значения предела текучести, определённые из данных реологических моделей, оказались близки между собой.

Список литературы

1. Евдокимов Ю.М. Нуклеиновые кислоты и хитозан // Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М., Наука, 2002. С. 178-200.
2. Patel M.P., Patel R.R., Patel J.K. Chitosan mediated targeted drug delivery system: A Review. J. Pharm. Pharmaceut. Sci. 2010. V. 13, N 3. P. 536-557.
3. Pinheiro A.C. et al. Interactions between κ -carrageenan and chitosan in nanolayered coatings – Structural and transport properties. Carbohydrate Polymers. 2012. V. 87. P. 1081-1090.
4. Briones A.V., Sato T. Ability of chitosan/carrageenan complex to encapsulate bovine serum albumin (BSA) for potential use in protein delivery. Asian Journal of Biological and Life Sciences. 2013. V. 2, N 2. P. 163-169
5. Шибайло Т.Н. и др. Комплексообразование хитозана и сульфата ацетата целлюлозы в уксуснокислых растворах. Коллоидный журнал. 2008. Т. 70, № 5. С. 709-714.



Самосборка флуоресцентных фотонно-кристаллических структур в каплях бинарного растворителя вода-глицерин

Савенко О.А.

Аспирант, 2 год обучения

ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: olga-savenko95@mail.ru

Впервые исследована морфология фотонно-кристаллических структур, получаемых самосборкой флуоресцентных наночастиц-маркеров из испаряющихся капель бинарного растворителя вода-глицерин, компоненты которого существенно отличаются по вязкости и скорости испарения, будучи при этом бесконечно растворимы друг в друге при нормальных условиях. Показано, что основным разупорядочивающим самосборку фактором являются вихревые потоки Марангони, причем изменение начального соотношения концентраций компонентов бинарной смеси позволяет управлять степенью упорядочения образующейся после испарения растворителя из капли твердой фазы, распределенной на подложке. Малой начальной концентрации любого компонента бинарного растворителя отвечает наиболее упорядоченное распределение, а средним концентрациям – наиболее разупорядоченное. Рассчитаны характерные значения чисел Марангони в экспериментах. Показано, что средний радиус распределения ансамбля частиц-маркеров по подложке может служить дескриптором для описания степени упорядоченности (рис. 1).

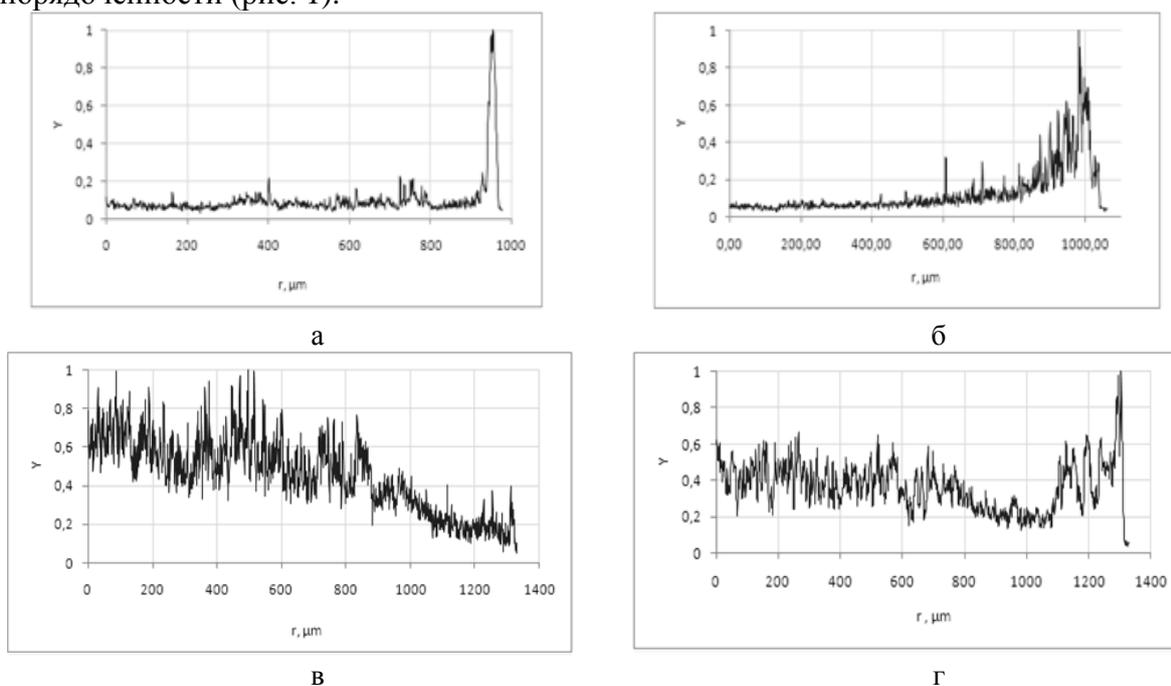


Рис. 1. Нормированные радиальные распределения (профили) интенсивности флуоресценции, пропорциональные относительной поверхностной концентрации распределения частиц-маркеров в твердофазном осадке круглой формы, образованном при испарении капли бинарного растворителя на стеклянной подложке при разном исходном объемном соотношении компонентов: а) 0 % глицерина, 100% воды; б) 10 % глицерина, 90% воды; в) 50 % глицерина, 50% воды; г) 95 % глицерина, 5% воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. О. А. Савенко, А. С. Степко, Н. Н. Шевченко, А. В. Кошкин, П. В. Лебедев-Степанов. Самосборка флуоресцентных фотонно-кристаллических структур в каплях бинарного растворителя вода-глицерин. ДАН. Физика, технические науки. 2020. Т. 495. С. 26–33.



Исследование физико-химических свойств водных растворов Sodium Cocoyl Glutamate методом динамического и статического рассеяния света

Савченко Е.Ю., Дунаева В.И., Толмачева Е.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: katesav.26@mail.ru

Поверхностно-активные вещества выступают важным классом реагентов, используемых в различных промышленных областях. В настоящее время мировое производство превышает три миллиона тонн в год (по оценкам, 4 миллиарда долларов США) и, как ожидается, вырастет до более чем четырех миллионов тонн к концу столетия [1, 2]. Широкое распространение поверхностно-активные вещества получили благодаря способности образовывать мицеллы (ассоциаты молекул ПАВ). Минимальная концентрация, при которой наблюдается данное явление, получило название критической концентрации мицеллообразования. Переход от истинного раствора к гетерогенной системе сопровождается изменением физико-химических свойств. Вследствие этого легко определить ККМ. Более ста лет мицеллы являются объектами исследования, но их структура и физико-химические свойства все еще не полностью изучены [3–4].

Для измерения размеров наночастиц используется метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

Проведенное исследование показало, что данные о ККМ и размере частиц можно получить, используя метод динамического рассеяния света. Данный метод позволяет измерить размеры частиц до 0.5 нм и применим для измерения размеров мицелл ПАВ [5]. Нами изучались растворы содиум кокоил глутамата (Sodium Cocoyl Glutamate, SCG). Получены зависимости интенсивности рассеянного света и электропроводимости от концентрации ПАВ.

Литература

1. Greek BF. Sales of detergents growing despite recession // Chem Eng News. 1991. Vol. 69. P. 25-52.
2. Sarney DB, Vulfson EN. Application of enzymes to the synthesis of surfactants // Trends Biotechnol. 1995. Vol. 13. P. 164-172.
3. Keizo Ogino, Tomoaki Kubota. Micelle Formation and Micellar Size by a Light Scattering Technique // Jpn. Oil Chem. Soc., Vol. 37, No. 8., P. 588-591
4. Nagarajan, R.; Romsted, L.S. Eds. One hundred years of micelles: evolution of the theory of micellization. Surfactant science and technology: retrospects and prospects. Taylor and Francis: New York. 2014. P. 3-52.
5. Photocor: <https://www.photocor.ru/theory>





**Фосфоросодержащие производные тиакаликс[4]арена:
синтез и самосборка в наноструктурированные ассоциаты**
Султанаев В.Р., Якимова Л.С., Шибаета К.С., Стойков И.И.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: vildan_sultanaev@mail.ru

Поиск новых материалов на основе систем с контролируемыми свойствами для решения задач биомедицины, диагностики и адресных систем доставки является актуальной проблемой в современной науке [1]. Высокоэффективным в данном случае оказывается класс полимерных материалов на основе полифункциональных производных (тиа)каликс[4]арена, образованных посредством нековалентной сборки [2]. Подбор и введение различных заместителей в макроцикл позволяют данным структурам и наноструктурированным ассоциатам на их основе селективно связываться с широким спектром биологических молекул и определяет их рецепторные свойства.

В данной работе были синтезированы анионные макроциклические производные тиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*, функционализированные по нижнему ободу остатками аминобисметилефосфоновой кислоты и ее аммониевой солью, и осуществлены два подхода к формированию наноструктурированных материалов.

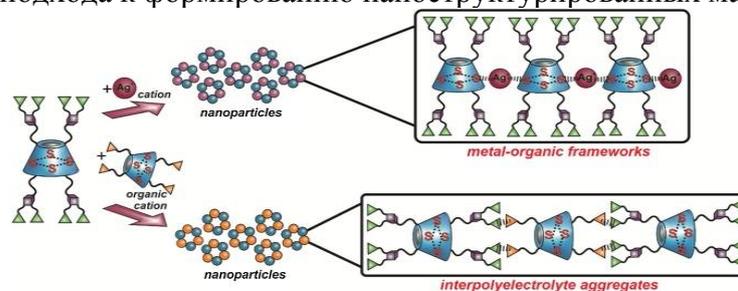


Рис. 1. Графическое представление подходов к формированию наноструктурированных ассоциатов.

Самосборка полученных макроциклов с катионами серебра, согласно первому подходу, привела к образованию наноразмерных металлорганических каркасов, структура и состав которых были подтверждены с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При этом было показано, что размер коллоидных частиц в растворе зависит от природы функциональной группы в структуре макроцикла (кислотная или солевая).

По второму подходу формирования наноразмерных материалов, посредством нековалентной самосборки синтезированных анионных тиакаликс[4]аренов и противоположно заряженного *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*, функционализированного четырьмя гуанидиниевыми фрагментами, было получено два типа интерполиэлектролитных комплексов нанометрового размера, проявляющих селективность при связывании лизоцима в ряду модельных белков. Данные подходы могут использоваться для развития супрамолекулярных систем с перспективой применения в медицинской диагностике и для терапевтических целей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.

Литература

1. Chen S., Li Q., Wang X., Yang Y.-W., Gao H. Multifunctional bacterial imaging and therapy systems // *J. Mater. Chem.* 2018. Vol. 6. P. 5189-5214.
2. Yakimova L., Padnya P., Tereshina D., Kunafina A., Nugmanova A., Osin Y., Evtugyn V., Stoikov I. Interpolyelectrolyte mixed nanoparticles from anionic and cationic thiacalix[4]arenes for selective recognition of model biopolymers // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 279. P. 9-17.



Изучение влияния размера наноструктур на гидрофобизованной поверхности металлов на водоотталкивающие свойства поверхности

Тимощенко Г.С., Крапивко А.Л.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет,

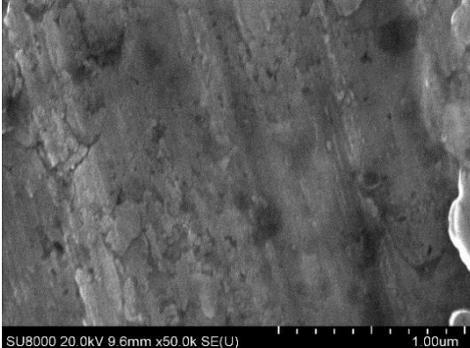
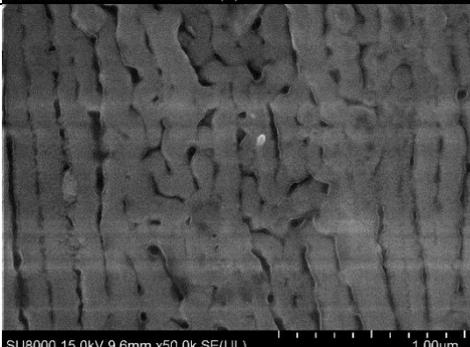
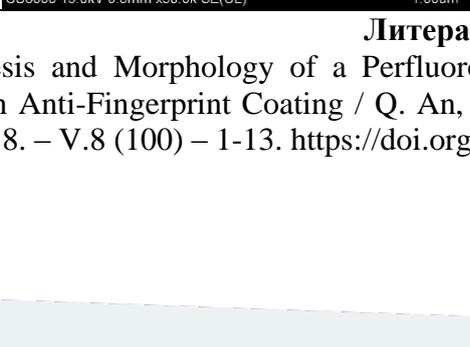
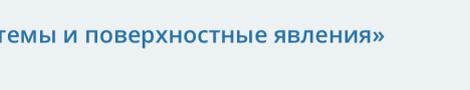
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: krapivko@mirea.ru

В настоящее время большое внимание уделяется обработке различных поверхностей гидрофобизирующими материалами для придания поверхностям изделий антиобледенительных, антикоррозионных, противотуманных свойств, как и защитных от биообрастания [1]. Однако сверхгидрофобного эффекта можно добиться, если использовать комбинированную модификацию поверхности – созданием микро- и наноструктур в сочетании с поверхностной модификацией (покрытием) гидрофобными веществами.

В основе данной работы лежит комбинированная обработка металлических пластин, состоящая из последовательного анодирования материала при определенных параметрах, подготовки анодированной поверхности различными способами, обработки гидрофобизирующим агентом – 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,4-бис(трифторметил)-пентилтриалкоксисиланом ($R_f = CF_3CF_2CF_2C(CF_3)_2(CH_2)_3-$). В ходе исследований были выявлены зависимости гидрофобных свойств пластин от режима анодирования, а именно напряжения и длительности обработки.

Таблица 1. Зависимость контактного угла смачивания водой поверхности алюминия от обработки поверхности

П.п.	Наноотверстия		Гидрофобизация		Краевой угол θ , °
1	Нет		Нет		85.2
2	Нет		Да		98.8
3	Да		Нет		76.0
4	Да		Да		131.0

Литература

1. The Synthesis and Morphology of a Perfluoroalkyl Oligosiloxane@SiO₂ Resin and Its Performance in Anti-Fingerprint Coating / Q. An, Z. Lyu, W. Shanguan, B. Qiao, P. Qin. // Coatings – 2018. – V.8 (100) – 1-13. <https://doi.org/10.3390/coatings8030100>



**Синтез и противомикробная активность
нанодисперсий серебра в водных растворах олигохитозанов**
Уродкова Е.К.¹, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹

Аспирант, 1 год обучения, м.н.с.

¹ИФХЭ РАН, Москва, Россия

²РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: urodkovakatja@mail.ru

Существует множество материалов, проявляющих антибактериальную активность, в том числе на основе наночастиц серебра (AgNPs) и хитозана. При этом большинство работ нацелено на использование AgNPs малого размера, в то время как ряд медицинских задач базируется на системах с более крупными (> 40 нм) частицами. Кроме того, в литературе недостаточно внимания уделяется формированию AgNPs в среде олигохитозанов (ОХТ), то есть хитозанов с молекулярной массой 2–12 кДа, хотя, в сравнении с высокомолекулярным хитозаном, ОХТ обладают лучшей растворимостью в воде и большей активностью против патогенных микроорганизмов в средах, близких к физиологическим [1,2]. В связи с этим, целью настоящей работы являлся синтез дисперсий AgNPs в растворах олигохитозанов и исследование их антибактериальной активности.

Согласно разработанной ранее методике [3] были синтезированы AgNPs в водных растворах олигохитозанов ($M_w = 6$ и 12 кДа). Для некоторых экспериментов также были получены нанодисперсии серебра в высокомолекулярном хитозане ($M_w = 311$ кДа) [4]. Как отмечено в [3], синтез в среде ОХТ протекает сложнее, чем в высокомолекулярном хитозане: дисперсии с мономодальными распределениями AgNPs формировались в еще более узких диапазонах концентраций реагентов, чем для высокомолекулярного хитозана. Спектральные исследования показали участие гидроксильных и аминогрупп всех образцов хитозанов в формировании и стабилизации AgNPs.

Антибактериальную активность нанодисперсий оценивали [5] по результатам метода микроразведений в бульоне Мюллера-Хинтон и метода диффузии в агар. Для этого были выбраны образцы нанодисперсий с максимальным содержанием серебра (в пересчете на прекурсор). В качестве тестовых культур использовали 2 штамма грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli* ATCC 25922 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) и 2 штамма грамположительных (*Bacillus cereus* ATCC 10702 и *Staphylococcus aureus* ATCC 29213). Было обнаружено, что все дисперсии проявили активность в обоих методах по отношению ко всем тестовым культурам, однако, бóльшая активность наблюдалась в отношении грамотрицательных бактерий, в особенности к штамму кишечной палочки. Необходимо отметить, что заметной зависимости действия дисперсий от M_w полимера выявлено не было.

Таким образом, были синтезированы стабильные дисперсии AgNPs со средним размером 40–90 нм в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы. Исследован характер взаимодействия функциональных групп хитозанов с AgNPs и прекурсором металла. Показано, что дисперсии проявляют антибактериальную активность к ряду микроорганизмов и, следовательно, представляют интерес в качестве противомикробных агентов.

Литература

1. Kulikov S.N., Tikhonov V.E., Bezrodnikh E.A., Lopatin S.A., Varlamov V.P. // Russ. J. Bioorganic Chem. 2015. V. 41. P. 57–62.
2. Хайруллин Р.З., Филиппова Ю.А., Шакирова Д.Р., Куликов С.Н. // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2. № 1–2. С. 335.
3. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2021. V. 83. P. 142–150.
4. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2019. V. 81. P. 194–198.
5. CLSI M100 S25 Performance standards for antimicrobial susceptibility testing, January 2015.





Синтез твёрдых липидных наночастиц на основе монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих терминальные карбоксильные группы, и влияние поверхностно-активных веществ на их формирование

Филимонова Д.А., Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: filimon.darya@gmail.com

Молекулярные пористые материалы – одно из быстрорастущих направлений, вызывающий широкий научный интерес среди учёных благодаря использованию данных систем для распознавания, разделения и хранения различных молекул. Ввиду низкой стабильности рецепторных систем природного происхождения всё больше обращается внимание на разработку синтетических аналогов. Микропористые материалы, созданные на основе макроциклических платформ, всё больше привлекают внимание, поскольку размеры пор сопоставимы с небольшими молекулами или фрагментами белков. Новое поколение макроциклов, пиллар[5]арены, открытые в 2008 году, сочетает в себе способность образовывать комплексы типа «гость-хозяин», характерное для других макроциклических соединений, и возможность формирования различных типов самоорганизующихся структур в зависимости от используемого растворителя: супрамолекулярные полимеры, ротаксаны и супрамолекулярные ассоциаты в форме твердых липидных наночастиц (ТЛН). Поэтому создание молекулярных пористых материалов на основе синтетически доступных пиллар[5]аренов в виде ТЛН является важным шагом в разработке нового поколения полимерных матриц для задач биомедицины

В данной работе был синтезирован ряд монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одновременно карбоксильную и амидную функции. Структура полученных соединений была подтверждена с помощью физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа. На основе синтезированных пиллар[5]аренов были созданы твёрдые липидные наночастицы, которые были охарактеризованы с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). Для пиллар[5]аренов, содержащих N-(аминоалкил)амидные фрагменты, было показано, что независимо от концентрации исходных макроциклов происходит образование сферических частиц со средним гидродинамическим диаметром 250 нм, что обусловлено образованием комплекса самовключения. Для пилларарена, содержащего N-алкиламидный фрагмент, было показано образование сферических частиц двух типов в зависимости от концентрации макроцикла, что связано с меньшей длиной линкера. Кроме того, в данной работе впервые были получены смешанные ТЛН на основе синтезированных монозамещённых пиллар[5]аренов и ПАВ (додецилтриметиламмоний хлорид). Было установлено, что в зависимости от соотношения макроцикл-ПАВ образуются различные типы агрегатов, а изменение соотношения макроцикл-ПАВ позволяет управлять зарядом поверхности частиц. Данное свойство приведёт к созданию новых молекулярных пористых материалов, селективно взаимодействующих с различными типами субстратов, в том числе биополимерами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00816).



Исследование адсорбционных свойств ингибитора коррозии при изменении скорости потока среды и времени контакта

Фомина А.С., Котехова В.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,

факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: lina.fomina.1999@list.ru

При борьбе с коррозией скважинного оборудования наиболее часто применяют ингибиторы коррозии. В основном они содержат гетероатомы, при помощи которых проявляется ингибирующая способность соединений путем адсорбции [1]. Адсорбируясь на металле, ингибитор снижает скорость коррозии за счет уменьшения активной поверхности металла. На данный процесс влияют множество факторов: свойства среды, скорость потока жидкости и т.д. Таким образом, изучение адсорбции является важной темой исследования защитных свойств ингибитора коррозии. В системах, содержащих углекислый газ (CO_2) и сероводород (H_2S), эффективными ингибиторами являются имидазолины, проявляющие защитные свойства за счет атомов азота и длинной углеводородной части, создающей гидрофобный слой [2].

В работе проводилось исследование адсорбции ранее разработанного ингибитора коррозии на основе имидазолина и поверхностно-активных веществ путем измерения межфазного натяжения на границе модели пластовой воды (в присутствии CO_2 и H_2S) с н-октаном и краевого угла смачивания на образцах марки Ст3 до и после коррозионных испытаний. Испытания проводились в течение 3, 6, 18 и 24 часов при скоростях потока 0 и 1 м/с при концентрации ингибитора 60 мг/л.

На рисунках 1 изображены зависимости межфазного натяжения и краевого угла смачивания от времени коррозионного испытания в системах, содержащих CO_2 и $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, при скоростях потока 0 и 1 м/с.

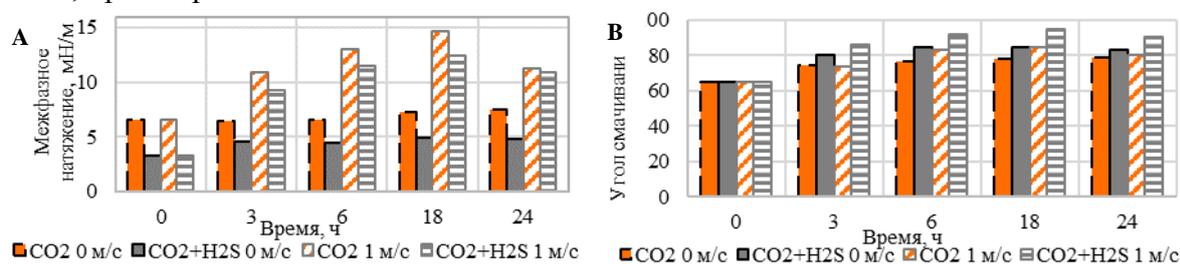


Рис. 1. А Зависимость межфазного натяжения от времени коррозионных испытаний; В Зависимость краевого угла смачивания Ст3 от времени коррозионных испытаний.

Из графиков следует, что с увеличением времени коррозионных испытаний растут значения межфазного натяжения и краевого угла смачивания вследствие адсорбции ингибитора на поверхности металла, что приводит к меньшему содержанию ингибитора в пластовой воде и более гидрофобной поверхности стали. По истечении 24 часов исследуемые показатели незначительно уменьшаются за счет десорбции ингибитора.

С увеличением скорости потока среды расход ингибитора увеличивается, что соответствует большим значениям межфазного натяжения из-за отрыва от поверхности вместе с продуктами коррозии дезактивированного ингибитора. При введении сероводорода показатели межфазного натяжения уменьшаются, а краевого угла увеличиваются за счет создания более прочного адсорбционного слоя имидазолина с адсорбированными на металле анионами сероводорода, что снижает адсорбцию ингибитора из раствора.

Литература

1. Моисеева Л. С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – №. 1. – С. 82-90.
2. Ткачева, В. Э., Бриков, А. В., Лунин, Д. А., Маркин, А. Н. Локальная CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования. – Уфа: БашНИПИнефть. – 2021. – 168 с.



Реологические свойства растворов смешанных червеобразных мицелл цвиттерионного и катионного поверхностно-активных веществ

Хао У.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: theo51@gmail.com

Цвиттерионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе могут агрегировать друг с другом с образованием длинных червеобразных мицелл. Эти мицеллы переплетаются друг с другом, образуя сетчатую структуру, которая может придавать вязкоупругие свойства растворам. Несмотря на то, что в целом ПАВ заряжен нейтрально, существует электростатическое взаимодействие между гидрофильными группами, что сильно отличает их от неионных ПАВ. Когда в раствор добавляют вспомогательное ПАВ, его молекулы будут встраиваться в мицеллы, меняя их длину и форму, что приведет к изменению реологических свойств раствора. Большая часть исследований посвящена влиянию анионного вспомогательного ПАВ, которое приводит к объединению мицелл в более длинные за счет экранирования диполь-дипольного отталкивания между головками цвиттерионного ПАВ. В нашей работе изучено влияние вспомогательного ПАВ, имеющего положительный или нейтральный заряд.

Растворы смешанных мицелл ПАВ были изучены при разной общей концентрации и заряде вспомогательного ПАВ. В качестве ПАВв использовали олеил амидопропилдиметилбетаин и олеил амидопропилдиметиламин. Данное исследование сосредоточено на влиянии заряда вспомогательного ПАВ на реологические свойства цвиттерионного ПАВ.

Показано, что в случае катионного со-ПАВ, их головные группы и группы цвиттерионных ПАВ отталкивают друг друга, что способствует уменьшению длины мицелл. Обнаружено, что электростатическое взаимодействие может быть экранировано ионами соли. В случае неионного со-ПАВ отталкивание головных групп отсутствует. Показано, что образование сетки переплетенных мицелл при этих условиях происходит при меньших концентрациях, что объясняется увеличением длины мицелл. При этом эффект заряда со-ПАВ уменьшается по мере возрастания концентрации ПАВ, так как растет число противоионов.

В результате выполнения работы обнаружены закономерности изменения реологических свойства растворов червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ и со-ПАВ при разном заряде и ионной силе. Показана роль концентрации ПАВ и заряда со-ПАВ на реологические свойства растворов смешанных мицелл.





**Синтез и свойства флуоресцентных наночастиц,
модифицированных фолиевой кислотой**
Цюпка Д.В., Мордовина Е.А., Бакал А.А., Видищева К.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: tsyupkadv@mail.ru

В последнее десятилетие большой научный интерес сосредоточен на разработке наноматериалов, модифицированных фолиевой кислотой (ФК). Модификация ФК существующих наночастиц представляет собой сложный многостадийный процесс, требующий дополнительных стадий очистки. Поэтому востребован метод получения флуоресцентных меток, модифицированных ФК, в одну стадию. Нами показано, что данный процесс может быть успешно осуществлен методом гидротермального синтеза.

Получение флуоресцентных меток на основе фолиевой кислоты (ФК) имеет ряд преимуществ за счет способности к специфическому взаимодействию с фолатными рецепторами клеток [1], активность которых значительно выше на поверхности большинства опухолевых клеток [2]. Это позволяет использовать описанные материалы для обнаружения, изучения и визуализации раковых клеток.

Молекула ФК состоит из трех фрагментов: остатков 6-метилптерина, п-аминобензойной и глутаминовой кислот. Первый из них отвечает за флуоресцентные свойства молекулы ФК и ответственен за распознавание фолатными рецепторами, остальные являются внутренними тушителями флуоресценции [3]. В свою очередь, совместная гидротермальная обработка ФК с азот- и кислородсодержащими полимерами может увеличить интенсивность флуоресценции за счет введения дополнительных гетероатомов и источника углерода [4].

В данной работе в качестве исходного материала для гидротермального синтеза использовали различные полимеры (полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиэтиленимин (ПЭИ), полиэтиленгликоль и блок-сополимеры полипропиленгликоля (Джеффамин)). синтез проводился при постоянной температуре 200 °С в течение одного часа.

В результате комбинированной гидротермальной обработки полимеров с ФК происходит увеличение интенсивности флуоресценции. Лучшие флуоресцентные свойства демонстрируют наноструктуры, содержащие ПЭГ и ПЭИ, с концентрацией полимера 10^{-3} М, квантовый выход флуоресценции (КВ) которых составляет 8 %, тогда как КВ термообработанного раствора индивидуальной ФК составляет 2 %. При использовании Джеффамина интенсивность флуоресценции увеличивается меньше, несмотря на наличие в этом полимере гетероатомов азота и кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00195).

Литература

1. Bhunia, S. K., Maity, A. R., Nandi, S., Stepensky, D., & Jelinek, R. Imaging Cancer Cells Expressing the Folate Receptor with Carbon Dots Produced from Folic Acid // ChemBioChem, 2016, 17(7), 614–619.
2. Chen C., Ke J., Zhou X.E., Yi W., Brunzelle J.S., Li J., Yong E.L., Xu H.E., Melcher K. Structural basis for molecular recognition of folic acid by folate receptors // Nature, 2013, 500, 7463, 486-489
3. Tsyupka D. V., Mordovina, E. A., Sindeeva, O. A., Sapelkin, A. V., Sukhorukov, G. B., & Goryacheva, I. Y. High-fluorescent product of folic acid photodegradation: Optical properties and cell effect // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021, 407, 113045.
4. Se-Lim Kim, Hwan-Jeong Jeong et al. Folate Receptor Targeted Imaging Using Poly (ethylene glycol)-folate: In Vitro and In Vivo Studies// J Korean Med Sci 2007; 22: 405-11.



**Тензиометрические характеристики этоксилированных бензойных кислот****Шелест В.С., Невечеря О.И.**

Младший научный сотрудник

ГУ «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко», Донецк

E-mail: valya.any@gmail.com

Этоксילирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добавлении газообразного этиленоксида под давлением к соединениям, содержащим активный водород, что достаточно трудоемко [1].

Проблема инициирования химических реакций механическими силами в настоящее время является актуальной, поскольку это связано с перспективами использования таких реакций в области создания новых технологических процессов, которые экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными методами.

Целью работы было проведение реакции этоксилирования ароматических кислот полиэтиленгликолем механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами кислотно-основного потенциометрического титрования и тензиометрии.

Механохимические твердофазные реакции ароматических кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0\text{--}5.0$ мм.

Значение рН растворов измеряли на прецизионном рН-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Степень превращения (W , %) исходных компонентов реакционной смеси в продукты реакции определяли как отношение разностей концентраций $-\text{COOH}$ групп в растворах исходных кислот и в растворах продуктов реакции к концентрациям растворов исходных кислот.

Равновесное поверхностное натяжение водных растворов ПАВ измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

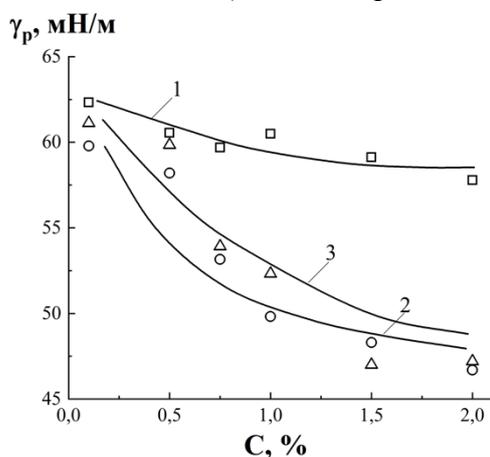


Рис. 1. Изменение равновесного поверхностного натяжения от концентрации для систем:

1 – ПЭГ-6000; 2 – *орто*-нитробензойная кислота + ПЭГ-6000; 3 – бензойная кислота + ПЭГ-6000.

Известно, что нитропроизводные бензойной кислоты применяются как антимикробные средства в медицине, пищевой промышленности и как фунгициды и инсектициды в сельском хозяйстве [2]. Таким образом, в результате реакции этоксилирования возможно получение замещенных неионогенных поверхностно-активных веществ, которые будут обладать биологически активными свойствами.

Литература

1. Sallaya P., Farkas L., Szlovak Z., Rusznak I., Bako P., Ahmed M., Tungler A., Fogassy G. // J. Surfactants Deterg. 2002. Vol. 5. N 4. P. 353-357. doi:10.1007/s11743-002-0233-x.
2. Пат. 2325203 (2008) РФ // Бюл. № 15. 16 с.

Таблица 1. Степень превращения исходных компонентов в продукты реакции при взаимодействии с ПЭГ-6000

Кислота	W, %
бензойная	18
<i>орто</i> -нитробензойная	40

Как следует из рис. 1, этоксилированные производные *орто*-нитробензойной кислоты в большей степени снижают поверхностное натяжение, чем растворы полиэтиленгликоля, т.е. проявляют более выраженные поверхностно-активные свойства на границе раздела жидкость-газ.





Влияние заряда нанотрубок на их взаимодействие с цилиндрическими мицеллами поверхностно-активного вещества

Шишханова К.Б.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: kamillashishkhanova@gmail.com

Длинные червеобразные мицеллы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), переплетаясь, могут образовывать трёхмерную сетку в растворе, придавая ему вязкоупругие свойства, которые характеризуются такими параметрами, как модулем упругости, высокой вязкостью при нулевой скорости сдвига, временем релаксации и другими. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры. Поэтому червеобразные мицеллы широко используют как загустители с управляемыми свойствами в нефтедобыче, косметике, бытовой химии [1].

Существует задача увеличения вязкоупругих свойств для расширения областей применения растворов червеобразных мицелл. В данной работе мы предлагаем добавить в систему глину галлуазит -легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой трубки наноразмеров. Ранее в литературе было показано, что неорганические частицы могут встраиваться в мицеллярную сетку в качестве физических сшивок и приводить к увеличению вязкости и времени релаксации в сетке [2], но влияние нанотрубок глины не исследовали. За счет того, что внутренняя и внешняя поверхности галлуазита различны, а соответственно и их физические свойства, их применяют в качестве наноконтейнеров с пролонгированным выходом. Таким образом, добавление нанотрубок в раствор червеобразных мицелл ПАВ может привести в систему новые необычные свойства, а также улучшить вязкоупругие, являясь дополнительными сшивками между мицеллами. Мы полагаем, что большая поверхность нанотрубок будет способствовать образованию большого количества сшивок.

Целью данной работы было создание объединённых систем червеобразных мицелл катионного ПАВ и нанотрубок галлуазита и изучение их свойств. Показано, что нанотрубки образуют устойчивые суспензии с мицеллами ПАВ и увеличивают вязкоупругие свойства сеток на порядки. Изучены изменения свойств и структуры совместных систем при варьировании количества нанотрубок, концентрации ПАВ и заряда нанотрубок. Согласно литературе и ранее полученным в лаборатории результатам, взаимодействие между нанотрубками галлуазита и катионным ПАВ происходит в два этапа: 1) адсорбция бислоя ПАВ на поверхности нанотрубки за счет электростатического притяжения и 2) присоединение мицеллярных концов к адсорбированному слою. При увеличении заряда нанотрубок увеличивалось количество адсорбированного ПАВ и вязкоупругие свойства совместных сеток. Впервые было показано, что, варьируя заряд на поверхности нанотрубок, можно управлять силой взаимодействия нанотрубок и мицелл меняя значения вязкоупругих свойств сетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).

Литература

1. A.Khatory, F.Kern, F.Lequeux. Entangled versus Multiconnected Network of Wormlike Micelles // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 933-939.
2. O.E.Philippova, V.S.Molchanov. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles // Curr Opin Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 43. P. 52–62.



Реологические и адгезионные свойства битумных вяжущих, улучшенных наноразмерными частицами и бионефтью

Ядыкова А.Е., Ильин С.О.

Младший научный сотрудник

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: yadykovaee@gmail.com

С каждым годом все больше внимания уделяют усовершенствованию способов получения дорожных покрытий. Для их производства, как правило, используют битумные вяжущие, которые со временем претерпевают изменения вследствие старения, потому для улучшения их характеристик применяют различные добавки и модификаторы.

Для улучшения вязкоупругих и адгезионных свойств битумов может быть использована бионефть благодаря входящим в ее состав смолам, реакционноспособным, а также поверхностно-активным соединениям. Кроме того, возможно использование наночастиц минеральных пород на основе глины и диоксида кремния для повышения прочностных характеристик битумного вяжущего и еще большего улучшения его вязкоупругих свойств. При этом актуальным является исследование влияния природы поверхности наночастиц модификатора, поскольку ее гидрофильность или гидрофобность напрямую определяют способность наночастиц к дезагрегации и равномерному распределению в среде вяжущего, а также адгезию между ними.

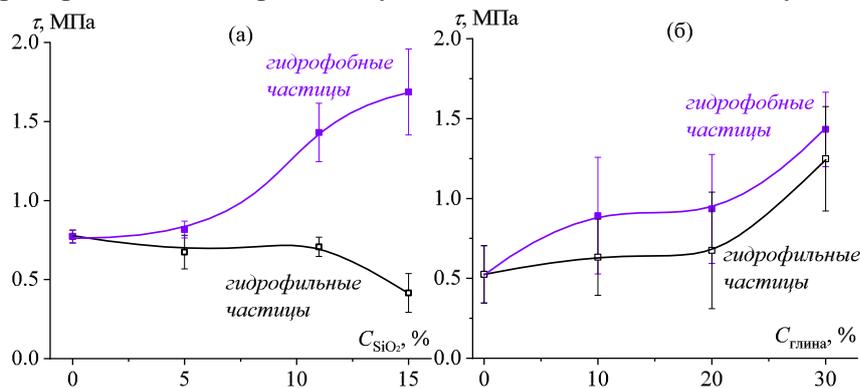


Рис. 1. Кажущаяся адгезионная прочность при испытании на сдвиг клеевых соединений, сформированных смесью бионефть/битум (5–10 мас. % бионефти) в зависимости от содержания в смеси диоксида кремния (а) или глины (б) различной природы.

Для смесей бионефти и битума характерна повышенная упругость, что может быть связано с наличием в их составе слабосшитой полимерной структуры вследствие реакционной способности бионефти и ее частичной растворимости в битуме. Точка потеря текучести битумом смещается в низкотемпературную область благодаря пластификации бионефтью, позволяя использовать полученные вяжущие при меньших температурах, а их упругие свойства становятся более стабильными от внешних условий нагружения, усиливая стойкость к колееобразованию.

Введение диоксида кремния или глины приводит к повышению вязкости и предела текучести, связанных с образованием внутри смесей структурных сеток, образованных частицами. Также, чем больше количество введенного наполнителя, тем выше температура равенства модулей накопления и потерь, что может благоприятствовать увеличению температурного интервала эксплуатации дорожного полотна. Введение гидрофильных частиц ухудшает адгезионные характеристики вяжущего, что может быть объяснено адсорбцией ими его полярных составляющих. Напротив, гидрофобные частицы повышают кажущуюся адгезионную прочность благодаря росту когезии вяжущего и переходу от когезионного к адгезионному характеру разрушения склеек.

Данное исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, проект № 19-79-10283.



Synthesis of microcapsules using plant extracts

Zotova E.P. and Strykanova V.V.

2nd year Master student

ITMO University, SCAMT Institute, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: zotova@scamt-itmo.ru

Recently, more and more attention of researchers has been focused on the study of integrated chemical structures. Microcapsules are one of the types of such structures and are hollow microsized spheres surrounded by a shell. The shell can consist of various chemical compounds, for example, polymeric and complex compounds, metals, its oxides, etc. Microcapsules, which include natural bioactive chemical compounds, in particular polyphenols, are of the greatest interest in the pharmaceutical and food industries [1, 4]. Such components are non-toxic to humans, and microcapsules based on them can be used for the safe delivery of the active substance. The class of polyphenolic compounds includes tannins - phenolic compounds with a molecular weight of 500 to 3000 Da. They are localized in vacuoles, tissues and vegetative cells of plants [2,3]. Tannins can act as a complexing agent (organic ligand) in the process of interaction with various metal ions (inorganic crosslinkers). Due to the coordination bonds between metal ions and hydroxyl groups of tannic acid, metal-phenolic compounds are formed, which are able to form the shell of microcapsules [3,5]. The literature describes various examples of multi-stage synthesis of microcapsules based on tannic acid and metal ions using various solid templates that must be dissolved before the active substance is encapsulated. In this work, we have demonstrated a one-step synthesis of hollow microcapsules based on plant extracts for the delivery of drugs and biological additives.

Aqueous extracts of *Camellia sinensis* L. (tea), *Origanum vulgare* L. (common oregano) and *Filipendula ulmaria* L. (meadowsweet) were used as a source of phenolic compounds. The plants used are medicinal and have pharmaceutical properties. The 3d metal ions act as an inorganic crosslinking agent. One-stage synthesis is realized in a water-in-oil microemulsion, where phenolic compounds are present in the aqueous phase, and metal salts are dissolved in the oil phase. As a result of such an experiment, the interaction between phenolic substances and metal ions occurs at the water-oil interface, which leads to the formation of a metal-phenolic shell that forms around a water microdrop.

In the process of work, a universal method for the synthesis of microcapsules was developed, based on extracts of various plants and metal ions. The quantitative content of phenolic substances in plant extracts was determined, the effect of pH, concentrations of extracts and metal salts, the duration of ultrasonic treatment on the target product were studied, the morphology of the obtained capsules and their physical characteristics were also described. The practical application of the results of this study is the possibility of encapsulating the active substance or various nutritional supplements by dissolving them in a plant extract.

References

1. Bah, M. G., Bilal, H. M., & Wang, J. Fabrication and application of complex microcapsules: A review // *Soft Matter*. 2019. Vol. 16. P. 570-590.
2. Hassanpour, Shahin et al. Plants and secondary metabolites (Tannins): A Review. // *International Journal of Forest, Soil and Erosion*. 2011. Vol. 1. P. 47-53.
3. Mueller-Harvey, Irene. Analysis of hydrolysable tannins. // *Animal Feed Science and Technology*. 2001. Vol. 91. P. 3-20.
4. Okuda, Takuo, and Hideyuki Ito. Tannins of Constant Structure in Medicinal and Food Plants—Hydrolyzable Tannins and Polyphenols Related to Tannins. // *Molecules*. 2011. Vol. 16. P. 2191–2217.
5. Sahiner, N. et al. A facile preparation of donut-like supramolecular tannic acid-Fe(III) composite as biomaterials with magnetic, conductive, and antioxidant properties. // *Journal of Coordination Chemistry*. 2017. Vol. 70:21. P. 3619-3632.





ПОДСЕКЦИЯ

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- история химии в целом и развитие отдельных направлений химической науки и химического образования,
- научно-биографические исследования,
- гендерные и социальные аспекты в истории химии,
- история химических учреждений и предприятий,
- развитие химического инструментария.

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. (Институт истории естествознания и техники им. С.И.Вавилова РАН)*

Нудель Алла Игоревна, *главный хранитель Политехнического музея, куратор коллекции «Химическая лаборатория»*





Кто такой Хулл?

Атангулова А.Д.

Студентка 2 курса бакалавриата

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
факультет «Машиностроительные технологии», Москва, Россия

E-mail: www.aatangulova@mail.ru

Ячейка Хулла представляет собой электрохимическую ячейку для экспресс-анализа электролитов, которая широко используется как в научных, так и в производственных целях. Она является крошечной копией химической лаборатории, что существенно упрощает работу предприятий гальванического производства. Изобретателем данной ячейки является американский ученый и бизнесмен Ричард Острандер Хулл (рис.1а), которого можно назвать «человеком одного изобретения».

Ричард О. Хулл родился 12 апреля 1905 года в Нью-Йорке, США, в семье Гарри Ф. Хулла (рис. 1г) и Милдред Острандер. 18 мая 1929 года Ричард женился на Энн Грегори Фитцсимонс в Вашингтоне (округ Колумбия, США). В 1931 году у них родился первый ребенок – Энн Хулл, а в 1932 году второй – Ричард Острандер Хулл младший (рис. 1б). Ричарда Хулла готовили к работе в семейной химической компании, которая была основана в Кливленде (штат Огайо) для производства и хранения специальных химикатов для гальваники, и именно поэтому он в 1926 году получил степень бакалавра химического машиностроения в Колордаском университете в Боулдере.

К 1935 году компания под названием R.O. Hull, а затем R.O.Hull&Co., Inc. (Rohco), которая была крупнейшим в мире поставщиком антикоррозионных добавок для покрытий, занималась производством добавок для машиностроительной отрасли. Такие химикаты обладали поверхностно-активными свойствами, и вскоре Хулл понял, что их можно использовать в качестве добавок для электрохимических процессов, в частности, для нанесения гальванических покрытий. Это открытие сподвигло его к последующей деятельности в области гальваники, а также привело к созданию простой гальванической ячейки с изменяющимся расстоянием между анодом и катодом [2].

17 декабря 1934 года была подана заявка на патент ячейки Хулла, а 18 апреля 1939 года она была одобрена и опубликована, после чего Ричард Хулл выступил на конференции Американского общества гальваников и представил техническую документацию на ячейку.

Ричард Хулл управлял компанией до самой смерти, затем ее возглавил его сын Ричард О. Хулл-младший (рис. 1в). Умер изобретатель 2 декабря 1957 года в Кливленде (шт. Огайо, США), в возрасте 52 лет и был похоронен в Денвере (шт. Колорадо, США) [1]. Наследие Ричарда Хулла – самый важный метод диагностики электролита, который когда-либо существовал в гальванической промышленности.

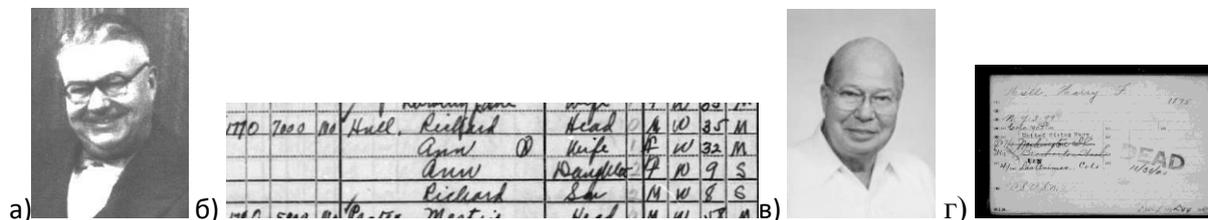


Рис.1 а) Р. О. Хулл; б) перепись населения США, 1940 год; в) Р. О. Хулл (младший); г) справка о смерти Гарри Ф. Хулла

Литература

1. Richard Ostrander Hull (1905–1957) Family Search (дата обращения 17.07.2021) URL: <https://ancestors.familysearch.org/en/L5J6-FFC/richard-ostrander-hull-1905-1957>
2. D.R. Gabe. Hull and his cell // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2007. № 6. P. 85.





Предпосылки и значимость создания историографии истории химии XX века

Бондарь В.А.

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

E-mail: bondar.chem.msu@gmail.com

«Нет науки, которая была бы замечательнее и поучительнее истории химии».

Юстус Либих

Историография истории развития любой науки – это необходимая составляющая прогресса научного знания и направляющий вектор в постановке научных задач. Без изучения самой истории невозможно дать оценку и определить истинные предпосылки и важные вехи в формировании науки как в целом, так и в частности.

Первенство в написании работ по истории химии однозначно принадлежит европейским ученым, которые раньше всех осознали необходимость создания научных трудов такого рода. Немецкие химики Г. Ф. Копп [1], Т. У. Бергман [2], Х. Виглеб [3], И. Гмелин [4] смогли не только впервые выстроить хронологическую периодизацию развития истории химии, но и детально прокомментировать ее. Их работы охватили время с IV в до н. э. до XII в н. э. Впоследствии продолжить научные изыскания смог И. Б. Троммсдорф, который описал важнейшие открытия в истории химии до конца XVIII в [5]. Монументальным трудом стала работа англичанина Джеймса Риддика Партингтона, которая вобрала в себя результаты деятельности предшественников и описала развитие химии с античных времен до XX века.

И если немецкая и английская исторические школы так прогрессивно работали над созданием прочного базиса научных знаний по истории химии, то отечественная значительно отставала. Серьезные работы стали появляться лишь в XX веке и были связаны с такими именами, как Н.А.Фигуровский, Ю.И.Соловьев, А.Н.Шамин, Г.В.Быков, Д.Н.Трифонов. Стоит отметить, что были и библиографические справочники, например, «Материалы к библиографии по истории русской науки» Р.П.Гаухман, которая приводит список значимых работ по истории советской науки [6]. Что касается появления историографических трудов, то в качестве основного можно выделить монографию З.И.Шептуновой [7]. Однако она включает в себя анализ литературы до XX в. и не описывает важные работы наших современников.

К концу XIX века происходит процесс дифференциации химических знаний: в химии выделяются такие отделы, как химическая технология, неорганическая органическая, физическая, аналитическая химии, биохимия и т.д. Все эти направления начинают преподаваться как отдельные предметы. Не удивительно, что в начале XX в. и историко-химические работы становятся более узконаправленными в конкретных областях [8]. К середине XX в. появляются новые аспекты рассмотрения: к примеру, психология научного творчества, науковедческие и наукометрические подходы и др.

Именно это определяет интерес к исследованию процесса появления таких работ, их эволюции и значимости для истории химии в целом.

Литература

1. Kopp G. Geschichte der Chemie. Braunschweig, 1843.
2. Bergman T. De Primordiis Chemiae. Uppsala, 1779.
3. Wiegleb J. Chr. Historischkritische Untersuchung der Alchemie. Weimar, 1777.
4. Gmelin J. Fr. Geschichte der Chemie. 3 Bde. Göttingen, 1797-1799.
5. Trommsdorff J. B. Versucheinerallgemeinen Geschichte der Chemie. Erfurt, 1806.
6. Гаухман Р. П. Материалы к библиографии по истории русской науки. М.: изд-во МГУ, 1951.
7. Шептунова З. И. Историографический анализ работ по истории химии в России. М.: Наука, 1995.
8. Гьельт Э. История органической химии. С древнейших времен до настоящего времени. Харьков-Киев: Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1937.





История химии на страницах художественной литературы: от методики поиска к применению в обучении

Ваймугин Л.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

МБОУ лицей «Физико-техническая школа», Обнинск, Россия

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

E-mail: leonvay@rambler.ru

Художественное произведение – объект комплексных исследований. В настоящее время один литературный текст может иметь десятки интерпретаций, разнообразие которых обусловлено многочисленностью научных школ соответствующих гуманитарных дисциплин, отнюдь не ограничивающихся литературоведением [1]. Однако в настоящее время лишь единичные работы посвящены рассмотрению особенностей художественного произведения с позиции химического знания. Чаще всего такие труды представлены педагогическими проектами [2] и школьными исследованиями. Подобные работы, несмотря на отсутствие системного изложения, открывают возможность связывания таких дисциплин как литература и химии в контексте истории (рис.1).

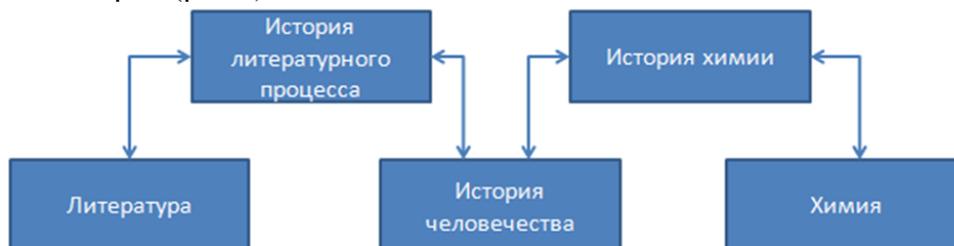


Рис.1. Реализация междисциплинарного контакта школьных дисциплин «Литература» и «Химия»

Междисциплинарные контакты, в свою очередь, интересны для применения в школьном образовании [3], что обосновывается необходимостью совершенствования отработанных и создания инновационных педагогических технологий. В рамках одного факультативного занятия взаимодействие гуманитарной дисциплины (литературы) с естественнонаучной (химией) в контексте времени (истории) позволяет эффективно сочетать образовательную, воспитательную и развивающую функции обучения, что впоследствии можно использовать для привлечения учащихся 9-11 классов к исследовательской деятельности.

В докладе будет продемонстрировано следующее:

- Методика целевого поиска художественных произведений, в текстах которых присутствуют химические термины, понятия или отсылки к ним
- Примеры обнаруженных текстов и их сопоставление с соответствующими отсылками к значимым открытиям в истории химии
- Способы использования обнаруженных текстов в образовательном процессе обучающихся 9-11 классов

Литература

1. Вершинина Н. Л. и др. Введение в литературоведение: учебник для бакалавров. М.: Юрайт, 2015.
2. Хасбулатова З. С., Алихаджиева Б. С. Взаимосвязь химии и литературы // Международный журнал экспериментального образования. 2016. №4. С. 466-467.
3. Ибрагимова Т.В. Реализация межпредметных связей с использованием художественной литературы на уроках химии // Известия ДГПУ. Серия «Психолого-педагогические науки». 2011. № 2. С. 100-105.





История методов определения твёрдости химических материалов

Каляшина А.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Выксунский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Выкса, Россия

E-mail: kalyashinaalina@gmail.com

Твердометрия – одна из важнейших сфер современного материаловедения. Именно твёрдость является наиболее значимым свойством современных материалов, полученных из химических веществ. Современной науке известно четыре наиболее значимых метода определения твёрдости.

Пионером твердометрии был немецкий минералог и кристаллограф Карл Фридрих Христиан Моос. В 1811 году он создал первый метод определения твёрдости. Он основывался на понятиях «царапает» и «режет». Все известные в то время минералы были разделены на 10 групп. Им присуждались баллы твёрдости от 1 до 10. Минералы с твёрдостью 1 по шкале Мооса можно было исцарапать минералами, твёрдость которых 2 по шкале Мооса. Недостаток метода заключается в отсутствии пропорциональности.

Следующим серьёзным открытием в твердометрии стало изобретение шведского инженера Юхана Августа Бринелля. Данный метод был предложен в 1900 году и заключался в следующем: в поверхность исследуемого материала с некоторой нагрузкой вдавливается шар из закалённой стали. После испытания определяли площадь отпечатка, оставленного шаром. Соотношение нагрузки к площади и является значением твёрдости по шкале Бринелля [1].

В 1906 году американский промышленник Альберт Шор предложил метод определения твёрдости по отскоку. На поверхность исследуемого материала с некоторой высоты падает груз – алмазный сферический наконечник, регистрируется высота его отскока от поверхности. Устройство, при помощи которого проводится определение твёрдости, получило название «склероскоп Шора». Данный метод применяется для очень твёрдых материалов.

В 1914 году для определения твёрдости особо твёрдых материалов американские инженеры Хью и Стэнли Роквеллы изобрели новый способ. Суть его была очень схожа с методом Бринелля. Различия заключались лишь в том, что американцы предлагали внедрять в материал алмазный конус или закалённый стальной шарик диаметром 1/16 дюйма. Скорость определения значительно увеличилась, а следы, оставляемые индентором, не разрушали деталь.

Следующими изобретателями, которые смогли внести в твердометрию новый метод, были англичане Роберт Смит и Джордж Сэндленд. В 1921 году инженеры предложили использовать для определения твёрдости материала только один конкретный индентор – четырёхгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . Нагрузка также стандартизировалась, её величина составляла 100 кгс. Метод пригоден для широкого спектра сталей и сплавов, является методом неразрушающего контроля.

В 20-е годы XX века уже упомянутый Альберт Шор занимался разработкой метода определения твёрдости мягких конструкционных материалов. Для этого был сконструирован аппарат – дюрометр. Метод заключается во вдавливании стального стержня с некоторой силой в поверхность исследуемого материала.

Каждый из методов и по сей день имеет как ряд преимуществ, так и некоторые недостатки. Каждая отдельная лаборатория в зависимости от рода деятельности и исследуемых материалов использует тот или иной из рассмотренных методов.

Литература

1. Фетисов Г. П., Гарифуллин Ф. А. *Материаловедение и технологии материалов*. М.: Оникс, 2017. 387 с.



**«Сероорганическая химия»: история становления и развития****Огурцова А.Д.***Студент, 3 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: anya-ogurtsova87@mail.ru*

Одним из важных направлений, которое сыграло роль в становлении органической химии, является сероорганическая химия. Сероорганические соединения – это органические соединения, которые содержат связь углерод-сера. Первое синтезированное соединение, содержащее связь углерод-сера, – это дисульфид углерода, упоминание о котором было еще в 1796 году, его получил Лампадиус, нагревая пирит с углем [1]. Диметил- и диэтилсульфиды, простейшие тиоэфиры, были получены и охарактеризованы существенно позже, в 1840 году ученым В.Реньо [2]. В 1854 году было получено одно из простейших сероорганических соединений: А.Кекуле синтезировал этантиол из этанола и сульфидов фосфора [3].

Стоит упомянуть о веществах, имеющих важное значение для сероорганической химии, таких как, проп-2-ен-1-тиол, который содержится в чесноке и горчичном масле, он был получен в 1857 году О.Кауром и А.Гофманом [4]. И.Вислиценус уже в 1865 г. синтезировал чистый этилсульфанилэтанат (меркаптогликолевый эфир) из этилхлор-ацетата и гидросульфида калия. Он первый смог отделить побочный продукт и идентифицировать его как соответствующий сульфид [5]. Тиогликолевая кислота (сульфанилэтановая кислота) впервые была описана Л.Кариусом, который ее синтезировал [6]. В двадцатом веке тиогликолевая кислота стала очень важной для ухода за волосами. Прототип ароматических тиолов – тиофенол был впервые описан в 1861 году К.Фогтом, он получил его восстановлением бензолсульфонилхлорида [7]. Позже синтетические подходы стали модернизироваться. В 1890 Р.Лейкарт применил в качестве исходного материала соли арендиазония. Он получил арентиолы обработкой этих солей ксантогенатом калия и гидролизом промежуточно образующихся S-арилдитиокарбонатов щелочью [8]. Данная реакция и стала основной реакцией для синтеза арентиолов.

Одним из первых циклических сероорганических соединений был тиофен, который впервые был открыт в 1882 году В.Мейером [9]. Производные тиофена являются важными и в наше время, многие из них – лекарственные препараты. Цистеин (2-амино-3-сульфанилпропановая кислота), важный строительный блок белков, является одним из не слишком часто встречающихся в природе тиолов. Впервые он был получен Э.Бауманом, который получил его восстановлением цистина оловом в соляной кислоте в 1883 году [10].

История развития сероорганической химии является важной частью истории органической химии, наибольший скачок в ее развитии произошел в 19 веке. Сероорганические соединения играют важную роль и в настоящее время. В данной работе рассмотрены основные этапы развития химии сероорганических соединений.

Литература

1. Lampadius W.A. // Neues J. Physik Gren. 1796, Bd. 3, S. 304–306.
2. Regnault V. // Ann. Chem. Pharm. 1840, Bd. 34, S. 24–52.
3. Kekulé A. // Ann. Chem. Pharm. 1854, Bd. 90, S. 309–316.
4. Cahours A., Hofmann A.W. // Ann. Chem. Pharm. 1857, Bd. 102, S. 285–311.
5. Wislicenus J. Z. // Chem. 1865, Bd. 1 (8), S. 621–625.
6. Carius L. // Ann. Chem. Pharm. 1862, Bd. 124, S. 43–57.
7. Vogt C. // Ann. Chem. Pharm. 1861, Bd. 119, S. 142–15.
8. Leuckart R. // J. Prakt. Chem., 1890, Bd. 41 (149), S. 179–224.
9. Meyer V. // Ber. Dt. Chem. Ges. 1882, Bd. 15, S. 2893–2894.
10. Baumann E. // Z. Physiol. Chem. (Hoppe-Seyler), 1883, Bd. 8, S. 299–305.



**Нанотехнологии: открытие XX века? Краткий исторический обзор.****Смирнов А.Н., Калинин Е.О., Соловьева Е.В.***Аспирант, 1 год обучения**Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: alexnicksmirnow@gmail.com*

Бурное развитие научных областей, включающих разработку нанотехнологий и работу с наноразмерными объектами, может сравниться разве что с уровнем интереса и завышенных ожиданий от исследователей со стороны общественности и организаций, финансирующих исследования.

Термин «нанотехнологии» ввел Норио Танигути лишь в конце XX века, однако одного нового термина может быть недостаточно, если он используется для обозначения давно известных, но до сих пор не классифицированных таким, новым образом объектов и явлений [1]. Чуть ранее, в середине XX века, о концептуальной возможности появления принципиально новых технологий заговорил Ричард Фейнман в лекции «Внизу много места: приглашение войти в новую область физики», и именно этот момент принято считать идейным началом научного пути к нанотехнологиям. Однако еще в середине XIX века Майкл Фарадей смог не просто описать явление, но и доказать необычную природу водных взвесей наночастиц золота, которые он синтезировал простыми методами, существовавшими в то время. Возможно, рукотворные объекты, относящиеся к продуктам нанотехнологий, могут быть обнаружены и в более ранние периоды истории человечества?

В данном докладе описаны примеры целенаправленного изготовления человеком нанообъектов, создаваемых именно ради тех новых физических свойств, которые приобретает материя при переходе от макро к нано, в эпохи, предшествовавшие появлению научного метода. Проведен анализ наноматериалов по критериям размерности и физическим свойствам. В число таких материалов, с описанием и анализом свойств которых можно ознакомиться в современных научных рецензируемых журналах, входит косметика Древнего Египта и Древней Греции, керамическая посуда с о. Корсика, дамасская сталь, фарфор Древнего Китая, рубиновое стекло Древнего Рима и краска для фресок народов Мексики I тысячелетия н.э. [2-4].

Человечество создавало и использовало нанообъекты на протяжении тысячелетий. Возможно, в отношении того, что мы вкладываем в понятие современной нанотехнологии, следует говорить о появлении новой составной области фундаментальных знаний, позволяющей научно обоснованно описывать и развивать нанотехнологии, нежели о появлении именно принципиально новых технологий.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 92350587).

Литература

1. Taniguchi N. On the Basic Concept of «Nano-Technology» // Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo. Part II. — Japan Society of Precision Engineering, 1974.
2. Peche-Quilichini K. Technological approach of ceramic production at the end of the Iron Age at I Palazzi (North-Eastern Corsica) // Old Potter's Alm., 2015. T. 20, № 1. P. 2–10.
3. Reibold M., Paufler P., Levin A.A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D.C. Discovery of Nanotubes in Ancient Damascus Steel // Springer Proc. Phys. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. T. 127. P. 305–310.
4. Drozdov A., Andreev M., Kozlov M., Petukhov D., Klimonsky S., Pettinari C. Lycurgus cup: the nature of dichroism in a replica glass having similar composition // J. Cult. Herit. Elsevier Masson, 2021. T. 51. P. 71–78.





История лаборатории строения конденсированных систем (Химфак МГУ)

Староверова А.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: staroverovan01@yandex.ru

Лаборатория строения конденсированных систем МГУ имени М.В. Ломоносова была создана по приказу ректора МГУ В.А. Садовниченко 2 октября 2020 г. в результате реорганизации структуры кафедры физической химии. Однако основой ее создания являются три лаборатории, десятки лет успешно работавшие на кафедре физической химии – НИЛ стабильных изотопов, НИЛ растворов и НИЛ кристаллохимии.

НИЛ стабильных изотопов была создана в 1949 году по инициативе профессора Георгия Митрофановича Панченкова. Ее появление было связано с тем, что в сороковых годах в СССР присутствовала нехватка стабильных изотопов, необходимых для развития производства расщепляющихся материалов. Основная задача лаборатории состояла в поиске новых систем для разделения изотопов легких элементов, таких как водород, литий, бор, углерод, азот, кислород и сера.

В 1958 году на кафедре физической химии Михаил Иванович Шахпаронов, в то время старший научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии, организовал лабораторию растворов, которая сконцентрировалась на исследовании молекулярного строения растворов и чистых жидкостей в обычных условиях, при высоких давлениях и температурах с использованием методов молекулярного рассеяния света (как интегрального, так и спектрального), диэлектрической и акустической спектроскопии. Задолго до создания лаборатории Шахпаронов сделал вывод о необходимости развивать методы, позволяющие устанавливать структуру тех молекул и молекулярных агрегатов, которые существуют в концентрированных растворах и в чистых жидкостях, изучать элементарные молекулярные процессы в жидких средах.

В 1952 году на кафедре физической химии Михаилом Александровичем Порай-Кошицем была организована лаборатория кристаллохимии.

С годами направления работы лабораторий несколько изменялись, менялись заведующие лабораториями. В 2009 году лаборатория стабильных изотопов и лаборатория растворов были объединены в новую – лабораторию растворов и массопереноса; заведовать ею стал Владимир Александрович Иванов, до этого бывший заведующим лабораторией стабильных изотопов.

В 2018 году на кафедру физической химии на должность профессора пришел Константин Александрович Лысенко, являющийся также профессором РАН (до этого он работал главным научным сотрудником ИНЭОС РАН). Одновременно он возглавил НИЛ кристаллохимии.

В 2020 году НИЛ растворов и массопереноса и НИЛ кристаллохимии, по причине схожести направлений и сокращения численности научных сотрудников, были объединены в лабораторию строения конденсированных систем. На сегодняшний день ее научные направления во многом совпадают с направлениями исходных лабораторий. К ним относятся исследования строения и физико-химических свойств растворов электролитов, полиэлектролитов и неэлектролитов, строения кристаллов органических и координационных соединений, частично упорядоченных материалов и физико-химических основ процессов разделения смесей изотопов.





ПОДСЕКЦИЯ

КАТАЛИЗ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- гетерогенный катализ,
- гомогенный катализ,
- кинетика и катализ,
- ферментативный катализ.

Жюри:

Локтева Екатерина Сергеевна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Шишова Вера Валерьевна (*секретарь*)

Атякшева Лариса Федоровна, *к.х.н., с.н.с.*

Голубина Елена Владимировна, *к.х.н., доц.*

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

Кустов Александр Леонидович, *к.х.н., с.н.с.*

Смирнов Андрей Валентинович, *к.х.н., в.н.с.*

Пономарёва Ольга Александровна, *к.х.н., в.н.с.*

Ростовщикова Татьяна Николаевна, *д.х.н., в.н.с.*

Тарханова Ирина Геннадьевна, *д.х.н., в.н.с.*





Влияние мезопористой цеолитной добавки в сульфидных CoMo-катализаторах на активность в гидроочистке нефтяных фракций

Ардакова Е.А.¹, Виноградов Н.А.^{1,2}, Тимошкина В.В.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²РГУ нефти и газа, Москва, Россия

E-mail: miss.ardakova@gmail.com

В настоящее время в России перед нефтепереработкой стоят две важные задачи: удовлетворение постоянно растущего спроса на высококачественные моторные топлива и нефтяные масла, соответствующие строгим экологическим требованиям, а также проблема переработки утяжеленного и остаточного сырья, качество которого не позволяет получать продукты, отвечающие современным требованиям. Процесс гидроочистки позволяет эффективно удалять из перерабатываемого сырья нежелательные компоненты, в частности, серосодержащие вещества. Основное направление повышения эффективности процесса гидроочистки – совершенствование применяемых каталитических систем. Традиционный состав катализаторов гидроочистки включает в себя композицию на основе металлов Co(Ni) и Mo(W), нанесенных на пористый носитель – γ -Al₂O₃.

Использование в процессе гидроочистки модифицированных цеолитами сульфидных катализаторов позволяет значительно увеличить активность катализатора в реакциях гидрогенолиза стерически-затрудненных молекул, таких как, 4,6-диметилдибензотиофен. Этот эффект обусловлен кислотной природой цеолитных добавок, которые способствуют протеканию реакций изомеризации и трансалкилирования, что решает проблему экранирования атома серы в подобных молекулах. Однако мезопористая природа цеолита приводит к диффузионным ограничениям, особенно по отношению к крупным молекулам, что не позволяет в полной мере раскрыть потенциал использования цеолитных добавок. Одним из возможных способов снятия диффузионных ограничений является использование мезопористых цеолитов.

С целью исследования влияния мезопористых цеолитных добавок были приготовлены носители с обычной и мезопористой цеолитсодержащей добавкой, на основе которых были получены CoMo-катализаторы [1,2]. Полученные носители и катализаторы были проанализированы набором физико-химических методов, среди которых: низкотемпературная адсорбция азота, порошковая рентгеновская дифракция, NH₃-ТПД, ТПВ, ПЭМ и РФЭС. Катализаторы были исследованы в процессе гидроочистки смесевой дизельной фракции.

В результате исследования выявлено, что добавление в состав носителя мезопористой цеолитной добавки значительно увеличивает активность получаемого катализатора в процессе гидроочистки смесевое сырьё. Высокая активность катализаторов при переработке сырья с большой долей газойлей вторичного происхождения в перспективе позволяет, помимо получения высококачественных топлив, эффективно расширить сырьевую базу процесса.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10140).

Литература

1. García-Martínez, J., Johnson, M., Valla, J., Li K., and Ying J.Y. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance // *Catalysis Science & Technology* 2012, №2, p. 987-994.
2. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.I.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catalysis Today*, 2021, №377, p. 82-91.





Гетерогенные катализаторы с двумя активными центрами в окислительном обессеривании прямогонной бензиновой фракции

Арзьева Н.В. Поликарпова П.Д. Акопян А.В.

Аспирант, 1 год обучения

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 применения дорогостоящих катализаторов, источника дешевого водорода, необходимости блоков очистки газов от сероводорода, высоких капитальных и энергетических затрат 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.

На данный момент актуальной является разработка гетерогенных катализаторов, которые не уступают по эффективности аналогичным катализаторам на основе ионных жидкостей. Ранее в литературе показано, что катализатор, содержащий два активных центра (соединения молибдена и никотиновую кислоту), позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена в модельной смеси за ультракороткое время – 5 мин [1]. В таких гетерогенных катализаторах соединения молибдена и кислотная составляющая иммобилизованы на поверхности носителя с развитой поверхностью. Такой подход позволяет существенно повысить срок службы катализатора.

В настоящей работе исследован катализатор, содержащий два активных центра НРМо-НК-SBA-15, его применяли для снижения содержания серы в образце прямогонной бензиновой фракции. Исследовано влияние условий проведения процесса на остаточное содержание серы в сырье. В присутствии синтезированного катализатора удалось подобрать условия, позволяющие снизить содержание серы в продукте до ультранизких значений (5 ppm): время реакции 4 ч, температура 60 °С, массовая доля катализатора 1 %, мольное соотношение пероксид водорода : сера = 6:1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00114)

Литература

1. Akopyan A. V., Shlenova A. O., Cherednichenko K. A., Polikarpova P. D. Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 8. P. 6755-6764. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00172>



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

Афонникова С.Д.

Студент, 5 курс специалитета

Новосибирский государственный университет,

факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

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

E-mail: afonnikova@catalysis.ru

Одной из важнейших задач для экономики России является переработка лёгких углеводородов (C₂-C₆), содержащихся в попутном нефтяном газе (ПНГ). На многих месторождениях значительную часть ПНГ подвергают сжиганию, что приводит к экономическим потерям, загрязнению атмосферы и выбросу парниковых газов [1]. В связи с этим переработка ПНГ в ценные химические продукты и материалы представляется актуальной. Один из перспективных подходов связан с каталитическим пиролизом. В результате пиролиза образуется два основных продукта – водород и углеродные нановолокна (УНВ). УНВ, в силу своих уникальных физико-химических свойств, имеют значительный потенциал практического применения. Например, добавление УНВ в состав материалов на основе полимеров и цементного камня приводит к улучшению физико-механических свойств композитов [2].

В работе изучен процесс каталитического разложения лёгких углеводородов (C₂-C₄) на самоорганизующихся металлических катализаторах на основе Ni. В основе подхода лежит явление углеродной эрозии (УЭ), которое заключается в дезинтеграции массивного сплава (Рис. 1а) при высокой температуре (400–800 °С) в углеродсодержащей атмосфере [3]. В результате разрушения сплава формируется большое количество активных частиц субмикронного диаметра, катализирующих рост УНВ (рис. 1б,в).

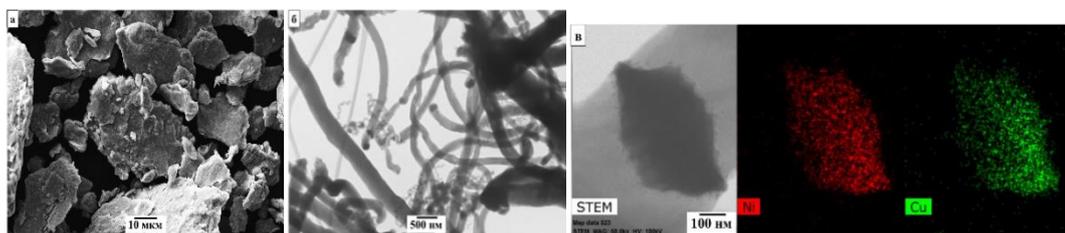


Рис. 1. Результат воздействия реакционной смеси C₂H₄/H₂/Ar (550 °С, 30 мин) на образец сплава NiCu (а). Данные РЭМ (а), ПЭМ (б, в) и ЭДА (в).

В докладе будут представлены результаты исследования способа получения массивных сплавов на основе Ni методом механохимического сплавления на планетарной мельнице «Активатор-2S». Будет показано влияние параметров синтеза образцов на их гранулометрический состав и каталитическую активность в процессе переработки C₂-C₄ углеводородов [4]. Также будут продемонстрированы результаты по масштабированию предлагаемого процесса переработки углеводородов.

Кроме того, будут обсуждены возможные варианты использования УНВ для модифицирования полимерных композиционных материалов, а также в качестве антифрикционной добавки для улучшения триботехнических характеристик смазок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00414).

Литература

1. Газпром, П. А. О. Справочник «Газпром в цифрах 2016 – 2020».
2. Liao, Z., Cheng, J., Yu, J.H. et al. // Carbohydr. Polym. 2022. P.119287.
3. Guo X., Vanhaecke E., Vullum P. E., et al. // Catal. Today. 2021. Vol. 369. P. 48-61.
4. И.В. Мишаков, С.Д. Афонникова, Ю.И. Бауман и др. // Кинетика и катализ. 2022.Т.63. № 1.С.110-121.



Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями никеля

Бельдова Д.А., Медведев А.А., Кустов А.Л.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: dashabelk@yandex.ru

Углекислотная конверсия – один из перспективных методов использования неостребованных углеродных материалов с целью получения монооксида углерода, который можно использовать в различных направлениях химической технологии. Одним из таких неостребованных углеродных материалов является гидролизный лигнин. Использование нанесенных катализаторов позволяет смягчить условия протекания процесса, а значит повысить экономическую эффективность метода. Также использование углекислого газа в качестве одного из реагентов позволяет снизить углеродный след.

Авторами ранее установлено, что использование нанесенных на поверхность гидролизного лигнина катализаторов – соединений железа и кобальта позволяют достичь такой же конверсии диоксида углерода при температуре ниже на 100–200 °С [1-2]. В данной работе сделана оценка каталитической активности соединений никеля в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Нанесение соединений никеля на поверхность выбранного материала произведено методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата. После пропитки образцы просушивались в течение 24 часов при температуре 100 °С. Массовая доля металла в полученных материалах составляла 1, 3, 5 и 7 масс.%. Материалы исследованы методом СЭМ-EDX до процесса и методом порошкового РФА после проведения процесса. Картирование поверхности подготовленного к процессу материала показало однородность нанесения соединений никеля по поверхности гидролизного лигнина. РФА показал наличие NiO, (H₃O)₂NiO₂, Ni, SiO₂. Приготовленные материалы исследованы в реакции углекислотной конверсии в диапазоне температур 200–800 °С и атмосферном давлении (рис. 1). Нанесенные на поверхность гидролизного лигнина соединения никеля позволяют существенно снизить температуру процесса.

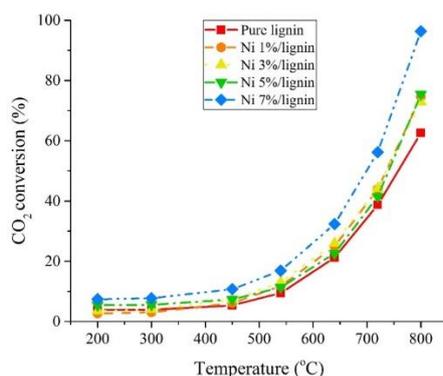


Рис. 1. Зависимость конверсии CO₂ от температуры в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина для разных массовых долей содержания никеля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант 075-15-2021-591).

Литература

1. Tarasov, A. L., Kostyukhin, E. M., & Kustov, L. M. (2018). Gasification of metal-containing coals and carbons via their reaction with carbon dioxide // *Mendeleev Communications*, 28(5), 530–532.
2. Медведев А.А., Кустов А.Л и др.// Способ получения монооксида углерода из лигнина гидролизного под действием CO₂. Патент России № RU 2 741 006, 2021.





**Влияние ионов Fe^{3+} на трансформацию гидролизного лигнина
в водной среде**

Боброва Н.А.^{1,2}, Мишанин И.И.², Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

E-mail: nat.bobrowa@yandex.ru

Лигнин – сложный ароматический гетерополимер, часть древесины и растений. В современном мире лигнин, как один из самых распространенных биополимеров, рассматривается как альтернатива традиционной нефти для получения биотоплива и различных химических материалов. Актуальность данной идеи обоснована тем, что лигнин является отходом не только целлюлозно-бумажного производства, но и также сельскохозяйственного производства, наряду с соломой. Цель настоящей работы – исследование превращения гидролизного лигнина в водной среде в присутствии ионов Fe^{3+} .

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе проточного типа (нержавеющая сталь марки 316) в температурном диапазоне 300–800 °С при давлении 90 атм.

Показана трансформация лигнина с образованием ароматических производных. Свыше 600 °С начинается газификация лигнина: основными продуктами являются водород и диоксид углерода. Добавление ионов Fe^{3+} при 600 °С приводит к увеличению выхода мономерных продуктов с 5 до 25 %. Основными продуктами деполимеризации являются фенол и гваякол. Состав газовой фазы остается без изменений; выход газообразных углеродсодержащих продуктов составил 27% (по углероду). Повышение температуры до 800 °С приводит к практически полному отсутствию мономерных продуктов. При этом увеличивается газификация гидролизного лигнина, а добавление ионов железа усиливает эффект повышения температуры: 30 и 33 % соответственно. Таким образом, показано влияние ионов Fe^{3+} на трансформацию деполимеризованного лигнина.



**Реакции тандемного гидроформилирования/гидрирования
и гидроаминометилирования с использованием азотсодержащих катализаторов
в двухфазных системах**

Боровой И.А., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

Студент 5-го курса специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: borovoy.vanya@mail.ru

Промышленно-значимые первичные спирты C3+, которые применяются в качестве растворителей, реагентов для органического синтеза и основ для создания ПАВ, производят в двухстадийном процессе из олефинов (оксо-синтез). На первой стадии олефины гидроформируют с получением альдегидов, которые затем восстанавливают на отдельной стадии. Также возможно провести реакцию альдегидов с первичным или вторичным амином в восстановительной среде, чтобы получить амины более сложного строения, которые находят множество промышленных применений. Альтернативный способ получения спиртов и аминов – тандемные реакции. Использование таких реакций позволяет получать упомянутые соединения за один технологический прием при единой загрузке реагентов. Существует также проблема отделения катализатора, т.к. промышленные реакции гидроформилирования проводят в гомогенных условиях. Вариант тандемной реакции с использованием двухфазной каталитической системы является решением этой проблемы [1].

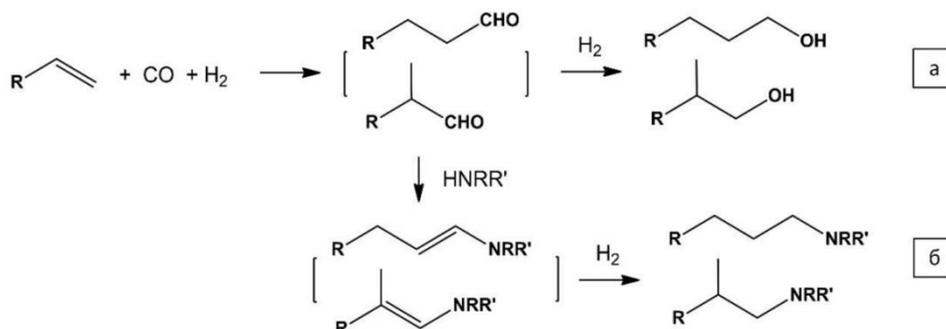


Рисунок 1. Схемы тандемных реакций гидроформилирования-гидрирования (а) и гидроаминометилирования (б)

В нашей работе [1], параллельно с работой [2], впервые предложена каталитическая система Rh/триэтаноламин (ТЕА). Активная полярная фаза может быть легко отделена от неполярной, содержащей продукты реакции, и использована многократно. Её преимуществами перед применяемой в промышленности двухфазной системой с водорастворимым фосфиновым лигандом являются активность в гидрировании альдегидов и более высокая стабильность в присутствии окислителей. С использованием системы Rh/ТЕА при $p(\text{CO}/\text{H}_2) = 60$ атм и $T = 90^\circ\text{C}$ достигнута конверсия модельного субстрата октена-1 в 60% при выходе спиртов, равном 40 %. Каталитическая активность системы сохраняется как минимум в шести последовательных реакциях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00143)

Литература

1. Nenasheva, M.; Gorbunov, D.; Karasaeva, M.; Maximov, A.; Karakhanov, E. Non-Phosphorus Recyclable Rh/Triethanolamine Catalytic System for Tandem Hydroformylation/Hydrogenation and Hydroaminomethylation of Olefins under Biphasic Conditions. *Molecular Catalysis* 2021, 516, 112010.
2. Püschel, S.; Hammami, E.; Rösler, T.; Ehmman, K. R.; Vorholt, A. J.; Leitner, W. Auto-Tandem Catalytic Reductive Hydroformylation with Continuous Multiphase Catalyst Recycling. *Catal. Sci. Technol.* 2022, 12, 728-736.

**Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах ВЕА****с различным химическим составом****Вдовченко Н.К.^{1,2}, Андриако Е.П.^{1,2}***Студент, 2 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия**E-mail: nikita.vdovchenko@chemistry.msu.ru*

В настоящее время цеолит со структурой ВЕА является одним из наиболее эффективных гетерогенных катализаторов благодаря высокой концентрации кислотных центров, термической стабильности и развитой пористой структуре.

Одним из важных процессов нефтехимии является алкилирование бензола пропиленом, так как позволяет получать изопропилбензол, который в свою очередь служит промежуточным продуктом для производства фенола. Использование твердых цеолитных катализаторов для данного процесса более выгодно по сравнению с традиционными катализаторами – минеральными кислотами, которые менее эффективны в данном процессе, а также вызывают коррозию оборудования. Высокую каталитическую активность и наибольшую селективность образования кумола в данном процессе демонстрирует цеолит структурного типа ВЕА.

Целью данной работы является изучение влияния химического состава цеолита ВЕА на физико-химические и каталитические свойства в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Синтез цеолита ВЕА проводился методом гидротермальной золь-гель кристаллизации во фторидной среде из реакционных смесей состава $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{TEAON} \cdot 0.5\text{HF} \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$, где x составляет 0.005 и 0.02 при температуре 140 °С в течение 0–384 часов.

Таким образом, были получены 2 серии образцов с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 25$ и 100 (ВЕА-25 и ВЕА-100 соответственно). С использованием РФА были получены кинетические кривые зависимости степени кристалличности от времени, вид которых совпадает, однако серия ВЕА-25 из-за большего содержания Al в реакционной смеси кристаллизуется за 168 часов, а серия образцов ВЕА-100 кристаллизуется за гораздо меньшее время — 48 часов. По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота у высококристаллических образцов наблюдается объём микропор около 0.20 см³/г. Данные СЭМ показали, что первые кристаллы (размером 1.5 мкм) формируются спустя 24 часа кристаллизации у образцов ВЕА-100 и спустя 96 часов у образцов ВЕА-25.

Каталитические свойства наиболее кристаллических образцов из каждой серии были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом при $T = 170$ °С, $P = 3$ МПа, отношении бензол/пропилен = 5 и массовой скорости подачи сырья 500 ч⁻¹. По данным ТПД-NH₃ концентрация кислотных центров для образца ВЕА-25 составила 620 мкмоль/г, а для ВЕА-100 178 мкмоль/г. Основным продуктом в данной реакции был кумол, также наблюдалось образование ДИПБ, ТИПБ, *n*-пропилбензола и олигомеров пропилена. Наибольшую конверсию пропилена в данной реакции демонстрировал образец с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 25$, что свидетельствует о том, что для данной реакции предпочтительны катализаторы с наибольшей концентрацией кислотных центров.

Таким образом, была изучена кинетика кристаллизации цеолитов ВЕА, полученных во фторидной среде. Показано, что цеолит ВЕА с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 25$ кристаллизуется за 168 часов, а образец с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 100$ кристаллизуется за 48 часов. Установлено, что для реакции алкилирования бензола пропиленом наиболее предпочтительно использование катализаторов с наибольшим содержанием алюминия в структуре.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-04406).





Катализ гидролиза целлобиозы двойной активацией фталевой и соляной кислотами и его зависимость от температуры Голубков В.А., Тарабанько Н.В., Таран О.П.

Аспирант, 2 год обучения, м.н.с.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: golva322@gmail.com

В литературе бензойная кислота и её производные рассматривались в качестве моделей окисленных углеродных катализаторов, представляющих интерес для гидролиза целлюлозы. Салициловая и фталевая кислоты, имеющие вицинальные кислые группы, показывают особенно высокую активность [1]. DFT расчёты связывают этот эффект с прочной ассоциацией ароматической кислоты с дисахаридом за счёт водородных связей. Предполагается, что подобный комплекс особенно легко атакуется протоном извне [2]. По сути, это синергическое действие двух кислот Брёнстеда, выраженное катализом двойной активацией, и подобные эффекты не находили иного отражения в литературе.

Нами проведены кинетические опыты по гидролизу целлобиозы в воде в присутствии фталевой кислоты и/или HCl. При 70 °C псевдо-константа скорости реакции первого порядка с комбинированным катализатором превышает сумму псевдо-констант для кислот по отдельности: около 38 % целлобиозы конвертировано за счёт синергизма. Однако повышение температуры на 10 градусов снижает эффект до 10 %, а при 90 °C наблюдается замедление реакции примерно на 8 % при совместном действии двух катализаторов по сравнению с суммой их собственных псевдоконстант скорости.

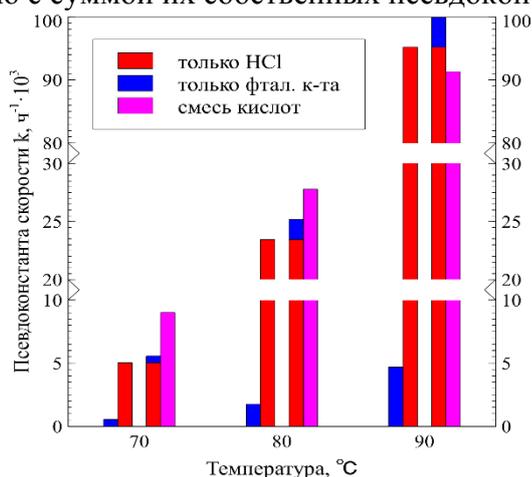


Рис. 1. Псевдо-константы гидролиза при различных температурах.

Предложена кинетическая модель, объясняющая наблюдаемую закономерность [3]. Поскольку синергический маршрут может обладать значительно меньшей энергией активации (E_a), чем в случае отдельных кислот, его вклад с ростом температуры ослабевает. Кроме того, связывание дисахарида в комплекс с фталевой кислотой снижает долю свободной целлобиозы, доступной для атаки свободным протоном с большей E_a . Оба фактора приводят к слабому ускорению процесса в целом при росте температуры в присутствии фталевой кислоты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20269).

Литература

1. Kobayashi H. et al. Synergy of vicinal oxygenated groups of catalysts for hydrolysis of cellulosic molecules // J. of Phys. Chem. C. 2015. Т. 119. №. 36. P. 20993-20999.
2. De Chavez D. P. et al. Adsorption mediated tandem acid catalyzed cellulose hydrolysis by ortho-substituted benzoic acids // Mol. Cat. 2019. Т. 475. P. 110459.
3. Tarabanko N. et al. Acceleration by double activation catalysis and its negation with rising temperature in hydrolysis of cellobiose with phthalic and hydrochloric acids // ChemPhysChem. 2021. doi.org/10.1002/cphc.202100804





**Гибридные композиции на основе $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и имидазолий сульфоната
в пероксидной десульфуризации и деазотировании:
влияние брэнстедовской кислотности и концентрации гетерополиокислоты
Горбунов В.С.¹, Мамедова Н.Э-гызы², Брыжин А.А.¹**

Аспирант, 2 год обучения

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

²*Филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,
Баку, Азербайджан*

E-mail: vladisl4v.g@yandex.ru

Непрерывный рост объемов добычи высокосернистых нефтей требует разработки новых подходов к десульфуризации нефтяного сырья. Важную роль играет и деазотирование, поскольку соединения азота отрицательно влияют на многие катализаторы процессов нефтепереработки. Для удаления серо- и азотсодержащих соединений, кроме гидроочистки, все большее внимание привлекают окислительные методы благодаря более мягкими и безопасными условиями их реализации. В качестве катализаторов в этом случае применяют сильные минеральные кислоты или производные переходных металлов IV-VI групп, например, гетерополиокислоты. Особый интерес представляют гетерогенные системы, сочетающие оксиметаллатные и брэнстедовские кислотные центры: их применение позволяет повысить эффективность окислительных процессов [1]. Для установления влияния брэнстедовской кислотности и содержания переходного металла на каталитические свойства образцов в окислении пероксидом водорода тестовых субстратов в настоящей работе получена серия катализаторов на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната (Im) и фторомолибденовой (ФМК) кислоты в разных концентрациях (2,4, 5, 9 масс.% Мо по данным РФЛА), а также катализатор на основе Im и серной кислоты [2]. Состав и структуру поверхности катализаторов анализировали с помощью адсорбционных методов, ХМС, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС. В качестве субстратов использовали тиофен, метилфенилсульфид, дибензотиофен и пиридин.

Определение кислотности методом ИК адсорбированного пиридина показало, что наибольшая концентрация брэнстедовских центров наблюдается для катализатора с промежуточным содержанием ФМК, а концентрация льюисовских центров коррелирует с содержанием гетерополиокислоты. Соотношение концентраций двух типов кислотных центров на разных образцах свидетельствует о стабилизации гетерополианионов при повышении соотношения Im:ФМК, что коррелирует с данными ХМС. Сравнительный анализ каталитических свойств полученных композиций показал, что два фактора – брэнстедовская кислотность и содержание ФМК – по-разному проявляются при окислении субстратов. Так, в случае серосодержащих производных, в особенности тиофена и дибензотиофена, наибольшей активностью обладает катализатор с промежуточным содержанием ФМК и наибольшей кислотностью. В случае пиридина наиболее активен катализатор с высокой концентрацией гетерополиокислоты. При сравнении катализаторов с ФМК и серной кислотой, содержащих эквивалентное количество активной фазы, установлено, что, несмотря на большую концентрацию брэнстедовских центров, катализатор без гетерополиокислоты менее активен во всех тестовых реакциях. Таким образом, сочетание двух типов активных центров обеспечивает высокую активность синтезированных образцов в окислительной десульфуризации и деазотировании.

Литература

1. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // App. Cat. B. 2019. Vol. 257. P. 117938.
2. Горбунов В.С., Брыжин А.А., Попов А.Г., Тарханова И.Г. // *Нефтехимия*, 2021. том 61, № 6, с. 858-868.





**Катализаторы ZrO_2-SiO_2 , модифицированные оксидами хрома,
в неокислительном дегидрировании пропана**

Городнова А.В., Каплин И.Ю.

Студентка, 3 курс специалитета

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

E-mail: agorodnova6@gmail.com

Каталитическое дегидрирование пропана – перспективный метод синтеза пропилена, который является важным сырьем для полимерной промышленности, а также возможный путь получения водорода – экологически безопасного энергоносителя. Промышленные катализаторы содержат Pt или CrO_x , нанесенные на Al_2O_3 . Платиновые системы дороги и недолговечны, а высокое содержание хрома в системах может представлять угрозу для здоровья человека из-за наличия токсичного Cr^{+6} [1]. Перспективными катализаторами в процессе дегидрирования пропана (PDH) являются структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2 , содержащие небольшие количества CrO_x в качестве активного компонента [2].

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в PDH двойных ZrO_2-SiO_2 (Zr-Si) и тройных оксидных систем $CrO_x-ZrO_2-SiO_2$ (xCr-Zr-Si), полученных с использованием темплата СТАВ. Номинальное содержание Cr_2O_3 составляло 4 и 6.4 масс.%. Соотношение активных металлов (Cr+Zr) и кремния составляло 0.8. Каталитическую активность образцов исследовали в реакции PDH на каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), оснащенной кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (100 мг) при температурах 500–600 °С. Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8 , 60 об.% N_2 , 30 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом ГХ (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия), применяли колонку HP-PLOT “ Al_2O_3 ”-S (Agilent, США).

В процессе PDH при температурах 500 и 550 °С образец 6.4Cr-Zr-Si проявил лучшие каталитические свойства (при 500 °С конверсия пропана составила 15 %, селективность по пропилену 75 %, при 550 °С они были равны 32 % и 70 %). Вероятно, это связано с образованием дополнительных активных центров CrO_x и обогащением поверхности кислородными вакансиями. Результаты исследований методами КР-спектроскопии (Рис. 1, а) и H_2 -ТПВ (Рис. 1, б) подтверждают это предположение. Модификация диоксидом кремния увеличила удельную площадь поверхности всех исследованных образцов ($S_{в\text{ет}} = 464 \text{ м}^2/\text{г}$ для Zr-Si, $517 \text{ м}^2/\text{г}$ для 4Cr-Zr-Si, $518 \text{ м}^2/\text{г}$ для 6.4Cr-Zr-Si).

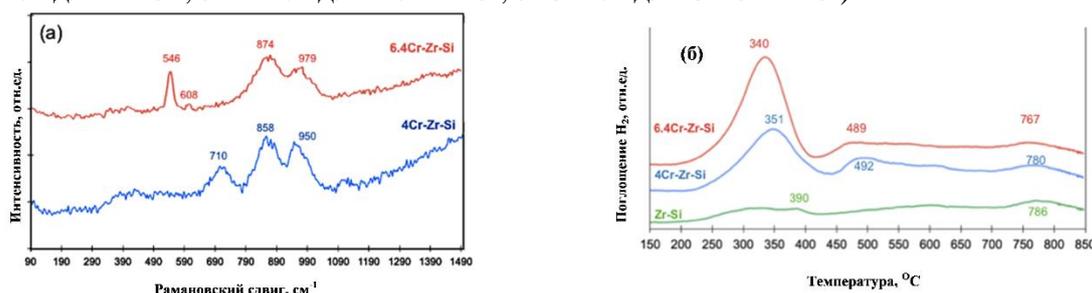


Рис. 1. КР-спектры (а); результаты H_2 -ТПВ (б).

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 22-23-00445) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ

Литература

- Skubic L. et al. Ab initio multiscale process modeling of ethane, propane and butane dehydrogenation reactions: A review //Catalysts. – 2020. – V. 10. – №. 12. – P. 1405.
- Han S. et al. Elucidating the Nature of Active Sites and Fundamentals for their Creation in Zn-Containing ZrO_2 -Based Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation //ACS Catalysis. – 2020. – V. 10. – №. 15. – P. 8933.



**Фотокаталитические свойства перовскитоподобного слоистого оксида $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, интеркалированного *n*-бутиламином****Груздева Е.О., Родионов И.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st069005@student.spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют собой сложные соединения, в которых слои со структурой перовскита чередуются со слоями с другим строением. Слоистые оксиды являются привлекательными объектами для изучения благодаря особенностям их строения и ряду уникальных свойств, в частности, способности к интеркалированию молекул в межслоевое пространство, ионообменным реакциям и расслаиванию в нанослои. Эти свойства определяют не только высокую фотокаталитическую активность некоторых представителей этого класса соединений, но и открывают широкие возможности для их модификации, например, для создания гибридных и композиционных фотокатализаторов. [1, 2]

В настоящей работе рассмотрена фотокаталитическая активность трехслойного перовскитоподобного титаната $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, интеркалированного *n*-бутиламином, в реакции получения водорода из водного раствора метанола. Исследовано влияние концентрации спирта, количества катализатора, загрузки платины, pH суспензии и температуры на фотокаталитическую активность. Показано, что скорость реакции постепенно возрастает почти в 10 раз при изменении pH раствора от основного (pH = 12) до кислого (pH = 2). Зависимость скорости выделения водорода от концентрации метанола, загрузки платины и количества катализатора имеет максимум, а изменение температуры практически не влияет на скорость реакции. При оптимальных условиях кажущаяся квантовая эффективность равна 44 %.

Характеризация фотокатализатора после фотокаталитического эксперимента выполнена с использованием РФА, ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии, элементного СНН-анализа и СЭМ с акцентом на его структуру, состав, термическую стабильность и морфологию. Установлено, что интеркалированный *n*-бутиламин в ходе фотокаталитического эксперимента подвергается полной деструкции, что приводит к уменьшению межслоевого расстояния. Основные продукты превращений бутиламина и метанола (бутаналь, формальдегид, муравьиная кислота, уротропин) обнаружены в реакционном растворе с помощью ГХ-МС. Однако, что удивительно, фотокаталитическая эффективность остается высокой и стабильной (TON > 100) даже в отсутствие *n*-бутиламина, многократно превосходя таковую для исходного $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Причина такого поведения пока неясна и обсуждается.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00184). Авторы также благодарны Научному парку СПбГУ: ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования» и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии».

Литература

1. I. A. Rodionov and I. A. Zvereva // Russ. Chem. Rev., V. 85, N. 3, P. 248 – 279, 2016.
2. I. Rodionov, E. Maksimova, A. Pozhidaev, S. Kurnosenko, O. Silyukov, I. Zvereva // Front. Chem., V. 7, P. 1-13, 2019.





**Кинетика каталитического озонирования щавелевой кислоты
в водном растворе с добавками ионов марганца**
Грязнов Р.А.¹, Леванов А.В.², Исайкина О.Я.²

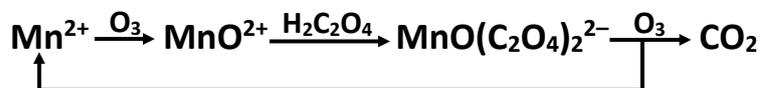
Студент, 2 курс магистратуры

¹Филиал МГУ им М.В.Ломоносова в г.Баку, г.Баку, Азербайджан

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

E-mail: ruslan.gryaznov98@gmail.com

Удаление щавелевой кислоты из водных растворов имеет важное значение в некоторых технологических процессах. Перспективным является использование озона, однако щавелевая кислота и её анионы напрямую с озоном не взаимодействуют. Поэтому задача поиска катализаторов озонирования щавелевой кислоты в водном растворе является актуальной. В данной работе изучена кинетика минерализации щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ под действием озона в кислом водном растворе ($C(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} \sim 1$) с добавками ионов Mn^{2+} или MnO_4^- . Обнаружено, что ионы марганца являются эффективными катализаторами реакции O_3 с щавелевой кислотой, причем каталитическое действия перманганат-ионов исследовано впервые. Независимо от того, в каком виде соединения марганца (MnO_4^- или Mn^{2+}) добавлены в раствор, в ходе процесса они превращаются в оксалатный комплекс четырехвалентного марганца $\text{MnO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, который является основной формой катализатора в реакционном растворе. Окисление щавелевой кислоты и её анионов до диоксида углерода происходит в ходе сложной реакции деструкции комплекса $\text{MnO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ с участием озона; при этом Mn(IV) восстанавливается до Mn^{2+} . Регенерация комплекса происходит в результате окисления озоном Mn^{2+} до Mn(IV) . При избытке щавелевой кислоты, ионы четырехвалентного марганца сразу же образуют оксалатный комплекс $\text{MnO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, после чего каталитический цикл повторяется [1]. Каталитический цикл можно изобразить в виде схемы:



Идентификация рассматриваемого оксалатного комплекса четырехвалентного марганца в системе «озон – щавелевая кислота – ионы марганца» выполнена впервые. Определены кинетические закономерности выделения диоксида углерода – продукта реакции $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с O_3 – в зависимости от концентраций озона в газовом потоке, щавелевой кислоты и марганца в растворе. Разработана математическая модель кинетики каталитического озонирования щавелевой кислоты, которая хорошо описывает экспериментальные результаты.

Литература

1. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Грязнов Р.А. Каталитическое озонирование щавелевой кислоты в водном растворе в присутствии ионов марганца. Кинет. катал., 2022, 63(2): 203-211.





**Синтез молибденсодержащего SBA-15
для ультрабыстрого окисления дибензотиофена
Гуль О.О, Поликарпова П.Д., Акопян А.В.**

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: lesi00gul@gmail.com

Актуальной задачей является поиск эффективных методов обессеривания топлив в связи с тем, что сернистые соединения являются масштабными загрязнителями экосистем [1]. Стоимость традиционного способа гидроочистки при ультразвуковом обессеривании высока, поскольку он требует жестких условий процесса. Альтернативный безводородный метод – окислительное обессеривание – позволяет в мягких условиях при атмосферном давлении в присутствии окислителя удалить гетероароматические соединения серы, превращая их в соответствующие сульфоксиды и сульфоны [2].

Часто в качестве катализаторов окислительного обессеривания применяют оксиды переходных металлов, таких как молибден, вольфрам и ванадий [3]. Но в связи с их маленькой площадью поверхности и высокой способностью к агрегированию возникает необходимость поиска метода диспергирования оксидов металлов по поверхности носителя. Нанесение молибдена методом пропитки требует дополнительной стадии синтеза, что повышает стоимость катализатора. Однако катализатор на основе SBA-15 можно получить в одну стадию методом со-конденсации. Этот метод способствует эффективному диспергированию молибдена в каркасе носителя и образованию высокоупорядоченной мезопористой структуры SBA-15.

Известные в литературе катализаторы окислительного обессеривания требуют много времени для окисления, что затрудняет масштабирование такого процесса с использованием указанных систем. В связи с этим актуальна задача поиска катализаторов, способствующих полному окислению серосодержащих соединений за минимальное время реакции.

В данной работе методом со-конденсации синтезированы катализаторы Mo-SBA-15 с содержанием молибдена 2.2, 5 и 10 масс. %. За счет высокой дисперсности частиц металла катализатор обеспечивает высокую скорость окисления сероорганических соединений, таких как дибензотиофен и его производные. Уже за 5 минут реакции в присутствии 0.008 г катализатора/мл модельной смеси удается достичь 100-ой конверсии дибензотиофена. Таким образом, синтезирован катализатор ультрабыстрого окислительного обессеривания.

Литература

1. Liu W., Jiang W., Zhu W., Zhu W., Li H., Guo T. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Oxidative desulfurization of fuels promoted by choline chloride-based deep eutectic solvents // "Journal Mol. Catal. A, Chem. 2016. V. 424. P. 261–268.
2. Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 82. P. 1–16.
3. Pawelec B., Navarro R. M., Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G. Towards near zero-sulfur liquid fuels: A perspective review // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. № 1. P. 23–42.





**Исследование кинетики кристаллизации и локализации активных центров
Zr-содержащего цеолита ВЕА, полученного методом парофазной кристаллизации**

Дубцова А.П.¹, Андриако Е.П.^{1,2}

Студентка, 3 курс специалитета

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

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

E-mail: anastrishin@mail.ru

Среди цеолитов ключевую роль играет широкопористый высококремнистый цеолит структурного типа ВЕА, который способен к изоморфному замещению атомов кремния на атомы других металлов, в частности, на атомы Zr, что значительно расширяет области его применения. В 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.

Основным способом получения цеолитов является гидротермальная золь-гель кристаллизация. В ходе такого синтеза образуется большое количество отходов и требуется длительное время кристаллизации (около 25 суток). Относительно недавно был разработан новый способ получения цеолитов: парофазная кристаллизация (ПФК), в ходе которой сухой гель и вода в автоклаве физически разделены. При этом получается высокий выход твердой фазы и образуется малое количество вредных выбросов. В данной работе была исследована кинетика кристаллизации Zr-ВЕА, полученного методом ПФК в отсутствие свободной воды.

С помощью СЭМ было установлено, что спустя 12 часов кристаллизации формируются кристаллы, имеющие форму биусеченного октаэдра, характерную для цеолитов ВЕА, полученных во фторидной среде. В дальнейшем морфология и размер остаются неизменными. Степень кристалличности образцов, определенная с помощью РФА, позволяет сделать вывод о наличии индукционного периода, в течение которого первичная аморфная фаза преобразуется во вторичную, но кристаллизации при этом не происходит. С этими данными хорошо согласуется и зависимость объема микропор, содержащихся в образце, от времени синтеза. Объем микропор образцов возрастает с увеличением степени кристалличности до 24-х часов кристаллизации, а далее остается практически неизменным и составляет $\approx 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$, что характерно для сформировавшейся широкопористой структуры цеолита ВЕА. Также в процессе формирования кристаллической структуры цеолита выход твердой фазы остается неизменным и составляет примерно 41 %.

Для определения концентрации активных центров и локализации Zr использовали ИК-спектроскопию адсорбированного СО. Спектры были разложены на составляющие полосы в области колебаний СО $2200\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$, что позволило оценить изменение концентрации «открытых» и «закрытых» центров. При увеличении времени синтеза количество «закрытых» центров растет монотонно (достигая $S(2177 \text{ см}^{-1}) = 0.65 \text{ см}^{-1}$), а содержание «открытых» центров проходит через максимум ($S(2168 \text{ см}^{-1}) = 0.57 \text{ см}^{-1}$), после чего падает ($S(2168 \text{ см}^{-1}) = 0.39 \text{ см}^{-1}$). Таким образом показано, что цирконий начинает встраиваться в структуру цеолита через 5 дней кристаллизации, а максимальное количество льюисовских центров достигается спустя 15 дней синтеза ($S(2177 \text{ см}^{-1}) = 0.62 \text{ см}^{-1}$, $S(2168 \text{ см}^{-1}) = 0.57 \text{ см}^{-1}$).

Было установлено, что оптимальное время синтеза составляет 15 дней кристаллизации, что обеспечивает высокую степень кристалличности и наибольшую концентрацию циркониевых центров в структуре цеолита. Также, по совокупности данных *ex-situ* установлено, что формирование кристаллической структуры материала Zr-ВЕА происходит по твердофазному механизму.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-04406).





Окисление серосодержащих соединений кислородом воздуха в присутствии смешанных Со-Мп каталитических систем

Дунько А.В., Акоюн А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: arsenii.dunko@chemistry.msu.ru

Экологическое законодательство во многих странах строго ограничивает содержание серы в различных видах моторных топлив. В связи с этим интерес представляет разработка новых перспективных методов снижения содержания общей серы в нефтяных фракциях. Таким альтернативным методом, в частности, является метод аэробного окислительного обессеривания [1].

Для активации молекулярного кислорода и повышения эффективности процесса аэробного окислительного обессеривания используют различные каталитические системы [2]. В качестве гетерогенных катализаторов могут успешно применяться оксиды металлов, в частности, смешанные оксиды марганца и кобальта, которые уже показали свою эффективность в аэробном окислении разных органических субстратов [3]. За счет различных синергических эффектов смешанные Со-Мп оксидные системы обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с соответствующими монометаллическими оксидами.

В настоящей работе синтезирован ряд смешанных Со-Мп оксидных катализаторов с применением трех различных методик синтеза (соосаждение, твердофазный и гидротермальный синтез). Исследована каталитическая активность полученных систем в реакции аэробного окисления дибензотиофена (ДБТ) в модельном топливе на основе декалина. Наибольшую эффективность показал катализатор “CoMn₂O₄-HY-500”, полученный гидротермальным методом с последующим прокаливанием при температуре 500 °С (мольное соотношение Со:Мп = 1:2). В присутствии данного катализатора достигнута 100 % конверсия ДБТ при следующих условиях проведения реакции: 130 °С, 120 мин, 0.034 масс.% катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч. Характеристика и данные по каталитической активности в стандартных условиях (130 °С, 0.034 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч) для других полученных катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Описание синтезированных в работе катализаторов и их каталитическая активность в стандартных условиях

Название катализатора	Метод синтеза	Мольное соотношение Со:Мп	Конверсия ДБТ, %	
			60 мин	120 мин
Со-Мн-2-300	твёрдофазный	2:1	28	84
Со-Мн-0.5-300		1:2	0	0
MnCo ₂ O ₄ -500	соосаждение	2:1	55	86
СоMn ₂ O ₄ -500		1:2	17	80
MnCo ₂ O ₄ -HY-500	гидротермальный	2:1	3	84
СоMn ₂ O ₄ -HY-500		1:2	51	100

Литература

1. Shafiq I. et al. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 294.
2. Eseva E.A. et al. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock Using Oxygen as Oxidizing Agent (a Review) // Pet. Chem. Pleiades journals, 2020. Vol. 60, № 9. P. 979–990.
3. Huang X. et al. Hierarchically nanostructured MnCo₂O₄ as active catalysts for the synthesis of N-benzylideneaniline from benzyl alcohol and aniline // Green Chem. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 3. P. 769–777.





Исследование кинетики кристаллизации олово-содержащего цеолита ВЕА, полученного методом парофазной кристаллизации.

Ермаков И.А.¹, Андриако Е.П.^{1,2}

Студент, 4 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: ermakovivann@yandex.ru

Оловосодержащий цеолит ВЕА (Sn-ВЕА) – это материал со структурой цеолита ВЕА, в котором часть атомов кремнекислородного каркаса изоморфно замещена на атомы олова. Благодаря наличию атомов олова в структуре данный материал обладает мягкой льюисовской кислотностью и, как следствие, уникальной каталитической активностью во многих процессах нефтехимии, связанных, главным образом, с переработкой биомассы, производством биоразлагаемых полимеров, а также с тонким органическим синтезом. Классическим способом получения данного катализатора является гидротермальная золь-гель кристаллизация, которая обеспечивает получение Sn-ВЕА за 20 дней, что требует больших затрат электроэнергии и затрудняет его промышленное производство.

Целью данной работы является получение материала Sn-ВЕА методом парофазной кристаллизации (ПФК), а также исследование кинетики его кристаллизации. Гель-прекурсор готовили с использованием следующих реактивов: SiO_2 , ТЕАОН, NH_4F , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение реагентов в оксидах было следующим: $1 \text{ SiO}_2 : 0.008 \text{ SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : 0.5 \text{ ТЕАОН} : 0.5 \text{ NH}_4\text{F}$. Синтез проводили при 180°C в течение 0–107 часов.

Показано, что после 22-х часов синтеза образуется высококристаллический фазово-чистый цеолит структуры ВЕА (степень кристалличности = 80 %). По данным рентгенофлуоресцентного анализа, отношение $\text{Si/Sn} = 129$, что свидетельствует о полном вхождении олова в материал. Кинетическая кривая зависимости объема микропор от времени, полученная по данным метода низкотемпературной адсорбции азота, полностью совпадает с кинетической кривой зависимости степени кристаллизации от времени. Объем микропор для высококристаллических образцов составляет $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. С помощью СЭМ установлено, что через 22 часа синтеза формируются кристаллы, имеющие размер около 8 мкм и форму биусеченного октаэдра, характерную для цеолитов ВЕА, полученных во фторидной среде. При дальнейшей кристаллизации размер кристаллов не меняется.

Количество активных центров и их локализация исследованы с помощью ИК-спектроскопии с использованием дейтерированного ацетонитрила. Показано, что через 22 часа олово начало встраиваться в структуру цеолита. На основании спектров дегидратированных образцов Sn-ВЕА сделан вывод о наличии «открытых» и «закрытых» центров. «Закрытые» центры образованы 4-координированными атомами олова, встроенными в структуру цеолита при изоморфном замещении кремния, тогда как в «открытых» центрах одна из связей Si-O-Sn гидролизована. CD_3CN , адсорбированный на этих центрах, дает полосы поглощения 2306 и 2316 см^{-1} , соответствующие «закрытым» и «открытым» центрам соответственно. Показано, что максимальная встраиваемость олова достигается спустя 36 часов кристаллизации и доля «открытых» центров составляет 0.30, а «закрытых» – 2.62. Однако при дальнейшей кристаллизации до 45 ч количество «открытых» и «закрытых» центров значительно уменьшается до значений площади – 0.06 и 0.96 соответственно.

Таким образом, разработана эффективная методика получения Sn-ВЕА методом парофазной кристаллизации, высококристаллические образцы с наибольшей концентрацией активных центров были получены спустя 36 часов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-04406).



Гетерогенные катализаторы на основе нанесенных полиоксометаллатов типа Андерсона для аэробного окисления серосодержащих соединений

Есева Е.А.

Аспирант 4 г/о

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

E-mail: esevakatya@mail.ru

В последнее время наблюдается тенденция к росту содержания серы в нефти. К основным технологиям удаления серы в промышленности относятся гидроочистка и гидрокрекинг. Однако рост потребления водорода в области нефтепереработки может привести к повышению его стоимости или недостатку, в результате чего растёт интерес к развитию альтернативных подходов, наибольшее распространение среди которых получил метод окислительного обессеривания. Высокое содержание серы в добываемом сырье требует высокого расхода окислителя, вследствие чего особенно актуальным является использование кислорода воздуха как наиболее дешёвого и доступного окислителя. Для реализации процесса аэробного обессеривания применяют различные каталитические системы, в том числе на основе полиоксометаллатов, преимущество которых заключается в широкой возможности варьирования структуры и электронных свойств.

В настоящей работе разработаны высокоэффективные катализаторы, содержащие полиоксометаллаты типа Андерсона, нанесённые на мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15, и исследованы закономерности процесса аэробного окисления сераорганических соединений в их присутствии. Для синтеза гетерогенных катализаторов использовали три подхода, предполагающие нанесение полианиона на материал носителя методом пропитки с получением катализатора, где активная фаза состояла из аммонийной формы полиоксометаллата, методом суспензионной пропитки с формированием каталитической системы, содержащей цетилтриметиламмонийный катион и полиоксометаллат, и подход, предполагающий иммобилизацию полианиона путем химической прививки, включающий образование электростатического взаимодействия полиоксометаллата с положительно заряженным азотом, ковалентно связанным с поверхностью мезопористого носителя (Рис. 1. «Стратегии получения гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона»). Наибольшую активность с достижением исчерпывающего удаления дибензотиофена в декалине продемонстрировал модифицированный 1-метилимидазолом катализатор при дозировке 0.2 % масс., температуре 120 °С, атмосферном давлении и времени реакции 90 мин.

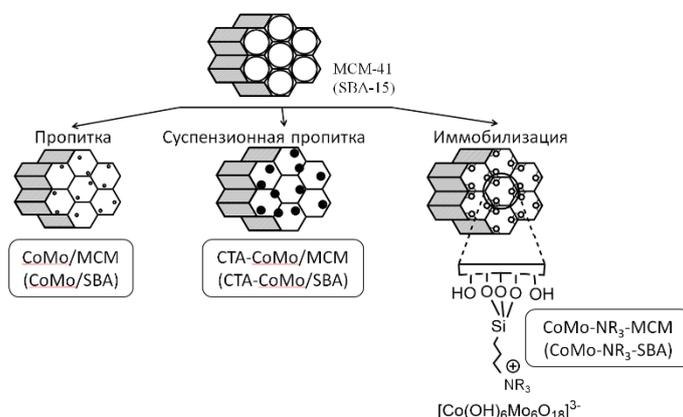


Рис. 1. Стратегии получения гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90330\20.



Олигомеризация бутиленов на композитных катализаторах MFI/силикалит-1: роль локализации кислотных центров

Ефимов А.В.

Младший научный сотрудник

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

E-mail: Andy.V.Efimov@gmail.com

Олигомеризация лёгких алкенов является важным процессом для получения высокооктановых топливных присадок, пластификаторов, масел и красителей. В настоящее время олигомеризацию проводят на молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих брэнстедовские кислотные центры (БКЦ). Известно, что в ходе реакции на цеолитах происходит дезактивация катализатора за счёт образования тяжёлых продуктов, блокирующих пористую структуру материала. Этого можно избежать, если проводить процесс на цеолитах с меньшим размером пор, типичным представителем которых является цеолит структуры MFI, однако и в этом случае происходит достаточно быстрое образование кокса. На сегодняшний день путь дезактивации катализаторов на основе цеолита MFI до сих пор не ясен, поэтому в данной работе изучали влияние локализации кислотных центров на стабильность работы катализатора олигомеризации.

Для изучения стабильности работы катализаторов получены образцы с разной концентрацией кислотных центров на внешней поверхности [1]. Синтез осуществляли путём наращивания оболочки силикалита-1 разной толщины вокруг цеолитного ядра в ходе гидротермального синтеза. Таким образом, отношение Si/Al в цеолитном ядре оставалось неизменным, но общее отношение Si/Al в структуре катализатора менялось в зависимости от количества наращённого силикалита-1. Все образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа и испытаны в качестве катализаторов олигомеризации бутенов. Поверхностную кислотность катализаторов определяли следующими методами: ТПД NH₃, спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов – пиридина и 2,6-ди-трет-бутилпиридина, при помощи которых можно различить общую концентрацию БКЦ и концентрацию БКЦ на внешней поверхности. В ходе проведения исследований показано, что оболочка из силикалита-1 позволяет снизить концентрацию БКЦ на внешней поверхности кристаллов. Для оценки стабильности работы катализаторов использовали режим ускоренной дезактивации, разработанный ранее [2]. Обнаружено, что чем ниже концентрация кислотных центров на внешней поверхности цеолита, тем более стабильно работает катализатор в процессе олигомеризации бутенов (Таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики материалов на основе цеолита структуры MFI

Катализатор	H-MFI-40	H-MFI-40/Sil-1	H-MFI-40/Sil-2	H-MFI-40/Sil-3
Si/Al, моль/моль	40	50	60	120
Падение конверсии, %	16,4	10,1	7,0	4,3
Количество кокса, мас. %	21,3	23,0	22,0	15,7

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

Литература

1. Zheng J., Sun X., Du Y., Qin B., Zhang Y., Zhang H., Pan M., Li R. Structural features of core-shell zeolite-zeolite composite and its performance for methanol conversion into gasoline and diesel // J. Mater. Res. 2016. V. 31. № 15. p. 2302-2316.
2. Popov A.G., Efimov A.V., Kleimenov A.V., Kuznetsov S.E., Ivanova I.I. Determination of the Service Life of Zeolite Oligomerization Catalysts by Accelerated Deactivation Testing // Petrol. Chem. 2019. V 59. №8. p.903-909.





**Синтез Ni-содержащих катализаторов
для селективного гидрирования фенилацетилена**
Журавлева В.С.^{1,2}, Шестеркина А.А.^{2,3}

Студент 4 курс бакалавриата

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

²*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, Москва, Россия*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

E-mail: vickey.vi202@gmail.com

Селективное гидрирование фенилацетилена (ФА) имеет важное практическое значение, поскольку ФА считается вредным компонентом в сырье для промышленного производства полистирола [1]. Традиционно для селективного гидрирования непредельных соединений используется ряд катализаторов на основе благородных металлов - Pd, Pt, Ru и Rh. Однако из-за высокой стоимости, истощения благородных металлов в земной коре, а также их быстрой дезактивации побочными продуктами реакции стоит острая задача разработки более доступных и эффективных катализаторов гидрирования [2]. Несмотря на разнообразие катализаторов для селективного гидрирования, разработка новых эффективных катализаторов на базе неблагородных металлов является актуальной темой гетерогенного катализа.

В нашей работе для селективного гидрирования ФА до стирола получены Ni-содержащие катализаторы методом осаждения и методом пропитки по влагоемкости носителя. В качестве носителя использовали инертный SiO₂ (S_{уд}=250 м²/г). Катализаторы на основе филлосиликата никеля, фаза которого была подтверждена методом РФА, были получены методом осаждения термическим гидролизом мочевины путем перемешивания суспензии, содержащей водный раствор нитрата никеля (II), носитель и мочевины, в течение 6 часов при 93 °С с последующей сушкой в роторном испарителе и прокаливании при 300 °С в атмосфере воздуха. Также были подготовлены монометаллические катализаторы методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором Ni(NO₃)₂, содержащие фазу оксида никеля (II). Образцы были высушены при 90 °С и прокалены также при 300 °С в атмосфере воздуха.

Реакцию селективного гидрирования фенилацетилена проводили в автоклаве при температурах 60–140 °С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании, мольное отношение n(ФА):n(Ni) = 35 (C(ФА) = 0.2 М в 30 мл этанола, m(катализатора) = 0.816 г). Как моно-, так и биметаллические катализаторы на базе филлосиликата никеля показали лучшие каталитические свойства в сравнении с образцами на основе оксида никеля. За 1 час проведения реакции в присутствии монометаллического катализатора на базе филлосиликата достигнута полная конверсия исходного ФА с селективностью образования стирола 61.2 % при температуре 120 °С и 1.5 МПа H₂. В присутствии биметаллического Ni-Pt катализатора на базе филлосиликата никеля полная конверсия ФА была достигнута при более низкой температуре 90 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 19-33-60001.

Литература

1. Deng D., Yang Y., Gong Y and et. al. Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions // Green Chem. 15 (2013) 2525
2. Yang K., Chen X., Guan J., Liang Ch. Nickel silicides prepared from organometallic polymer as efficient catalyst towards hydrogenation of phenylacetylene // Catalysis Today 246 (2015) 176-183





Фотокаталитическое восстановление CO_2 на катализаторах на основе TiO_2 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Журенок А.В., Куренкова А.Ю., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Козлова Е.А.

Аспирант, 3 год обучения

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: angelinazhurenok@gmail.com

Одной из важных проблем современности является загрязнение атмосферы углекислым газом. Фотокаталитическое восстановление CO_2 под действием света является одним из перспективных методов, а поиск нового, экологического безопасного и недорогого катализатора восстановления CO_2 является актуальной задачей. Среди катализаторов, подходящих для данного процесса, наиболее перспективны катализаторы на основе диоксида титана TiO_2 и нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, промотированные незначительным количеством платины (1 вес.%) и меди (5 вес.%). Важной задачей является сравнение стандартного сокатализатора – платины – с более дешевыми соединениями меди.

Целью данного проекта является разработка подходов для целенаправленного синтеза эффективных фотокатализаторов восстановления CO_2 в ценные органические соединения. Фотокатализаторы 1%Pt/ TiO_2 и 5%Cu/ TiO_2 были приготовлены методом пропитки навески TiO_2 (Degussa P25) растворами H_2PtCl_6 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующим осаждением раствором NaBH_4 . Также были приготовлены катализаторы на основе прокаленного при 700°C TiO_2 . Графитоподобный нитрид углерода был синтезирован термолизом супрамолекулярного ассоциата меламина-циануровая кислота. Далее полученный материал нагревали в печи до 550°C со скоростью нагрева $1^\circ/\text{мин}$ в течение 1 ч, после охлаждения на материал наносили платину. Исследование фотокаталитической активности проводили в статическом реакторе (70 мл) с кварцевым окном, в качестве источника излучения использовали светодиод с максимум интенсивности на 425 нм.

Наиболее высокую скорость образования метана из CO_2 проявил образец 5%Cu/ TiO_2 700°C (рис. 1а), количество образованного СО лишь немного превышает значение, полученное при использовании немодифицированного TiO_2 . Нанесение платины приводит к резкому снижению скорости образования СО.

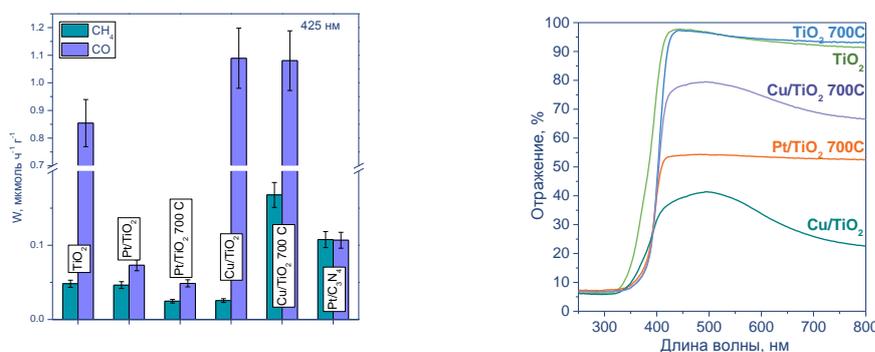


Рис. 1. Активность фотокатализаторов (а), спектры ЭСДО фотокатализаторов (б)

Таким образом, фотокатализатор 5%Cu/ TiO_2 700°C характеризуется значительным поглощением света в видимой области (рис. 1б) и образованием гетеропереходов между Cu, CuO_x и TiO_2 , благодаря чему достигается высокая активность в реакции восстановления CO_2 . Также стоит отметить, что активность данного катализатора превышает активность катализатора 1%Pt/ C_3N_4 .

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-73-10235.





Диоксид титана различных полиморфных форм как катализатор термического разложения перхлората в хлорид

Зайцева К.Д.¹, Субботин Д.Р.²

Студенты, 1 курс магистратуры

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

E-mail: karinazaytseva7751@mail.ru

В ходе производства поверхностных свинцовых пластин необходим контроль за содержанием 2.0–8.0 мг/мл KClO_4 в сернокислом электролите с погрешностью $\pm 1\%$. Для определения используется метод, предполагающий термическое разложение перхлората в хлорид с последующим аргентометрическим титрованием по методу Мора. Нагревание кристаллического KClO_4 в области 400–700 °С запускает ряд последовательных, параллельных и сопряженных процессов разложения смеси солей в твёрдой и жидкой фазах. Снижение энергетических и временных затрат на анализ возможно при использовании катализаторов. Сильно развитая поверхность, химическая стабильность, высокая температура плавления и белый цвет (удобный неокрашенный фон для осадительного титрования) диоксида титана создают условия для использования его в качестве катализатора превращения ClO_4^- в Cl^- .

Изучение кинетики реакции термического разложения перхлората калия проводили в ходе определения перхлората в составе электролита с добавкой оксида титана (IV) производства ЗАО «ПРОМХИМПЕРМЬ» (содержание TiO_2 не менее 99.9 %): анатаз (размер частиц 24 нм - площадь удельной поверхности (по БЭТ) 61.2 м²/г) и двух образцов модификации рутил (350 нм – 4.54 м²/г и 780 нм – 2.8 м²/г). Экспонирование навески перхлората калия 0,1000 ± 0,0010 г с добавкой диоксида титана 10 % от массы KClO_4 осуществляли в муфельной печи при 400–600 °С в течение 3–20 минут, хлориды определяли аргентометрически по методу Мора.

Кинетические кривые разложения KClO_4 удачнее всего аппроксимируются как реакция первого порядка, константы скорости (k) определяли по тангенсу угла наклона зависимости $-\ln(1-\alpha)$ от времени, а энергию активации – по тангенсу угла наклона $\ln k$ от (1/T).

Таблица 1. Результаты изучения кинетики термического разложения KClO_4 в присутствии TiO_2 разных полиморфных модификаций

№	Катализатор	Размер частиц, нм	Уравнение линии тренда $\ln k=f(1/T)$	Величина достоверности аппроксимации	E активации, кДж
1	TiO_2 , рутил	780	$y = -20833x + 21,844$	0.8046	173.1
2	TiO_2 , рутил	350	$y = -18375x + 21,827$	0.6430	152.7
3	TiO_2 , анатаз	24	$y = -15028x + 17,337$	0.7363	124.9
4	–	–	$y = -25249x + 27,583$	0.8812	209.8

Каталитическая активность TiO_2 растет с уменьшением размера его частиц, модификация анатаз, вероятно, более активна, чем рутил. На графиках зависимости $\ln k$ от (1/T) наблюдается распределение значений по двум участкам, которые соответствуют низкотемпературной стадии разложения, протекающей в твердой фазе, и высокотемпературной - в расплаве. Для активных катализаторов 2 и 3 с развитой удельной поверхностью и высокой степенью дисперсности низкая достоверность аппроксимации объясняется превращением ClO_4^- в Cl^- как в жидкой, так и в твердой фазе, в то время, как термораспад 1 и 4 протекает преимущественно в жидкой фазе. Разложение в присутствии анатаза сопровождается образованием на поверхности пероксидных соединений $\text{Ti}(\text{IV})$, окрашивающих смесь в желтый цвет.





Влияние добавки марганца на каталитическую активность систем Co/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 в полном и селективном окислении CO

Иванин И.А.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: ivanin.post@gmail.com

Модификация цеолита ZSM-5 солями кобальта и церия позволяет получить активные катализаторы полного окисления CO кислородом (TOX). Ключевыми активными центрами Co/Ce/ZSM-5 в этом процессе являются оксокатионы, формирующиеся в каналах цеолита. Однако остается необходимым увеличение стабильности катализаторов в селективном окислении CO в присутствии H₂ (PROX) [1]. Целью настоящей работы является установление влияния добавок металлов различной природы на каталитические характеристики систем Co/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 в реакциях TOX и PROX.

Методом последовательной пропитки синтезированы серии моно-, би- и триметаллических катализаторов с содержанием Co 2–8 масс.%, Ce 0–4 масс.%, Mn 0–3 масс.% и Mg 0–1%. Полученные композиты исследованы методами СЭМ и ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) адсорбированного CO, в том числе *in situ* при восстановлении образцов в атмосфере CO.

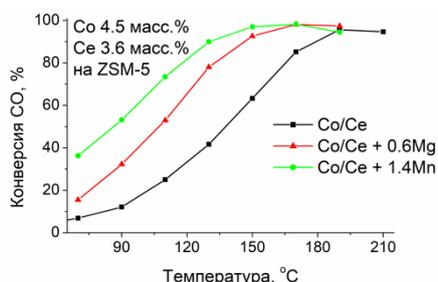


Рис.1. Влияние добавок на температурную зависимость конверсии CO в процессе PROX на катализаторах 4.5Co/3.6Ce-M/ZSM-5 (M = Mg, Mn)

Системы Mn/ZSM-5 малоактивны в окислении CO; однако добавление небольших количеств Mn (до 1.5% масс.) в системы Co/ZSM-5 приводит к росту каталитической активности в TOX, что можно видеть по снижению температуры достижения 50 % конверсии CO: 130 °C для 3Co/ZSM-5 и 100 °C для 3Co/1Mn/ZSM-5. Введение небольших добавок Mn и Mg в биметаллическую систему 4.5Co/3.6Ce/ZSM-5 позволяет снизить температуру достижения максимальной конверсии (Рис. 1).

ИК-спектры CO, адсорбированного на биметаллических образцах, не являются простой суперпозицией спектров, соответствующих Co/ZSM-5 и Mn/ZSM-5. В спектрах Co/Mn/ZSM-5 наблюдается новая полоса 2170–2175 см⁻¹, отсутствующая в спектрах монометаллических катализаторов. По данным ИК-спектроскопии *in situ*, при обработке в атмосфере CO при 280 °C присутствие больших количеств марганца препятствует образованию оксокатионов кобальта.

Влияние добавок марганца на каталитическую активность Co/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 может объясняться конкуренцией ионов Mn²⁺ и Co²⁺ за позиции в каналах цеолита, что изменяет соотношение форм кобальта на поверхности цеолита и способствует увеличению активности и стабильности.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ

Литература

1. И. А. Иванин, И. Н. Кротова, О. В. Удалова, К. Л. Занавескин, М. И. Шилина. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении CO на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. №6. С. 757-772



**Селективное восстановление CO₂ на Fe, Cr нанесенных катализаторах**
Ким О.А.^{1,2}, Коклин А.Е.¹, Богдан Т.В.^{1,2}, Чернавский П.А.^{1,2}, Богдан В.И.^{1,2}*Студент, 5 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**E-mail: ssana0102@gmail.com*

Перспективным подходом к экологической задаче утилизации диоксида углерода является его селективное восстановление в химически ценные вещества, используемые в промышленности. Использование различных железосодержащих катализаторов в гидрировании диоксида углерода приводит к образованию монооксида углерода и смеси углеводородов синтеза Фишера-Тропша [1-2]. Целью данной работы было изучение влияния состава катализаторов и условий проведения процесса.

В работе приготовлены различные Fe- и FeCr-содержащие катализаторы, в качестве носителя использовали углеродный материал Сибунит. Взаимодействие CO₂ с водородом изучали в диапазоне температур 300–400 °С при давлении 1 и 85 атм, соотношение CO₂:H₂ = 1:1, общая скорость подачи реагентов составляла 3200 г/(ч·г_{кат})(при н.у.)

Таблица 1. Конверсия CO₂ и селективность образования продуктов при 400 °С

Катализатор	Давление, атм	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %	
			CO	C _x H _y
5Fe5Cr/C	1	21	100	0
	85	22	98	2 ^a
5Fe0.25K/C	1	20	100	0
	85	19	73	27 ^b

^a CH₄ и следовые количества C₂-C₄, ^b углеводороды C₁-C₁₂

Состав образующихся продуктов меняется в зависимости от состава катализатора, что связано с различием в его структуре. Поверхность катализаторов изучили при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и магнитометрического анализа. На поверхности FeK-катализатора найдены фазы карбида Хэгга χ -Fe₅C₂, являющегося активной фазой в процессе образования углеводородов. Поверхность FeCr-катализатора состоит преимущественно из хромита железа FeCr₂O₄, способствующего образованию монооксида углерода.

Литература

1. Th. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, J.-S. Hwang, K.-W. Lee. Fischer–Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer–Tropsch regime and construction of the catalyst // Top. Catal. 2003. Vol. 26. P. 41–54.
2. Y.A. Pokusaeva, A.E. Koklin, O.L. Eliseev, R.V. Kazantsev, V.I. Bogdan. Hydrogenation of carbon oxides over the Fe-based catalysts on the carbon support // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. P. 237–240.





Синтез цеолита ZSM-5 с использованием природных нанотрубок галлуазита в качестве источника кремния и алюминия

Киреев Г.А., Демихова Н.Р., Готов А.П.

Студент, 2 курс бакалавриата

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,

факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: chemist.kireev@gmail.com

Цеолит ZSM-5 является одним из наиболее распространённых компонентов гетерогенных катализаторов, которые широко применяются во многих нефтехимических процессах, таких как крекинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование.

Классический гидротермальный синтез цеолита ZSM-5 хорошо изучен и заключается в приготовлении алюмосиликатного геля с органическим темплатом в качестве структурообразующего агента. Одно из современных направлений по модификации синтеза ZSM-5 – использование недорогих природных алюмосиликатных материалов в качестве предшественников оксидов кремния и алюминия: зола рисовой шелухи, каолин, ректорит, перлит, диатомит и палыгорскит. Использование этих минералов может значительно снизить стоимость его производства.

Среди множества органических темплатов, которые используются при синтезе цеолита ZSM-5, наиболее эффективным считается TPABr. Однако существуют очевидные недостатки синтеза с использованием органического структурообразующего агента, такие как высокая стоимость производства, загрязнение сточных вод и воздуха в результате термического разложения органических веществ. В настоящее время ведется много работ, направленных на разработку экономически выгодного и экологически безопасного способа производства цеолита ZSM-5.

В данной работе был синтезирован цеолит ZSM-5 темплатным и бестемплатным способами с использованием галлузитных нанотрубок в качестве прекурсора кремния и алюминия. Затем функциональные материалы формовали, связующим был выбран бемит. После наносили платину методом пропитки по влагоемкости раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На всех этапах синтеза образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Катализаторы исследовали в гидроизомеризации ароматической фракции C-8 на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 360–420 °С, при объемной скорости подачи сырья (ОСПС) = 4–6 ч⁻¹, давлении водорода 1.0 МПа и соотношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 1200$ нл/л.

Оба катализатора обладают высокой активностью в процессе изомеризации ароматической фракции риформинга. При их использовании удалось достичь 100 % конверсии этилбензола. В присутствии катализатора, полученного темплатным методом, образуются изомеры триметилбензола, из чего можно сделать вывод, что он способствует протеканию процесса изомеризации параллельно по двум маршрутам – моно- и бимолекулярному [1,2]. Катализатор, синтезированный без использования темплата, в большей степени инициирует реакции, протекающие по мономолекулярному маршруту, что приводит к уменьшению количества побочных реакций (диспропорционирование, трансалкилирование и деалкилирование). Соотношение пара/орто-изомеров в полученном продукте практически не меняется с повышением температуры и ОСПС. Максимальное значение (1,09) достигается на бестемплатном катализаторе при 360 °С и ОСПС = 6 ч⁻¹.

Литература

1. Guisnet M., Gnep N.S., Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // Microporous Mesoporous Mater. 2000. Vol. 35–36. P. 47–59.
2. Demikhova N.R. et al. Isomerization of Xylenes (a Review) // Pet. Chem. 2021. Vol. 61, № 11.



**Алкилирование толуола метанолом на иерархических цеолитах MFI****Кислова Ю.А.^{1,2}, Бачурина Д.О.², Павлов В.С.²***Студент, 1 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: kislova99@yandex.ru*

В последнее десятилетие цеолиты MFI с иерархической пористой структурой вызывают большой интерес у исследователей, так как обладают уникальными каталитическими свойствами: в микропорах таких цеолитов происходит селективное превращение исходных молекул в ценные химикаты, а мезо- и макропоры обеспечивают доступ реагентов к активным центрам, также транспортные поры обеспечивают более стабильное время работы катализаторов.

Классическим способом получения цеолитов MFI является метод гидротермальной кристаллизации (ГТК). При этом получают микропористые цеолиты в виде мелкодисперсного порошка, для практического применения которых в качестве катализаторов необходима грануляция со связующим. Альтернативным способом получения цеолитов является парофазная кристаллизация (ПФК), данный метод позволяет получать катализаторы как в виде порошка, так и в виде цеолитов без связующего (БС), представляющих собой готовые формованные катализаторы.

Объектами данного исследования являлись цеолиты MFI в виде порошка, полученные методом ГТК (MFI-ГТК) и образцы цеолита MFI, полученные методом ПФК, в виде порошка (MFI-ПФК) и шариковых гранул размером 2–5 мм (MFI-ПФК-БС). Целью работы является сравнение физико-химических и каталитических свойств цеолитов, полученных различными способами.

Показано, что выбранные условия синтеза обеспечивают получение цеолита MFI высокой фазовой чистоты. Все образцы имеют сходные физико-химические свойства, такие как размер кристаллов (300–1000 нм), объем микро- и мезопор (0.1 и 0.07 см³/г, соответственно), отношение Si/Al = 15, что позволяет корректно сравнить их каталитические свойства. На кривых ТПД присутствуют два пика с четко выраженными максимумами (220 и 430 °С), свидетельствующих о присутствии «слабых» и «сильных» кислотных центров, соответственно. Сила и концентрация кислотных центров для всех образцов практически одинаковы (~640 мкмоль/г). Небольшое снижение концентрации кислотных центров у образца MFI-ПФК-БС (на 5 %) может быть связано с чуть меньшей степенью кристалличности, необходимой для сохранения формы.

Каталитические свойства образцов были изучены в реакции алкилирования толуола метанолом при температурах 310 и 410 °С, атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья 4 ч⁻¹ и отношении толуол/метанол = 2. Показано, что конверсия толуола для образцов при 310 °С уменьшается в ряду MFI-ГТК ≈ MFI-ПФК > MFI-ПФК-БС (24, 27 и 14 %, соответственно), при этом селективность по целевому продукту - пара-ксилолу - наибольшая на образце MFI-ПФК-БС (27 %). Снижение конверсии в присутствии последнего образца может быть связано с меньшей кислотностью. Предположительно преобладание п-изомера на образце MFI-ПФК-БС связано с уникальной локализацией кислотных центров: центры на внешней поверхности этого образца отравлены, а кристаллы образца сросшены между собой, и, следовательно, доступность центров на их поверхности ограничена. При температуре 410 °С конверсия толуола на всех образцах практически одинаковая (30 %), но наибольшая п-селективность наблюдается для образца MFI-ПФК-БС. Таким образом, благодаря уникальному строению и высоким показателям п-селективности цеолит MFI-ПФК-БС является оптимальным катализатором для реакции алкилирования толуола метанолом.

Авторы благодарят «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» за финансовую поддержку.



Фторидная активация нового хирального никелевого комплекса для синтеза производных ГАМК

Клюев Ф.^{1,2}, Афанасьев О.¹, Цыганков А.¹, Чусов Д.^{1,2}

Студент 2 курса бакалавриата

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

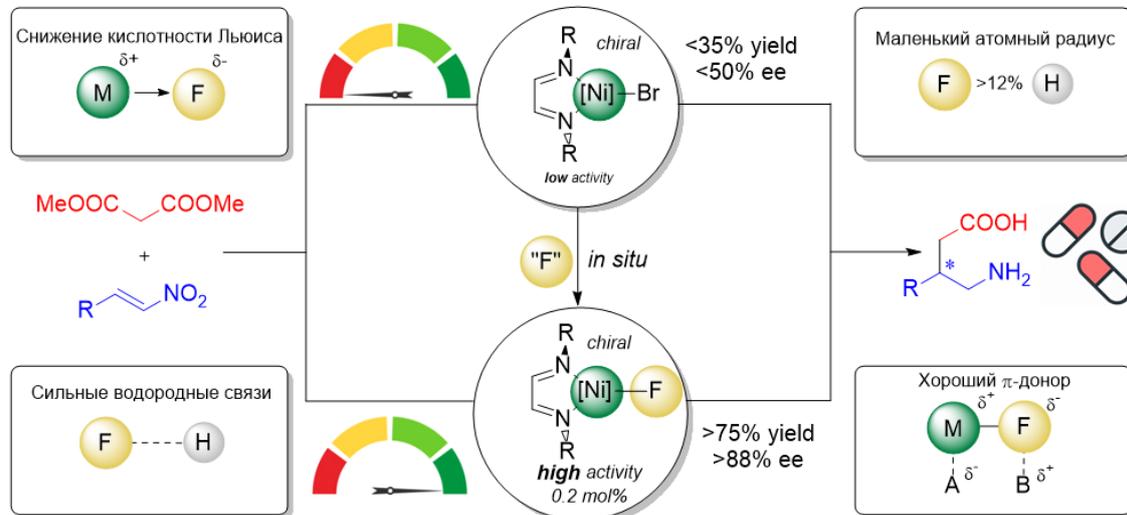
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: fsklyuev@edu.hse.ru

Актуальной целью органической химии является разработка селективных и эффективных каталитических систем. Повысить активность катализатора можно за счет усложнения структуры, такая стратегия давно проверена и хорошо работает. Тем не менее, есть альтернативный путь: *in situ* активация простых каталитических систем.

Обнаружено, что замена галогена на фтор может многократно повысить активность катализаторов, содержащих связь металл-галоген [1]. Эффект активации в связи с заменой на фтор может быть связан с исключительными свойствами фтора: высокой электроотрицательностью и маленьким атомным радиусом, что способствует понижению кислотности по Льюису, сильным водородным связям, а также увеличению пи-донирования с атома галогена [2].

Нами разработан и предложен для асимметрического присоединения по Михаэлю новый никелевый дииминовый катализатор. Использование такого типа лиганда позволяет модулировать свойства комплекса довольно несложной заменой амина, прекурсора лиганда. Также мы разработали методику дальнейшего использования полученных продуктов реакции Михаэля в синтезе хиральных производных ГАМК с высокими показателями энантиомерного избытка, в том числе лекарств.



Литература

1. A. Tsygankov, A.; Chusov, D. Straightforward Access to High-Performance Organometallic Catalysts by Fluoride Activation: Proof of Principle on Asymmetric Cyanation, Asymmetric Michael Addition, CO₂ Addition to Epoxide, and Reductive Alkylation of Amines by Tetrahydrofuran. *ACS Catal.* 2021, 11 (21), 13077–13084. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03785>.
2. Pagenkopf, B. L.; Carreira, E. M. Transition Metal Fluoride Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. - A Eur. J.* 1999, 5 (12), 3437–3442.

Дегидрирование декалина на Pt/C катализаторе как система хранения водорода**Козуб Е.С.¹, Богдан Т.В.^{1,2}, Мишанин И.И.^{1,2}, Каленчук А.Н.^{1,2}, Богдан В.И.^{1,2}***Старший лаборант*¹ФГУБООУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*E-mail: sadricky@mail.ru*

Постоянно возрастающее потребление энергии в промышленности ставит перед исследователями задачу поиска дополнительных её источников, обладающих такими характеристиками, как доступность, транспортабельность и повышенная энергоёмкость. В условиях обозначенного энергетического перехода традиционные источники энергии сменяются альтернативными, среди которых особое место занимает водород.

Водород в настоящее время преимущественно доставляется в сжатом или сжиженном виде в баллонах и иных емкостях, однако данный способ перевозки сопряжен с целым рядом проблем – высокие технологические затраты, расход электроэнергии и потери из-за естественных характеристик вещества. Химические способы хранения и последующей доставки способны устранить все эти недостатки. В основе одного из таких методов лежит способность циклических соединений вступать в реакцию дегидрирования при определённых условиях с выделением газообразного водорода. Процесс протекает в присутствии катализатора – платины. Задача исследования – изучение поверхности катализатора Pt/C (Сибунит) методами РФЭ-спектроскопии, ОЖЕ-спектроскопии и ПЭМ.

В РФЭ-спектрах катализатора Pt/C получена энергия связи компоненты Pt_{4f7/2} порядка 71.9 эВ, что близко к значению 71.1 эВ для металлической Pt⁰. Разницу в энергии связи можно объяснить наличием на поверхности катализатора электронодефицитных частиц Pt^{δ+}. Кроме того, в РФЭ – спектре присутствуют сателлиты с энергией связи около 74.3 эВ, что близко к энергии связи Pt⁺⁴. Таким образом, в катализаторах платина представлена как в виде металла Pt⁰, так и электронодефицитном состоянии и в окисленном виде (Pt^{δ+}, Pt²⁺, Pt⁴⁺).

Полученная методом ПЭМ дифракционная картина отдельных участков поверхности катализатора свидетельствует о высокой степени дисперсности нанесенного металла (рис.1). Данные ОЖЕ-спектроскопии указывают, что атомы металла и кислорода равномерно нанесены на поверхности катализатора. Определенные по дифракционной картине межплоскостные расстояния попадают в интервал, отвечающим отражениям для металлической платины и ее оксидов. Таким образом, в соответствии с данными РФЭС, на поверхности катализатора Pt/C платина присутствует как в виде металла, так и в окисленной форме. Также отметим формирование графитоподобных структур на поверхности катализатора, согласно межплоскостным расстояниям на дифрактограмме и визуальной оценке микрофотографий.

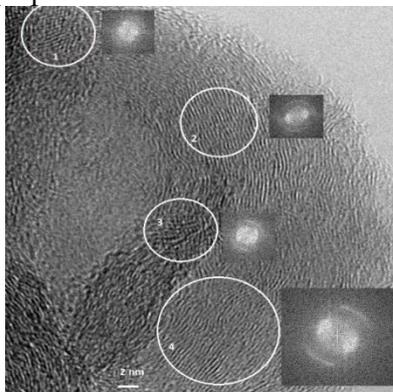


Рис. 1. Дифракционная картина поверхности Pt-катализатора.

Каталитические и физико-химические свойства станната бария Красников П.А.¹, Богдан Т.В.^{2,1}, Коклин А.Е.², Мащенко Н.В., Богдан В.И.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

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

²ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,

E-mail: krasnikovpavel78@gmail.com

В настоящей работе показано, что использование станната бария BaSnO_3 в качестве твердоосновного катализатора альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии реагента позволяет преодолеть проблему закоксовывания поверхности катализатора и получать ценные химические продукты (рис.1) с высокой селективностью. Образцы катализатора BaSnO_3 синтезировали разными способами (метод спекания, гидротермальный метод) и при разных температурах отжига (450 и 750 °С). Оказалось, что, в зависимости от условий синтеза, получают кристаллы разной морфологии (рис. 2), которые по-разному ведут себя в каталитическом эксперименте. Кроме того, в ходе реакции происходит изменение структуры катализатора. Изучение морфологии и фазового состава катализаторов до и после химической реакции проводили методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ДСК.

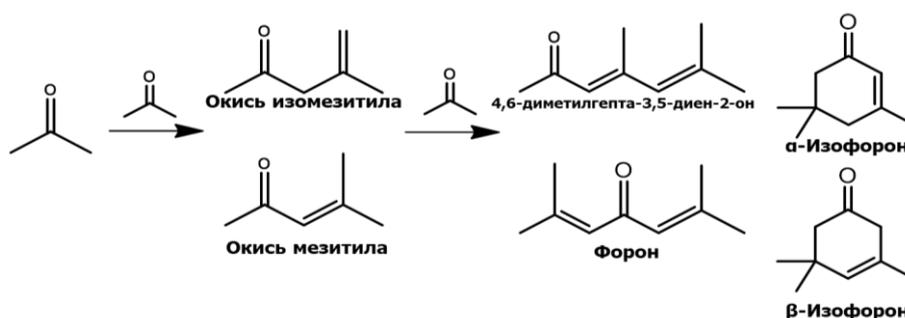


Рис. 1. Схема превращений при альдольно-кетоновой конденсации ацетона.

Каталитический эксперимент провели в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4 мм). Диапазон температур составил 305–400 °С при давлении 108 атм. Основными продуктами реакции являются окиси мезитила и изомезитила, α-изофорон, β-изофорон и мезитилен. Результаты эксперимента показали достаточно высокие конверсии (например, на катализаторе BaSnO_3 -450 конверсия составила 40 % при $T = 400$ °С).

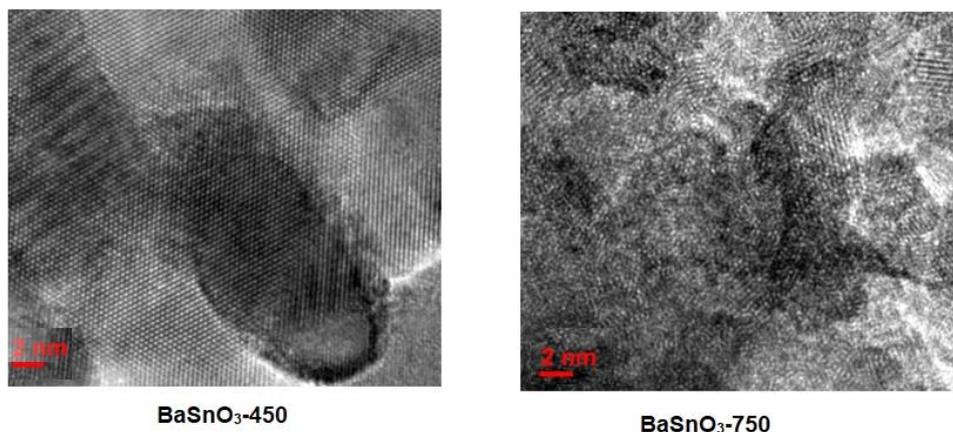


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ для образцов катализатора BaSnO_3 , полученных при разных температурах отжига.

Синергизм меди и церия в каталитическом окислении CO на Cu/Ce/ZSM-5

Кручинин Т.В., Иванин И.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: tymcrit@gmail.com

Системы CuO/CeO₂ представляют собой перспективные катализаторы окисления CO. Известно, что в катализаторах на основе металлмодифицированных цеолитов, как показано для Co/Ce/ZSM-5 [1], возможно формирование новых типов активных центров, не характерных для оксидных систем, что приводит к улучшению каталитических характеристик. Целью настоящей работы является синтез катализаторов на основе медь-церий-модифицированного цеолита ZSM-5 и установление закономерностей их каталитической активности в окислении CO.

Методом пропитки по влагоемкости синтезированы образцы Cu/Ce/ZSM-5 с содержанием Cu 2.6 масс.% и Ce 0–10 масс.%. Полученные композиты исследованы методами СЭМ, РФЭС, ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) адсорбированного CO, УФ-вид. ДО и ЭПР спектроскопии.

Монометаллические катализаторы Cu/ZSM-5 и Ce/ZSM-5 малоактивны в окислении CO. Однако добавление даже небольшого количества церия к меди приводит к заметному увеличению каталитической активности (Рис. 1а). Наибольший рост каталитической активности происходит при увеличении содержания церия до 3%. Дальнейшее увеличение содержания Ce оказывает слабое влияние на каталитическую активность.

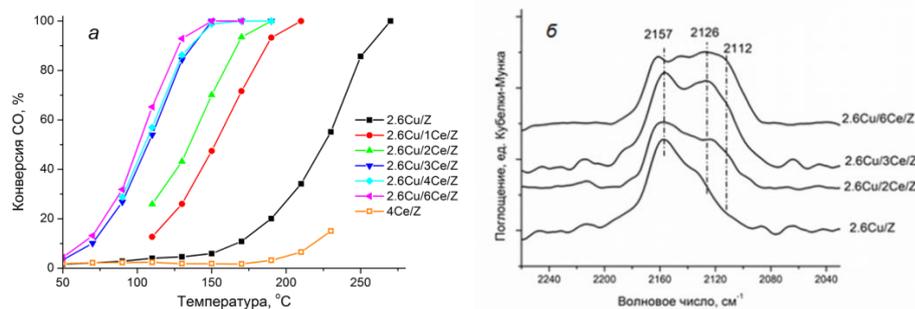


Рис. 1. а: Температурная зависимость конверсии CO на катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 различного состава; б: ИК-спектры ДО исследуемых образцов после адсорбции CO.

По данным физико-химических методов, в биметаллических катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 электронное состояние меди и церия изменяется по сравнению с монометаллическими аналогами. В ИК-спектрах CO, адсорбированного на биметаллических образцах, появляются новые полосы поглощения в низкочастотной области 2126–2112 см⁻¹ (Рис. 1б). Такие полосы относятся к комплексам CO с ионами Cu⁺, находящимися на поверхности оксидов. Увеличение интенсивности данных полос с ростом содержания церия свидетельствует о взаимодействии ионов меди с частицами CeO₂. Данные РФЭС также указывают на появление оксидных частиц и изменение соотношения Cu⁺/Cu²⁺ и Ce³⁺/Ce⁴⁺ в биметаллических системах, что согласуется с данными ЭПР и УФ-вид. ДО спектроскопии. Обнаруженное взаимодействие между металлами может приводить к образованию новых активных центров, ответственных за синергический эффект в каталитическом окислении CO.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ

Литература

1. M. Shilina, O. Udalova, I. Krotova, I. Ivanin, A. Boichenko. Oxidation of Carbon Monoxide on Co-Ce-Modified ZSM-5 Zeolites: Impact of Mixed Oxo-Species // ChemCatChem 2020. Vol. 12. P. 2556–2568.

Изучение каталитической системы Rh/NR₃ в реакции гидрирования альдегидов**Кувандыкова Е.А., Боровой И.А., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.**

Студентка, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: elenkuvandyk@yandex.ru

В промышленности первичные спирты (C₃-C₁₉) получают, в основном, гидрированием альдегидов, продуктов гидроформилирования соответствующих олефинов. Полученные спирты используются как растворители, реагенты в синтезе, разбавители для красок, для производства ПАВ. Гидрирование является отдельной стадией, которая проводится на отдельной установке; однако имеется возможность объединить эти стадии в тандемную реакцию гидроформилирования-гидрирования, то есть конечные продукты (спирты) могут быть получены за один технологический прием на одной установке при единой загрузке реагентов.

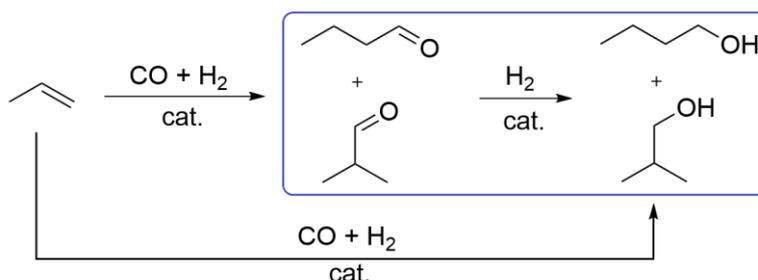


Рисунок 1. Схема тандемной реакции гидроформилирования/гидрирования пропена.

Для достижения этой цели необходимо подобрать такие условия, в которых возможно протекание обеих стадий. В промышленности используется подобная тандемная реакция (процесс Shell) на каталитической системе Co/PR₃ [1]. Эта система потенциально может быть заменена системой Rh/NR₃. Родий проявляет в этих реакциях большую каталитическую активность, чем кобальт. Также установлено, что третичные амины могут быть более дешёвой, менее токсичной и более долговечной альтернативой фосфорсодержащим лигандам [2].

Для успешной оптимизации этой тандемной реакции условия её второй стадии – гидрирования – должны быть изучены более детально. В этой работе изучена реакция гидрирования модельного субстрата – *n*-бутанала – с применением модельной гомогенной каталитической системы Rh/триэтиламин. Исследовано влияние температуры, давления и состава синтез-газа на глубину протекания реакции. Показано, что реакция осуществима в достаточно мягких условиях (*p* = 3 МПа, *T* = 90 °С, соотн. CO/H₂ = 1:1, соотн. N/Rh = 464:1, время реакции 1 ч). Выход бутанола составил 44 %, TOF = 860 ч⁻¹.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Литература

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Alcohols, Aliphatic [Published online] / Falbe J. [et al.]. 2013
2. Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system / T. Rösler, K.R. Ehmman, K. Köhnke, M. Leutzsch, N. Wessel, A.J. Vorholt, W. Leitner // J Catal. 2021. Vol. 400. P. 234-243.



**Изучение влияния структурных особенностей Zr-МОКП UiO-66
на каталитическую активность в жидкофазном окислении тиоэфиров
водным пероксидом водорода**

Ларионов К. П.^{1,2}, Евтушок В. Ю.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

²*Институт катализа имени Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

E-mail: k.larionov@g.nsu.ru

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) – это класс пористых кристаллических соединений, характеризующихся высокой площадью поверхности, что предполагает их широкое применение для хранения и разделения газов [1]. Наличие металлических центров в структуре также делает МОКП перспективными материалами для каталитических превращений, в том числе реакций селективного окисления [1]. Для МОКП семейства UiO (UiO-66, UiO-67 и др.) показано, что их стабильность, площадь поверхности, пористость, адсорбционные и каталитические свойства связаны с количеством дефектов в структуре [2]. Кроме того, на дефектных позициях в структуре МОКП могут образовываться кислотные и основные центры, влияющие на каталитические свойства [3].

В данной работе мы показали, что в реакции окисления метилфенилсульфида 30%-ной H_2O_2 в присутствии Zr-МОКП UiO-66 наблюдаются диффузионные ограничения, а также оценили размер частиц, при котором их вклад минимален. Мы продемонстрировали влияние общей дефектности, а также содержания основных центров в представленных образцах на каталитическую активность UiO-66 в окислении метилфенилсульфида. Основные центры определены количественно с применением новой методики, основанной на жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты из гексана. В комбинации с ЯМР-спектроскопией данный метод позволил показать природу основных центров в составе UiO-66.

Используемые в ходе работы методы позволили разделить влияние основных факторов (массоперенос, дефектность, кислотно-основные центры), определяющих каталитическую активность UiO-66, и тщательнее изучить природу каталитических центров UiO-66.

Литература

1. Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis. Schröder, M., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2010.
2. Taddei, M. When defects turn into virtues: The curious case of zirconium-based metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2017, 343, 1–24.
3. C. Caratelli, J. Hajek, F.G. Cirujano, M. Waroquier, F.X. Llabrés i Xamena, V. Van Speybroeck, Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification, *J. Catal.*, 352 (2017) 401–414.



Железосодержащие цеолитные материалы как катализаторы аэробного окислительного обессеривания модельного топлива

Латыпова С.Ш., Есева Е.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: c113518@gmail.com

Негативное влияние содержания серы в нефти, заключающееся в коррозии оборудования, отравлении катализаторов в процессах нефтепереработки, а также в образовании оксидов серы, загрязняющих окружающую среду, делает весьма важной задачу по ее удалению. Основным методом обессеривания нефтяных фракций является процесс гидроочистки. Главными недостатками традиционного процесса гидрообессеривания являются жесткие условия (300–400 °С, 3–6 МПа), а также большой расход водорода. Все большее распространение получают безводородные методы обессеривания, а одним из перспективных методов безводородной сероочистки можно признать процесс аэробного окислительного обессеривания, где в качестве окислителя сернистых соединений выступает доступный и дешевый кислород воздуха. Кислород является парамагнитной и бирадикальной частицей, требующей особого процесса активации [1]. Цеолиты как материалы – носители активной фазы обладают высокоразвитой пористой структурой, высокой термической стабильностью, регулируемой кислотностью. В промышленном масштабе цеолиты находят широкое применение, а промотирование цеолитных материалов металлами дает возможность расширить их применение в качестве катализаторов в различных процессах [2].

В настоящей работе синтезированы железосодержащие цеолитные катализаторы на основе ZSM-5 различными подходами с получением наиболее эффективной каталитической системы. Исследована их каталитическая активность в реакции окисления дибензотиофена кислородом воздуха. Показано, что такие параметры, как способ нанесения, загрузка и прекурсор железа, температурная обработка оказывают влияние на каталитическую активность. Наибольшая активность наблюдается для катализатора, полученного путем трехкратной пропитки цеолита типа ZSM-5 водным раствором хлорида железа с содержанием активной фазы 3 масс.%. В присутствии Fe-ZSM-5 была достигнута 100 % конверсия дибензотиофена при 150 °С в течение двух часов.

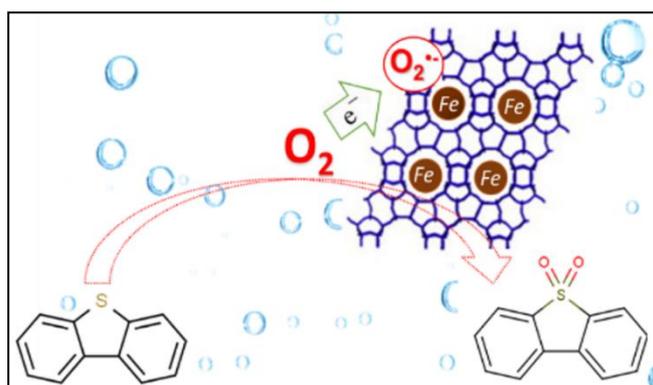


Рис. 1. Схема аэробного окисления дибензотиофена в присутствии железосодержащего цеолита.

Литература

1. Shafiq I. et al. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // Journal of Cleaner Production. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 294.
2. Wang H., Wang L., Xiao F.S. Metal@Zeolite Hybrid Materials for Catalysis // ACS Central Science. American Chemical Society, 2020. Vol. 6, № 10. P. 1685–1697.

Региоселективность гидратации алкинов с помощью N-гетероциклических карбеновых комплексов золота(I) с расширенным циклом
Лысенко А.Н.¹, Ржевский С.А.^{1,2}, Минаева Л.И.², Топчий М.А.^{1,2}, Асаченко А.Ф.^{1,2}

Студент, 3 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: antonim1@mail.ru

Гидратация алкинов, катализируемая комплексами золота, является эффективным и надежным современным методом органической химии для получения ценных реакционноспособных кислородсодержащих структур из промышленного сырья [1].

Несмотря на высокую активность золотых катализаторов, основной проблемой катализа является региоселективность процесса в случае несимметричных алкинов. Известно, что использование карбеновых лигандов вместо фосфиновых значительно повышает селективность образования продукта присоединения по Марковникову [2].

В работе исследована каталитическая активность различных комплексов золота с карбеновыми лигандами с расширенным циклом, а также проведены теоретические исследования каталитического процесса для оценки влияния стерических и электронных эффектов на селективность.

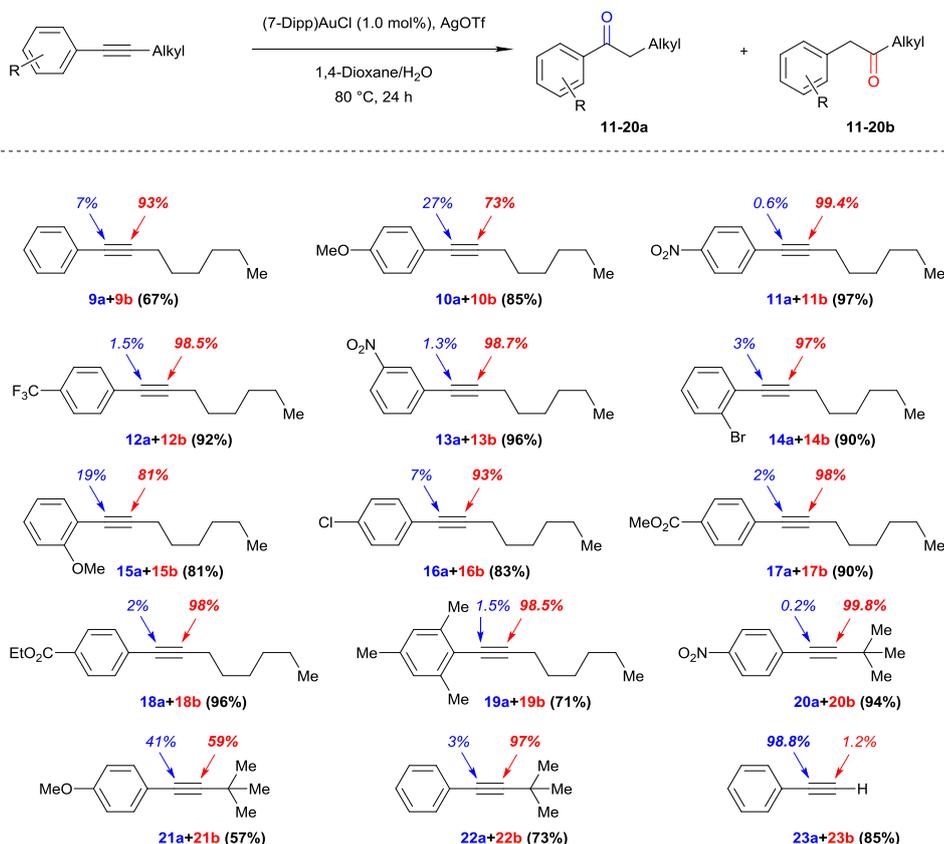


Рис. 1 Региоселективность гидратации ацетиленов различной структуры в присутствии (7-Dipp)AuCl/AgOTf в смеси 1,4-диоксан\вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 17-73-20023). Часть работы (синтез субстратов) выполнен в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

- Goodwin J. A., Aponick A. Regioselectivity in the Au-catalyzed hydration and hydroalkoxylation of alkynes // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, P. 8730-8741.
- Marion N., Ramón R. S., Nolan S. P. [(NHC)Au^I]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 448-449.

Разработка мезопористых наноструктурированных каталитических систем для процесса Фишера-Тропша с использованием микроволнового излучения

Мазурова К.М.¹, Мияссарова А.Ф.¹, Ставицкая А.В.¹

Аспирант, 2 курс аспирантуры

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: mazurovachris55@mail.ru

Синтетические продукты, получаемые по методу Фишера-Тропша, востребованы на Российском и мировом рынках. Основным преимуществом топлив, получаемых по данному способу, является отсутствие серо- и азотсодержащих соединений, а также снижение выбросов СО и ароматических углеводородов. В этом гетерогенном процессе эффективность катализаторов зависит в основном от способа получения, носителя и активного металла с оптимальным размером частиц 6–10 нм [1].

В настоящее время не существует технологий получения высокоселективных и при этом активных в реакциях Фишера-Тропша наноструктурированных катализаторов с нанокластерами или наночастицами, синтезированными селективно на поверхности мезопористых носителей. Для решения данной проблемы нами изучены кобальтовые и рутений-кобальтовые системы на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и глинозема. Нанесение активного металла на поверхность проводили с использованием микроволнового излучения. Для оценки эффективности разработанной методики также получены системы пропиткой с помощью ультразвукового метода диспергирования металлических активных центров. Биметаллические катализаторы восстанавливали в потоке водорода и/или борогидрида натрия. Полученные системы охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Каталитическая активность исследована на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья = 10 нл/ч*г_{кат}, соотношении СО/Н₂ = 1/2, температуре = 210–260 °С, давлении = 2 МПа.

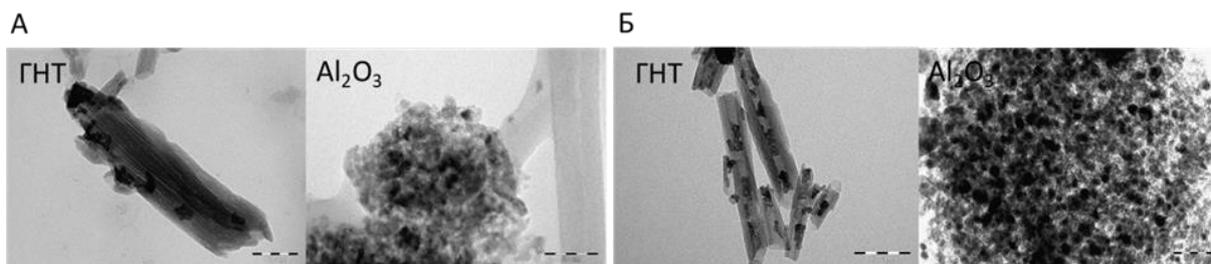


Рис.1. ПЭМ-изображения рутений-кобальтовых катализаторов, восстановленных NaBH₄, на основе алюмосиликатных нанотрубок (ГНТ) и глинозема (Al₂O₃) с использованием ультразвукового метода (А) и микроволнового излучения (Б).

Таким образом, нами предложена новая стратегия синтеза наночастиц с использованием микроволнового излучения. В результате получены системы с более однородным и узким распределением частиц по размеру со средним диаметром 7-8 нм в отличие от традиционного метода пропитки. При этом ключевую роль в активности и селективности по жидким углеводородам играет не только природа носителя, но и восстанавливающего агента. Показано, что наибольший выход по жидким углеводородам достигается для системы, полученной восстановлением NaBH₄, с использованием алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве носителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, номер проекта FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

Литература

1. 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.



Использование СВЧ-нагрева при каталитической изомеризации n-алканов

Макова А.С.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
институт экотехнологий и инжиниринга, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: ankamackova@yandex.ru

Изомеризация линейных n-алканов является эффективным способом повышения качества бензина и улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива и смазочных масел. Также изомеризация – это процесс для получения индивидуальных изоалканов, используемых в дальнейшем как сырье для нефтехимического синтеза [1].

Новизна данной работы заключается в использовании СВЧ-нагрева в процессе изомеризации.

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию действия волн СВЧ-диапазона на вещество, в частности влияния СВЧ-нагрева на протекание каталитических реакций. Применение СВЧ-воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет в ряде случаев получить катализаторы с более равномерным распределением частиц, ускорить процесс приготовления катализаторов, осуществить равномерный прогрев объемной фазы катализатора. В случае катализаторов, состоящих из нескольких фаз, замена традиционного нагрева СВЧ-обработкой может способствовать предпочтительному образованию отдельных фаз. Варьирование частот излучения в ряде случаев позволяет получить катализаторы с заданной дисперсностью. При применении СВЧ-активации в каталитическом процессе в большинстве случаев наблюдается снижение температуры начала реакции, повышение активности и/или селективности, а также изменение состава продуктов реакции [2].

Катализаторы изомеризации являются бифункциональными: на металлических активных центрах протекают реакции дегидрирования/гидрирования, на кислотных центрах – изомеризация углеродного скелета. В текущей работе были получены и испытаны катализаторы, хорошо зарекомендовавшие себя в процессе изомеризации – сульфатированный оксид циркония на угле (получен методом соосаждения), фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота на угле (получен методом пропитки по влагоемкости). Уголь использовали как носитель, который хорошо поглощает СВЧ-излучение.

Реакцию проводили на проточной СВЧ-установке. В качестве сырья использовали n-гексан.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

Литература

1. Liu N., Ma Z., Wang S., Shi L., Hu X., Meng X. Palladium-doped sulfated zirconia: Deactivation behavior in isomerization of n-hexane // Fuel. 2020. V. 262. P. 116566.
2. Кустов Л.М., Синев И.М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. T. 84. № 10. С. 1676-1694.



Синтез катализаторов $\text{CuZnO}/\text{SiO}_2$ с использованием бета-циклодекстрина в качестве темплата и их исследование в реакции гидрирования CO_2

Машкин М.Ю.¹, Шамарин В.А.²

Студент, 4 курс специалитета

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

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

E-mail: mikhail.y.mashkin@gmail.com

Метанол представляет собой ценное сырье в органическом синтезе, а также может быть использован как растворитель, топливная присадка, хладагент. Мировое производство метанола с годами растет, в основном используется процесс получения метанола из синтез-газа. Интересным с точки зрения устойчивого развития является процесс получения метанола гидрированием CO_2 . В данном случае помимо производства метанола происходит утилизация углекислого газа, который является парниковым газом. Термодинамика реакции получения метанола из CO_2 менее благоприятная, чем термодинамика его получения из синтез-газа. Стадия гидрирования CO_2 в CO характеризуется значением энтальпии $\Delta_r H^\circ(500 \text{ K}) = +39.8 \text{ кДж/моль}$. В связи с этим необходимо разработать эффективный и стабильный катализатор процесса получения метанола и утилизации углекислого газа.

В настоящей работе темплатным методом синтезирована серия силикагелей с использованием смеси бета-циклодекстрина и мочевины в качестве темплата. На стадии гидролиза ТЭОС, использованного в качестве кремнийсодержащего прекурсора, варьировали количество вводимой воды. Таким образом получены образцы гелей-носителей, обладающие различными текстурными характеристиками (рис. 1а). На каждый из силикагелей нанесли растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ пропиткой из избытка раствора. Все образцы содержали 5 масс. % меди, мольное соотношение $\text{Cu}/\text{Zn} = 2:1$. Полученные образцы исследовали в реакции гидрирования CO_2 при давлении 50 атмосфер в температурном интервале 150–300 °С, соотношение потоков $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1:3$.

Образцы носителей исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота ($S_{\text{уд}}$ составила 382, 463 и 635 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ для образцов $\text{SiO}_2\text{-}20\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{-}1.5\text{H}_2\text{O}$), а катализаторы — методами РФА, СЭМ, РСМА. В каталитических экспериментах на образцах с максимальным и средним количеством воды наблюдается селективность по метанолу свыше 90 % (рис. 1б).

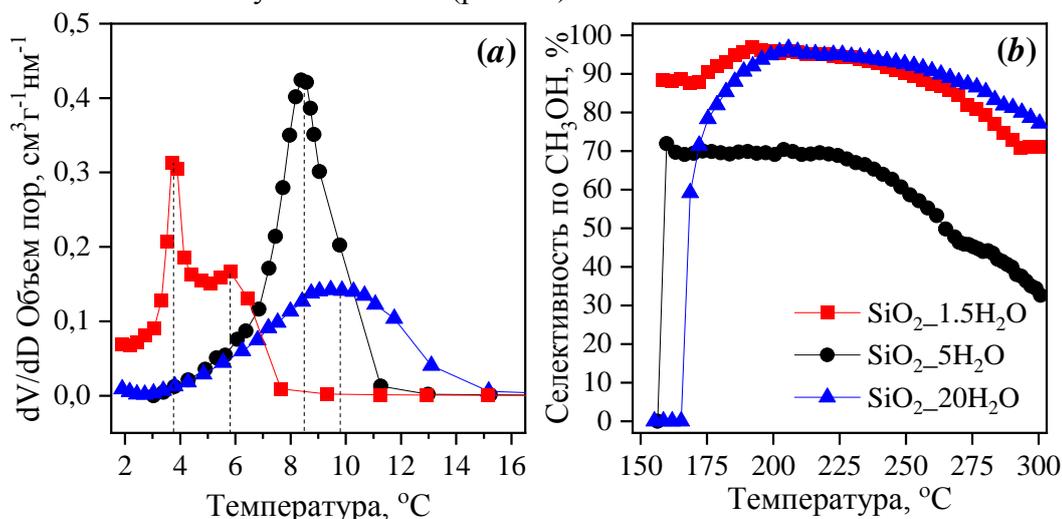


Рис. 1. Текстурные характеристики носителей (а); результаты каталитических испытаний в реакции гидрирования CO_2 (б).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант 075-15-2021-591).

**Получение бутадиена из пропилена и формальдегида на фосфатных катализаторах****Назарова В.И., Никифоров А.И.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: nazarovavictoria194@gmail.com*

В настоящее время бутадиен, мономер для получения шин, синтетических каучуков и пластмасс, получают в основном термическим пиролизом нефти и прямогонного бензина в качестве побочного продукта, суммарный выход бутадиена и изопрена при этом не превышает 5 %. Постоянно увеличивающийся спрос на бутадиен обуславливает разработку новых способов его синтеза. Одним из перспективных направлений является получение его по реакции Принса из формальдегида и пропилена, которые могут быть получены как из нефтяного сырья, так и из возобновляемого через синтез-газ и метанол/диметиловый эфир.

Цель данной работы заключалась в изучении фосфатов ниобия, алюминия и циркония в одностадийном газофазном синтезе бутадиена по реакции Принса из пропилена и формальдегида.

Фосфаты алюминия (AlP), циркония (ZrP) и ниобия (NbP) получали взаимодействием ортофосфорной кислоты с $AlCl_3$, $ZrOCl_2$, и Nb_2O_5 соответственно. Полученные осадки фильтровали, промывали водой, сушили при 110 °С, после чего прокаливали в токе воздуха при 400 °С в течение 3 часов.

Физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, СЭМ, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH_3 , ИК спектроскопии адсорбированного пиридина. Реакцию конденсации пропилена с формальдегидом проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора в токе гелия при температуре 275 °С, давлении 0.1 МПа, скорости подачи формалина 2.2 г/ч, пропилен 16 мл/мин, мольном соотношении пропилен:формальдегид = 1.5, масса катализатора составляла 1.0 г.

Все синтезированные фосфаты представляли собой аморфные вещества. Элементный анализ показал, что мольное отношение М/Р составило 0.6 для ZrP, 1.5 для AlP, и 2.4 для NbP, что позволяет предположить, что фосфат циркония соответствует формуле $Zr(HPO_4)_2$, а в случае фосфатов алюминия и ниобия большое содержание металла в них может быть связано с образованием оксидной фазы на поверхности фосфатов. По данным низкотемпературной адсорбции азота полученные AlP, ZrP и NbP имели площадь поверхности 170, 200 и 120 м²/г соответственно, и характеризовались широким распределением пор по размерам. На кривых ТПД NH_3 для всех образцов наблюдали один пик, при этом по температуре его максимума фосфаты располагаются в ряд AlP < NbP < ZrP, по количеству десорбированного аммиака: NbP < ZrP < AlP. По увеличению содержания брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) по данным ИКС адсорбированного пиридина фосфаты можно расположить в ряд AlP < ZrP < NbP, который соответствует росту ионного характера связи в данных металлфосфатах.

Исследование каталитических свойств полученных фосфатов показало, что более 70 % образующихся в реакции продуктов составляют бутадиен и монооксид углерода. По конверсии формальдегида, селективности образования и съему целевого продукта бутадиена изученные металлфосфаты располагаются в ряд: AlP < ZrP < NbP, который коррелирует с количеством каталитически активных БКЦ. Конверсия CH_2O на наиболее активном NbP составила 4.5%, мольная селективность по бутадиену 32.8 %.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-03-00587-а).





Непрерывное селективное газофазное восстановление карвакрола из карвона на нанесенных палладиевых катализаторах

Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

Аспирант 2 года обучения

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
неорганический факультет, Иваново, Россия*

E-mail: kirillnikitin09@gmail.com

Основной проблемой гидрирования карвона является малая селективность по отношению к продуктам (карвотанацетон, дигидрокарвон, карвоментон, карвоментол, карвеол и т. д.). В настоящее время существует проблема определения оптимальных условий гидрирования карвона в мягких условиях в различных растворителях, при разной температуре для достижения полного превращения карвона и для повышения селективности по продуктам. Давление незначительно влияет на путь реакции гидрирования карвона. Основными факторами, по нашему мнению, является загрузка катализатора, температура и природа растворителя.

Карвон включает три группировки, которые можно гидрировать: две двойные связи углерод-углерод ($-C=C-$) и карбонильную группу ($-C=O$). Двойные связи $-C=C-$ как термодинамически, так и кинетически более реакционноспособны по сравнению с карбонильной связью.

Мы исследовали влияние носителя на непрерывную конверсию карвона, полученного из биомассы, в карвакрол. Условия проведения реакции в газовой фазе - атмосферное давление и 423 К, палладиевый катализатор, нанесенный на углерод, оксид алюминия и оксид церия. Массивный Pd был взят в качестве эталона. Характеристика катализатора включает исследования общей площади поверхности, температурно-программированное восстановление (TPR), титрование H_2/O_2 и анализ STEM.

Наблюдается увеличение селективности по карвакролу (до 100 %) при снижении молярного соотношения H_2 :карвон (от 20-кратного избытка до значения ниже стехиометрического). Исключительное образование карвакрола при полной конверсии достигнуто на массивном Pd, Pd/Al₂O₃ и Pd/C. Образование карвеола на Pd/CeO₂ связано с адсорбцией/активацией $-CH=O$ на кислородных вакансиях (подтверждено измерениями TPR и титрованием O₂). Наши результаты создают основу для разработки устойчивого процесса производства карвакрола из исходного сырья, полученного из биомассы, с достижением самого высокого заявленного выхода (100 %) в мягких условиях реакции.

Кинетический контроль четко установлен экспериментальным изменением скорости перемешивания, размера частиц катализатора, отношения подачи катализатора / карвона и температуры.

Каталитическая активность коррелирует с критическими характеристиками катализатора.

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Экспериментальная часть работы выполнена в рамках Гранта Президента МК-4147.2022.1.3.

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

Литература

1. Bhatia, S., McGinty, D., Letizia, C. Fragrance material review of carveol // Food and Chemical Toxicology. 2008. P. 85 – 87.
2. Atta-ur-Rahman. Studies in Natural Products Chemistry / Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones . Chapter 7. 2013. P. 233-267.
3. Morica, C., Tumino, G., & Vakeria, T. Chapter 35. Carvone Oils / Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Academic Press, 2016. P. 309 - 316.





Новый подход к повышению активности PtCu/C электрокатализаторов реакции восстановления кислорода

Павлец А.С., Алексеенко А.А.

Аспирант, 2 год обучения

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: angelina.pavlez@mail.ru

Наноструктурные платиноуглеродные материалы являются наиболее эффективными катализаторами для водородо-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной [1]. Исследования сплавов на основе Pt и некоторых d-металлов (Cu, Ni, Co) показали перспективу получения высокоактивных катализаторов реакции восстановления кислорода (РВК) с пониженным содержанием благородного металла [2]. Большое количество работ посвящается изучению процессов химического и электрохимического растворения легирующего компонента, которые приводят к образованию наночастиц (НЧ) с de-alloyed структурой. Электрохимическое удаление атомов неблагородного металла из сплава является многообещающей стратегией изменения химического состава поверхности НЧ с целью значительного улучшения каталитических характеристик материала в токообразующих реакциях. В основе данного исследования лежит гипотеза о том, что содержание легирующего компонента оказывает существенное влияние на реорганизацию структуры биметаллических НЧ в ходе электрохимического делегирования, что, в свою очередь, влияет на активность катализатора в РВК.

В работе изучена микроструктура и электрохимическое поведение ряда PtCu/C материалов различного состава (от PtCu_{0,2} до PtCu_{1,9}), полученных простым методом синтеза (в одну стадию). Показано, что после циклирования в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В в течении 100 циклов полученные PtCu/C характеризуются близким составом (PtCu_{0,2} - PtCu_{0,3}) несмотря на различное исходное содержание меди (Рис. 1).

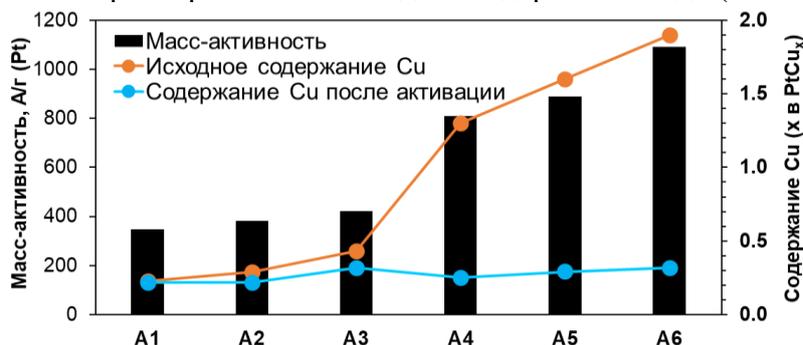


Рис. 1. Масс-активность в РВК и содержание меди до и после электрохимической активации в PtCu/C материалах.

Однако масс-активность в РВК таких материалов отличается существенно и немонотонно повышается по мере увеличения содержания меди в исходном образце (Рис. 1), что позволяет сделать вывод о различной структуре и составе биметаллических наночастиц после электрохимической активации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-79-10211.

Литература

1. Kodama K., Nagai T., Kuwaki A., Jinnouchi R., Morimoto Y. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles // Nat. Nanotechnol. 2021. Vol. 16. P. 140–147.
2. Moriau L.-J., Hrnjić A., Pavlišić A., Kamšek A.-R., Petek U., et. al. Resolving the nanoparticles' structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts / iScience. Vol. 24. 102102.



**Методы управления морфологией, активностью и стабильностью****Pt/C катализаторов****Паперж К.О., Гутерман В.Е.***Аспирант, 1 год обучения**Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: kpaperzh@yandex.ru*

Одними из важнейших компонентов топливных элементов с протонообменной мембраной являются катализаторы, которые обеспечивают реализацию токообразующих реакций на аноде окисления водорода и на катоде восстановления кислорода (РВК) [1]. Они представляют из себя наночастицы (НЧ) платины и/или ее сплавов, нанесенные на поверхность углеродного носителя. Размер, форма и распределение металлических частиц по поверхности подложки влияют на функциональные характеристики катализаторов (площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в электрохимических реакциях и стабильность) [1]. Поэтому разработка новых методов получения платиноуглеродных катализаторов с возможностью управления их структурой и ее исследования являются актуальной задачей. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, рН, облучение среды и продолжительность действия этих факторов. Ультрафиолетовое излучение способно активировать дополнительные центры сорбции/нуклеации наночастиц платины на поверхности частиц носителя [2], а СО может выступать в роли пассиватора в процессе роста наночастиц платины, оба фактора способны влиять на размер наночастиц платины, их размерное и пространственное распределения [3].

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без, под УФ облучением и в атмосфере СО получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 2.4 до 2.0 нм. Коммерческий Pt/C катализатор HiSPEC3000 использовали в качестве образца сравнения. Оба дополнительных воздействия приводят к уменьшению среднего размера частиц и, как следствие, к повышению функциональных характеристик. Наиболее активный катализатор обладает ЭХАП более 120 м²/г(Pt) и активностью в РВК около 430 А/г(Pt), что практически в 2 раза превышает параметры Pt/C коммерческого HiSPEC3000. После ускоренного стресс-тестирования синтезированные материалы под УФ и в СО характеризуются большей масс-активностью в РВК, превышающей таковые параметры Pt/C образца, полученного без дополнительного воздействия, и коммерческого аналога на 40 %, что указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной.

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. Vol. 53. P. 102-121.
2. Paperzh K., Alekseenko A., Safronenko O., Nikulin A., Pankov I., Guterman V. UV radiation effect on the microstructure and performance of electrocatalysts based on small Pt nanoparticles synthesized in the liquid phase // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2021. Vol. 45. № 100517.
3. 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 // *Appl. Catal., B: Environmental.* 2018. Vol. 226. P. 608-615.





Влияние порядка нанесения Pd и Fe на каталитические свойства биметаллических катализаторов на оксиде алюминия в реакции гидродеchlorирования диклофенака

Песоцкий М.Д., Шишова В.В.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: mpesotskiy2003@gmail.com

Каталитическое гидродеchlorирование (ГДХ) считается эффективным и экологически безопасным методом утилизации хлорированных экотоксикантов, одним из которых является 2-(2,6-дихлоранилино)-фенилацетат (диклофенак, ДКФ) [1,2]. Он с трудом разлагается в природе, имеет высокую токсичность, и сильный потенциал биоаккумуляции [1]. В данной работе мы синтезировали биметаллические катализаторы (1 масс.% Pd, 0,5 масс.% Fe), нанесенные на γ -Al₂O₃ (Engelhard, 185 м²/г), последовательной (Fe, затем Pd) или совместной пропиткой носителя растворами соответствующих нитратов. После нанесения каждой соли следовала сушка при 150 °С и прокаливание при 400 °С. Для сравнения мы использовали 1 масс.% Pd/Al₂O₃. Катализаторы восстанавливали H₂ (0.6 л/ч) при 30 °С в водной среде (15 мл).

Текстурные характеристики катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота и СЭМ-ЭДА, способность к восстановлению методом ТПВ-H₂. Внешних различий в морфологии частиц не наблюдалось, удельная поверхность также совпадала. Катализаторы содержат преимущественно мезопоры.

Реакцию ГДХ осуществляли при 30 °С в реакторе периодического действия при постоянной подаче H₂ (0.6 л/ч). Содержание продуктов (ХАФА (2-(2-хлоранилино)-фенилацетат, и АФА (2-анилинофенилацетат) анализировали методом ВЭЖХ (Agilent 1100, колонка Zorbax SB-C18, 35 °С, УФ-детектор, 278 нм, элюент: 0.1М муравьиная кислота – ацетонитрил (1:1).

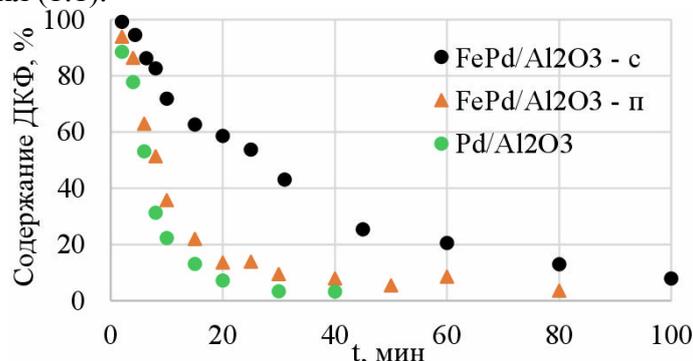


Рис. 1. ГДХ ДКФ (150 мг/л, 15 мл) при 30 °С, 0.05 г катализатора.

Как видно из рис. 1, катализаторы Pd/Al₂O₃ и FePd/Al₂O₃-п, полученный последовательной пропиткой, обеспечивают практически одинаково быструю (30 мин) конверсию ДКФ с получением АФА. Катализатор FePd/Al₂O₃-с, полученный совместной пропиткой, значительно менее активен. Концентрация ХАФА всегда проходит через максимум.

Исследование методом ТПВ-H₂ показало сходство между профилями Pd/Al₂O₃ и FePd/Al₂O₃-с, оба содержат пик разложения гидроксида палладия при 56–68 °С. Такой пик отсутствует в профиле FePd/Al₂O₃-с, содержащем пик поглощения водорода при 61 °С, что может свидетельствовать о более высокой дисперсности палладия в этом образце. Данные ТПВ-H₂ свидетельствуют о возможности восстановления Pd при низких температурах во всех трех катализаторах. Результаты работы показывают возможность эффективной утилизации ДКФ на PdFe биметаллических катализаторах на оксиде алюминия.

Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ.

Литература

1. J. Nieto-Sandoval et al. Sep. Purif. Technol., 227 (2019), Article 115717
2. J. Nieto-Sandoval et al. Chemosphere. 2018, V. 213. p. 141-148.



Циклобутадиеновые комплексы родия – новые катализаторы в синтезе амидов из донорных аренов, тозилзида и монооксида углерода

Петрушина Т.Н.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

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

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

E-mail: tanyapetrushina@mail.ru

Циклобутадиеновые комплексы родия обладают высоким потенциалом применения в катализе. За последние несколько лет продемонстрировано, что эти комплексы являются активными катализаторами в процессах восстановительного аминирования в присутствии СО и разложения диазосоединений. В соответствии с этим целью данной работы является расширение круга процессов, катализируемых циклобутадиеновыми комплексами родия, в частности, исследование их активности в реакции амидирования донорных аренов.

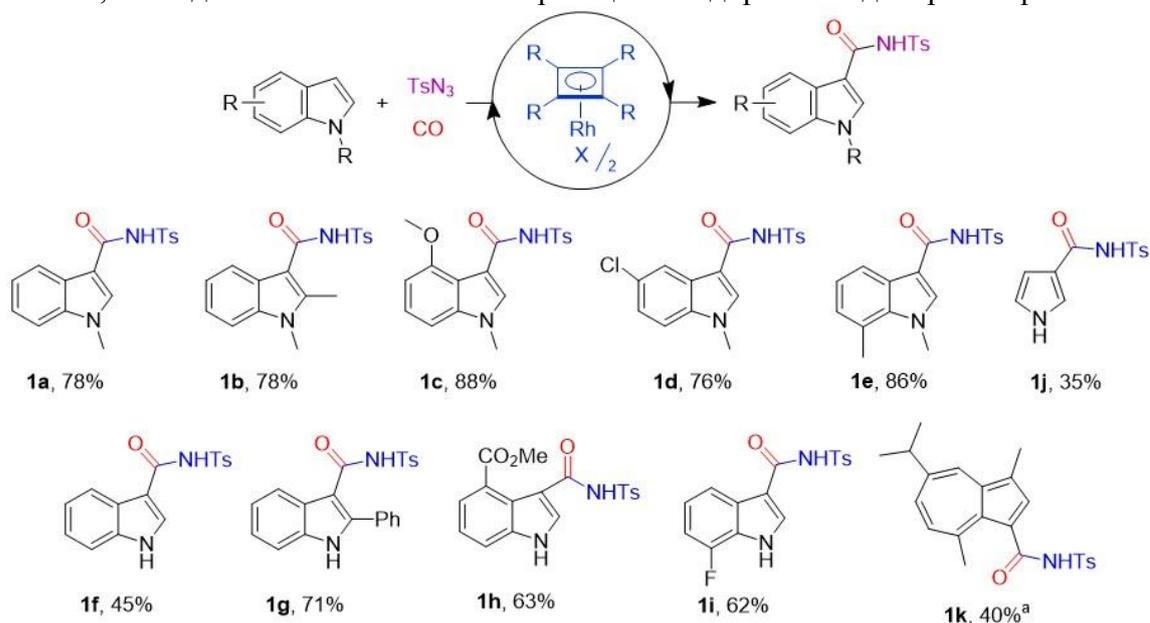


Схема 1. Предложенный метод синтеза амидов и обзор субстратов.

Мы показали, что циклобутадиеновые комплексы родия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях аминокарбонилирования донорных аренов, что позволило снизить загрузку катализатора до 0.5 мол.% в сравнении с 5 мол.% в случае аналогичного циклооктадиенового комплекса [1]. Показано, что предложенный метод синтеза дает целевые продукты с хорошими выходами (60–85 %), реакция толерантна к разнообразным заместителям в индольном кольце. На основании квантово-химических расчетов предложен новый механизм образования продуктов [2].

Литература

1. Yuan S., Han H., Li Y., Wu X., Bao X., Gu Z., Xia J. Intermolecular C–H amidation of (hetero)arenes to produce amides through rhodium-catalyzed carbonylation of nitrene intermediates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 8887-8892.
2. Shvydkiy N. V., Petrushina T. N., Perekalin D. S. Cyclobutadiene rhodium complexes as catalysts for the synthesis of amides from electron-rich arenes, tosyl azide and CO // *ChemCatChem.* 2021. Vol. 13 (12). P. 2873-2878.

Пиразинопорфирины как новый тип эффективных фотокатализаторов

Поливановская Д.А., Абдулаева И.А., Бирин К.П.

Младший научный сотрудник

Институт 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.

На основании ранее разработанного подхода к β -функционализации порфирина был получен набор новых пиразинопорфиринов, содержащих на своей периферии фосфонатные и метилкарбоксилатные якорные группы [1] (Схема 1).

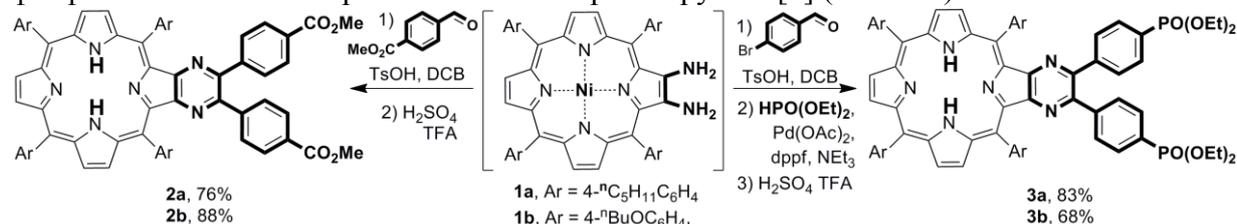
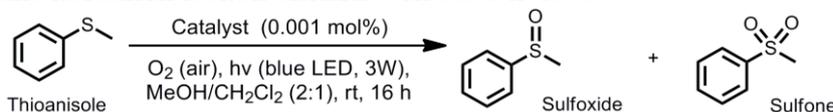


Схема 1. Синтез новых пиразин-аннелированных порфиринов

Анализ фотокаталитической активности полученных порфиринов на примере фотоиндуцированной реакции окисления тиоанизола показал, что в присутствии 0.001 мол.% порфирина за 16 ч достигается полная конверсия субстрата и высокая селективность по сульфоксиду, что свидетельствует о крайне высокой фотокаталитической активности разработанных фотосенсибилизаторов (TON = 95060–98000), существенно превышающей активность ранее описанных аналогов (Таблица 1).

Таблица 1. Анализ каталитической активности **3a-b** и **4a-b**



Катализатор	Конверсия (%)	Селективность (%)	
		Сульфоксид	Сульфон
TRP	39	100	0
3a	100	98	2
4a	99	98	2
3b	98	97	3
4b	100	98	2

При этом в присутствии такого же количества нефункционализованного аналога – тетрафенилпорфирина (TRP) – конверсия субстрата составила всего 39 %, что, по-видимому, говорит о том, что гетероциклическое расширение улучшает фотокаталитические характеристики порфиринов. Сравнительный анализ энергий молекулярных орбиталей не выявил причин повышенной эффективности пиразин-аннелированных порфиринов по сравнению с TRP. Однако расчет триплетных уровней данных соединений показал, что энергия триплетного состояния пиразинопорфиринов ближе к энергии перехода между триплетным и синглетным состояниями кислорода, чем в случае с TRP.

Далее планируется иммобилизация полученных порфиринов на поверхности твердых подложек и исследование каталитической активности гибридных материалов.

Литература

1. Abdulaeva I. A. et al. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: catalysis matters //RSC Advances. – 2020. – Т. 10. – №. 69. – С. 42388-42399.



Фотокатализаторы $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ и $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ для получения водорода под действием видимого излучения

Потапенко К.О.^{1,2}, Куренкова А.Ю.², Козлова Е.А.²

Студент, 2 курс магистратуры

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

E-mail: k.potapenko@g.nsu.ru

В настоящее время остро стоит вопрос развития альтернативных источников энергии. Одним из таких источников является солнечное излучение, энергия которого может быть преобразована в химическую в процессе фотокаталитического получения водорода. Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных и стабильных фотокатализаторов [1].

Целью данной работы является создание эффективных фотокатализаторов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и марганца $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ для фотокаталитического выделения H_2 под действием видимого света с последующим выявлением корреляций между физико-химическими свойствами и активностью материалов. Синтезированы фотокатализаторы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0.4-0.8$) методом прямого осаждения солей металлов с последующей гидротермальной обработкой ($T = 100-140$ °C) [2]. Наиболее высокую активность проявил образец $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ NT120. На поверхность данного фотокатализатора нанесли частицы сульфидов никеля и меди методом осаждения из растворов солей.

При нанесении частиц сульфида никеля на поверхность данного образца скорость выделения водорода составила 28.5 мкмоль мин^{-1} , что в 4 раза выше по сравнению с немодифицированным фотокатализатором. В случае осаждения CuS на поверхность $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ NT120 максимальность скорость фотокаталитического выделения водорода составила 7.23 мкмоль мин^{-1} .

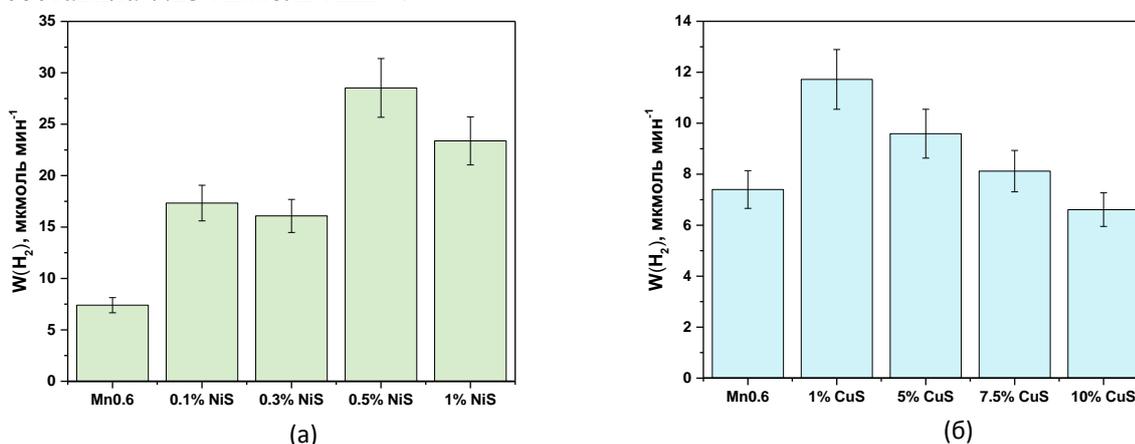


Рис.1 Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от содержания: (а) сульфида никеля NiS, (б) сульфида меди CuS.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

Литература

1. Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. №.9 С. 870-906.
2. Potapenko K.O., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Kozlova E.A.. // Nanomaterials. 2021. V.11. N2. 355:1-16



Углеродная эрозия массивных Ni- и Co-сплавов в среде хлоруглеводородов и синтез функционализированных углеродных нановолокон

Потылицына А.Р.

Студент, 1 курс магистратуры

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: arina231299@mail.ru

Углеродная эрозия (УЭ) – это хорошо известное явление в области материаловедения. УЭ металлических изделий – это постепенное и необратимое разрушение массивных металлов или сплавов, подверженных длительному воздействию углеродсодержащей реакционной среды при высокой температуре (400–800 °С) [1]. Явление УЭ неизбежно сопровождается все химические процессы, в которых используются такие газы, как CO, CO₂, CH₄ и другие углеводороды, что в конечном итоге приводит к деградации материала реакторов и необходимости их замены.

С другой точки зрения, результат протекания УЭ заключается в возникновении самоорганизующейся каталитической системы, которая представлена множеством дисперсных активных частиц, спонтанно сформировавшихся в результате воздействия реакционной среды [2]. Образующиеся активные частицы являются центрами роста углеродных нановолокон (УНВ), структура которых определяется исходным составом сплава, температурой реакции и природой углеродсодержащего субстрата. Использование хлорированных углеводородов в качестве источника углерода позволяет провести one-pot функционализацию поверхности УНВ [3], а также решить острую экологическую проблему, связанную с утилизацией высокотоксичных отходов.

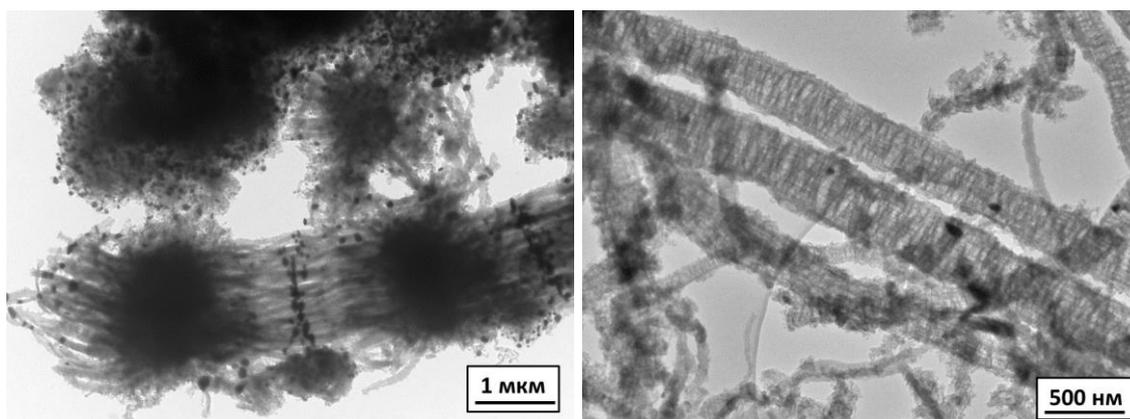


Рис. 1. Снимки ПЭМ углеродных нановолокон, полученных в результате углеродной эрозии массивного сплава 96Ni-4W

В работе будут показаны результаты по целенаправленному использованию УЭ для синтеза углеродных наноматериалов из хлорзамещенных углеводородов (C₂HCl₃). В качестве предшественников катализаторов использовались массивные Ni-M и Co-M сплавы. В докладе будут представлены данные по исследованию кинетических закономерностей разрушения исходных сплавов и роста углеродного продукта. Будут обсуждены результаты физико-химических методов анализа полученных образцов (РФЭС, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и др.).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00414).

Литература

1. H. J. Grabke. Mater. Corros. 2003. V. 54. 736-746.
2. I. V. Mishakov, Yu. I. Bauman, D. V. Korneev, A. A. Vedyagin. Top. Catal., 2013, 56, 1026.
3. A. R. Potylitsyna et al. React. Kinet. Mechan. Catal. 2022. P. 1-18.

**Синтез и исследование Ru- и Ni-содержащих катализаторов****в глубоком гидрировании ароматических углеводородов в присутствии воды**
Прудников В.С., Засыпалов Г.О., Зейналов Т.М., Климовский В.А., Глотов А.П.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва, РоссияE-mail: prudnikov.v@gubkin.ru

Современные экологические стандарты, нормирующие содержание ароматических углеводородов в моторных топливах, повышенное содержание которых ухудшает качество топлив, делают процесс каталитического гидрирования приоритетным направлением в нефтехимии.

В работе синтезированы Ru- и Ni-содержащие катализаторы с содержанием металла 2 масс.% на основе нанотрубок галлуазита, модифицированных органическими силанами. Проведено сравнение активности полученных катализаторов в процессе глубокого гидрирования ароматических углеводородов.

Состав и морфология катализаторов охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, термопрограммированного восстановления водородом. Активность синтезированных катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок исследована в процессе гидрирования ароматических углеводородов в водно-органической среде в диапазоне температур 40–180 °С, давлении 3 МПа, и мольном соотношении субстрат/ металл = 2000.

Установлено, что модификации алюмосиликатных нанотрубок органическими силанами позволяет селективно интеркалировать наночастицы активной фазы во внутреннюю полость нанотрубок галлуазита, что в совокупности с гидрофобным эффектом предотвращает дезактивацию синтезированных систем в гидрировании ароматического сырья в водно-органических средах.

В результате каталитических испытаний по гидрированию ароматических субстратов в присутствии воды установлено, что катализатор Ru@ГНТ-С₁₆ проявляет наибольшую активность (TOF – 2000 ч⁻¹) в сравнении с Ni-содержащими аналогом (рис.1). Следует отметить, что синтезированные Ru-содержащие системы практически не чувствительны к растворителю [1].

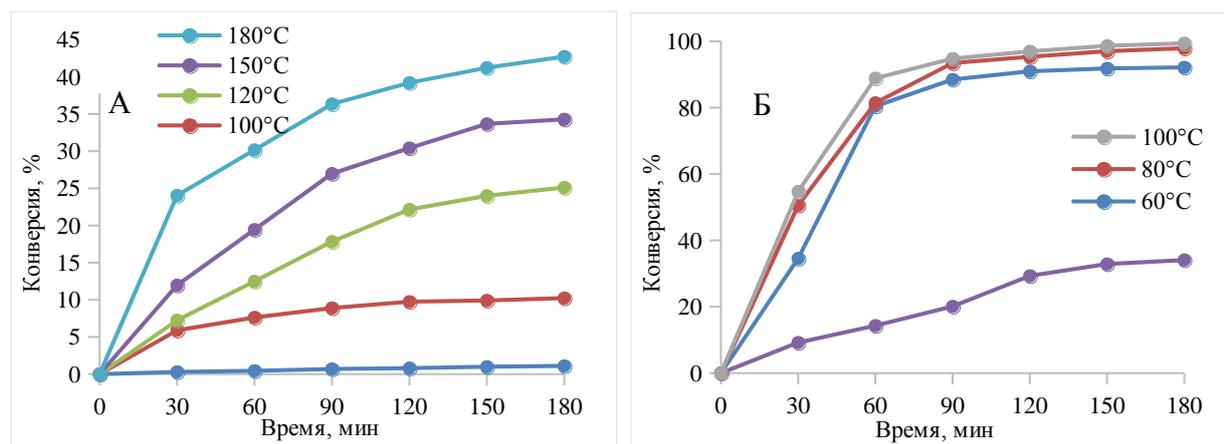


Рис.1. Зависимость конверсии бензола в водно-органической фазе от времени реакции на катализаторе Ni@ГНТ-С₁₆ (А), Ru@ГНТ-С₁₆ (Б).

Литература

1. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // ChemSocRev. 2021. vol. 50. P. 9240



**Реакция каталитической орто-пара конверсии протия на моно- и биметаллических наночастицах меди и серебра****Пшеницын М.Б., Боева О.А.***Студент, 6 курс специалитета**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия**E-mail: pshenmichail@gmail.com*

При уменьшении размеров агрегатов вещества до 1–100 нм, оно начинает проявлять новые, с точки зрения привычной физики и химии, свойства [1]. Данное явление уже находит своё применение в прикладных отраслях, в том числе в катализе, однако требует дальнейших всеобъемлющих исследований.

В данной работе представлены результаты каталитических исследований наночастиц серебра, меди и их соединений в низкотемпературной реакции орто-пара конверсии водорода [2,3].

Наночастицы меди и серебра нанесены на γ - Al_2O_3 , произведённый Редкинским каталитическим заводом (марка «трилистник», удельная поверхность – 220 $\text{m}^2/\text{г}$). Наночастицы получены методом пропитки носителя раствором соли металла, дальнейшим её разложением и восстановлением в среде водорода.

Каталитическая активность образцов с вариативным соотношением наночастиц серебра и меди изучена в реакции орто-пара конверсии протия при температуре кипения жидкого азота (77 К). Результаты данных исследований приведены в таблице ниже.

Таблица 1. Сводная таблица результатов исследования каталитических свойств моно- и биметаллических наночастиц на основе меди и серебра в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К

Соотношение наночастиц	100 % Cu	50%Cu:50%Ag	25%Cu:75%Ag	100%Ag
$K_{\text{уд}}^{77}$, молекул·с ⁻¹ ·см ⁻²	$(5.0 \pm 1.1) \cdot 10^{14}$	$(1.0 \pm 1.3) \cdot 10^{15}$	$(8.7 \pm 1.1) \cdot 10^{14}$	$(6.3 \pm 1.1) \cdot 10^{14}$

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В отличие от массивных металлов, наночастицы меди и серебра проявляют каталитическую активность в реакции орто-пара конверсии протия, наибольшей активностью обладают биметаллические частицы с соотношением металлов в прекурсорах 50 : 50;
2. Биметаллические наночастицы меди и серебра обладают небольшим синергическим эффектом в сравнении с монометаллическими частицами.
3. Реакция орто-пара конверсии при 77 К протекает по магнитному механизму, что свидетельствует о наличии магнитных свойств у исследованных наночастиц.

Литература

1. Поленов Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий [Текст]: учебное пособие / Ю.В. Поленов, М.В. Лукин, Е.В. Егорова ; М-во образования и науки Российской Федерации, Ивановский государственный химико-технологический ун-т. - Иваново: Ивановский государственный химико-технологический ун-т, 2013. - 195 с.
- 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.





Исследование фотокаталитической активности частиц оксида цинка, модифицированных наночастицами серебра

Радайкин Д.Г.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: dima19980219@gmail.com

Современный мир полон нерешенных острых экологических вопросов. Один из важных – это загрязнение окружающей среды отходами производства, а именно слив органических веществ, выбросы в атмосферу и т.п. Большинство химических отходов требуют нейтрализации перед сбросом. Фотокатализ является высокоэффективным способом уменьшения концентраций загрязняющих веществ. Ключевые характеристики катализатора: нетоксичность, низкая себестоимость и высокая эффективность поглощения света. Этим требованиям соответствует полупроводниковый материал ZnO. Энергия запрещенной зоны ZnO (3.37 эВ) имеет близкое значение к энергии запрещенной зоны TiO₂ (3.2 эВ), наиболее часто используемого фотокаталитического материала, поэтому теоретически он обладает такой же фотокаталитической способностью [1]. Настройка размера и морфологии частиц свойств материала может обеспечить варьирование фотокаталитической активности [2].

В настоящей работе проведено исследование частиц оксида цинка в роли фотокатализатора. Данные частицы получены в виде порошка при взаимодействии дигидрата ацетата цинка (Zn(CH₃COO)₂*2H₂O) и гидроксида натрия (NaOH). Синтезированы два вида фотокатализатора: чистый оксид цинка и модифицированный наночастицами серебра. Наночастицы серебра были получены цитратным методом. Для обоих образцов исследована фотокаталитическая способность разлагать загрязняющие органические вещества. В качестве такого вещества использовался краситель Родамин 6G (R6G), применяемый для окрашивания кожи, бумаги и мыла. Исходная концентрация красителя составляла 1.9*10⁻⁵ моль/литр. Фотокаталитическое разложение проводили под УФ-диодом в течение 45 минут. Каждые 15 минут отбирали пробы для получения спектров поглощения R6G. Изменение максимума спектра на длине волны 525 нм, что соответствует максимуму для R6G, помогло выявить изменение концентрации красителя. На основании полученных данных можно отметить, что добавление наночастиц серебра во время синтеза частиц оксида цинка привело к увеличению скорости разложения при расчёте на 1 мг порошка примерно на 26 %.

Полученные данные позволяют сделать заключение о положительном влиянии наночастиц серебра на способность оксида цинка к фотокатализу. Данное явление объясняется наличием у нанодисперсного серебра плазмонного эффекта, что позволяет более эффективно поглощать электромагнитное излучение и генерировать электронно-дырочные пары на межфазной поверхности катализатора [3].

Литература

1. Habibi M. H. and Vosoghian H. Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension // Journal of Photochemistry and Photobiology A. 2005. Vol. 174. P. 45–52.
2. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y., Bahnemann D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 69–96.
3. Rycenga M., Copley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 3669.





Превращение жирных кислот в алканы в присутствии полимерстабилизированных катализаторов

Рудь Д.В.

Студент, 2 курса магистратуры

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия

E-mail: lydawumen@mail.ru

Производство алканов дизельного ряда из триглицеридов и жирных кислот считается одним из перспективных процессов получения возобновляемых видов топлива. Как правило, этот процесс осуществляется путем (гидро)деоксигенирования, которое, в отличие от технологий производства первого поколения биодизеля (переэтерификации), позволяет использовать широкий спектр сырья (неочищенные, высоко кислотные, отработанные фритюрные масла и жиры). Данная технология отличается высоким выходом углеводородов при высокой конверсии сырья, а также отсутствием дополнительных стадий (например, очистки и разделения) Гидродеоксигенирование, как правило, проводят в присутствии углеводородных растворителей при достаточной высокой температуре и давлении водорода. Одним из недостатков этого процесса является его длительность (в зависимости от типа сырья от 3 до 8 часов). Одним из путей усовершенствования процесса деоксигенирования является использование сверхкритических растворителей. По сравнению с классическим процессом, такой подход позволяет сократить время реакции, а также снизить температуру и потребление газообразного водорода. В деоксигенировании используются промышленные сульфидированные Co-Mo и Ni-Mo, несulfидные никельсодержащие и палладий содержащие катализаторы. При этом механизмы процесса сильно зависят от типа катализатора и носителя.

В данной работе исследовали влияние различных катализаторов на процесс деоксигенирования стеариновой кислоты. Синтез катализаторов проводили методом соосаждения в среде субкритической воды при температуре 200 градусов и давлении азота 60 атм. В качестве прекурсоров металлов использовали ацетаты палладия, цинка, никеля и кобальта. В стандартном эксперименте в реактор вносили 0.06 г катализатора и 30 см³ раствора стеариновой кислоты в выбранном растворителе с концентрацией 0.1 моль/дм³. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. Затем устанавливали необходимое рабочее давление азота (30 атм) и реактор нагревали до температуры 270 °С. Изучена эффективность таких каталитических систем, как Ni/Fe /СПС, Ni/Pd-СПС, Pd/Co-СПС, Pd/Cu-СПС, Ni-СПС, Ru-СПС. Пробы жидкой фазы анализировались с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S.

Анализ данных показал, что за 120 минут процесса полная конверсия стеариновой кислоты достигается при использовании всех каталитических систем, за исключением Ni/Fe-СПС и Pd/Cu-СПС, на которых конверсия составила 15.6 % и 85.7 % соответственно.

Наибольшей селективностью по углеводородам ряда C₁₅–C₁₇ через 120 минут процесса обладает катализатор Ni-СПС. Выход C₁₅–C₁₇ алканов составил 73.84 %. Также в пробах жидкой фазы обнаружены и C₈–C₁₀ углеводороды (~2 %).



Тандемная реакция гидридного переноса в системе изопропанол – ацетон при конденсации ацетона на твёрдоосновном катализаторе $MgSnO_3$

Саварец А.Р.^{1,2}, Мишанин И.И.^{1,2}, Коклин А.Е.²

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

²ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: arnochem@yandex.ru

Большой академический и практический интерес представляют реакции селективного гидрирования органических субстратов с сопряженными $C=C$ и $C=O$ связями. Альтернативой неселективному (полному) насыщению двойных и карбонильных связей кетоенов молекулярным водородом на Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторах является региоселективная реакция гидридного переноса от соединения-донора водорода (спирта) к кетоену в присутствии каталитических систем, гомогенных или гетерогенных. Целью работы является исследование тандемной реакции восстановления окисей мезитила и форонов – продуктов альдольно-кетоновой конденсации ацетона изопропанолом - на твердоосновном катализаторе $MgSnO_3$ в сверхкритических условиях.

Катализатор $MgSnO_3$ синтезировали прокаливанием при $750\text{ }^\circ\text{C}$ $MgSn(OH)_6$, полученного соосаждением водных растворов солей $Mg(NO_3)_2$ и $SnCl_4$ щелочью. Полученный катализатор $MgSnO_3$ охарактеризован методами РФА, ДТА-ТГА-ДТ, СЭМ, ПЭМ. Эксперименты проводили в трубчатом реакторе при температуре 350 и $400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 75 атм. Количественный анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ, идентификацию продуктов - хромато-масс-спектрометрически.

Показано, что тандемная реакция гидридного переноса в системе изопропанол-ацетон в ходе конденсации ацетона протекает с образованием продуктов восстановления $C=C$ и $C=O$ связей (схема 1). Установлены кинетические закономерности и особенности по селективности протекания этих гетерогенно-каталитических реакций.

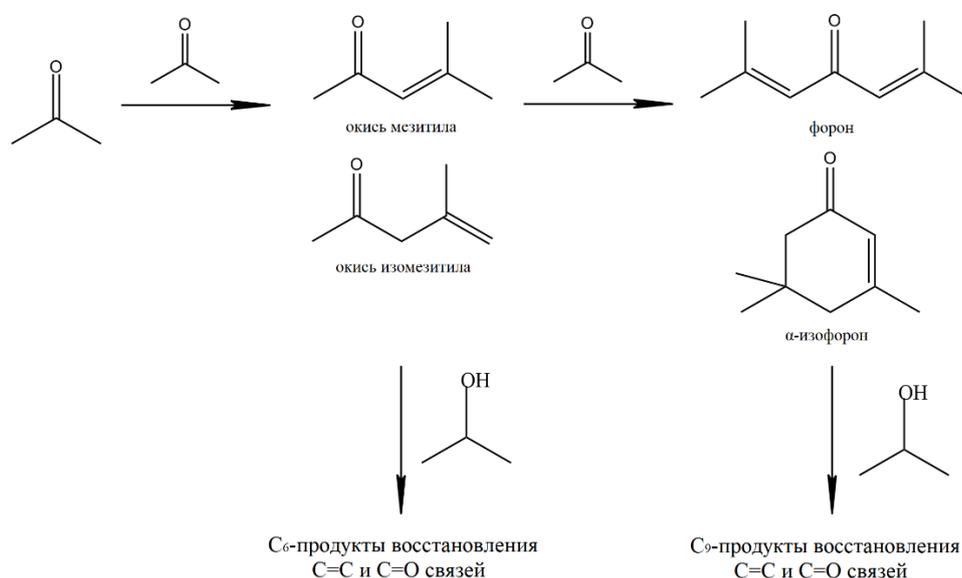


Схема 1. Гидридный перенос в системе изопропанол-ацетон в ходе конденсации ацетона.



Каталитическое дегидрирование муравьиной кислоты в присутствии биметаллических ионных пар вида $({}^t\text{BuPXCYP})\text{Pd}(\text{OC})\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ Седлова Д.В.^{1,2}

Студентка, 3 курс бакалавриата

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

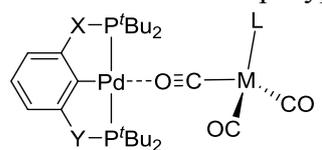
²Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: dvsedlova@edu.hse.ru

Одной из самых серьезных проблем современного общества является необходимость поиска чистых источников энергии. В связи с этим особый интерес вызывает водородная энергетика, однако из-за проблем с безопасным хранением газообразного водорода и его низкой энергетической плотности привлекательной альтернативой является его хранение в химических соединениях. Одним из вариантов является использование муравьиной кислоты в качестве жидкой системы хранения водорода, поскольку она содержит 4.4 % водорода по массе, а плотность составляет 53 г водорода на литр [1].

Наибольшую эффективность в процессах дегидрирования демонстрируют бифункциональные катализаторы, в которых основной и кислотный центр находятся или в одной молекуле, или в разных. Известно, что гидриды переходных металлов могут проявлять и свойства кислоты, и свойства основания в зависимости от лигандного окружения [2]. Взаимодействие основного гидрида палладия с пинцетным лигандом $({}^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ с кислотным гидридом вольфрама $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ приводит к выделению водорода и образованию бифункционального биметаллического комплекса $({}^t\text{BuPCP})\text{Pd}(\text{OC})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cr}$ [3]. Этот комплекс успешно использовали в реакции каталитического дегидрирования амин-боранов (Me_2NHBH_3 , ${}^t\text{BuNH}_2\text{BH}$) [4].

В данной работе исследовано взаимодействие биметаллических комплексов $({}^t\text{BuPXCYP})\text{Pd}(\text{OC})\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ с муравьиной кислотой в стехиометрических и каталитических условиях методами ИК (ν_{CO}) и ЯМР (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$) спектроскопии. Исследование кинетики дегидрирования HCOOH позволило определить скорость-определяющую стадию процесса и предложить механизм реакции. Каталитическая активность биметаллических комплексов в реакции дегидрирования муравьиной кислоты изучена волюметрическим методом. Полученные данные позволили выявить влияние строения пинцетного лиганда, атома металла и температуры на скорость реакции.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-13-00459.

Литература

1. Bielinski E. A. и др. Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2014. Т. 136. № 29. С. 10234–10237.
2. Levina V. A. и др. Acid-Base Interaction between Transition-Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and Dihydrogen Evolution // Angew. Chemie. 2011. Т. 123. № 6. С. 1403–1406.
3. Osipova E. S. и др. Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from MH and OH Acids to Group 10 Metal Hydrides $[({}^t\text{BuPCP})\text{MH}]$ $[{}^t\text{BuPCP} = \kappa^3\text{-}2,6\text{-}(t\text{Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; M = Ni, Pd] // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Т. 2016. №9. С. 1415-1424.
4. Osipova E. S. и др. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of “frustrated Lewis pairs” // Chem. Sci. 2021. Т. 12. № 10. С. 3682–3692.





Фотокаталитическое получение кислорода из водных растворов NaIO_4 с использованием катализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допированного иридием Сидоренко Н.Д.

Студент 4 курс специалитета

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: n.sidorenko@g.nsu.ru

Разработка технологий эффективного получения водорода является актуальной проблемой для энергетики в целом из-за ряда его полезных и уникальных свойств, таких как экологичность, высокая энергия связи и, следовательно, большое количество выделяющейся энергии. Одним из способов получения чистого водорода является фотокаталитическое разложение воды. Предложено множество различных фотокаталитических систем для получения водорода из водных растворов доноров электронов, однако лимитирующая стадия процесса, четырехэлектронное окисление воды с образованием кислорода, изучается значительно реже. Всё вышеперечисленное и обуславливает актуальность и проблематику данной работы.

Целью данной работы является изучение активности фотокатализаторов состава $\text{Ir}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ в процессе получения кислорода из водного раствора NaIO_4 . Для достижения данной цели поставлен ряд задач, в частности: получение кинетических зависимостей фотокаталитического образования кислорода от массовой доли иридия и способа его нанесения, а также характеристика образцов физическими методами анализа. Исследованы образцы, полученные пропиткой не по влагоёмкости $g\text{-C}_3\text{N}_4$ растворимыми комплексами иридия (гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$) с последующей обработкой воздухом или водородом при 400°C .

По результатам работы было показано:

1. Наиболее активными фотокатализаторами является катализаторы серии, прокаленной в воздухе;
2. Менее активными являются катализаторы, обработанные в водороде;
3. Наименьшая активность наблюдалась у катализаторов без обработки.

Следует отметить, что катализаторы активны и при малых содержаниях иридия, максимум активности достигается при содержании иридия 0.25 масс. %.

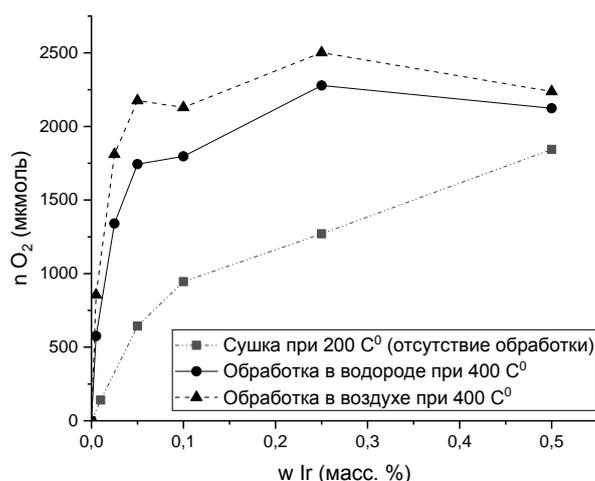


Рис. 1. Зависимость интегрального количества вещества кислорода от содержания иридия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №21-13-00314





**Фазовые превращения Fe и Cr –каталитических систем,
нанесенных на углеродный носитель “Сибунит”
в реакции окислительного дегидрирования этана диоксидом углерода**
Смирнов А.В.^{1,2}, Совдагарова Е.Р.², Богдан Т.В.^{2,1}, Богдан В.И.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

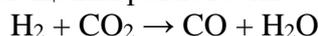
²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail smiav9@yandex.ru

Производство этилена – один из самых крупнотоннажных процессов в химической промышленности. При этом наиболее распространенным промышленным методом получения этилена является крайне энергоемкий процесс крекинга продуктов нефтепереработки - нефти. Встает необходимость поиска альтернативных путей. Перспективным вариантом решения данной проблемы является процесс окислительного дегидрирования этана диоксидом углерода.

CO₂ является основным продуктом антропогенных выбросов и его повторный ввод в промышленный синтез позволяет частично решить проблему утилизации. При этом использование CO₂ в качестве окислителя в смеси с углеводородами является безопасным.

Стоит отметить, что CO₂ вступает в обратную реакцию водяного газа с молекулярным водородом, образующимся из алкана, тем самым уменьшая его количество и увеличивая выход целевого продукта за счет смещения равновесия:



Таким образом, проведение процесса окислительного дегидрирования этана диоксидом углерода имеет ряд существенных достоинств. Следовательно, актуальны разработка и получение катализаторов данного процесса.

Ранее нами получены высокоселективные и способные к *in situ* регенерации каталитические системы на основе оксидов хрома и железа, нанесенные на Сибунит. В настоящей работе для оценки роли каждого из металлов рассмотрены однокомпонентные оксидные системы Fe и Cr в процессе ОДЭ. Установлено, что при проведении процесса при температурах 650–750 °С наблюдаются значительные изменения в морфологии каталитической поверхности и фазовом составе, приводящие к увеличению селективности по этилену при длительной эксплуатации.





Исследование Cu-Zn-содержащих катализаторов на основе цеолитов SAPO-34, ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в гидрировании CO₂

Смирнова Е.М.

Аспирант, 4 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: smirnova.em94@gmail.com

В последнее время наблюдается рост выбросов в атмосферу диоксида углерода антропогенного происхождения. Это приводит к возникновению парникового эффекта, вызванного накоплением диоксида углерода в атмосфере, что влияет на климатические условия и экологическую безопасность. В связи с этим возникает необходимость разработки технологий накопления и улавливания CO₂, в том числе с целью его дальнейшей переработки.

Продукты гидрирования CO₂, такие как метанол и углеводороды являются сырьем для получения многих востребованных нефтехимических продуктов. В большинстве исследований при гидрировании углекислого газа до метанола и углеводородов используют катализаторы на основе меди и цинка, а в качестве носителей Al₂O₃, SAPO-34, ZSM-5.

Однако микропористая структура цеолитов SAPO-34 и ZSM-5 склонна к быстрой дезактивации из-за образования кокса, что существенно сокращает срок службы данного катализатора. В последние годы разработаны различные стратегии для снижения скорости осаждения кокса. Среди предложенных методов — введение мезо- или макропор в цеолиты, что позволяет значительно снизить коксообразование за счет повышения эффективности массопереноса реагентов и продуктов, таким образом продлевая срок службы катализатора [1].

Перспективным мезопористым компонентом являются алюмосиликатные нанотрубки галлуазита. Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) представляют собой природный алюмосиликатный минерал с молекулярной формулой Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O (n = 0, 2). ГНТ обладают многослойной трубчатой структурой с длиной трубок 0.5–2.0 мкм, внутренним диаметром 10–30 нм и внешним диаметром 50–100 нм. Внутренняя (Al(OH)₃) и внешняя (SiO₂) поверхности природного материала разноименно заряжены и поэтому проявляют разные химические свойства, которые позволяют осуществлять селективную модификацию нанотрубок [2].

В данном исследовании мы предлагаем синтезировать Cu-Zn-содержащие катализаторы на основе микро-мезопористых носителей, содержащих цеолиты SAPO-34 и ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки галлуазита. Предполагается, что введение ГНТ в цеолиты типов ZSM-5 и SAPO-34 приведет к уменьшению дезактивации катализатора вследствие коксообразования за счет введения мезопористого компонента.

Синтезированные катализаторы тестировали в реакции гидрирования CO₂ при давлении 50 атмосфер и диапазоне температур от 150 °C до 300 °C в установке, оснащенной реактором из нержавеющей стали диаметром 6 мм, с неподвижным слоем катализатора. В эксперименте использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Продукты реакции анализировали в режиме онлайн-отбора проб на хроматографе Кристалл 5000. Основными продуктами реакции получились метанол, СО, метан. Также наблюдается образование следовых количеств диметилового эфира, но селективность его образования оставалась крайне низкой.

Литература

1. Liu X. et al. Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34 // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 54, № 2. P. 140–143.
2. Glotov A. et al. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry. 2021. Vol. 50, № 16. P. 9240–9277.





**Тройной оксид $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ в качестве катализатора
для низкотемпературного окисления CO во влажных условиях**

Соковиков Н.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

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

E-mail: n.sokovikov@g.nsu.ru

Во всем мире активно ведется поиск новых каталитических материалов для практически важных реакций окисления, например, дожигания CO и углеводородов при низких температурах и в присутствии паров воды. Для решения этой проблемы представляются перспективными смешанные оксидные системы на основе недорогих переходных металлов. В ходе работы проведено исследование тройного оксида $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ со структурой делафоссита, охарактеризованы его физико-химические и каталитические свойства.

В рамках гидротермального подхода нами разработана оригинальная методика приготовления тройного оксида $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ с использованием доступных реактивов [1]. Наличие целевой фазы делафоссита и отсутствие примесных фаз подтверждено методом рентгенографии. По данным фотоэлектронной спектроскопии на поверхности исходного тройного оксида серебро присутствует в состоянии, близком к Ag^+ , медь – в форме Cu^{2+} , а марганец – в форме Mn^{4+} с примесью восстановленных форм марганца (Mn^{2+} и/или Mn^{3+}). Анализ количественных соотношений элементов свидетельствует об обогащении поверхности марганцем по сравнению с объемным составом, который близок к стехиометрическому.

Обнаружена каталитическая активность тройного оксида в реакции окисления CO при температуре около 0 °C. Значение энергии активации реакции составляет 25 кДж/моль. Показано, что в присутствии влаги (в смеси 0.04 % CO/ 2 % O_2 / 4 % $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$) $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ способен осуществлять окисление CO более 5 часов, демонстрируя более высокую устойчивость к парам воды, чем традиционный гопкалитовый катализатор, подвергающийся дезактивации в первые 20 мин реакции [2]. Также в работе проведено изучение влияния условий синтеза на структуру тройного оксида и на его каталитические свойства. Установлено, что увеличение pH исходного раствора приводит к увеличению размера получаемых частиц делафоссита, что сопровождается уменьшением каталитической активности в реакции окисления CO во влажных условиях. В диапазоне $10 < \text{pH} < 12$ в составе образцов дополнительно появляются примесные кристаллиты CuO и рентгеноаморфная компонента. Такие образцы демонстрировали высокую каталитическую активность во влажном окислении CO, не подвергаясь дезактивации более 6 часов, в то время как активность образца, не содержащего в своем составе фазы делафоссита, существенно ниже.

Таким образом, тройной оксид $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ имеет большой потенциал для использования в практически важных процессах окисления, в первую очередь, в реакции влажного окисления CO при комнатной температуре. Исследование физико-химических свойств такого оксида имеет фундаментальный характер и содействует дальнейшему поиску и изучению новых высоко эффективных каталитических материалов со структурой делафоссита.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (соглашение №075-15-2021-101 от 16.04.2021 по проекту МК-503.2021.1.3).

Литература

1. Svintsitskiy D. A. et al. Delafossite $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ is a Novel Catalytic Material for Low-Temperature Oxidation of CO and NH_3 // ChemCatChem. 2022. Т. 14. № 3. С. 1–8.
2. Biemelt T. et al. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide // Appl. Catal. B Environ. 2016. Т. 184. С. 208–215.



Катализаторы окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 , нанесенные на различные углеродные носители

Столбов Д.Н.^{1,2}, Черняк С.А.¹, Кустов А.Л.¹, Усольцева Н.В.²

Аспирант, 4 год обучения

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

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: stolbovdn@gmail.com

Углеродные наноматериалы (УНМ) активно изучаются в каталитических процессах, одним из которых является производство пропилена. Основным методом получения пропилена является дегидрирование пропана, но этот процесс имеет ряд недостатков. Альтернативой этому процессу является окислительное дегидрирование пропана (ОДП) в присутствии различных окислителей, таких как O_2 , NO_2 и CO_2 [1].

Данная работа посвящена исследованию хромовых и галлиевых катализаторов процесса ОДП, которые нанесены на углеродные нанотрубки (УНТ) и малослойные графитовые фрагменты (МГФ). Выбранные носители обладают химической инертностью, высокой теплопроводностью, что делает их оптимальными кандидатами для гетерогенного катализа. Для повышения активности и внесения дополнительной стабилизации металлических частиц поверхность УНТ и МГФ функционализируют путем окисления или легирования атомами азота. Внедрение гетероатомов в структуру УНМ изменяет ее электронные свойства и создает дополнительные дефекты [2].

УНТ и МГФ были синтезированы каталитическим разложением или темплатным пиролизом гексана и ацетонитрила соответственно. Окисление проводили кипячением в концентрированном растворе азотной кислоты. Синтез катализаторов осуществлялся путем их пропитки раствором нитрата хрома или галлия с последующим отжигом при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Каталитические испытания проводили при атмосферном давлении и диапазоне температур $500\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ в проточной каталитической установке.

Установлено, что конверсия всех каталитических систем увеличивается с температурой, а максимальные значения имеют катализаторы на О-УНТ и МГФ. На рис. 1 представлены микрофотографии высокого разрешения катализаторов на основе О-УНТ и МГФ, на которых видно, что частицы металла имеют малый размер (менее 2 нм) и равномерно распределены на поверхности.

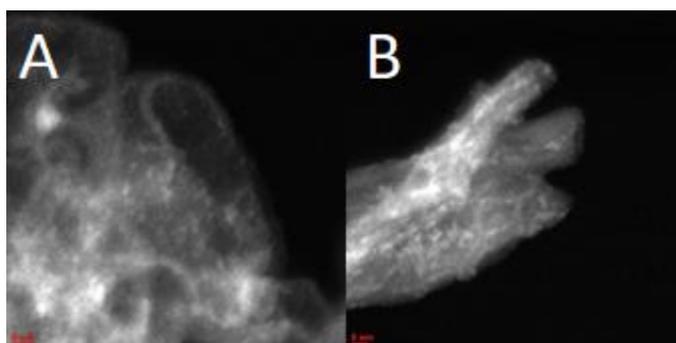


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ катализаторов на МГФ (А) и О-УНТ (В).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90043.

Литература

1. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Kapustin G.I., Leonov A.V., Tkachenko O.P., Tursunov O.B., Evdokimenko N.D., Kustov L.M. Dehydrogenation of propane in the presence of CO_2 on GaOx/SiO_2 catalyst: Influence of the texture characteristics of the support // Fuel 2022. Vol. 313. P. 122698.
2. Z.-P. Hu, C. Chen, J.-T Ren, Z.-Y. Yuan // Applied Catalysis A: General 2018. Vol. 559 P.85



**Биметаллические Cu-содержащие катализаторы
для селективного гидрирования сложных эфиров**

Стрекалова А.А.^{1,2}, Шестеркина А.А.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Москва, Россия*

E-mail: anna.strelkova1994@mail.ru

Гидрирование эфиров жирных кислот и диэфиров до соответствующих спиртов относится к наиболее важным типам реакций в тонкой органической химии и нефтехимии. В частности, такие спирты, как: изопропанол и этиленгликоль (ЭГ), применяют в качестве альтернативного биотоплива, поскольку их можно производить из возобновляемого сырья, а также используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза фармацевтических препаратов и растворителей. Одним из способов получения спиртов основан на восстановлении соответствующих эфиров жирных кислот в присутствии стехиометрических восстановителей, таких как сложные гидриды и боргидриды Na и Li, которые небезопасны и их использование приводит к большому количеству отходов, либо в присутствии токсичных катализаторов на основе хромита Cu и Zn (катализаторы Адкинса). Гетерогенные катализаторы представлены рядом благородных металлов, таких как Pt, Ru, Rh. Гидрирование диметилалоксидата (ДМО) является одним из ключевых этапов синтеза ЭГ из синтез-газа. Несмотря на большое количество предлагаемых в научной литературе гетерогенных катализаторов гидрирования, поиск новых высокоэффективных систем, в частности, с ультранизким содержанием благородных металлов, а также вовсе не содержащих благородных металлов является чрезвычайно актуальной темой современного катализа.

В нашей работе синтезированы биметаллические 1%Pt–5%Cu/SiO₂ и 5%Fe–5%Cu/SiO₂ катализаторы. Образцы катализаторов были приготовлены методом последовательной пропитки с последующей сушкой и прокаливанием образцов. Реакцию гидрирования ДМО до ЭГ исследовали на проточной установке при температурах 160–200 °С и давлении 3 МПа в среде метанола, H₂:сырье=50:1. Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции селективного гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата проводили в жидкой фазе в автоклаве с возможностью отбора проб при давлении водорода 2 МПа при температуре 170 °С в среде растворителя - метанола. Время проведения реакции составляло 6 ч.

Все синтезированные Cu-содержащие образцы каталитически активны в гидрировании 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата в сравнительно мягких условиях реакции. Каталитические тесты показали, что монометаллический 5%Cu/SiO₂ катализатор более активен, чем монометаллические 1%Pt/SiO₂, за 6 ч. проведения процесса достигнута полная конверсия 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата. Однако селективность по целевому продукту изопропанолу составила всего 65%. В свою очередь, модифицирование монометаллического медного катализатора небольшими добавками платины (катализатор 1%Pt-5%/SiO₂) приводит к повышению селективности образования изопропанола до 76% при близких значениях конверсии. Лучшие результаты по каталитической активности и селективности образования ЭГ (96 %) при 68 % конверсии ДМО получены на прокаленном образце 5%Fe-5%Cu, нанесённом на SiO₂.

Таким образом, нами показано, что катализаторы на основе меди являются хорошей альтернативой дорогостоящим катализаторам гидрирования на основе Pd, которые ведут процесс селективного гидрирования спиртов в сравнительно мягких условиях реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3311.2021.1.3.





Влияние содержания меди на каталитические свойства в процессе PROX-CO системы $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$, синтезированной темплатным методом

Тихонов А.В., Каплин И.Ю.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

E-mail: tixonow.artem1@yandex.ru

Одним из наиболее эффективных способов очистки газовых смесей от CO является каталитическое окисление системами на основе CeO_2 . Способ также пригоден для получения высокочистого водорода, используемого в топливных элементах. Эффективным методом улучшения каталитических свойств CeO_2 является модификация оксидами переходных металлов. Для этой цели используют оксиды меди, циркония, марганца и олова [1].

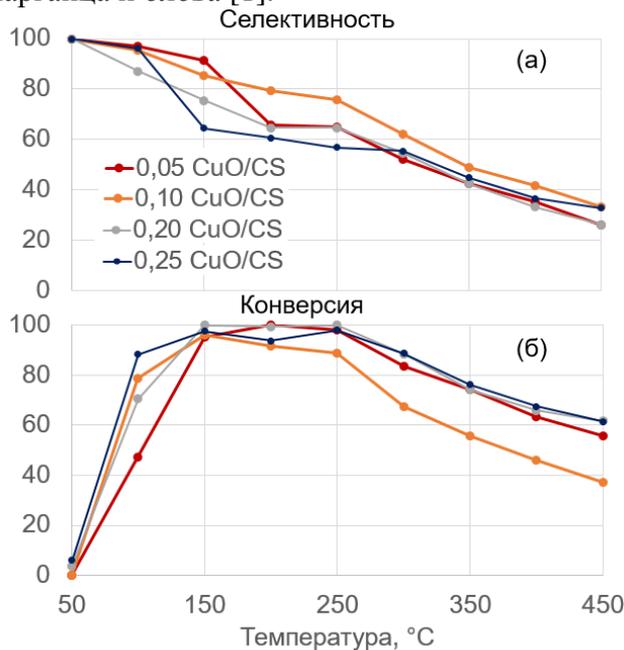


Рис. 1 PROX-CO на $x\text{CuO}/\text{CS}$ катализаторах.

(«Supelco», США). Из рис. 1 (а) видно, что все образцы обладают высокой (более 50%) селективностью по CO_2 в интервале температур от 100 до 250 °C. Высокие показатели конверсии CO наблюдаются в интервале 150–250 °C, причем наибольшее значение конверсии достигнуто в присутствии образца 0.20 CuO/CS . Конверсия CO в присутствии остальных образцов практически не различается (с учетом погрешности определения).

Подробное исследование катализаторов физико-химическими методами позволило определить причины улучшенных каталитических свойств 0.20 CuO/CS . На основании положения пиков в профиле ТПВ- H_2 и соотношения различных форм кислорода на поверхности, определенного методом РФЭС, выявлена повышенная подвижность кислорода в этом образце, что обеспечивает высокие показатели конверсии CO. Значительная селективность обусловлена высоким содержанием Cu^+ и присутствием меди в двух формах: в виде отдельной рентгеноаморфной фазы, а также встроенной в кристаллическую решетку $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$.

Исследования проведены при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90065 и Программы развития Московского университета.

Литература

1. 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.





Моделирование процесса создания никелево-палладиевого катализатора методом реплик

Тихонова А.А., Иванов В.Р., Рябков Е.Д.

Студент, 2 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет,

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

E-mail: annochka-tikhonova@list.ru

Повсеместное использование катализаторов в различных промышленных областях ставит вопросы об упрощении и удешевлении процесса создания катализатора, а также увеличении каталитической активности материалов.

В основе данной работы лежит метод наноструктурирования, описанный в работе А.П. Антропова и др. [1]. Методом высоковольтной анодной обработки получали наноперфорированный слой оксида алюминия, который использовали в качестве матрицы. На данный слой осаждается никель и образуется основа с наноразмерными структурами заданной морфологии. Полученная никелевая реплика, обладающая высокой каталитической активностью, была дополнительно модифицирована частичками палладия при помощи электрохимической обработки.

В ходе исследований а выявлена проблема отсутствия параметрической модели процесса выращивания на поверхности наноструктур Ni наночастиц Pd, которая не позволяет получить оптимально модифицированный наноструктурированный материал для дальнейших исследований его каталитических и электрокаталитических свойств. Поэтому в данной работе представлена часть параметрической модели процесса формирования наночастиц Pd на поверхности никелевых наноструктур, которая касается влияния подаваемого в электрохимическую ячейку напряжения. Влияние напряжения на процесс образования наночастиц исследовалось по двум параметрам: средний диаметр наночастиц (рис. 1а) и плотность распределения наночастиц по видимой поверхности наноструктур (рис. 1б).

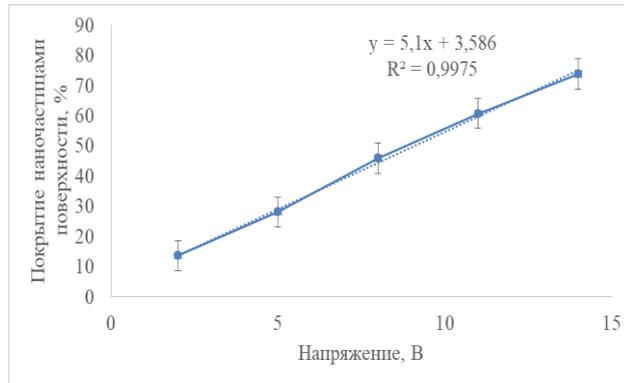
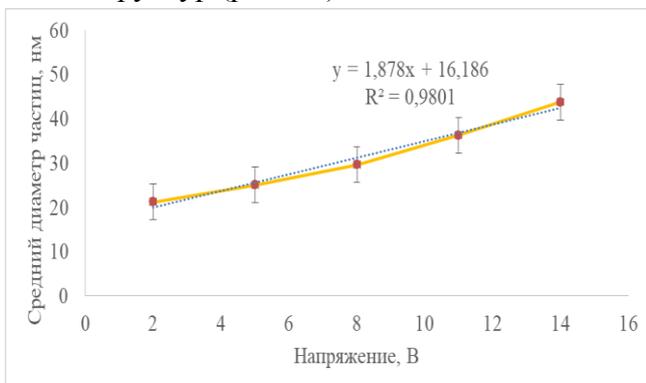


Рис. 1. а – влияние напряжения на размер образующихся наночастиц; б – влияние напряжения на распределение образующихся наночастиц.

В результате анализа выявлены две линейные зависимости параметров от подаваемого напряжения. Средний диаметр наночастиц незначительно увеличивается с увеличением напряжения. В свою очередь плотность покрытия поверхности никелевых наноструктур наночастицами Pd также увеличивается с ростом напряжения – наблюдается быстрое увеличение количества образовавшихся наночастиц на модифицируемой поверхности.

Литература

1. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. / Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Ye.D., Yashtulov N.A., Mudrakova // P.N. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2021;16(2):105–112 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>.



Исследование альдольной конденсации биовозобновляемого сырья на реконструированных гидроксидах состава Mg-Al, Zn-Al и Ba-Al

Тоцилин Н.В.¹, Савинов А.А.¹, Виноградов Н.А.^{1,2},

Кондратьева В.Ю.¹, Керенцева А.Ю.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²РГУ нефти и газа им. Губкина, Москва, Россия

E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Зависимость цены и доступности ископаемого топлива от политических и экономических событий во всем мире, а также экологические проблемы требуют разработки экономичных и энергоэффективных процессов для производства топлива и химической продукции. Следовательно, производство биотоплива становится все более актуальной задачей. Среди доступных ресурсов биомассы, лигноцеллюлоза является наиболее подходящей долгосрочной альтернативой ископаемому топливу благодаря ее доступности. Тем не менее, успешное внедрение биотоплива на рынок по-прежнему ограничивается его стоимостью и отсутствием эффективных методов производства. Фурфурол, применяемый как один из исходных реагентов, является продуктом переработки древесины – биовозобновляемого сырья [1].

Настоящая работа выполнена в рамках исследований, посвященных разработке новых методов получения биотоплив по механизму альдольной конденсации. В рамках исследования планируется разработать катализатор и оптимизировать условия альдольной конденсации фурфурола с различными кетонами. Полученные соединения могут быть использованы в качестве компонентов топлива или ценных химических продуктов.

В данной работе исследована реакция альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона (схема 1).

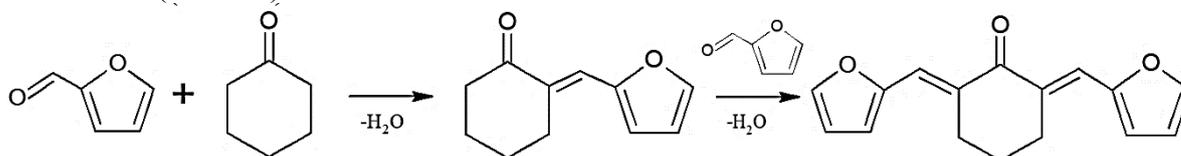


Схема 1. Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона

В процессе использовали реконструированные из оксидной формы гидроксидные катализаторы состава Mg-Al, Zn-Al и Ba-Al, синтезированные методом соосаждения из растворов солей этих металлов [2]. Методом ГХ-МС установлено, что данные катализаторы проявляют активность в реакциях альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона. Однако обнаружены побочные продукты автоконденсации циклогексанона, которые также могут быть использованы в качестве компонентов топлив после гидродеоксигенации.

Изучена связь состава катализата и физико-химических свойств полученных катализаторов. В частности, изучена связь кристаллической структуры гидроксида и каталитической активности. Наиболее активный катализатор обладает достаточной активностью для исследования его каталитических свойств в реакторе проточного типа.

Литература

1. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М. Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2021. Т.64. С. 107-115.
2. Kikhtyanin O., Kadlec D., Velvarská R., Kubička D. Using Mg-Al Mixed Oxide and Reconstructed Hydrotalcite as Basic Catalysts for Aldol Condensation of Furfural and Cyclohexanone // ChemCatChem. 2017. Vol. 10. P. 1464-1475.



Влияние способа нанесения никеля на активность катализаторов Ni/Al₂O₃ в реакции гидрохлорирования хлорбензола

Ужуев И.К.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: uzhuev2003@mail.ru

Вследствие эффекта взаимодействия металл-носитель в системе Ni/Al₂O₃ возможно формирование различных состояний никеля в виде металла, NiO или набора нестехиометрических шпинельных соединений. Преобладание той или иной формы никеля в системе Ni/Al₂O₃ оказывает существенное влияние на каталитическую активность в реакции гидрохлорирования хлорбензола. Природа центров на поверхности Ni/Al₂O₃ зависит от условий приготовления. Целью работы было изучение влияния никельсодержащих активных форм на характеристики катализаторов Ni/Al₂O₃.

В работе синтезировали два образца Ni/Al₂O₃ (6 масс.% Ni). **Ni/Al₂O₃-п** готовили методом влажной пропитки [1]: к рассчитанному количеству носителя γ -Al₂O₃ добавляли дистиллированную воду и в полученную суспензию по каплям при постоянном перемешивании вводили водный раствор Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. **Ni/Al₂O₃-о** получали методом осаждения Ni(OH)₂ аммиаком из раствора нитрата никеля. Все образцы прокаливали на воздухе при температуре 300 °С. Перед каталитическими опытами восстанавливали в потоке водорода при 500 °С. Физико-химические свойства катализаторов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, температурно-программированного восстановления водородом. Активность исследовали в реакции газофазного гидрохлорирования хлорбензола в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Удельная площадь поверхности для всех образцов составила примерно 160 м²/г. Способ нанесения никеля не оказывает влияния на текстурные характеристики. Данные СЭМ показали, что в обоих случаях нанесение никеля не меняет морфологию носителя. Согласно СЭМ-ЭДА, области повышенной концентрации никеля отсутствуют, что свидетельствует об его равномерном распределении на поверхности носителя.

Восстановление окисленных форм никеля исследовали методом ТПВ-H₂. В профилях ТПВ обоих образцов наблюдаются два пика поглощения водорода. Низкотемпературный пик в интервале 200–350 °С соответствует восстановлению NiO, слабо связанного с поверхностью носителя. Широкий высокотемпературный пик при температурах 400–600 °С связан с восстановлением нестехиометрических шпинельных форм Ni²⁺, которые образуются за счет сильного взаимодействия металл-носитель. Количественный анализ поглощения водорода показал, что соотношение слабо связанного NiO и сильно связанного Ni²⁺ примерно одинаковое. По зависимости температуры максимума от скорости нагрева рассчитывали значение энергии активации. Оказалось, что E_a восстановления слабо связанной NiO составляет 75 и 140 кДж/моль для Ni/Al₂O₃-п и Ni/Al₂O₃-о соответственно. Величины E_a восстановления сильно связанной формы отличаются не так существенно. Значения составили 100 и 110 кДж/моль.

Сравнение каталитической активности показало, что активные центры, полученные восстановлением Ni(OH)₂, обеспечивают примерно 30 % конверсии при температурах до 150 °С. Тогда как образец Ni/Al₂O₃-п при этих температурах практически неактивен. Повышенная активность Ni/Al₂O₃-о при низких температурах, возможно, связана с более быстрым восстановлением NiO, о чем свидетельствует меньшее значение E_a.

Литература

1. Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, Н. Е. Кавалерская, К. И. Маслаков Влияние температуры прокаливания на эффективность Ni/Al₂O₃ в реакции гидрохлорирования // Кинетика и катализ, **2020**, том 61, № 3, с. 410-427.





Применение сорбционных методов анализа для разработки катализаторов гидрирования/дегидрирования

Френкель Е.Д., Коклюхин А.С., Мартыненко Е.А.

Студент, 2 курс магистратуры

*Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия*

E-mail: frenkelliza@yandex.ru

Катализаторы на основе благородных металлов широко используется в процессах гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода (liquid organic hydrogen carrier – ЛОНС) [1].

Подавляющее большинство гетерогенных катализаторов нефтехимии состоят из активного компонента и носителя. В качестве носителя используются различные пористые материалы, такие как оксиды алюминия и кремния, алюмосиликаты и цеолиты. Роль активной фазы в катализаторах гидрирования/дегидрирования преимущественно выполняют благородные металлы (Pt, Pd, Re, Rh) в различных композициях [2]. Как свойства носителя, так и свойства активной фазы оказывают непосредственное влияние на итоговую активность и селективность катализаторов. При разработке катализаторов исследователи идут по пути первичной оценки каталитической активности, что занимает достаточно длительный промежуток времени. Альтернативным направлением может стать применение комплексной экспресс-методики для анализа физико-химических свойств катализаторов.

Актуальность данного исследования состоит в разработке комплексной экспресс-методики (термопрограммированное восстановления, импульсная хемосорбция, порометрия) для разработки катализаторов гидрирования/дегидрирования. Данный подход позволит получить подробные физико-химические и каталитические свойства, что, в дальнейшем, позволит провести первичную выборку катализаторов без проведения длительных каталитических испытаний. Данная разработка позволит существенно сократить время, затрачиваемое на разработку каталитических систем, а также снизить эксплуатационные и трудовые затраты в лабораториях и заводах по производству катализаторов.

В настоящей работе разработана комплексная методика анализов для оценки катализаторов на основе благородных металлов для прибора TPDRO1100. Для катализаторов были определены такие параметры, как дисперсность, средний размер частиц активной фазы и текстурные характеристики, а также проанализирована склонность активной фазы к восстановлению. Каталитические свойства катализаторов изучали в реакции гидрирования бифенила и дегидрирования бициклогексила в условиях проточной установки. Установлена зависимость между дисперсностью активной фазы катализаторов на основе Pt и Pd и их активностью и селективностью в указанных процессах.

Литература

1. Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей (обзор) //Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – №. 12. – С. 1716-1733.
2. Смирнова Н. С. и др. Исследование состояния активного компонента в катализаторах Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен //Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – №. 99. – С. 108.



**Наноразмерные оксиды редкоземельных элементов
как катализаторы эпоксирирования алкенов****Хайбулина Е.Е.¹, Пастухова Ж.Ю.¹, Караваяев И.А.¹, Бузанов Г.А.²***Студент, 2 курс бакалавриата*¹*МИРЭА — Российский технологический университет**(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия**E-mail: hbek0001@gmail.com*

Интерес к соединениям лантаноидов в значительной степени связан с их использованием в гомогенном катализе, в частности, хорошо известны работы по каталитическому окислению алкенов. Однако гомогенные катализаторы имеют существенный недостаток – трудоемкую процедуру отделения катализатора от реакционной смеси, а также сложность организации повторного использования катализатора.

В работе проведено изучение каталитической активности наноразмерных оксидов редкоземельных металлов в гетерогенном процессе эпоксирирования аллилового спирта с использованием пероксида водорода в качестве «зеленого» окислителя (Таблица 1).

Таблица 1. Основные технологические показатели процесса эпоксирирования аллилового спирта наноразмерными оксидами редкоземельных металлов ($C_{AC}=6$ моль/л, $C_{PB}=3$ моль/л, $C_{AC}=8 \cdot 10^{-5}$ моль, 120 мин, 30 °С)

Катализатор	Ионный радиус Me^{3+} , Å [1]	X_{AC} , %	$\Phi_{ГДAC}$, %	X_{PB} , %	$\Phi_{ГДPB}$, %	TON
Gd ₂ O ₃	0.938	19.1	12.9	8.2	70.0	14.5
Er ₂ O ₃	0.890	11.5	32.7	7.7	98.7	8.7
Sc ₂ O ₃	0.830	14.9	18.8	6.3	85.1	11.3
Y ₂ O ₃	1.06	14.2	18.5	3.6	93.4	10.7

C_{AC} , C_{PB} , C_{AC} – концентрации аллилового спирта, пероксида водорода, активных центров катализатора, соответственно (моль/л); X_{AC} , X_{PB} – конверсия аллилового спирта и пероксида водорода, соответственно (%); $\Phi_{ГДAC}$ и $\Phi_{ГДPB}$ – селективность образования глицидола по аллилому спирту и пероксиду водорода, соответственно (%); TON – отношение прореагировавшего количества γ -молей аллилового спирта к количеству γ -молей атомов металла (активных центров) в катализаторе.

Наноразмерные оксиды редкоземельных элементов были получены путем термического разложения карбамидных комплексов состава $[Ln(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ [2]. Морфология, состав и средний размер частиц конечных продуктов разложения был определен с помощью рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что все представленные образцы получены в кубической модификации и состоят из наноразмерных частиц в диапазоне размеров 20-50 нм со средней степенью агломерации. Вероятно, каталитическая активность оксидов редкоземельных элементов может быть связана, в числе прочего, с различной морфологией поверхности, зависимости от ионного радиуса металла не выявлено.

Это исследование открывает новые перспективы для разработки соединений лантаноидов, которые могут быть использованы в качестве гетерогенных катализаторов эпоксирирования алкенов. В настоящее время ведутся исследования с использованием этого типа катализаторов для получения более детальных зависимостей.

Литература

1. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. - 2-е изд. - М.: Дрофа, 2006. - 685 с.

2. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inor. Chem. Acta, 2022, P. 532.



Синтез полиароматических углеводородов путем родий-катализируемой С-Н активации аренов без хелатирующего содействия

Харитонов В.Б.^{1,2}, Логинов Д.А.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

E-mail: kharitonov55@yandex.ru

Полициклические ароматические соединения являются перспективными материалами в области фотоники, так как благодаря сильной люминесценции и подвижности заряда могут выступать в качестве органических диодов [1,2]. Как правило, наилучшие показатели наблюдаются на соединениях с наиболее протяженной п-системой, например, тетрацене и пентацене. Таким образом, поиск эффективных методов гомологизации аренов до высших аценов является важной задачей органической химии.

Существующие методы наращивания ароматического цикла требуют присутствия в исходном субстрате уходящей или направляющей группы (галогенидной, боронильной, карбоксильной) [3]. Основные недостатки данных подходов – большое число стадий и низкая атом-экономичность. Двойная С-Н активация без направляющей группы может оказаться оптимальным путем преодоления этих проблем.

В настоящей работе мы разработали эффективный метод наращивания цикла путем присоединения диалкил- или диарилацетиленов с использованием комплекса $[\text{CpRhI}_2]_n$ в качестве катализатора, легкодоступного $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в качестве окислителя и трифторуксусной кислоты (ТФА) в качестве добавки (схема 1) [4]. Реакция основана на процессе двойной ненаправленной С-Н активации и толерантна к различным функциональным группам. Также проведено исследование механизма реакции и установлена роль добавки ТФА, которая повышает активность катализатора и определяет селективность реакции. Помимо этого, в процессе исследований обнаружено несколько побочных процессов, ранее неизвестных в родиевом катализе.

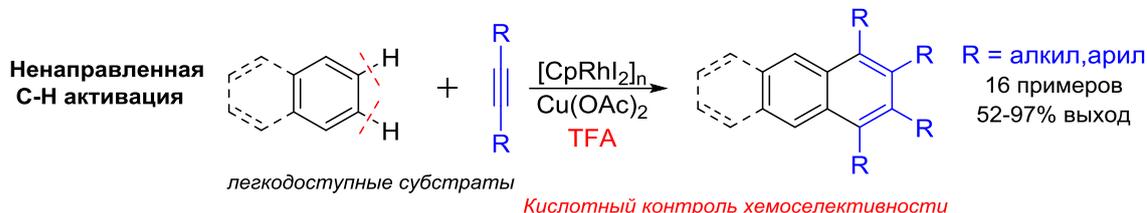


Схема 1. Родий-катализируемая гомологизация аренов.

Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (Грант №. 17-73-30036).

Литература

1. A.P. Molotkov, M.A. Arsenov, D.A. Kapustin, D.V. Muratov, N.E. Shepel', Y.V. Fedorov, A.F. Smol'yakov, E.I. Knyazeva, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, A.E. Aleksandrov, E.I. Maltsev, D.A. Loginov Effect of Cp-Ligand Methylation on Rhodium(III)-Catalyzed Annulations of Aromatic Carboxylic Acids with Alkynes: Synthesis of Isocoumarins and PAHs for Organic Light-Emitting Devices // ChemPlusChem. 2020. Vol.85. P. 334–345.
2. Arsenov M.A., Loginov D.A. Recent Advances in the Synthesis of Isocoumarins and Polyaromatic Hydrocarbons for Photoactive Materials // INEOS OPEN, 2021, Vol. 4, P. 133–139
3. T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura Synthesis of Highly Substituted Acenes through Rhodium-Catalyzed Oxidative Coupling of Arylboron Reagents with Alkynes // J. Org. Chem. 2011, Vol. 76, P. 2867–2874
4. Kharitonov V.B., Muratov D.V., Nelyubina Y.V., Loginov D.A Formation of a Naphthalene Framework by Rhodium(III)-Catalyzed Double C–H Functionalization of Arenes with Alkynes: Impact of a Supporting Ligand and an Acid Additive // Synthesis, DOI: 10.1055/s-0041-1737342

Комплексы Pd с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами как прекатализаторы аддитивной полимеризации 5-этилиден-2-норборнена

Хрычкова А.П.^{1,2}, Меденцева Е.И.¹

Студентка, 4 курс специалитета

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Москва, Россия

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

ВХК РАН, Москва, Россия

E-mail: khrychikova@ips.ac.ru

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание органических полимерных материалов с высокими температурами стеклования, сочетающих в себе термо- и хемотабильность, хорошие механические свойства и устойчивость вышеперечисленных характеристик во времени. Подобные материалы представляют интерес для использования во многих высокотехнологичных процессах. Перспективными мономерами для их получения являются напряженные циклоалкены, в частности, бициклические непредельные углеводороды – норборнен и его производные. «Краеугольным камнем» получения полимеров норборненового ряда является разработка эффективных и толерантных к наличию функциональных групп каталитических систем, позволяющих вовлекать в полимеризацию мономеры с заместителями различной природы.

Ранее было показано, что каталитические системы на основе палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами проявляют высокую активность и селективность в полимеризации производных норборнена, благодаря чему возможно провести реакции в присутствии кислорода воздуха и следовых количеств воды [1]. Необходимо подчеркнуть, что одним из ключевых факторов, определяющих активность данных систем, является природа N-гетероциклического карбенового лиганда.

В представленной работе на примере аддитивной полимеризации бифункционального мономера – 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) (схема 1) исследована каталитическая активность ряда новых систем на основе родственных палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды.

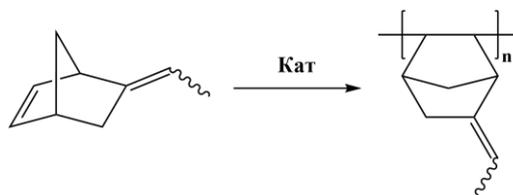


Схема 1. Аддитивная полимеризация ЭНБ

Следует отметить, что до настоящего момента активность каталитических систем на основе комплексов данного типа не исследовалась. С целью установления закономерностей «структура-свойства» и построения стратегии разработки однокомпонентных каталитических систем для аддитивной полимеризации изучена активность и селективность ряда Pd-комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами и проведено сравнение с ранее изученными комплексами с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента №МД-497.2022.1.3.

Литература

1. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribanov P.S., Bermeshev M.V. Polymerization of 5-Alkylidene-2-norbornenes with Highly Active Pd–N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts: Catalyst Structure–Activity Relationships // ACS catalysis. 2020. Vol. 10. P. 1663 – 1678.



Разработка ресурсо- и энергосберегающего метода получения катализатора для процесса промышленного синтеза метанола

Цымбалист И.Н.

Студент 3 курса бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail tsymbalist.iria@yandex.ru

Метанол или метиловый спирт – один из наиболее производимых и потребляемых продуктов на современном химическом производстве, как в качестве топливной добавки, так и в качестве сырья для синтеза органических кислот, эфиров, формальдегидных смол и др. [1]. Получают метанол из синтез-газа на $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Традиционно способом получения $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов является метод осаждения, запатентованный ещё в 1960-х годах. Данный метод обладает рядом существенных недостатков: сброс сточных вод, строгий контроль параметров процесса, многостадийность производства, использование реагентов, загрязняющих готовый катализатор [2]. Актуальность исследования обусловлена поиском новых, перспективных методов производства $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, в которых будут отсутствовать недостатки традиционных методов.

Механохимический синтез (МХС) в настоящее время уже применяется на стадиях смешения на производствах катализаторов, и можно сказать, данный метод может существовать как перспективным, самостоятельный метод получения катализаторов, так как является более экологически чистым (так как отсутствуют стоки), менее энерго- и капиталоемким методом производства катализаторов.

В ходе работы методом МХС были приготовлены образцы катализаторов из смеси нитратов меди, цинка и алюминия, в качестве активирующей добавки использовали карбонат аммония. МХС осуществляли в ролико-кольцевой вибрмельнице в течение 60 минут, снимая образцы по истечении 5, 15, 30 и 60 минут, после чего сушили и прокаливали. Проводилось комплексное исследование физико-химических и каталитических свойств полученного катализатора и сравнение его с промышленным образцом.

В результате проведенной работы получены следующие результаты. Лучшими показателями обладает образец, полученный МХС в течение 60 минут. Данный катализатор имеет развитую мезопористую структуру с удельной поверхностью $71.4 \pm 2.4 \text{ м}^2/\text{г}$, что выявлено по полученным изотермам адсорбции-десорбции по методу БЭТ, состоит из фаз оксидов меди (структура тенорита) и цинка (структура цинкита) и обладает высокой активностью ($0.065 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{с}$) и селективностью (97–98%) по метанолу, что сопоставимо с результатами, полученными при исследовании промышленного образца катализатора (активность по метанолу – $0,060 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{с}$, селективность по метанолу – 97-98%, площадь удельной поверхности – $70.4 \pm 2.9 \text{ м}^2/\text{г}$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/> и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

1. Centi, G., Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catal. Today. – 2009. - V. 148. – P. 191–205.
2. Gordina N.E. Mechanochemical activation as method of intensifying synthesis processes of low-modulus zeolites. Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. V. 61. N7. P. 4–22.



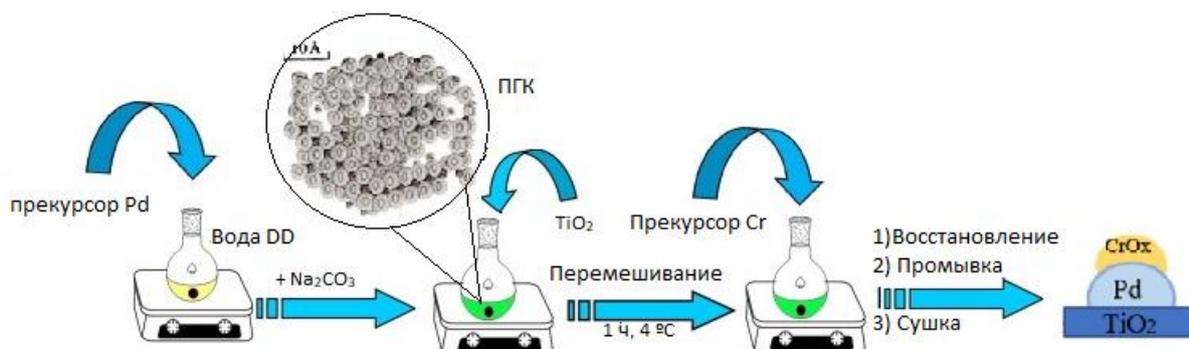
Каталитическая система: 1%Pd-0,18%Cr/TiO₂ для селективного гидрирования нитрилов до первичных аминов в мягких условиях**Чернова М.С.^{1,2}**

Студент, 2 курс магистратуры

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, Факультет естественных наук, Москва, Россия²Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Москва, РоссияE-mail: marina.chernova.1998@inbox.ru

Первичные амины являются ценными химическими продуктами в ряде производств, например, бензиламин применяется в синтезе лекарств, производстве красителей, инсектицидов, абсорбентов, синтетических смол и ингибиторов коррозии [1], а 2-фенилэтиламин является биологически активным соединением. [2] Получение первичных аминов селективным гидрированием нитрилов осложняется низкой селективностью по первичным аминам, поэтому поиск селективной каталитической системы, способной обеспечить высокий выход целевого продукта, является актуальной задачей. В данной работе предложен новый тип каталитической системы на базе оксида неблагородного металла CrO_x, селективно нанесенного на наночастицы Pd⁰/TiO₂ для получения первичных аминов из нитрилов.

Синтез палладий-хромовых биметаллических катализаторов осуществляли в 2 этапа, представленных на рис.1: на первом этапе методом гидролитического осаждения из раствора прекурсора H₂PdCl₆ синтезировали палладиевые полигидроксикомплексы (ПГК), нанесенные на оксид титана (IV). Второй этап синтеза заключался в редокс-осаждении оксида хрома на ПГК/TiO₂. Последующие этапы обработки заключались в восстановлении, промывке и сушке. Два образца состава 1%Pd-0.18%Cr/TiO₂, различающиеся последовательностью нанесения хрома, синтезировали и исследовали методами ПЭМ, РФЭС и ЭПР.

Рисунок 1 – Схема синтеза катализатора Cr-Pd/TiO₂

Среди серии хром-палладиевых катализаторов с различной концентрацией хрома наиболее активным является катализатор с содержанием хрома 0.18 % масс., полученный по методике совместного восстановления. Выход целевых продуктов — первичных аминов — на катализаторе 0.18%Cr/1%Pd/TiO₂ составил 70 % бензиламина и 75% 2-фенилэтиламина в мягких условиях: 1 атм H₂, 25 °С, 4 ч и 7 атм H₂, 60 °С, 4 ч соответственно.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант 17-73-20282.

Литература

1. Bawane, S. P. Reaction Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzonitrile to Benzylamine Using Raney Nickel Catalyst // Chemical Engineering Journal 2004. Vol. 103. P. 13–19.
2. Hegedűs, L.; Máthé, T.; Kárpáti, T. Selective Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines in Liquid Phase // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 349. P. 40–45.

Анализ активных центров каталитической системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции метатезиса алкенов методом функционала электронной плотности

Чесноков Е.А., Никифоров А.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: evgeniches@mail.ru

Метатезис алкенов – крайне важный промышленный процесс. Возможность протекания реакции метатезиса обеспечивается гомогенными или гетерогенными катализаторами. Последние играют особенно важную роль в крупных промышленных процессах. Так, в Shell Higher Olefin Process используется каталитическая система $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Из данных литературы известно, что дегидратированный катализатор $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на своей поверхности содержит несколько типов групп MoO_x , отличающихся степенью олигомеризации и проявляющих различную активность в процессе метатезиса [1]. Кроме того, на поверхности оксида алюминия присутствует несколько типов ОН-групп, которые могут быть замещены на молибденовые центры. Таким образом, на активность в процессе метатезиса влияет строение группы и способ ее расположения на поверхности подложки.

Протеканию реакции метатезиса предшествует стадия активации, в ходе которой при взаимодействии с молекулами олефина на поверхности катализатора формируются молибден-алкилиденные центры. На следующей стадии из них образуется молибденциклобутановый интермедиат. При его разложении высвобождается молекула другого алкена и регенерируется активный центр (схема 1). Однако из-за участия в ходе реакции короткоживущих интермедиатов прямое экспериментальное исследование механизма реакции затруднительно.

В данной работе предложена методология для квантовохимического исследования структуры и механизмов реакции метатезиса на различных активных центрах каталитической системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Создана модель поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на ее поверхности – мономерный **1**, алкилиденный **2** и циклобутановый **3** центры (схема 1). Для расчетов использован метод функционала электронной плотности, функционал PW91 с базисом cc-pVDZ для атомов H, C, O и LANL2DZ/ECP для атомов Al и Mo. Для упрощения расчётов в качестве алкена взят этилен, тогда как экспериментально был исследован процесс метатезиса пропилена.

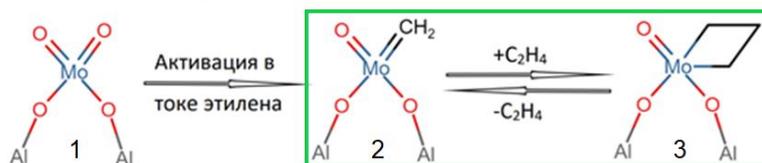


Схема 1. Превращение активных центров в процессе метатезиса этилена.

Результаты расчетов были подтверждены спектрами КР нанесенного $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Рассчитанные частоты нормальных колебаний центра **1** совпали с наблюдаемыми экспериментально и приведенными в литературе [1]. Проведенный анализ энергетического профиля реакции $2 \leftrightarrow 3$ (схема 1) показал, что процесс превращения **2** в **3** протекает безбарьерно. Был проведен анализ реакции метатезиса пропилена методом *in situ* ИК спектроскопии. В полученных спектрах не обнаружено полос, отвечающих нормальным колебаниям центра **2**, что подтверждает вывод о его неустойчивости.

В рамках работы установлено, что мономерные центры MoO_4 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не формируют активных центров в процессе метатезиса олефинов.

Литература

1. Chakrabarti A., Wachs I.E. Molecular Structure-Reactivity Relationships for Olefin Metathesis by Al_2O_3 -Supported Surface MoO_x Sites // ACS Catal. American Chemical Society, 2018. Vol. 8, № 2. P. 949–959.

**Палладиевые катализаторы дегидрирования на основе аэрогельных MgO и Al₂O₃****Шивцов Д.М.¹, Степаненко С.А.², Веселов Г.Б.^{2,3}***Студент, 3 курс бакалавриата*¹*Новосибирский государственный технический университет, механико-технологический факультет, Новосибирск, Россия*²*Институт катализа имени Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*³*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия**E-mail: gswfan@mail.ru*

Одним из эффективных способов получения мезопористых оксидных носителей является аэрогельный метод, который заключается в золь-гель синтезе и последующем удалении растворителя из матрицы геля при его замене газообразной дисперсионной средой. Данный метод синтеза перспективен, так как позволяет получить носители с высокой удельной площадью поверхности, что улучшает каталитические характеристики образцов на их основе. В частности, для аэрогельных катализаторов V-Mg-O, показана высокая конверсия и селективность в процессе окислительного дегидрирования пропана [1]. В настоящей работе была исследована каталитическая активность палладиевых аэрогельных систем в процессе дегидрирования жидких органических носителей водорода, которые потенциально могут быть использованы в технологиях хранения и транспортировки водорода [2].

Носители Al₂O₃- и MgO-AP (aerogel preparation) были приготовлены методом гидролиза соответствующих алкоксидных солей, с последующей сушкой в сверхкритических условиях (265 °C и 80–90 атм) и прокалкой на воздухе при температуре 500 °C. Для синтеза палладиевых катализаторов на их основе использовали метод адсорбционного нанесения Pd²⁺ с последующим восстановлением в избытке NaBH₄ при комнатной температуре. Каталитические системы были проанализированы физико-химическими методами: хемосорбция CO, ТПВ, БЭТ. Активность полученных систем тестировалась в процессе дегидрирования пергидрофеназина и сравнивалась с образцами, приготовленными на основе неаэрогельных носителей: MgO-CP (conventional preparation) и прокалённого при 500 °C коммерческого Al₂O₃ (Pural™ SB-1). Согласно анализу реакционных смесей методом газовой хроматографии (Agilent 7820a, колонка ZB-5) аэрогельные образцы обеспечивают более высокую конверсию пергидрофеназина и скорость выделения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. Vedyagin, A. A.; Mishakov, I. V.; Ilyina, E. V., A step forward in the preparation of V-Mg-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. 97 (1). 117-125.
2. Niermann, M.; Beckendorff, A.; Kaltschmitt, M.; Bonhoff, K., Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. 44 (13). 6631-6654.





Влияние условий предварительного восстановления биметаллических палладий-железных катализаторов на каталитические свойства в реакции гидродехлорирования диклофенака в водном растворе

Шишова В.В.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yshishova@bk.ru

Среди антропогенных органических веществ, загрязняющих окружающую среду, выделяют хлорированные органические соединения (ХОС), относящиеся к группе микроэтоксикантов, которые не разлагаются в ходе естественных процессов и отрицательно влияют на здоровье человека и окружающую среду. Перспективный метод утилизации таких соединений - каталитическое гидродехлорирование (ГДХ). В настоящей работе исследовано влияние условий предварительного восстановления биметаллических палладий-железных катализаторов, нанесенных на структурированный мезопористый носитель ZrO_2SiO_2 (ZS) и Al_2O_3 , на каталитические свойства в реакции ГДХ диклофенака (ДКФ) в разбавленных водных растворах.

Биметаллические катализаторы FePd/ZS-п и FePd/ Al_2O_3 -п (1 масс.% Pd, 10 масс.% Fe) синтезировали методом последовательной влажной пропитки носителя нитратами железа и затем палладия с промежуточной сушкой при 150 °С, а FePd/ Al_2O_3 -с и FePd/ZS-с - совместной пропиткой, а затем прокаливали при 400 °С. Восстановление 0.05 г катализатора перед опытом проводили в мягких (2 ч, H_2 , 30 °С, в воде) и жёстких условиях (2 ч, H_2 , 320 °С). ГДХ ДКФ в водном растворе (150 мг/л) проводили при 30 °С в термостатируемом реакторе, оснащённом обратным холодильником, мешалкой, системой подачи водорода (10 мл/мин) и септой для отбора проб. Состав продуктов анализировали на хроматографе Agilent 1100 с колонкой Zorbax SB-C18, подвижная фаза 50 об.% ацетонитрила/50 об.% 0.1 М раствор муравьиной кислоты в воде, температура колонки 35 °С, давление 35 бар, УФ-детектор при длине волны 278 нм.

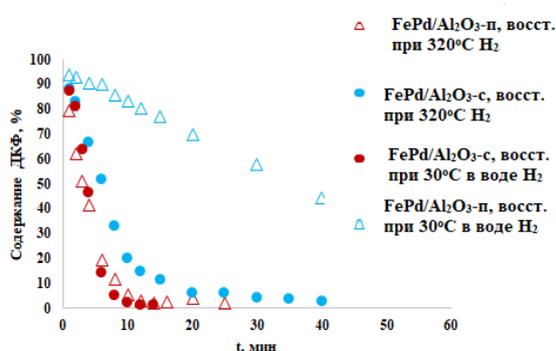


Рис. 1. Превращение ДКФ на катализаторах FePd/ Al_2O_3 -с и FePd/ Al_2O_3 -п, восстановленных в жестких и мягких условиях

Профили ТПВ- H_2 катализаторов на разных носителях, приготовленных одинаковым методом, схожи. Степень взаимодействия между Fe и Pd выше в катализаторах, полученных совместным осаждением нитратов. По данным РФЭС, мягкое восстановление обеспечивает неполное, но значительное восстановление Pd^{2+} до Pd^0 . Содержание Pd^0 на поверхности не превышает 85% для монометаллических систем и снижается в рядах $Pd/Al_2O_3 > FePd/Al_2O_3-с > FePd/Al_2O_3-п$ и $Pd/ZS > FePd/ZS-п > FePd/ZS-с$. Обработка H_2 in situ (320 °С, 1 ч) обеспечивает практически полное восстановление палладия. Железо частично переходит в Fe^{2+} , содержание которого выше в катализаторах на ZS.

Как правило, скорость превращения ДКФ выше на катализаторах, восстановленных в жестких условиях, однако для FePd/ Al_2O_3 -с результаты различаются незначительно (рис. 1), т.е. мягкое восстановление позволяет обеспечить экономию энергоресурсов без снижения эффективности катализа.

Авторы выражают благодарность РФФИ (20-53-10005) и Программе развития МГУ.



**Молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 для окисления серосодержащих соединений нефтяного происхождения****Шлёнова А.О., Поликарпова П.Д., Акоюн А.В.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: anya.shlenova@gmail.com*

С целью снижения количества выбросов газов SO_x в атмосферу существующие в настоящее время экологические стандарты жестко регламентируют содержание серы в моторных топливах. Так, на территории России сейчас действует стандарт, согласно которому содержание сернистых соединений в бензиновой и дизельной фракциях не должно превышать 10 ppm. Широко используемый в промышленности процесс гидроочистки в настоящее время сталкивается с проблемой постоянно ужесточающихся условий, при этом для его эксплуатации нужны высокие температуры и давления, а также дорогостоящие катализаторы. Также гидроочистка менее эффективна для серосодержащих полициклических ароматических углеводородов, например, бензотиофена, дибензотиофена и 4,6-диметил-дибензотиофена из-за их ароматической стабильности и стерических препятствий для гидрирования. Однако такие соединения можно удалить путем окислительного обессеривания без использования высоких температур и давлений.

Большинство работ по окислительному обессериванию в присутствии катализаторов с кислотными группами посвящено гомогенным каталитическим системам, применение которых в промышленности ограничено в связи с трудностью их регенерации. Следовательно, создание гетерогенных катализаторов кислой природы является актуальной задачей. Наибольший интерес среди носителей представляют мезопористые материалы, размер пор которых позволяет работать с сернистыми соединениями, присутствующими не только в бензиновой, но и в дизельной фракции. Ранее нами была исследована возможность применения мезопористого сульфатированного MCM-41, как катализатора окисления модельных смесей сероорганических соединений, который результативно проявил себя в реакциях окисления модельной смеси, содержащей 500 ppm общей серы [1]. Однако MCM-41 имеет маленький размер пор, и нанесение уже 15 масс.% сульфогрупп негативно сказывается на конверсии, что может быть связано со стерическими затруднениями проникновения серододержащих соединений. Продолжительное время реакции (2 часа) также является недостатком для применения данного катализатора.

В данной работе изучена возможность нанесения сульфогрупп на мезопористый носитель SBA-15, имеющим больший размер пор по сравнению с MCM-41. Синтезирована линейка катализаторов, содержащих 5, 10, 15 и 20 масс.% сульфогрупп и проверена их активность в реакциях окислительного обессеривания на модельной смеси, которая содержала 500 ppm общей серы, в качестве сероорганического соединения использовали дибензотиофен. Для ускорения реакции на SBA-15, заранее модифицированный сульфогруппами, наносили гептамолибдат аммония. Показано, что сочетание двух активных функциональных групп позволило получить более эффективный катализатор окислительного обессеривания. Получены оптимальные условия полного окисления дибензотиофена: 0.5 % кат (масс.), H_2O_2 (50 об.):S = 6:1, 80 °C, 10 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>

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. Vol. 146.



Влияние расширения ароматической системы на фотокаталитические свойства порфиринов

Шремзер Е.С.¹, Бирин К.П.²

Студент, 3 курса бакалавриата

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

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

E-mail: esshremzer@edu.hse.ru

Благодаря сложной ароматической структуре порфирины, как класс соединений, характеризуются целым рядом уникальных оптических и электрохимических свойств. Данные соединения являются хорошими фотосенсибилизаторами, в связи с чем они используются в процессах генерации синглетного кислорода и находят свое применение в различных областях, включая медицину, катализ и материаловедение. Значительные усилия исследователей направлены на изучение влияния электронной структуры на фотофизические свойства расширенных порфиринов. Модификация тетрапирольного макроцикла за счет расширения ароматической системы позволяет настраивать физико-химические свойства получаемых производных. Одним из способов возможной модификации является аннелирование порфиринов с различными гетероциклами, которое позволяет получить широкий ряд различных типов конденсированных систем.

Ранее нами была разработана синтетическая стратегия, позволяющая получать порфирины, аннелированные с 6-членными N-гетероциклами путем каталитического восстановления 2-нитро-3-аминопорфирина **1a** до 2,3-диаминопорфирина **2a** и его последующей конденсации с α -дикетонами [1]. На основе этого подхода получен ряд новых конденсированных систем **3a-6a** (Рис. 1).

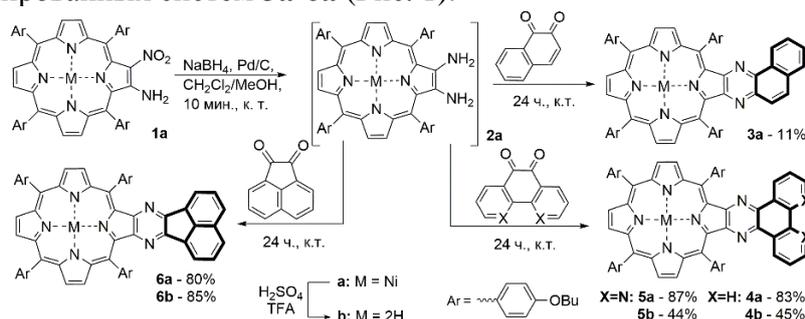


Рис. 1. Получение пиазин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов

Изучено влияние модификации макроцикла порфирина путем расширения ароматической системы на оптические свойства полученных соединений. Обнаружено, что для пиазин-аннелированных порфиринов **3a-6a** по мере расширения ароматической системы аннелированного фрагмента наблюдается нарастающий батохромный сдвиг полос поглощения относительно неаннелированного аналога до 35 нм, что указывает на смещение системы молекулярных орбиталей в шкале энергии.

Анализ каталитической активности полученных свободных порфиринов **4b-6b** в реакции окисления тиоанизола показал, что данные катализаторы проявляют высокую активность при малой загрузке катализатора (10^{-3} мол.%), обеспечивая конверсию субстрата 42–100 %. Также для данных катализаторов наблюдается высокая селективность с преимущественным образованием целевого продукта – сульфоксида.

Таким образом, в результате работы показано, что расширение ароматической системы порфирина при аннелировании гетероцикла позволяет управлять фотофизическими характеристиками и эффективностью получаемых фотосенсибилизаторов.

Литература

1. Birin K.P. et al. Revisiting 2,3-diaminoporphyrins: key synthons for heterocycle-appended porphyrins // *Dye. Pigment.* Elsevier, 2018. Vol. 156, № January. P. 243–249.



Закономерности каталитического действия Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) систем в превращении этанола в бутанол-1

Эжжеленко Д.И.

Аспирант 4 г/о

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

E-mail: ezzgelenko_darya@mail.ru

В данной работе 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 конверсии этанола в бутанол-1, а также в эфиры – основной побочный продукт. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА, 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).

В ходе работы изучены кинетические закономерности протекания реакции на полученных катализаторах. Установлено, что активность по бутанолу-1 всех систем оказалась практически одинаковой, однако активность по эфирам, в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/Al₂O₃ катализатором, уменьшилась в 14–20 раз. Отношения активностей по бутанолу-1 и по эфирам представлены на рис.1. Активность по эфирам коррелирует с данными по кислотности образцов и изменяется в ряду Pd-Cu/MgO-Al₂O₃ > Pd-Cu/CaO-Al₂O₃ > Pd-Cu/SrO-Al₂O₃ > Pd-Cu/BaO-Al₂O₃. Установлено, что при уменьшении кислотности систем уменьшается скорость образования эфиров.

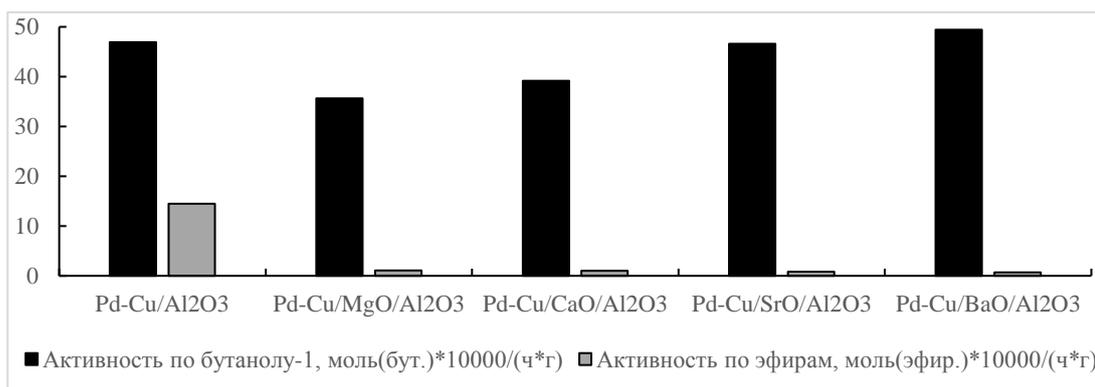


Рис.1. Активность систем Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ и Pd-Cu/Al₂O₃ в конверсии этанола в бутанол-1 и эфиры.

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.

Наилучшие результаты достигнуты при использовании Pd-Cu/BaO-Al₂O₃ катализатора, селективность по бутанолу-1 составила 73 % при 25 % конверсии этанола. В дальнейшем для этого катализатора планируются тесты на стабильность в течение 100 ч непрерывной работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-33-90011).





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

Яковлева А.Ю.

Студент, 4 курса бакалавриата

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

E-mail: a.iakovleva3@g.nsu.ru

В настоящее время становится необходимым переход на экологически чистые источники энергии. К такого рода источникам энергии относится водород. Его фотокаталитическое получение интересно тем, что фактически H_2 можно получать под действием света практически из любых органических соединений. Кроме этого, фотокаталитическое получение водорода позволяет решить важные экологические проблемы, связанные с загрязнением воды. Таким образом, используя фотокаталитические процессы, можно обеспечить и очистку воды, и получение водорода. Основными проблемами на данный момент являются дороговизна водорода, полученного фото- и электрохимическими методами, и невысокая эффективность получения водорода. В качестве фотокатализаторов обычно используются полупроводниковые материалы, в данной работе изучали диоксид титана с нанесённой на его поверхность медью или нанесённым сульфидом никеля [1,2].

Цель данной работы заключается в разработке новых методов синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и соединений переходных металлов — Ni и Cu — для фотокаталитического получения водорода. Задачи работы включали синтез фотокатализаторов на основе диоксида титана, характеристика полученных фотокатализаторов (РФЭС, РФА, ЭСДО) и получение кинетических зависимостей фотокаталитического выделения водорода под действием излучения видимого диапазона с длиной волны 425 нм.

В рамках работы синтезированы фотокатализаторы на основе коммерческого диоксида титана (Hombifine N и Degussa P25) с добавлением соединений переходных металлов (никеля и меди), а также измерены скорости фотокаталитического выделения водорода при их использовании. Перед нанесением фотокатализаторов TiO_2 подвергали термической обработке при температурах от 650 до 750 °С.

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

Литература

1. Е.А. Козлова, В.Н. Пармон. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. 2017. Т. 86. №9. С. 870-906.
2. А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова, В.В. Каичев. Влияние реакционных условий на скорость получения водорода в водных растворах глицерина на фотокатализаторах Pt/TiO_2 // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. №6. С. 812–817.



Катализаторы окисления этилбензола на основе пористых ароматических каркасов

Ярчак В.А., Куликов Л.А.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: yarchakvika@gmail.com

Жидкофазное каталитическое окисление этилбензола – процесс, позволяющий получить в качестве основных продуктов бензальдегид и ацетофенон. Последний находит применение в качестве промежуточного продукта для производства фармацевтических препаратов, смол, лекарств, спиртов, духов, сложных эфиров, альдегидов и ароматизаторов во многих напитках и растворителях.

Пористые ароматические каркасы (porous aromatic frameworks, PAF) – новый тип полимерных носителей, в которых структура образована связанными друг с другом в жесткий «каркас» фрагментами ароматических молекул. Данные фрагменты связаны друг с другом напрямую прочными ковалентными связями. Как следствие, PAF стабильны до 350–400 °С, устойчивы в сильноокислой и сильнощелочной средах, не окисляются перекисью водорода и кислородом воздуха, не растворяются и не набухают в органических растворителях. У данных материалов развитая поверхность, размер пор достаточный для диффузии крупных молекул, гидрофобная природа.

В настоящей работе выполнен синтез медь- и железосодержащих катализаторов процесса окисления этилбензола на основе пористых ароматических каркасов – PAF-NH₂-SAL-Cu и PAF-SO₃H-Fe соответственно.

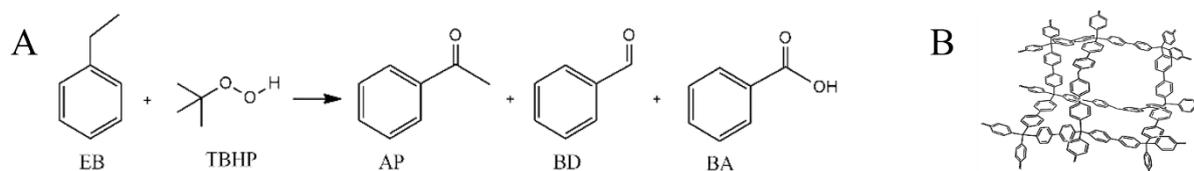


Рис. 1. **А** Продукты реакции каталитического окисления этилбензола на катализаторах PAF-30-SO₃H-Fe, PAF-30-NH₂-SAL-Cu. **В** Типичная структура PAF.

Таблица 1. Окисление этилбензола на PAF-30-SO₃H-Fe и PAF-30-NH₂-SAL-Cu

Катализатор	Растворитель	Конверсия этилбензола ¹ , %	Селективность ¹ (AP), %
PAF-NH ₂ -SAL-Cu	Ацетонитрил	32	92
	Вода	57	95
PAF-SO ₃ H-Fe	Ацетонитрил	13	97
	Вода	27	80
Катализатор	Окислитель	Конверсия этилбензола ² , %	Селективность ² (AP), %
PAF-NH ₂ -SAL-Cu	H ₂ O ₂	9	99
	TBHP	57	95
PAF-SO ₃ H-Fe	H ₂ O ₂	12	99
	TBHP	27	80

Условия реакции: ¹ 0,17 мл этилбензола, 5 мг катализатора, 1 мл растворителя, этилбензол:трет-бутилгидропероксид(мол.)=1:3, 70 °С, 4 часа.

² 0,17 мл этилбензола, 5 мг катализатора, 1 мл ацетонитрила, этилбензол:окислитель (мол.)=1:3, 70 °С, 4 часа.



ПОДСЕКЦИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I (СТУДЕНТЫ)

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- неорганическая химия,
- неорганическое материаловедение.

Жюри:

Розова Марина Геннадьевна, *к.х.н., доц. (председатель)*

Кан Алёна Станиславовна (*секретарь*)

Белосов 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.*





Влияние термической обработки на электрохимические свойства катодных материалов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ для калий-ионных аккумуляторов

Батькова Я.О.¹, Морозова П.А.²

Студентка, 4 курс бакалавриата

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

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: yabatkova@mail.ru

Разработка надежных, высокоэффективных, дешевых аккумуляторов с высоким сроком службы имеет важное значение для развития новых технологий. В современном мире литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) успешно питают портативную электронику, электромобили, однако из-за малого распространения Li в земной коре, цена на ЛИА высока. Пост-литиевые металл-ионные аккумуляторы – возможность использовать те же преимущества ЛИА, но за счет применения более дешевых щелочных металлов цена такого аккумулятора существенно понижается [1]. Калий обладает наибольшими перспективами: его окислительно-восстановительный потенциал близок к Li, а разнообразие электродных материалов с достаточно высокой плотностью энергии, их низкая стоимость, быстрая кинетика в электролите являются значимыми преимуществами. Среди катодных материалов, аналоги Берлинской лазури являются наиболее многообещающими для K-ионных аккумуляторов, а среди различных их типов, $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ считается наиболее подходящим для дальнейшей разработки, так как демонстрирует наибольшую достижимую емкость $>130 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ с наивысшим средним рабочим потенциалом ок. 4 В отн. K^+/K наряду с достаточно простым методом синтеза [2].

В рамках данной работы были синтезированы три типа электродных материалов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$, полученных на основе трех различных прекурсоров – $MnSO_4 \cdot H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Синтезы проводились методом соосаждения растворов соли марганца и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ с последующей промывкой осадка и высушиванием в вакууме. Затем были проведены процессы термической обработки полученных порошков в диапазоне температур – 100–250 °С в аргоно-водородной атмосфере (3 % H_2). Кристаллическая структура материалов до и после отжига была изучена методом рентгено-структурного анализа. Отжиги данных материалов в аргоно-водородной смеси позволили получить катодные материалы с наибольшей электрической емкостью и стабильностью работы по сравнению с исходными материалами. Анализ исследования показал, что первый тип материала показывает наилучшие электрохимические характеристики без отжига, второй тип – при температурах 150 °С, третий тип – при 100 °С, соответственно. Таким образом, были определены оптимальные условия синтеза, а также условия термической обработки, что в дальнейшем может быть использовано для разработки коммерчески доступных калий-ионных аккумуляторов для стационарного хранения энергии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-12039.

Литература

1. Kim H. et al. Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries // *Advanced Energy Materials*. 2018. Vol. 8, № 9. P. 1702384.
2. Deng L. et al. Defect-free potassium manganese hexacyanoferrate cathode material for high-performance potassium-ion batteries // *Nature Communications*. 2021. Vol. 12, № 1. P. 2167.





Исследование природы деградации катодных материалов со структурой NASICON при циклировании в различных окнах потенциалов

Буряк Н.С.¹, Захаркин М.В.¹, Никитина В.А.^{1,2}, Левин Э.Е.¹, Антипов Е.В.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: komrad.nix@yandex.ru

Соединения составов $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON представляет интерес в качестве катода для натрий-ионных аккумуляторов.

Материал с содержанием марганца ($x = 1$) способен к обратимой де/интеркаляции двух ионов натрия на формульную единицу в окне потенциалов 2.5–3.8 В отн. Na/Na^+ . При этом структура остаётся стабильной, и материал сохраняет ёмкость после множественных циклов заряда/разряда даже на высоких плотностях тока. Однако с повышением анодного предела потенциала в структуре материала происходит смена механизма де/интеркаляции, а также быстрая потеря ёмкости и увеличение гистерезиса потенциала при циклировании [1, 2].

Ухудшение электрохимических характеристик коррелирует с низкими величинами рассчитанной константы скорости переноса заряда K_s и диффузии ионов натрия D . Их резкое изменение может быть обусловлено появлением новой аморфной фазы на потенциалах выше 3.8 В, результатом чего становится затруднение интеркаляции ионов натрия в структуру материала. Это подтверждается *ex situ* дифракционными исследованиями электродов на основе $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ после циклирования в различных режимах заряда-разряда. Уменьшение ёмкости при циклировании с пределом анодного потенциала 4.1 В сопровождается увеличением доли натрий-недостаточной фазы в объёме материала [3].

В то же время, для материала с меньшим количеством марганца ($x = 0.5$) также характерно повышение ёмкости на первых циклах после повышения анодного предела потенциала выше 3.8 В, однако при длительном циклировании в окне потенциалов 2.5–4.4 В заметного увеличения гистерезиса, как в случае с $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ не происходит.

Различие электрохимических свойств материалов $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ также заключается в возможности обратимого внедрения дополнительных 0.5 ионов натрия на формульную единицу при потенциале 1.6 В в случае состава с содержанием марганца ($x = 0.5$). Данный факт позволяет повысить циклическую стабильность катодных материалов со структурой NASICON с замещением ванадия на марганец в более широком окне потенциалов.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-73-30006-П.

Литература

1. Zakharkin M. V., Drozhzhin O.A., Tereshchenko I. V., Chernyshov D., Abakumov A.M., Antipov E. V., Stevenson K.J. Enhancing Na^+ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ Cathode: rapid-communication // ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, - 2018. Т. 1, № 11. С. 5842–5846.
2. Chen, F., Kovrugin, V. M., David, R., Mentre, O., Fauth, F., Chotard, J. N., & Masquelier, A. NASICON-Type Positive Electrode for Na Batteries with High Energy Density: $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ // Small Methods. – 2019. – Т. 3. – №. 4. – С. 1800218.
3. Buryak, N. S., Anishchenko, D. V., Levin, E. E., Ryazantsev, S. V., Martin-Diaconescu, V., Zakharkin, M. V., Nikitina V.A., Antipov, E. V., High-voltage structural evolution and its kinetic consequences for the $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ sodium-ion battery cathode material // Journal of Power Sources. – 2022. – Т. 518. – С. 230769.





Галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута, сурьмы и свинца с предельными циклическими аминами

Быков А.В., Гончаренко В.Е.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com

Гибридные органо-неорганические галогенидные комплексы металлов 14 и 15 групп обращают на себя все больше внимания исследователей как наиболее перспективные светопоглощающие материалы для солнечных элементов, а также соединения, обладающие привлекательными люминесцентным и нелинейно-оптическим свойствами, способные проявлять фото- или термохромизм. Несмотря на широкий круг возможного практического применения гибридных галогенметаллатов, нерешенной фундаментальной проблемой для них остается способность предсказать для конкретного органического катиона и определенных условий синтеза образующиеся анионные подструктуры. [1] В данной работе детально исследуется влияние условий синтеза на состав и структуру галогенидных и полигалогенидных комплексов Bi, Sb и Pb на примере предельных циклических аминов – гомопиперазина (1,4-дiazациклогептан, Hpipe), пиперазина (1,4-дiazациклогексан, Pipe), способных выступать в качестве темплата при формировании структур.

При кристаллизации из водных растворов галогенводородных кислот, а также из растворов ацетонитрила для Bi и Sb при разных соотношения исходных реагентов удалось получить соединения с одинаковыми галогенметаллат-анионами. При мольном соотношении Hpipe/MHal₃ > 2 (M = Bi, Sb, Hal = Br, I) образуются соединения, содержащие дискетный октаэдр MHal₆³⁻: (HpipeH₂)₂BiBr₆(Br)·H₂O, изоструктурные (HpipeH₂)₄BiI₆(I₃)(I)₄·2H₂O и (HpipeH₂)₄SbI₆(I₃)(I)₄·2H₂O, (HpipeH₂)₂BiI₆(I₃)·(CH₃CN)₄. При эквимольных соотношениях Hpipe и MHal₃ в полученных структурах присутствуют характерные дискретные биоктаэдрические анионы M₂Hal₁₀⁴⁻: (HpipeH₂)₂Bi₂Br₁₀·H₂O, (HpipeH₂)₂Bi₂I₁₀·2H₂O, две полиморфные модификации (HpipeH₂)₂Sb₂I₁₀·2H₂O, (HpipeH₂)₂Bi₂I₁₀(I₂). Также удалось получить соединение (HpipeH₂)₄[Bi₂I₁₀][BiI₆]₂(I₃)₂·4H₂O, сочетающее в себе фрагменты Bi₂I₁₀⁴⁻ и BiI₆³⁻. При Hpipe/MHal₃ = 1/3 образуется (HpipeH₂)₂Bi₆I₂₂·6CH₃CN. В рядах синтезированных соединений с увеличением соотношения Hpipe:M уменьшается ядерность дискретных анионов. Во всех полученных галогенметаллатах и полигалогенметаллатах наблюдается образование катионом схожих контактов N-H...Hal с анионами галогенметаллатов, Hal⁻, I₃⁻ и N-H...X (X = O, N) с молекулами растворителя, что позволяет нам утверждать о темплатном эффекте катиона.

Для соседнего по периоду свинца получены соединения (HpipeH₂)₄[Pb₅I₁₈]·8H₂O, содержащее ранее неизвестные дискретные анионы Pb₅I₁₈⁸⁻; схожие по составу, но различающиеся системой водородных связей, (HpipeH₂)₂PbI₅(I)·H₂O и (PipeH₂)₂PbI₅(I)·H₂O; (PipeH₂)₂PbI₆; (PipeH₂)₄Pb₂I₁₁(I)·4H₂O. Наблюдается образование катионами контактов N-H...I с комплексными анионами и I₃⁻, аналогично соединениям висмута и сурьмы.

Полученные соединения охарактеризованы структурно, исследована их термическая устойчивость, получены спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено данными КР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280.

Литература

1. Mercier N., Louvain N., Bi W. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids // CrystEngComm. 2009. Vol. 11. № 5. P. 720-734.



**Полиiodиды и полиiodантимонаты(III) гидроксипиперидинов****Васильев А.А., Быков А.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: ArsAV2003@yandex.ru*

В последнее время все больший интерес вызывают галогенидные соединения металлов 14–15 групп с органическими катионами ввиду разнообразия их строения и различных функциональных свойств, таких как светопоглощение, полупроводимость, нелинейно-оптическая активность и люминесценция [1]. Иодантимонаты(III) органических катионов являются одной из возможных альтернатив соединениям Pb(II), применяющимся в перовскитной фотовольтаике. Так же, недавно было предложено использовать расплавы полиiodидов органических катионов для получения перовскитных материалов [2]. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны полиiodиды и полиiodантимонаты(III) 3- и 4-гидроксипиперидинов (3- и 4-НОРip).

Варьированием условий синтеза и соотношений компонентов из водных растворов HI было получено восемь новых соединений: четыре полиiodида и четыре полиiodоантимоната(III). В структурах полиiodидов 4-гидроксипиперидина, $(4\text{-НОРipH})\text{I}_3$ и $(4\text{-НОРipH})_2(\text{I}_3)_2(\text{I}_2)$, можно выделить полиiodидные цепи и цепи катионов, связанных N-H...O контактами. В полиiodидах 3-НОРip, $(3\text{-НОРipH})\text{I}_5$ и $(3\text{-НОРipH})\text{I}_3$, из-за отличия в расположении функциональных групп аналогичных катионных цепей не образуется. В полиiodоантимонатах(III) анионная подструктура состоит из сочлененных различными способами октаэдров SbI_6 . Два соединения $(x\text{-НОРipH})_4(\text{H}_3\text{O})\{\text{SbI}_5\}_2(\text{I}_3)$ ($x = 3, 4$) имеют в структуре анионные цепи $\{\text{SbI}_5\}^{2-}$ связанных общими вершинами октаэдров и триiodид анионы. Для 4-гидроксипиперидина удалось выделить более сложный полиiodоантимонат(III): $[(4\text{-НОРipH})_2\{\text{SbI}_5\}][(4\text{-НОРipH})_3\text{H}_3\text{O}][\text{SbI}_5(\text{I}_3)](\text{I}_3)$, который сочетает в своей структуре бесконечные цепи $\{\text{SbI}_5\}$, отдельные анионы I_3^- и дискретные анионы $[\text{SbI}_5(\text{I}_3)^{3-}]$, где (I_3) заменяет атом йода в вершине искаженного октаэдра (SbI_6). В случае 3-гидроксипиперидина происходит образование соединения $(3\text{-НОРipH})_3\text{Sb}_2\text{I}_9(\text{I}_2)$, изоструктурного висмутовому аналогу, в его структуре дискретные анионы $[\text{Sb}_2\text{I}_9^{3-}]$ связаны галогенной связью с мостиковыми молекулами I_2 , образуя бесконечные псевдоцепи.

Все полученные соединения охарактеризованы структурно, исследована их термическая устойчивость, получены спектры диффузного отражения, строение полиiodидных фрагментов подтверждено данными КР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280

Литература

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 367. P. 1–17.
2. Н. Н. Удалова, А. С. Тутанцев, С. А. Фатеев [и др.]. Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита MAPbI_3 при взаимодействии PbI_2 с реакционными полиiodидными расплавами // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 149–159.





**Дизайн координационных полимеров
на основе сложных нитратов марганца и кадмия**

**Воробьёва А.А.¹, Чистяков Г.Д.¹, Захаров К.В.², Волкова О.С.², Васильев А.Н.²,
Гончаренко В.Е.¹, Лысенко К.А.¹, Болталин А.И.¹, Морозов И.В.¹**

Студентка, 5 курс специалитета

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

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

E-mail: vorobyova.anna9@gmail.com

Нитратные комплексы (НК) переходных металлов представляют большой интерес благодаря своему самобытному кристаллическому строению, обусловленному геометрическими особенностями нитратной группы, способной проявлять переменную дентатность в сочетании с разнообразными мостиковыми функциями [1]. В полученных НК Mn^{2+} (d^5 hs) и Cd^{2+} (d^{10} hs) реализуются рекордные координационные числа вплоть до 9 и наблюдается необычное разнообразие координационных полиэдров. Кроме того, за счет разнообразных мостиковых функций NO_3 -группы могут образовываться низкоразмерные (2D и 3D) координационные полимеры, в которых, в случае Mn^{2+} , за счет суперобменного взаимодействия магнитных моментов катионов реализуются необычные основные состояния.

В данной работе мы представляем результаты исследования новых анионных нитратных комплексов - нитратометаллатов пиридиния и нитрозония состава $A_n[TM_m(NO_3)_l]$, где $A = NO^+$, PyH^+ , $TM = Mn^{2+}$, Cd^{2+} .

Таблица 1. Нитратные комплексы марганца и кадмия

Mn(II)	$(NO)[Mn_6(NO_3)_{13}]$ (1) 3D	Cd(II)	$(PyH)_{38}[Cd_{41}(NO_3)_{120}]$ (3) 3D
	$(PyH)[Mn(NO_3)_3]$ (2) 2D		

Синтез соединения 1 проводили путем взаимодействия частично обезвоженного гидрата нитрата марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($x = 2$) и предварительно полученных оксидов азота N_2O_5 и N_2O_4 в запаянной ампуле с последующим выдерживанием в эксикаторе над P_2O_5 . Соединения 2 и 3 получали кристаллизацией из азотнокислых растворов гидратов нитратов d-металлов и нитрата пиридиния (в мольном соотношении 1:1) в вакуумированном эксикаторе над P_2O_5 .

Для соединения 1 с каркасным строением были изучены магнитные свойства, было показано, что при низких температурах преобладает антиферромагнитное взаимодействие ($\Theta = -86$ К). При повышении температуры до 190 К соединение претерпевает структурный фазовый переход, при котором происходит разупорядочение одной из нитратных групп.

Работа выполнена при поддержке гранта НИТУ «МИСиС» № K2-2020-039.

Литература

1. G. A. Tikhomirov, K. O. Znamenkov, I. V. Morozov et al. Anhydrous nitrates and nitrosonium nitratometallates of manganese and cobalt, $M(NO_3)_2$, $NO[Mn(NO_3)_3]$ and $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$: Synthesis and crystal structure // ZAAC, 2002, 628(1), 269.



Газовая чувствительность нанокристаллического TiO_2 , легированного Cr(III)

Гребенкина А.А., Кривецкий В.В.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: nastya.greb@yandex.ru

С помощью полупроводниковых газовых сенсоров открываются возможности детектирования газов в следовых количествах, поэтому данное направление представляет интерес. Одним из представителей металлооксидных сенсорных материалов является диоксид титана с различными модифицирующими примесями. Преимущество TiO_2 заключается в стабильности при высоких температурах [1]. Данная работа была посвящена газовой чувствительности TiO_2 , легированного высокими концентрациями Cr(III) . Образцы были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени, позволяющим получить высокодисперсные материалы [2], и отожжены при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в теч. 24 часов. Образцы были исследованы с помощью РФА, РФЛА, БЭТ; характеристики образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики материалов

Образец	Заявленное по расчетам содержание хрома в образце TiO_2 , ат. %	Реальное содержание хрома в образце, ат. %	$\frac{w_{rut}}{w_{an}}$	Средний размер зерна анатаза, нм	Средний размер зерна рутила, нм	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
TiO_2 _0Cr	0	0	0.16	22	31	40
TiO_2 _10Cr	10	13	0.51	16	16	46
TiO_2 _20Cr	20	23	0.90	-	15	50
TiO_2 _40Cr	40	37	1.00	-	14	66

При легировании увеличивается удельная площадь поверхности образца. Фазовый анализ позволил установить наличие анатаза и рутила, а также отсутствие фазы анатаза в образце TiO_2 _40Cr и наличие в нем неустановленной фазы, содержащей хром. Сенсорные измерения позволили выявить, что легирование Cr(III) существенно снижает электрическое сопротивление материала вследствие изменения типа проводимости на р-тип (рис. 1А). Сенсорные сигналы легированных образцов на H_2 , CO , H_2S были малы и сравнимы с откликом чистого TiO_2 . Значительное увеличение отклика легированных образцов по сравнению с чистыми наблюдалось на ЛОС (ацетон и метанол) за счет изменения сорбционных и Red/Ox свойств поверхности (рис. 1Б, В).

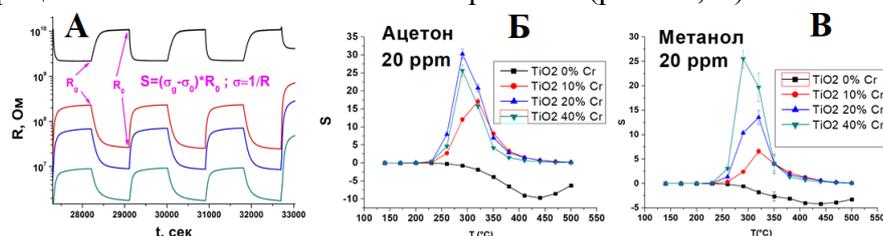


Рис. 1. А Изменение знака сенсорного отклика по отношению к газам-восстановителям; Б, В Температурные зависимости сенсорного сигнала (20 ppm, отн. вл. 0 %)

Литература

- Jianxin S., Nobuyuki Y., Junichi K., Tatsuo F. Platinum doped titania film oxygen sensor integrated with temperature compensating thermistor // Sens. Actuators B. 1997. Vol. 41. P. 131-136.
- Andreev M., Platonov V., Filatova D. et al // Flame-Made La_2O_3 -Based Nanocomposite CO_2 Sensors as Perspective Part of GHG Monitoring System. Sensors. 2021. Vol. 21: 7297.

**Синтез панхроматических фталоцианинатов рутения
с использованием реакций замены аксиальных лигандов**
 Дмитриенко А.А.¹, Кройтор А.П.², Чуприн А.С.³, Мартынов А.Г.²,
 Дудкин С.В.³, Горбунова Ю.Г.^{2,4}, Цивадзе А.Ю.^{2,4}

Студент, 2 курс специалитета

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

²ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: das200261@gmail.com

Фталоцианинаты рутения образуют устойчивые комплексы с аксиально координированными N-донорными лигандами, что позволяет получать мультикомпонентные ансамбли, выступающих в качестве оптических ограничителей [1], фотовольтаических материалов [2] и препаратов для фотодинамической терапии [3]. С этой точки зрения, получение комплексов, содержащих дополнительные полосы поглощения в видимой области, является важной задачей.

В данной работе был предложен новый двухстадийный подход к синтезу таких соединений, включающий *i.* окислительное декарбонилирование комплексов $R^iPcRu(CO)$ ($R = OBu$ или tBu) и триметиламин-N-оксида в присутствии избытка триметиламина с образованием $R^iPcRu(NMe_3)_2$ и *ii.* кипячение полученных комплексов в хлор- или *o*-дихлорбензоле в присутствии избытка N-донорных лигандов **L1** – **L3** с образованием $R^iPcRu(L)_2$ с высокими выходами.

Показано, что комплекс $OBuPcRu(L)_2$ с аксиально координированными молекулами клатрохелата, помимо полосы поглощения при 628 нм, типичной для фталоцианинатов рутения, обладают также дополнительным поглощением в области 380-500 нм, нехарактерным для фталоцианиновых комплексов. Комплекс $tBuPcRu(L)_2$ содержит дополнительную полосу поглощения при 450 нм, соответствующую переносу заряда $PcRu \rightarrow$ пирозин.

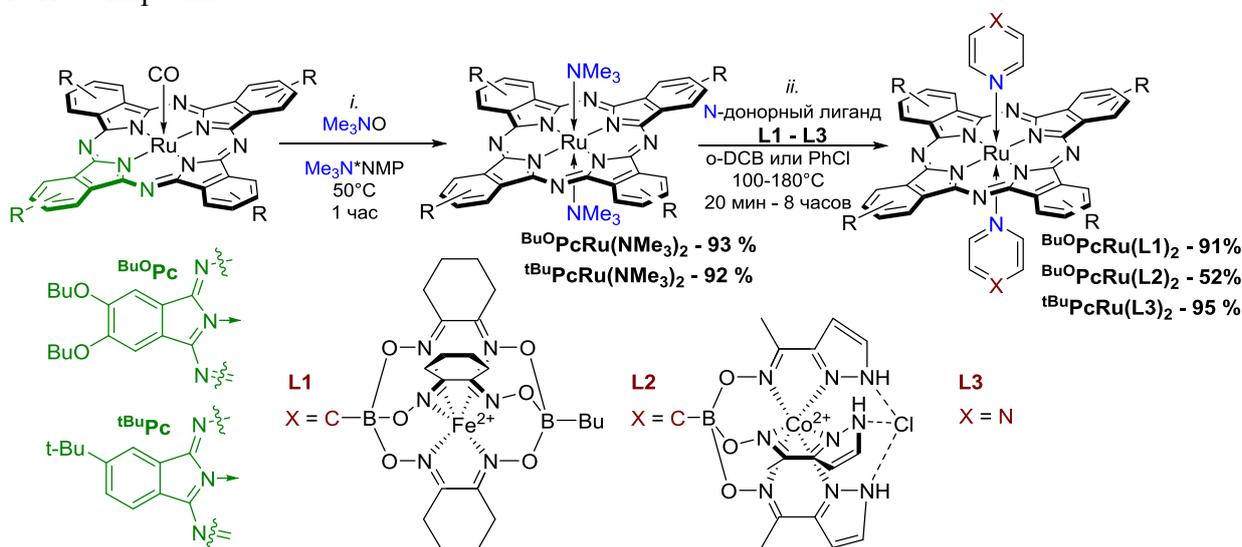


Рис. 1. Получение фталоцианинатов рутения с панхроматическим поглощением.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-15004 и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы.

Литература

1. Gorbunova Y.G. et al. // J. Mater. Chem. C., 2015. Vol. 3, № 26. P. 6692–6700.
2. Fischer M.K.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 24. P. 8669–8676.
3. Ferreira J.T. et al. // Chem. – A Eur. J. 2020. Vol. 26, № 8. P. 1789–1799.



**Разработка анод-несущей конструкции ТОТЭ
с катодным материалом на основе купрата празеодима
Добровольский Ю.О.¹, Лысков Н.В.², Мазо Г.Н.¹**

Студент, 4 курс специалитета

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: burstvine@gmail.com

В современном мире значительный интерес проявляется к альтернативным источникам энергии и переходу к безуглеродному типу её производства, что связано с переходом к более экологически чистым способам генерации энергии. В качестве одного из перспективных типов генераторов энергии рассматриваются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — устройства, преобразующие химическую энергию топлива в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия. Весьма актуальной задачей в области развития ТОТЭ является снижение их рабочей температуры до среднетемпературного интервала 600–800 °С, что позволит решить проблемы с герметизацией, снизит скорость деградации материалов и даст возможность применить более рентабельные конструкционные материалы. Однако переход к новым условиям эксплуатации требует использования эффективных катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних температур.

В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pr_2CuO_4 (PCO), преимуществами которого является высокая электропроводность (~100 См/см при 900 °С) и термомеханическая совместимость (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [1,2]. Для сравнительного исследования электрохимических характеристик ТОТЭ были приготовлены топливные ячейки электролит- и анод-несущей конструкции состава Ni-YSZ/YSZ/GDC/катод. Пористый защитный слой GDC (20 масс.% рисового крахмала) наносили методом трафаретной печати на электролит. Для повышения электрохимической активности в барьерный подслой методом инфильтрации вводили Pr_6O_{11} (30 масс.%). В электролит-несущей конструкции катодный слой формировали созданием композитного катода PCO-GDC (60/40 масс. %), в анод-несущей в качестве катода использовали чистый PCO. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик тестовых ячеек ТОТЭ проводили в керамической измерительной ячейке ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур 600–900 °С. В качестве окислителя использовался воздух, топливом являлся увлажненный водород.

Результаты исследований полученных топливных ячеек показали, что использование композитного состава катода и введение электрокаталитической добавки Pr_6O_{11} значительно увеличивает удельную мощность (до $\square 185 \text{ мВт/см}^2$ при 900 °С). Исследование образцов ТОТЭ методом импедансной спектроскопии показало, что для анод-несущей конструкции наблюдаются наименьшие величины омических и поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования инфильтрационного метода модификации катода для повышения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00454.

Литература

1. Н.В. Лысков, М.З. Галин, К.С. Напольский, И.В. Росляков, Г.Н. Мазо Повышение электрохимической активности границы $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /пористый слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ при инфильтрационном введении Pr_6O_{11} // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 11. С. 670–678.
2. Chiu T.-W., Wang W.-R., Wu J.-S. Synthesis of Pr_2CuO_4 powders by using a glycine–nitrate combustion method for cathode application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells // Ceram. Int. 2022. Vol. 47. № 2. P. 1103-1120.



**Синтез и высокотемпературные свойства $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4** **Досаев В.А., Истомин С.Я.**

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: vladikosins@gmail.com

В настоящее время актуальна задача совершенствования методов электрохимической генерации энергии. Одним из решений данной проблемы стали топливные элементы, в частности, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время все больший интерес вызывают так называемые протонные ТОТЭ в которых в качестве электролита выступает твердый оксид с высокотемпературной протонной проводимостью. К таким материалам относятся допированные оксиды на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, LaNbO_4 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а также их аналоги [1]. Преимущество таких ТОТЭ заключается в их более низкой рабочей температуре (600 – 800 °C против 800 – 1000 °C), а также в том, что вода в них образуется на стороне катода, благодаря чему водородное топливо не разбавляется парами воды. В качестве объекта нашего исследования был выбран новый сложный оксид $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4 , а также твердые растворы на его основе – $\text{Sr}_2(\text{In},\text{Nb},\text{M})\text{O}_{4-y}(\text{OH})_y$, где $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ti^{4+} .

Синтез образцов проводили при высокой температуре 1250 °C, 36 часов с использованием в качестве исходных веществ оксидов соответствующих металлов и карбоната стронция с промежуточным отжигом при 900 °C, 24 часа. В качестве методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), дилатометрию и измерение высокотемпературной электропроводности в сухой и влажной атмосфере.

Из данных рентгенофазового анализа образца $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$, следует, что нами была получена новая фаза со структурой K_2NiF_4 . Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pmcb*) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.7558(1) \text{ \AA}$, $b = 5.7679(1) \text{ \AA}$, $c = 12.6064(2) \text{ \AA}$. Показано, что в данной фазе происходит упорядочение катионов In^{3+} и Nb^{5+} по В-позициям в кристаллической структуре. Кроме того, с целью создания материалов с высокотемпературной протонной проводимостью на основе этой фазы, нами были получены твердые растворы замещения $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{4-x}(\text{OH})_x$, $x = 0.05$ и 0.1 , а также $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-x}(\text{OH})_x$, $x = 0.05$ и 0.1 . В работе обсуждается высокотемпературная проводимость данных фаз, а также термомеханические свойства.

Литература

1. Kasyanova A.V., Rudenko A.O., Lyagaeva Yu.G., Medvedev D.A. Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures // Membranes and Membrane Technologies. 2021. Vol. 3 No. 2. P. 73–97.





Исследование электрохимических свойств натрий-ванадий-марганцевых фосфатов переходных металлов и натрия со структурой NASICON

Дьяконов А.К., Захаркин М.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: andrdyakonov2001@yandex.ru

Экономические и экологические проблемы современности побуждают к развитию пост-литиевых аккумуляторов. Одной из наиболее перспективных альтернатив литий-ионным системам являются натрий-ионные за счёт более низкой стоимости и возможности локализации цепочки поставок компонентов

Среди катодных материалов важную роль играет семейство NASICON (NA-Super-Ion-CONductor) с общей формулой $\text{Na}_x\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где M_1 и M_2 – 3d металлы. Наиболее известны соединения $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ (NMVP) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) (Рис. 1) [1], из которых в диапазоне потенциалов 2.5–3.8 отн. Na/Na⁺ можно электрохимически извлечь 2 катиона Na⁺, что соответствует теоретической ёмкости соединений 111 и 118 мА·ч/г. Однако для NMVP возможна деинтеркаляция третьего иона Na⁺ при изменении верхнего предела потенциалов с 3.8 до 4.5 В, что повышает их теоретическую ёмкость до 167 мА·ч/г, но вызывает быстрое падение разрядной ёмкости при последующих циклах заряда-разряда.

Более того, значительные перспективы открываются для соединений, в которых часть ванадия замещена на хром [2], ввиду более высокого рабочего напряжения в сравнении с NMVP.

Данная работа посвящена систематическому изучению фосфатов натрия-ванадия-марганца-хрома со структурой NASICON, а также способа увеличения их циклической стабильности

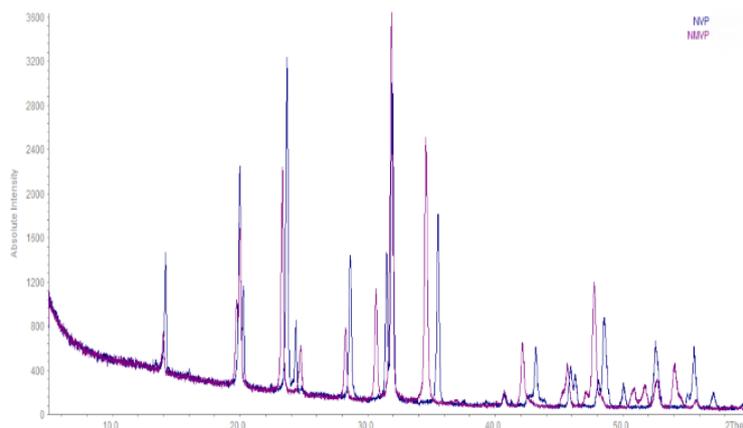


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 17-73-30006-П).

Литература

1. Soundharrajan V. et al. The advent of manganese-substituted sodium vanadium phosphate-based cathodes for sodium-ion batteries and their current progress: a focused review // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 10, № 3. P. 1022–1046.
2. Klee R., Lavela P., Tirado J.L. Effect of the Mn/V ratio to optimize the kinetic properties of $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ positive electrode for sodium-ion batteries // Electrochim. Acta. Pergamon, 2021. Vol. 375. P. 137982.
3. Buryak N.S. et al. High-voltage structural evolution and its kinetic consequences for the $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ sodium-ion battery cathode material // J. Power Sources. Elsevier, 2022. Vol. 518. P. 230769.



Стабилизация межмолекулярных взаимодействий комплексов платины(II) в полимерных мицеллах: новый подход к созданию ИК сенсоров на кислород

Жарская Н.А., Соломатина А.И.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st087745@student.spbu.ru

Для количественного картирования кислорода *in vivo* необходимы водорастворимые люминофоры, излучающие в диапазоне 650–900 нм – «терапевтическом окне прозрачности» тканей, интенсивность и время жизни люминесценции которых чувствительны к молекулярному кислороду [1].

Перспективными кандидатами для биоимиджинга являются циклометаллированные комплексы платины(II) [2]. Кроме эффективной фосфоресценции и чувствительности к молекулярному кислороду, привлекательна способность этих соединений к образованию самосборных структур при концентрировании, что приводит к изменению характера их излучательного возбужденного состояния с красным смещением фотоэмиссии. Эффективную растворимость и концентрирование платиновых комплексов можно обеспечить их инкапсуляцией в мицеллы блок-сополимеров.

В рамках работы были синтезированы мицеллы на основе блок-сополимера PCL₄₅-b-PEG₁₁₀ (БС), загруженные C^N*N^NC-циклометаллированным плоско-квадратным комплексом платины(II) PtC^NNC (Рис. 1, А). Полученные водорастворимые полимерные мицеллы PtC^NNC@БС, люминесцирующие в ближней ИК области в диапазоне 700–900 нм (Рис. 1, В), были охарактеризованы методом динамического светорассеяния, а также были изучены спектры поглощения, излучения и возбуждения, квантовые выходы и времена жизни возбужденного состояния их водных дисперсий.

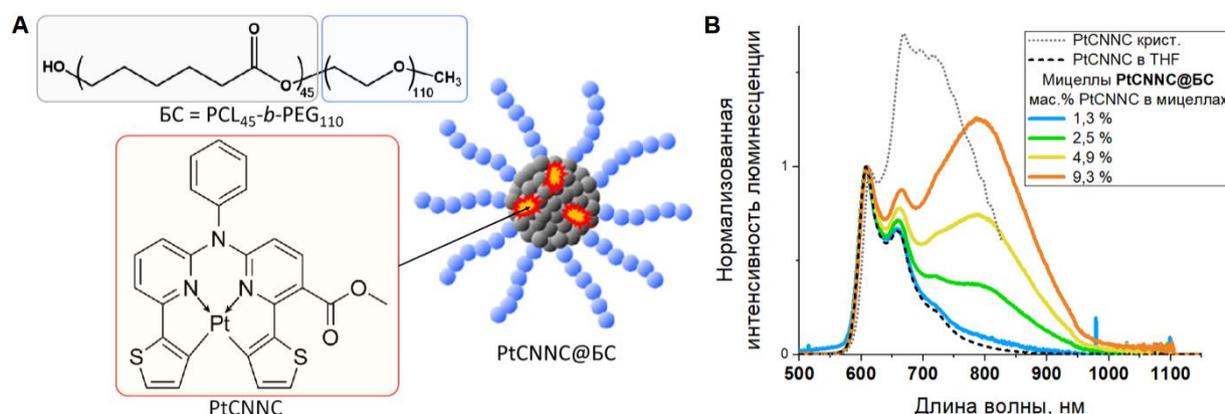


Рис. 1. А Химические структуры комплекса PtCNC и блок-сополимера PCL₄₅-b-PEG₁₁₀, схематическое изображение блок-сополимерной мицеллы PtCNC@БС; В Спектры люминесценции водных дисперсий мицелл PtCNC@БС, $\lambda_{ex} = 355$ нм.

Работа поддержана грантами РФФ №19-73-20055 и РФФИ и MOST №20-53-S52001. Автор благодарен научному руководителю: к.х.н. Челушкину П.С.; Научному парку СПбГУ: РЦ магнитно-резонансных (МРМИ), оптических и лазерных методов исследования (ОЛМИВ), методов анализа состава вещества (МАСВ), диагностики функциональных материалов (ДФММФН) и рентгенодифракционных методов (РДМИ).

Литература

1. Papkovsky D.V., Dmitriev R.I. Biological detection by optical oxygen sensing // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 22. P. 8700–8732.
2. Aliprandi A. et al. Recent advances in phosphorescent Pt (II) complexes featuring metallophilic interactions: Properties and applications // Chem. Lett. 2015. Vol. 44, № 9. P. 1152–1169.

**Изучение системы Re – Mn – Ge:****получение стабильных аналогов фаз высокого давления****Жупанов В.О., Лиханов М.С., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: vladislav.zhupanov@yandex.ru*

Одним из наиболее интересных представителей неметаллических интерметаллидов как с практических, так и теоретических позиций является семейство фаз Новотного. Ряд соединений данной группы может быть получен исключительно в условиях высокого давления, например, Mn_3Ge_5 , Re_4Ge_7 и др. [1]. Однако замещение части атомов на элементы меньшего размера позволяет стабилизировать соединения и получить их аналоги в обычных условиях [2,3]. В настоящей работе рассмотрено замещение Re на меньший по размеру изоэлектронный аналог Mn, в результате которого получены новые, стабильные при нормальных условиях фазы Новотного на основе Re_4Ge_7 .

Анализ синтезированного ряда соединений с постепенным увеличением концентрации Mn: $Re_{4-x}Mn_xGe_7$ с $0.5 \leq x \leq 3$ комбинацией методов рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов показал образование ряда фаз Новотного с различным взаимным содержанием рения и марганца и одновременным дефицитом германия относительно исходной стехиометрии. Часть образцов была исследована методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения, что позволило провести уточнение кристаллической структуры, которая является несоразмерной и может быть описана как структура аппроксимант [4, 5].

Также в данной системе было обнаружено образование другой фазы высокого давления, стабилизированной рением – $MnGe$, и по данным ЛРСА был определён состав новой фазы – $Mn_{0.8}Re_{0.2}Ge$. Неизменность измеренного состава новой фазы в образцах с исходным соотношением металлов отличным от идеального свидетельствует о её крайне узкой области гомогенности, что также подтверждается появлением примесных пиков на рентгенограммах образцов.

В докладе будут подробно обсуждены синтез и кристаллическое строение новых соединений.

Литература

1. Larchev V., Popova S. The new chimney-ladder phases Co_2Si_3 and Re_4Ge_7 formed by treatment at high temperatures and pressures // *J. Less-Common Met.*, 1982, Vol. 84, P. 87-91.
2. Likhanov M., Verchenko V., Gippus A., Zhurenko S., Tkachev A., Wei Z., Dikarev E., Kuznetsov A., Shevelkov A. Electron-Precise Semiconducting $ReGa_2Ge$: Extending the $IrIn_3$ Structure Type to Group 7 of the Periodic Table // *Inorg. Chem.*, 2020, Vol. 59, P. 12748-12757.
3. Likhanov M., Sytov N., Wei Z., Dikarev E., Shevelkov A. Nowotny Chimney Ladder Phases with Group 5 Metals: Crystal and Electronic Structure and Relations to the $CrSi_2$ Structure Type // *Crystals*, 2020, Vol. 10, P. 670.
4. Sun J., Lee S., Lin J. Four-dimensional space groups for pedestrians: composite structures // *Chem Asian J.*, 2007, Vol. 2, P. 1204-1229.
5. Lu E., Fredrickson D. Templating Structural Progressions in Intermetallics: How Chemical Pressure Directs Helix Formation in the Nowotny Chimney Ladders // *Inorg. Chem.*, 2019, Vol. 58, P. 4063-4066.





Синтез и кристаллическая структура наноразмерного сульфида кадмия

Игнатов Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», институт химии и химико-фармацевтических технологий, Барнаул, Россия

E-mail: evgeniy.ignatov2000@yandex.ru

Известно, что уменьшение размеров частиц вещества до наноуровня вызывает изменение некоторых свойств системы, таких как оптические, магнитные, химические и некоторые другие [1]. Размерная зависимость и основные закономерности фотолюминесценции нанокристаллов сульфида кадмия CdS широко обсуждаются в литературе [2]. Однако особенности кристаллической структуры CdS в наноразмерном состоянии, вызванные несокомпенсированностью химических связей поверхностных атомов, изучены недостаточно, хотя имеют большое значение для практического применения данного полупроводника.

Крупнокристаллические фазы сульфида кадмия имеют структуру сфалерита и вюрцита [3]. Однако результаты некоторых работ говорят о том, что кристаллическая структура наноразмерного CdS не является простой смесью его крупнокристаллических фаз [4]. Такая особая кристаллическая структура характеризуется разупорядоченным чередованием атомных слоев и лишена трансляционной симметрии. Как правило, в подобных работах при исследовании наночастиц, полученных из водных растворов, не учитывается возможность протекания реакций гидролиза и образования аквакомплексов кадмия.

Наночастицы CdS были получены взаимодействием тригалогенацетатов кадмия с тиаоацетамидом в неводной малополярной среде ацетонитрила и этилацетата. Дифрактограммы полученных образцов сульфида кадмия были зарегистрированы на дифрактометре XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения. Размер полученных наночастиц оценивался по величине области когерентного рассеяния (ОКР), которая составила 5–10 нм.

Исследование профиля дифрактограмм полученных наноразмерных частиц CdS позволило выделить некоторые особенности: максимум интенсивности рефлексов на дифрактограмме находится на значении угла $2\theta = 26^\circ$, менее интенсивные рефлексы находятся на углах 44° и 52° , что не соответствует дифракционным картинам крупнокристаллических фаз CdS.

Этот факт подтверждает образование у наноразмерного CdS особенной случайной плотнейшей упаковки, в которой нарушен обычный порядок чередования атомных слоев. Данная кристаллическая структура является особым свойством наночастиц CdS и может быть описана пространственной группой P6. Можно предположить, что атомные слои в наноструктурированном сульфиде кадмия могут занимать любое из трех координатных положений с равной вероятностью 1/3.

Литература

1. De la Cruz Terrazas E.C., Ambrosio Lázaro R.C., Mota González M.L., Luque P.A., Castillo S.J., Carrillo-Castillo A. A simple method for the synthesis of CdS nanoparticles using a novel surfactant // *Chalcogenide Letters*. 2015. Vol. 12. № 4. P. 147–153.
2. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с пространственным разделением носителей заряда: рост и оптические свойства // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 12. С. 1190–1210.
3. Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. Synthesis and Spectral Properties of Colloidal Solutions of Metal Sulfides // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2015. Vol. 60. № 12. P. 1588–1593.
4. Ворох А.С., Ремпель А.А. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. № 1. С. 143–148.





Гетерометаллические координационные соединения на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, структура и термическое поведение

Кендин М.П.¹, Никифоров А.В.¹, Цымбаренко Д.М.²

Студент, 2 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: 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-блока. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s-катиона. В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава $M_xCu_yProp_z \cdot nH_2O \cdot mHProp$ ($M = Li, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba$). Химический и фазовый состав полученных веществ был охарактеризован совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии и РФА.

Для монокристаллов $[HM(Cu_2Prop)_6]$ ($M = K, Rb, NH_4$), $[RbCu_3(H_2O)_{1+x}(HProp)_yProp_7]$ и $[Ba(H_2O)_3Cu_3Prop_8]$ методом РСА были расшифрованы кристаллические структуры. Так, кристаллическая структура $[HM(Cu_2Prop)_6]$ построена из фрагментов $[M_2(Prop \cdots H \cdots Prop)_2]$, к которым присоединены димеры $[Cu_2Prop_4]$. Похожий структурный мотив наблюдается и для соединения $[Ba(H_2O)_3Cu_3Prop_8]$, однако в данном случае в кристалле присутствуют фрагменты $[BaCu(H_2O)_3Prop_4]$, содержащие изолированные катионы меди, не связанные попарно в «китайские фонарики». Иная организация структуры наблюдается для вещества $[RbCu_3(H_2O)_{1+x}(HProp)_yProp_7]$: здесь блоки $[Cu_2Prop_4]$ упакованы в протяженные слои, а межслоевое пространство заполнено разупорядоченными молекулами растворителя. Наконец, для соединений $[CaCu_2(H_2O)_3Prop_6] \cdot H_2O$ и $[SrCu_3(H_2O)_3Prop_8]$, кристаллические структуры которых были описаны ранее, наблюдается связывание «фонариков» $[Cu_2Prop_4]$ с биядерными блоками $[M_2(H_2O)_6Prop_4]$ ($M = Ca, Sr$); причем в зависимости от КЧ конкретного s-катиона каждый блок может присоединять либо четыре, либо шесть «фонариков».

Методами рентгеновской дифракции при переменной температуре для всех соединений семейства $[HM(Cu_2Prop)_6]$ установлено существование фазовых переходов, заключающихся в ротационном разупорядочении этильных групп [1]. Для соединения $[H(NH_4)Cu_2Prop_6]$ дополнительно изучены структурные превращения при нагревании. Показано, что термическое разложение данного соединения протекает с образованием промежуточного продукта состава $[Cu_2(NH_3)Prop_4]$.

Таким образом, в рамках работы отработана методика направленного синтеза s-d гетерометаллических пропионатов на примере модельных систем $MProp_n - CuProp_2$ ($M = Li, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba$). Показано, что путем варьирования s-катиона в составе комплекса возможно получение структур с различной топологией. Помимо структурного анализа, первоочередный интерес для дальнейших исследований является изучение магнитных свойств синтезированных соединений и их интерпретация.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-70096.

Литература

1. Kendin M., Nikiforov A., Svetogorov R., Degtyarenko P., Tsymbarenko D. A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition // Cryst. Growth Des. 2021. Vol. 21. P. 6183-6194



Взаимодействие ацетилацетонатного циклометаллированного комплекса иридия(III) с иодом

Киселева М.А.,^{1,2} Беззубов С.И.²

Студент, 4 курс специалитета

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

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

E-mail: marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

Октаэдрические циклометаллированные комплексы иридия(III) с вспомогательными β-дикетонатными лигандами обладают высокой термодинамической и кинетической стабильностью, а также совокупностью уникальных оптических и электрохимических свойств, что обуславливает возможность их применения в качестве излучателей в светоизлучающих диодах, фотодинамической терапии и в качестве фотосенсибилизирующих красителей в солнечных батареях – ячейках Грэтцеля. В таких устройствах комплекс вступает в контакт с иод-содержащим медиатором (редокс-парой I₃⁻/I⁻), поэтому важно понимать природу возможных взаимодействий.

В связи с этим, работа направлена на изучение взаимодействий β-дикетонатных циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными формами иода. В качестве модельного объекта был использован *n*-хлорбензимидазольный комплекс иридия(III) с ацетилацетоном. В ходе исследования установлено, что модельный комплекс претерпевает количественное превращение с образованием уникального координационного 1D-полимера или димерного комплекса с мостиковыми атомами иода. Установлена цепочка превращений данных веществ (схема 1), соединения охарактеризованы ¹H, ¹³C ЯМР, РФА, РСА, ТГА/ДСК.

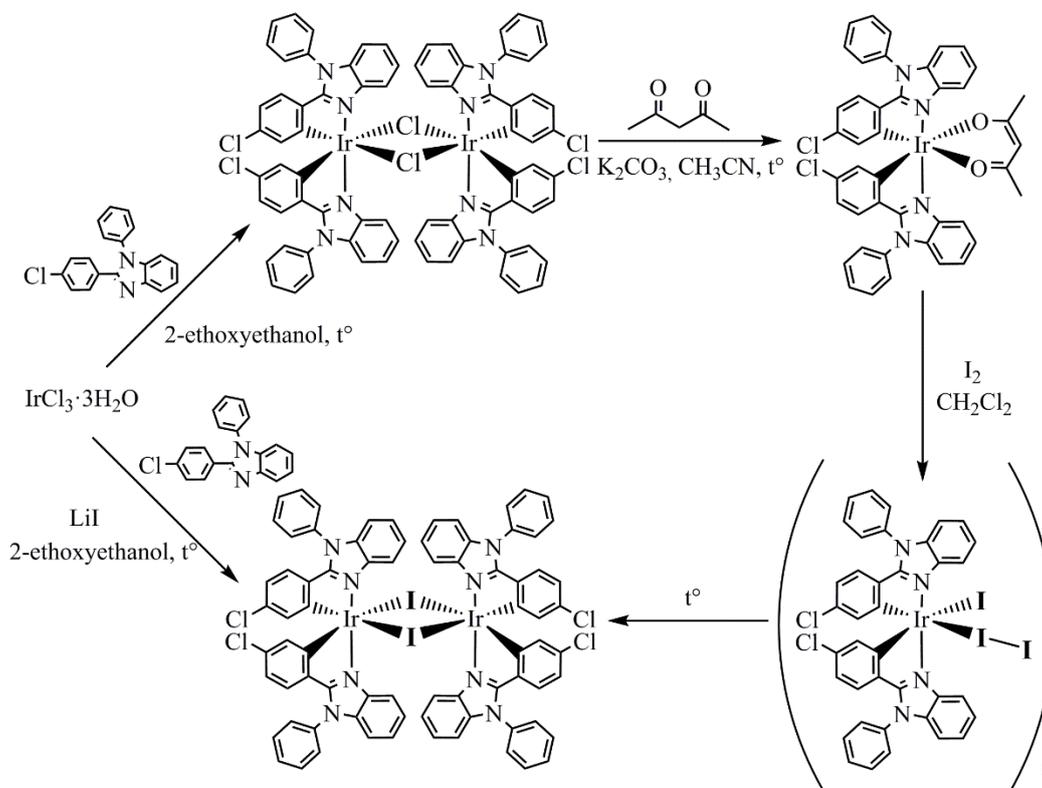
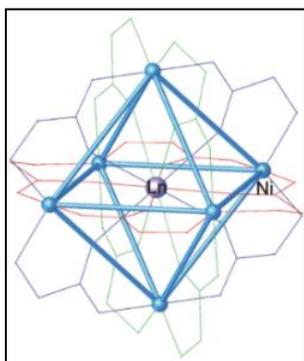
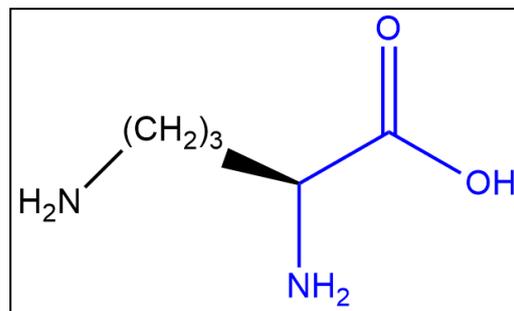


Схема 1. Последовательность проведенных превращений.

**Синтез и исследование полиядерных комплексов РЗЭ и Ni с орнитином
и их применение в разделении РЗЭ****Коркунова Е.А.¹, Саварец А.Р.^{1,2}, Логвиненко Ю.В.¹, Новикова Е.А.¹, Долженко В.Д.^{1,2}***Студент, 1 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**E-mail: lingo03@mail.ru*

Разработка способов разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является актуальной научной задачей так как эти элементы имеют широкую сферу применения благодаря уникальным магнитным и люминесцентным свойствам. Из-за близких химических свойств лантанидов в одинаковых степенях окисления возникают 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. Ранее показано, что полиметаллические каркасы $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$ (где А – Gly, Ala, М – лантаниды и лантан) отвечают заданным требованиям жесткости [2].

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава $[M\{Ni(Or)_2\}_6]^{3+}$, где Or – L-орнитин, М – лантаноиды. Методом ЭСП изомолярных растворов изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду М. Комплексы $[M\{Ni(Or)_2\}_6]^{3+}$ 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 $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$. Показана возможность применения данных комплексов для разделения РЗЭ

*Структура $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$* *L-орнитин***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. Bezzubov S. I. et al. l-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f–4f heterometallic complexes //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 1166-1172.



OLED с двойной эмиссией на основе биметаллических комплексов европия и иттербия для оксиметрии

Корников А.И., Козлов М.И.²

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: andrey.i.kornikov@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), благодаря ряду уникальных оптических свойств. Одним из применений OLED устройств является оксиметрия – неинвазивный спектрофотометрический метод определения степени насыщения крови кислородом. Однако оксиметрия требует создания OLED, обладающих люминесценцией как в видимом, так и в ближнем ИК диапазонах. Ионы европия и иттербия обладают узкими полосами люминесценции с идеальными для оксиметрии длинами волн, однако оксиметры на их основе до сих пор не были получены. Кроме того, использование биметаллических, а не индивидуальных монометаллических КС, позволит упростить структуру оксиметра и создать устройство с одним светодиодом вместо двух. Поэтому целью данной работы стало изучение люминесцентных свойств биметаллических комплексов европия и иттербия и создание OLED на их основе.

В качестве нейтрального лиганда был выбран батофенантролин (BPhen), способный сенсibilизировать люминесценцию Eu^{3+} и обеспечить высокую электронную подвижность [1]. В качестве анионного лиганда был выбран дибензоилметанат-анион (dbm^-), КС европия с которым обладают эффективной люминесценцией, в том числе в OLED. Таким образом, объектами исследования стали разнолигандные комплексы $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$, а также $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ и $\text{La}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.05; 0.1; 1$).

Состав полученных КС был определён методами ТГА, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI и рентгеноспектрального микроанализа. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных индивидуальных КС достигли 0.9 % и 32 % соответственно, что является высокими значениями для КС этих ионов. Полученные КС $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ ($x = 0; 0.01; 0.05; 0.1; 1$) были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию и в видимой, и в ближней ИК-области, а также высокие значения яркости и энергоэффективности (Рис. 1). Энергоэффективность КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$, достигла 147 мкВт/Вт, что является одним из самых высоких значений для OLED на основе иттербия, превосходя энергоэффективность OLED с монометаллическим КС. Таким образом, КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ является перспективным соединением для применений в оксиметрии.

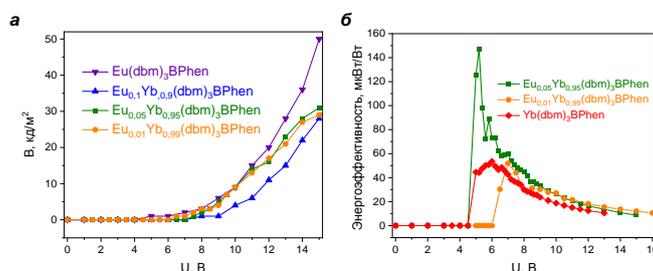


Рис. 1. а) Яркость и б) энергоэффективность OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3(\text{BPhen})$:CBP/TPBi/LiF/Al

Литература

1. Kozlov M.I. et al. On the development of a new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs // Dalton Trans., 2019, 48(46), 17298–17309.

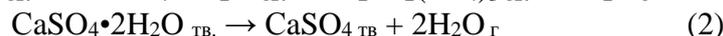


**Цементы в системе CaO–K₂O–SO₃ на основе порошковых смесей, включающих кальциолангбейнит K₂Ca₂(SO₄)₃****Кузнецов А.И., Ваймугин Л.А., Сафронова Т.В.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: kuznetsovai@my.msu.ru*

В современной медицине востребованы биорезорбируемые материалы, для создания матриц, способствующих и поддерживающих регенерацию костной ткани, которые позволят отказаться от “золотого стандарта”- использования костного материала самого человека. Способностью резорбироваться обладают материалы на основе фосфатов кальция с мольным соотношением $0.5 < Ca/P \leq 1.67$, на основе карбоната кальция и на основе сульфатов кальция.

Целью работы было создание и исследования свойств образцов цементного камня в системе CaO–K₂O–SO₃, включающих фазы сульфата кальция дигидрата CaSO₄•2H₂O и сингенита K₂Ca(SO₄)₂•H₂O в различном соотношении.

Для достижения поставленной цели из гомогенизированной порошковой смеси, включающей сульфат кальция дигидрат CaSO₄•2H₂O и сульфат калия K₂SO₄ при 900 °С был получен порошок, фазовый состав которого был представлен кальциолангбейнитом K₂Ca₂(SO₄)₃ (реакция 1). Порошок сульфата кальция ангидрита CaSO₄ был получен из сульфата кальция дигидрата так же при термообработке при 900 °С (реакция 2).



Полученные порошки кальциолангбейнита K₂Ca₂(SO₄)₃ (реакция 1), сульфата кальция ангидрита CaSO₄ и порошок сульфата калия использовали для подготовки гомогенизированных цементных порошков, состав которых представлен в таблице.

Таблица 2. Заданный фазовый состав образцов цемента и состав цементных смесей

	Состав цементных порошков, моль %			Целевой фазовый состав цемента, моль %	
	CaSO ₄	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ SO ₄	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ •H ₂ O	CaSO ₄ •2H ₂ O
1	50	50	–	25	75
2	–	100	–	50	50
3	–	66	33	75	25
4	–	50	50	100	0

В качестве жидкости затворения использовали дистиллированную воду. При добавлении воды происходило формирование фаз цементного камня для 1-го состава соответствии с реакциями (3), (4), для 2-го состава протекала реакция (4), для 3-го состава – реакции (4), (5), а для 4-го – реакция (5).



В результате работы были получены образцы цементного камня, фазовый состав которых был представлен минералами в системе CaO–K₂O–SO₃, а именно сульфатом кальция дигидратом CaSO₄•2H₂O и сингенином K₂Ca(SO₄)₂•H₂O. Полученные материалы могут быть рекомендованы для поведения тестов in vitro для оценки их биосовместимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.





Синтез композитов на основе слоистых двойных гидроксидов Cr^{3+} - Mg^{2+} и гиалуроновой кислоты: термическая устойчивость и каталитические свойства

Куликова П.С., Николаев А.А., Годзишевская А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: polly1608novikova@gmail.com

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют интересную область исследования для современной науки. Свойства данных соединений напрямую зависят от входящих в состав катионов металлов [1]. Наименее изученными являются композиты, в состав которых введены полимеры, придающие качественно новые структурно-механические свойства данным веществам и существенно расширяющие область применения таких химических структур [2].

В рамках исследования свойств СДГ были синтезированы композиты на основе СДГ Cr^{3+} - Mg^{2+} и гиалуроновой кислоты, а также исследована их термическая устойчивость и каталитическая активность.

Полученные вещества тёмно-синего цвета, хорошо растворимы в растворе соляной кислоты, труднорастворимы в воде, спирте и ацетоне.

Идентификация полученных соединений была проведена методами химического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, которые достоверно доказали количественные соотношения катионов металлов в СДГ.

Результаты термогравиметрического анализа показали термическую устойчивость полученных композитов при температурах до 350 °С. Повышение температуры приводит к выгоранию органической составляющей и разрушению композита.

Каталитическая активность была апробирована на реакции Чана Лама. Однако в результате эксперимента было установлено, что композиты на основе СДГ Cr^{3+} - Mg^{2+} и гиалуроновой кислоты не проявляют каталитических свойств в данной реакции. В настоящее время изучается использование полученных композитов в качестве катализаторов реакции селективного окисления сульфидов [3].

Литература

1. Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes // *Advances in Polymer Science*. – 1999. –V. 139. - P.107-147.
2. Серцова, А. А., Субчева, Е. Н., & Юртов, Е. В. (2015). Синтез и исследование формирования структуры слоистых двойных гидроксидов на основе Mg, Zn, Cu и Al. *Журнал Неорганической Химии*, 60(1), 26–35.
3. A. R. Supale, G. S. Gokavi (2008). Chromium (III) Catalyzed Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% H_2O_2 . *Catalysis Letters*, Catal Lett (2008) 124:284–287.





Разработка новой методики синтеза катодных материалов со структурой трифилина LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) из натрийсодержащих прекурсоров и исследование их электрохимических свойств

Курашкина А.А.¹, Дрожжин О.А.^{1,2}, Алексеева А.М.¹, Антипов Е.В.^{1,2}

Студент, 6 курс специалитета

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

²*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

E-mail: annak180299@yandex.ru

Фосфат лития-железа со структурой трифилина уже зарекомендовал себя как эффективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Он обладает стабильной структурой, что обеспечивает безопасность использования данного материала в нестандартных условиях и незначительную деградацию при длительном циклировании. Еще одним несомненным достоинством является низкая токсичность материала по отношению к окружающей среде, в отличие от кобальтата лития LiCoO_2 . Низкая стоимость материала обеспечивает возможность его широкого использования во многих областях. Однако для дальнейшего расширения сфер его применения необходима разработка экономически выгодных и эффективных способов его получения. Одним из таких способов может быть сольвотермальный синтез.

Наиболее распространенная методика сольвотермального синтеза катодных материалов со структурой трифилина включает в себя стадии осаждения фосфата лития и его последующее взаимодействие с сульфатом d-катиона ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$):



Такая реакция требует мольного соотношения $\text{Li}:\text{Fe} = 3:1$. Сульфат лития при этом является отходом производства и требует дальнейшей переработки, что значительно увеличивает данную методику. В ходе исследований, проведенных нашей группой, было выдвинуто предположение [2] о том, что «лишние» катионы лития могут быть заменены на катионы натрия, чтобы в качестве побочного продукта образовывался Na_2SO_4 .

Для доказательства данной гипотезы была проведена серия гидротермальных синтезов фосфата лития-железа и лития-марганца через взаимодействие прекурсоров состава $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{PO}_4$ ($x = 0-2$) с сульфатом железа или марганца (II) при температуре 200 °С. В результате были получены однофазные образцы состава LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) со структурой трифилина.

Полученные образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и электрохимического гальваностатического циклирования. Показано, что полученные материалы через натрийсодержащие прекурсоры демонстрируют привлекательные электрохимические характеристики.

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-10078.

Литература

1. Qin, Xue; Wang, Jiemin; Xie, Jie; Li, Fangzhi; Wen, Lei; Wang, Xiaohui. // Phys. Chem. 2012. Vol. 14 P. 2669.
2. Патент №2727620, Россия / Дрожжин О.А., Алексеева А.М., Способ получения высокомоощного катодного материала на основе литий-обогащенного фосфата $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов.





**Нанокристаллические полупроводниковые оксиды:
реакционная способность при взаимодействии «твёрдое тело – газ»
и сенсорные свойства в условиях фотоактивации**

Кутуков П.С., Чижев А.С., Румянцева М.Н.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pavel.kutukov@chemistry.msu.ru

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500 °С (термическая активация). Перспективным способом снижения энергопотребления сенсоров является замена термической активации на фотонную активацию [1]. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова в атмосфере, содержащей диоксид азота (10–100 ppm), в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 нм) методами *in situ* масс-спектрометрии, *in situ* ИК-спектроскопии диффузного рассеяния (DRIFTS), спектроскопии комбинационного рассеяния, РФЭС и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для *in situ* масс-спектрометрического исследования фотоактивируемых адсорбционных процессов и химических реакций на поверхности материалов была изготовлена проточная ячейка, позволяющая в автоматическом режиме контролировать температуру образца и состав атмосферы над ним, а также облучать образец УФ излучением.

Образцы исследуемых оксидов были синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In₂O₃ и SnO₂ – золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Выбор прекурсоров был обусловлен необходимостью исключить наличие нитратов в образцах. Отжиг производился при 300 °С для ZnO и при 500 °С для In₂O₃ и SnO₂ для получения материалов с сопоставимым размером кристаллитов (порядка 15 нм). Для стандартизации площади активной поверхности из образцов изготавливались таблетки методом холодного прессования.

Методами *in situ* масс-спектрометрии и *in situ* ИК-спектроскопии было установлено, что в темновых условиях на поверхности исследуемых оксидов наблюдается длительная хемосорбция NO₂, что может приводить к установлению квазиравновесной концентрации NO₂ в проточной ячейке. Изменение температуры приводит к изменению скорости темновой хемосорбции и квазиравновесной концентрации NO₂ в ячейке. В условиях фотоактивации в атмосфере 100 ppm NO₂ для In₂O₃ и SnO₂ наблюдается фотодесорбция NO₂, в то же время для ZnO наблюдается, напротив, его фотоадсорбция. В инертной атмосфере, для образцов с предварительно адсорбированным NO₂, характер фотоактивируемого процесса зависит от температуры.

Для изучения влияния дефектов (прежде всего, вакансий кислорода) на рассматриваемые процессы, была синтезирована серия образцов, дополнительно отожжённых при 170 °С в гелии. По данным РФЭС, для ZnO это привело к увеличению концентрации кислородных вакансий в материале. Установлено, что для ZnO с повышенным содержанием кислородных вакансий характерна более интенсивная фотоадсорбция NO₂. Содержание кислородных вакансий также коррелирует с величиной сенсорного сигнала ZnO к NO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.

Литература

1. Milena Š., Martha C., Ondřej C., Stella V. Photoactivated materials and sensors for NO₂ monitoring // J. Mater. Chem. C, 2021. Vol. 9. P. 16804-16827.



Взаимодействие 1,4-диоксанового производного *клозо*-декаборатного аниона с первичными аминами

Левицкая В.Я., Новиков С.С.

Студент 2-го курса бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: valeriialy9@gmail.com

Полиэдрические анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) являются примером чрезвычайно устойчивых неорганических кластеров. Их производные представляют интерес как соединения, перспективные для использования в различных областях науки и техники. В частности, они могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов для высокоселективного разделения обширного круга металлов. Одним из наиболее удобных методов модификации борных кластеров является раскрытие *экзо*-полиэдрических заместителей оксониевого типа в соответствующих производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Такой метод позволяет получать *клозо*-декабораты с отделенными от борного кластера (пендантными) функциональными группами. [1,2]

В настоящей работе было показано, что взаимодействие аниона $[B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2O]^-$ с первичными аминами (н-пропиламин, н-бутиламин, изобутиламин, втор-бутиламин, трет-бутиламин, н-гексиламин) в среде этилового спирта приводит к раскрытию циклического заместителя с образованием *клозо*-декаборатов с азотсодержащими пендантными группами.

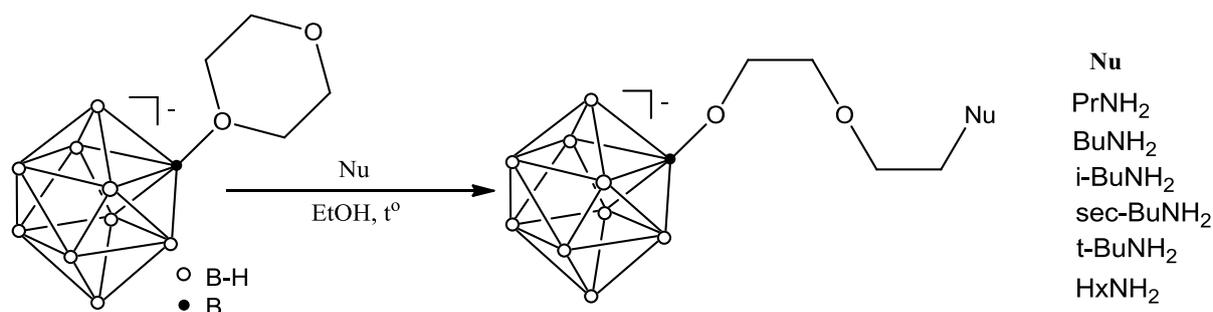


Рис.1. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2O]^-$ с первичными аминами.

Полученные соединения по сути представляют собой поданды с возможностью широкого варьирования длины и строения пендантной группы благодаря использованию обширного круга первичных аминов. Такой подход может обеспечить высокую селективность для связывания различных катионов металлов.

Синтезированные соединения были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия).

Литература

1. A.A. Semioshkin, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications, *Dalt. Trans.*, 2008, 11, 977–992
2. E.Y. Matveev, I.P. Limarev, A.I. Nichugovskii, A.Y. Bykov, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, 2019, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 64, 977–983

**Синтез и функционализация комплексов
N,N,N-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантана с 3d-металлами**
Леонов А.В.^{1,2}, Голованов И.С.², Сухоруков А.Ю.^{2,3}

Студент, 2 курс специалитета

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

²ИОХ РАН, Москва, Россия

³РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: leotosha@bk.ru

1,3,5-Тригидрокси-1,3,5-триазаадамантан (ТТГ) обратимо образуются при циклотримеризации оксимов и характеризуются малой стабильностью. По этой причине, эти хелатирующие *N,O*-лиганды были практически не известны, а их координационные возможности не были исследованы. Недавно нами были впервые синтезированы ат-комплексы бора и комплексы d-металлов (в степени окисления +4), содержащие депротонированные лиганды ТТГ (Рис. 1), и изучены некоторые их свойства [1].

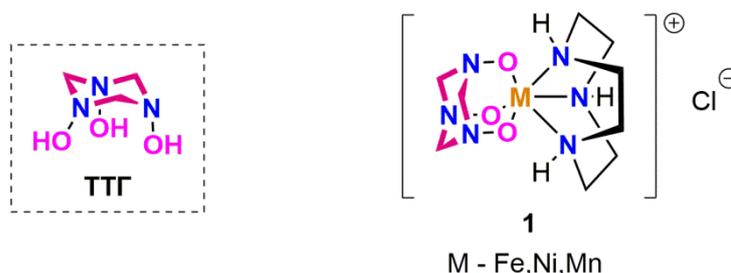


Рис. 1. Комплексы ТТГ с d-металлами.

В данной работе представлены результаты по получению комплексов **2**, подобных **1**, с использованием *N,N,N*-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантанов (ТААД) или их аналогов, в качестве лигандов (Рис. 2). Рассмотрены возможности функционализации таких комплексов, получено несколько соединений типа **3**, несущих функциональные фрагменты (биомолекулы, полимеры) [2]. Также исследована возможность получения комплексов типа **2** для трис-оксимов **4**, которые не циклизуются в 1,4,6,10-тетраазаадамантаны.

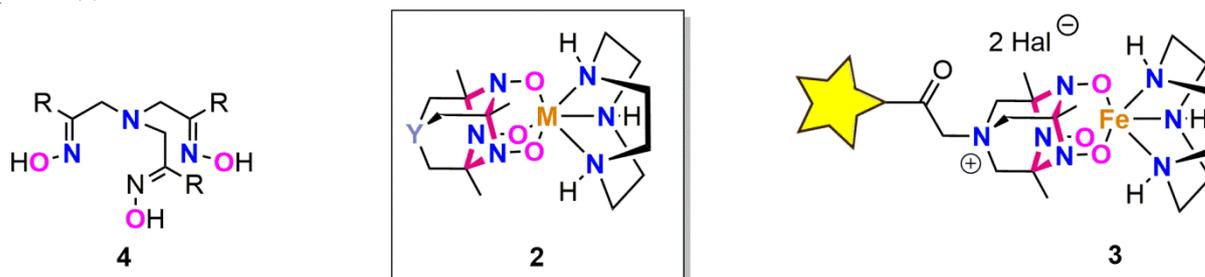


Рис. 2. Комплексы ТААД с d-металлами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00510_а.

Литература

- Golovanov I.S., Malykhin R.S., Lesnikov V.K., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Frolov K.V., Stadnichenko A.I., Tretyakov E.V., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Y. Revealing the Structure of Transition Metal Complexes of Formaldoxime // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. P. 5523-5537.
- Golovanov I.S., Leonov A.V., Lesnikov V.K., Pospelov E.V., Frolov K.V., Korlyukov A.A., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Sukhorukov A.Y. Iron(IV) complexes with tetraazaadamantane-based ligands: synthesis, structure, applications in dioxygen activation and labeling of biomolecules // *Dalton Trans.* 2022. Advance Article. DOI: 10.1039/D1DT04104E



Новые интерметаллиды в системе Ti–Ni–Ga

Лукачева С.М.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru

В системе Ti–Ni–Ga методом высокотемпературного ампульного синтеза из избытка галлия получены кристаллы двух новых богатых галлием интерметаллидов: $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ и $\text{Ti}_{0.276(13)}\text{Ni}_{0.724(13)}\text{Ga}_3$. Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение $\text{MoK}\alpha$) показал, что $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ кристаллизуется в пр. гр. Cmmm с параметрами $a = 8.1338(9) \text{ \AA}$, $b = 12.3552(14) \text{ \AA}$, $c = 4.0535(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$ ($R_1 = 0.0583$, $wR_2 = 0.1510$, $\text{GoF} = 1.229$), а $\text{Ti}_{0.276(13)}\text{Ni}_{0.724(13)}\text{Ga}_3$ - в пр. гр. $\text{P4}_2/\text{mmm}$ с параметрами $a = 6.2471(4) \text{ \AA}$, $c = 6.5172(5) \text{ \AA}$, $Z = 1$ ($R_1 = 0.0199$, $wR_2 = 0.0467$, $\text{GoF} = 1.070$). Состав первого соединения также подтверждён методом локального рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490 LV).

Синтезом из простых веществ был также получен объёмный образец с заложенной стехиометрией $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. По данным уточнения полнопрофильным методом Ритвельда основной фазой, 92.73%, в образце является новое соединение $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, а остальные 7.27% – TiGa_3 ($R_{\text{exp}} = 0.0356$, $R_p = 0.0384$).

Структуры новых соединений можно описать как упаковки полиэдров из атомов галлия, центрированных атомами титана и/или никеля как представлено на Рисунке 1. Структура $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ содержит 3 типа полиэдров: двухшапочные призмы из атомов Ga, центрированные атомами Ti, и два вида квадратных призм из атомов Ga, в центре которых находятся атомы Ni. Структура $\text{Ti}_{0.276(13)}\text{Ni}_{0.724(13)}\text{Ga}_3$ состоит из восьмивершинников из атомов Ga, в центре которых совместно занимают позицию атомы Ni и Ti.

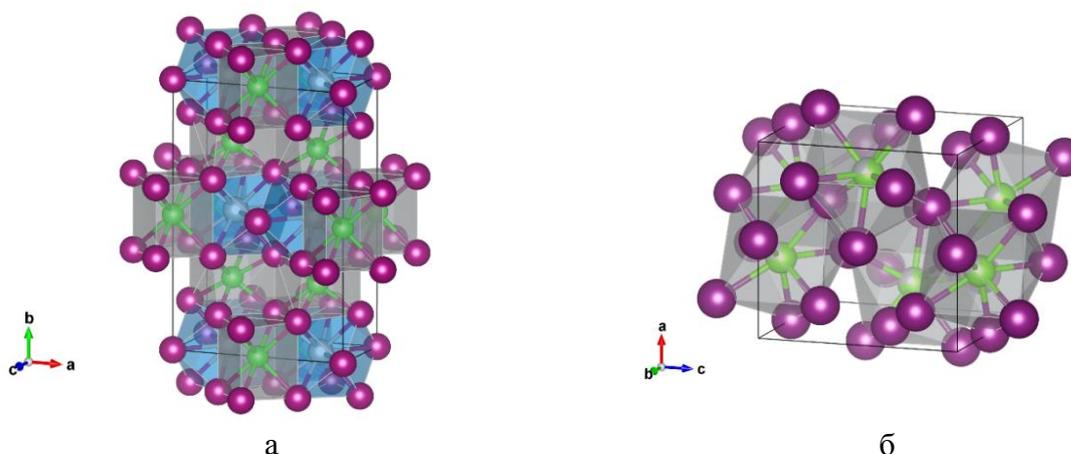


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (а) и $\text{Ti}_{0.276(13)}\text{Ni}_{0.724(13)}\text{Ga}_3$ (б): атомы Ga показаны фиолетовым цветом, Ni – зелёным, Ti – серым.

В данной работе также охарактеризовано электронное строение полученных соединений и химическая связь в них. Квантовохимические расчёты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Проведенный анализ литературных данных показывает, что обнаруженные соединения не имеют аналогов в системах Ti–X–Ga (X = Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Mn).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

Синтез N[^]C[^]N-циклометаллированных комплексов Pt(II) с разной донорной способностью лигандов

Лунёва Е.Е., Соломатина А.И., Козина Д.О.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: yevgeniyalunyova@gmail.com

В последние годы пристальное внимание уделяется изучению комплексов переходных металлов, поскольку их строение позволяет осуществляться интеркомбинационной конверсии. Следствием этого является уменьшение энергии системы, соответственно, увеличение Стоксового сдвига и времён жизни. Данные преимущества по сравнению с органическими и неорганическими молекулами позволяют применять комплексы переходных металлов, в частности платины, в исследованиях на биологических объектах [1].

Синтез плоскоквдратных тридентатных комплексов Pt(II) представлен на схеме (рисунок 1).

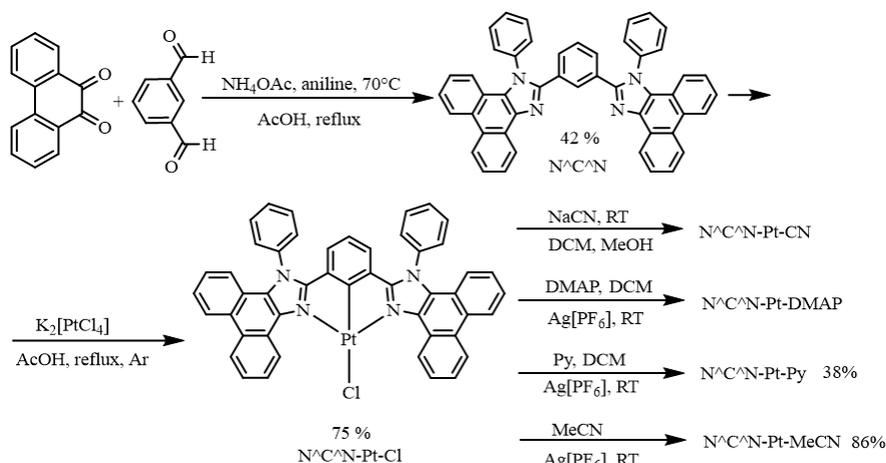


Рис. 1. Схема синтеза комплексов.

Качественная картина переноса электронной плотности при поглощении для комплекса N[^]C[^]N-Pt-Py была установлена при помощи построения натуральных орбиталей перехода (NTO). Было показано, что при переходе S₀-S₁ доминирует метал-лигандный (MLCT) и внутрелигандный (ILCT) перенос заряда (рисунок 2).

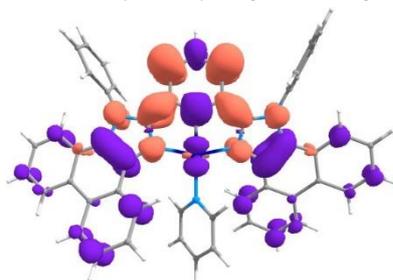


Рис. 2. Рост (фиолетовый) и уменьшение (красный) электронной плотности в результате абсорбционного перехода S₀-S₁ для комплекса N[^]C[^]N-Pt-Py.

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

- Solomatina A. I. et al. Blood-Brain Barrier Penetrating Luminescent Conjugates Based on Cyclometalated Platinum (II) Complexes // *Bioconjugate Chemistry*. – 2020. – V. 31. – №. 11. – P. 2628-2637.

Синтез нового борат-галогенида серебра состава $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ **Манелис Л.С., Чаркин Д.О.**

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.E-mail: l.manelis@mail.ru

Исключительные свойства боратов (нелинейно-оптическая активность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, включая УФ-область), высокая термическая и химическая стойкость и многие другие характеристики делают бораты одним из самых перспективных материалов для нелинейно-оптических приложений. Введение в состав дополнительных анионов, в частности галогенов, существенно расширяет возможности поиска новых материалов. Наиболее подробно изучены соединения элементов 1 группы, как показывают данные недавних исследований, не менее перспективны и галогенид-бораты серебра [1].

В настоящей работе получен новый слоистый борат-бромид серебра состава $[\text{Ag}_4\text{Br}]@[\text{V}_7\text{O}_{12}]$. Наиболее качественные монокристаллы получены кристаллизацией стекла состава $\text{AgBr}\cdot\text{Ag}_2\text{O}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$. Однофазный образец получен двухэтапным синтезом. На первом этапе нитрат серебра и борную кислоту, взятые в мольном соотношении 1:3, тщательно перетирали, помещали в платиновые тигли и нагревали до удаления воды и следов нитратов. Полученный прекурсор брутто-состава AgV_3O_5 смешивали с бромидом серебра в соотношении 1:2 и отжигали в запаянных кварцевых ампулах при 400–450 °С. При более высоких температурах наблюдается образование стеклообразных продуктов, кристаллизующихся с большим трудом.

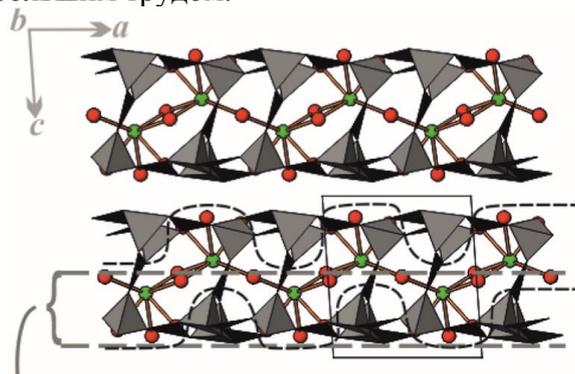


Рис. 1. Структура $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Br}$. Атомы серебра показаны красным, брома – зеленым цветом. Борокислородный каркас дан в полиэдрическом представлении.

Кристаллическая структура $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ относится к триклинной системе ($P-1$, $a = 8.8024(15) \text{ \AA}$, $b = 8.8636(15) \text{ \AA}$, $c = 9.2868(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 64.618(4)^\circ$, $\beta = 74.695(4)^\circ$, $\gamma = 60.765(3)^\circ$) и не имеет аналогов. Она может быть представлена как чередование слоев $[\text{V}_7\text{O}_{12}]^{3-}$, в пустотах которых располагается катионная подрешетка $[\text{Ag}_4\text{Br}]^{3+}$, или как «структура с солевым включением» («salt-inclusion structure»). Состав кристаллов подтвержден методом энергодисперсионной спектроскопии. Объемный образец был охарактеризован методами высокотемпературной рентгенографии, ДТА/ТГА и оптической спектроскопии.

Литература

1. Volkov S.N., Charkin D.O., Arsent'ev M.Y., Povolotskiy A.V., Stefanovich S.Y., Ugolkov V. L., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Bubnova R.S., Bridging the salt-inclusion and open-framework structures: the case of acentric $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) borate halides. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. (2020) 2655–2658.



Получение анодного материала $Ti_2Nb_2O_9$ для металл-ионных аккумуляторов методом ионного обмена

Маренко А.П.¹, Алексеева А.М.¹, Дрожжин О.А.^{1,2}, Антипов Е.В.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: marenko.andrey@mail.ru

Развитие современной энергетики предполагает все более широкое использование химических источников тока в качестве накопителей энергии. Дальнейшее совершенствование коммерчески успешных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), и, в особенности, разработка натрий-ионных аккумуляторов, тесно связаны с созданием новых анодных материалов. Смешанные оксиды титана и ниобия являются наиболее конкурентоспособными анодным материалам на основе различных форм углерода (графит, «hard carbon»). Высокая циклическая стабильность, безопасность и возможность быстрого заряда/разряда позволяют рассматривать титанониобаты в качестве перспективных анодных материалов для аккумуляторов, работающих в электротранспорте [1].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию титанониобата $Ti_2Nb_2O_9$ как анодного материала для ЛИА. Образцы $Ti_2Nb_2O_9$ получены методом ионного обмена с использованием прекурсора $KTiNbO_5$ [2]. В структуре $KTiNbO_5$ октаэдры $[(Ti,Nb)O_6]$ соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои, а межслоевое пространство заполнено ионами K^+ . Под действием различных кислот проведено замещение K^+ на H^+ с образованием «твердой» кислоты $HTiNbO_5$.

Дальнейшая дегидратация привела к объединению слоев и формированию каркасной структуры $Ti_2Nb_2O_9$ с протяженными каналами, доступными для обратимой (де)интеркаляции ионов лития. Показано, что стадия ионного обмена является ключевой стадией синтеза $Ti_2Nb_2O_9$, условия которой определяют микроструктуру, локальную структуру и электрохимические свойства анодного материала. Введение дополнительной стадии получения NH_4TiNbO_5 с его дальнейшим разложением, в совокупности с оптимизацией условий синтеза, позволило получить материал, обратимая емкость которого при (де)интеркаляции $3.2 Li^+$ на ф.е превысила $200 mA \cdot ч/г$ при потенциале 1.5 В отн. Li/Li^+ .

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 19-73-10078).

Литература

1. Kim H.-J., Krishna T.N.V., Zeb K., Rajangam V., Gopi C.M., Sambasivam S., Venkata K., Raghavendra G., Obaidat I.M. A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques // Electronics. 2020. Vol. 9. P. 1161-1206.
2. Colin J.-F., Pralong V., Hervieu M., Caignaert V., Raveau B. Lithium Insertion in an Oriented Nanoporous Oxide with a Tunnel Structure: $Ti_2Nb_2O_9$ // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1534-1540.





Влияние кислорода на распад тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами

Марьина А.В.¹, Покидова О.В.^{1,2}, Емельянова Н.С.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

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

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Московская область, Россия

E-mail: shuremana@yandex.ru

Открытие важной роли монооксида азота (NO) как сигнальной молекулы в регуляции сердечно-сосудистой системы привело к огромному количеству исследований, посвященных синтезу экзогенных доноров NO. На данный момент разработано множество лекарственных препаратов на основе доноров NO для лечения ряда заболеваний, действие которых направлено на высвобождение этой молекулы в свободном виде. В то же время большая часть из них имеет существенные недостатки, связанные с необходимостью дополнительной активацией и развитием эффекта толерантности. Вследствие этого современная биохимия сосредоточена на поиске и изучении соединений, обладающих минимум недостатков и осуществляющих эффективную доставку NO.

Установлено, что нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами, являются перспективным пролекарствами нового поколения, которые генерируют NO в растворах самопроизвольно. Известно, что НКЖ способны реагировать с кислородом, который может встраиваться по различным связям в структуру соединений.

В данной работе был исследован биядерный анионный тетранитрозильный тиосульфатный комплекс $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТНКЖ), синтезированный в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН [2]. Данный комплекс обладает антиметастатической активностью к меланоме В16 и LL-карциноме, также ингибирует ферментативную активность Ca^{2+} -АТФазы, препятствуя образованию тромбов с последующей адгезией метастатических клеток к эндотелию капилляров [1].

Целью настоящей работы является изучение влияния кислорода на процесс распада ТНКЖ. Исследования по распаду комплекса проводили в аэробных и анаэробных условиях с использованием портативного оксиметра и УФ-спектрофотометра. Исследована NO-донорная активность ТНКЖ с помощью реакции Грисса и реакции накопления HbNO в системе комплекса с дезоксигемоглобином. Показано, что на воздухе комплекс быстрее и эффективнее донирует NO. С помощью квантово-химического моделирования рассчитаны структуры основных продуктов в исследуемых условиях.

Исследование выполнено по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

Литература

1. Санина Н.А. Противоопухолевая активность нитрозильных комплексов железа – новых доноров оксида азота // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. № 1. С. 164-171.
2. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N. Synthesis, structure and solid-phase transformations of Fe nitrosyl complex $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Russ. J. Coord. Chem. 2005. Vol. 31. P. 301-306.





Новые четверные фосфиды с интерметаллическими фрагментами типа $AuCu_3$ на основе платины: синтез, электронное строение и кристаллическая структура Маханёва А.Ю.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: nastya.makhaneva@mail.ru

На сегодняшний день известно только два четверных пниктида — $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ и $Eu_2Pt_{7.3}Mg_{0.7}P_{3.3}$, содержащих фрагмент типа $AuCu_3$ на основе металлов 10 группы [1]. $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, прародитель структурного типа, кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$), в его структуре блоки $\{Pt_3Al\}$ типа $AuCu_3$ срастаются со сложными трехэлементными блоками $\{EuPt_2P_{1.62}\}$ типа $CaBe_2Ge_2$. Для обоих блоков существуют реальные прототипы: интерметаллид Pt_3Al (стр. тип $AuCu_3$) и смешанный фосфид $EuPt_2P_{1.62}$ (стр. тип $BaPd_2As_2$) [2].

В данной работе был осуществлен поиск и синтез ряда новых соединений, изоструктурных сложному пниктиду $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, в системах $Eu-Pt-X-P$, где $X = Ti, Cr, Fe, Ni, Zn$. Во всех исследованных системах методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ с использованием свинца в качестве флюса при температуре $1050\text{ }^\circ\text{C}$ были выращены кристаллы искомым четверных пниктидов. Кристаллы отделяли от флюса с помощью центрифугирования при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Образцы, полученные во всех изученных системах, были исследованы на сканирующем микроскопе JSM JEOL 6490 LV. В системе $Eu-Pt-Cr-P$ полученные кристаллы представляют собой иголки, а во всех остальных системах – пластинки. Данные локального рентгеноспектрального анализа подтверждают образование четверных фаз во всех исследованных образцах. Усредненный состав кристаллов $Eu:Pt:X:P$ близок к искомому $2:7:1:3$. Проведенный рентгеноструктурный анализ на полученных монокристаллах (дифрактометр Bruker D8 quest, излучение MoK_α) показывает, что все новые четверные пниктиды кристаллизуются в тетрагональной сингонии и являются новыми представителями структурного типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$.

Прямым синтезом из простых веществ также был получен новый четверной фосфид $Eu_2Pt_7MnP_{4-x}$. Его кристаллическое строение было установлено по данным порошковой дифракции полнопрофильным методом Ритвельда; было показано, что полученное соединение кристаллизуется в структурном типе $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$. Магнитные измерения на объемном образце проводились на магнетометре Quantum Design PPMS-9 в диапазоне температур $2-300\text{ K}$ при постоянном магнитном поле $100\text{ }^\circ\text{E}$. Петли гистерезиса регистрировались при $T = 2\text{ K}$ и 300 K при напряженности магнитного поля до 5 T . Соединение $Eu_2Pt_7MnP_{4-x}$ является ферромагнетиком с $T_K \approx 140\text{ K}$.

Квантовохимические расчеты зонной структуры периодических кристаллов проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW). Показана близость зонной структуры тройных и четверных фаз к таковой для их бинарных прародителей. На основе анализа функции электронной локализации (ELF) прослежены особенности образования химических связей в интерметаллических соединениях и более сложных структурах на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

Литература

1. Lux C., Wenski G., Mewis A. $Eu_2Pt_7AlP_3$ und isotype Verbindungen: Eine neue Struktur aus $CaBe_2Ge_2$ - und Cu_3Au -Einheiten // Z. Naturforsch. 1991. Vol. 46(8). P. 1035-1038.
2. Wenski G., Mewis A. $BaAl_4$ -Strukturvarianten bei ARu_2X_2 ($A = Ca, Sr, Ba, Eu; X = P, As$) und APt_2P_{2-x} ($A = Ca, Eu$) // Z. Naturforsch. 1986. Vol. 41b. P. 38-43.



**Синтез, изучение структурных особенностей,
оптических и электрохимических свойств циклометаллированных комплексов
иридия (III) с бензимидазолами и β-дикетонами**

Мещерякова Е.А.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2}, Беззубов С.И.²

Студент, 2 курс специалитета

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

В настоящее время циклометаллированные комплексы иридия (III) представляются эффективными фотосенсибилизаторами в солнечных элементах, однако недостаточные молярные коэффициенты поглощения в видимой части электромагнитного спектра остаются главной проблемой, препятствующей их активному применению. Ранее в нашей лаборатории были изучены циклометаллированные комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенилбензимидазолами и несимметричным ароматическим β-дикетоном, показана возможность их практического применения в качестве фотосенсибилизирующих красителей [1].

В данной работе изучается влияние различных модификаций бензимидазолов и β-дикетонов на оптические и электрохимические свойства соответствующих комплексов. Расширение библиотеки используемых лигандов позволит углубить существующие представления о влиянии структуры циклометаллированных и вспомогательных лигандов на свойства комплексов и выявить факторы, обеспечивающие требуемое поглощение в видимой области спектра.

Целевые соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (¹H ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых проведен анализ полученных кристаллов с помощью РСА.

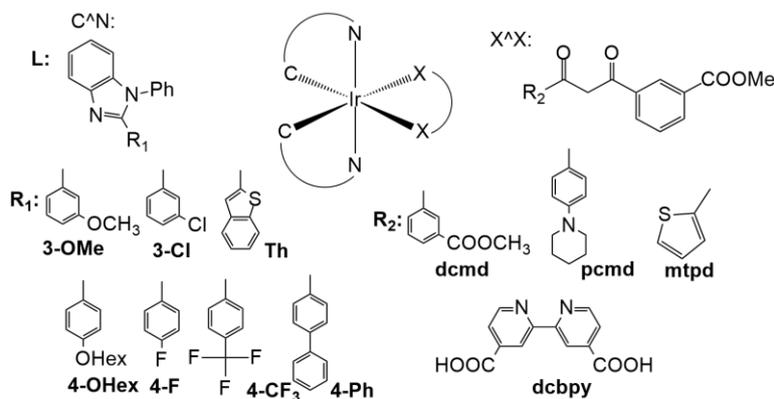


Рис. 1. Комплексы, синтезированные в данной работе.

Литература

1. Bezzubov S.I. et al. Aromatic β-Diketone as a Novel Anchoring Ligand in Iridium(III) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 34. P. 3277–3286.

Химические методы нанесения слоев оксида графена, дисульфида молибдена и углеродных наночастиц для мемристивных светочувствительных структур

Митюшев Н.Д.¹, Панин Г.Н.², Баранов А.Н.³

Студент 4 курса бакалавриата

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nikita.mit55@gmail.com

Мемристоры — это двухэлектродные устройства, резистивные состояния которых изменяются при прохождении через них заряда, и эти состояния энергонезависимы. По сравнению с 3D материалами, на которых был открыт эффект резистивного переключения, 2D материалы, такие как оксид графена (GO) и дисульфид молибдена (MoS₂), позволяют создавать атомарно-тонкие структуры и использовать их уникальные структурные, электрические и оптические свойства. Двумерные материалы могут быть модифицированы с помощью углеродных наночастиц (УНЧ), что дает возможность эффективно контролировать резистивные состояния с помощью света.

Целью нашей работы было создание планарной структуры на основе оксида графена и дисульфида молибдена с использованием углеродных наночастиц для контроля фоторезистивного переключения в видимом диапазоне.

Работа состояла из следующих этапов:

1) Нанесение на вращающуюся подложку коллоидных растворов GO и MoS₂. В качестве подложек использовались измерительные структуры, изготовленные методом фото и электронно-лучевой литографии (ИПТМ РАН).

2) Контроль равномерности и состава нанесенных нанослоев с помощью Рамановской и ИК-спектроскопии

3) Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) полученных структур с и без облучения светом в видимом диапазоне.

Было получено несколько светочувствительных мемристивных структур. На одной из них было зафиксировано резистивное переключение, чувствительное к зеленому и красному лазеру, а также к свету белого светодиода. Проводимость структуры при этом варьируется в пределах нескольких порядков при прямой и обратной развертке напряжения в диапазоне от -1 В до $+1$ В. Ниже приведена ее ВАХ.

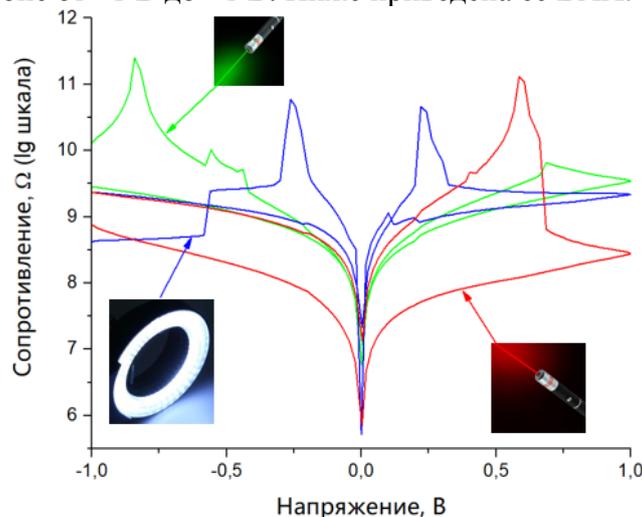


Рис. 1. ВАХ структуры восстановленного оксида графена с углеродными наночастицами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №19-29-03050.

**Синтез и свойства ионной жидкости
состава тетрахлороманганат (II) 2-(метиламмония)этанол
Михеева С.Р.**

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: sofiya.mikheeva.02@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – термически стабильные соединения, широко применяемые в качестве катализаторов, растворителей в химическом синтезе, хроматографии. Особый интерес представляют металлосодержащие ионные жидкости, обладающие рядом специфических свойств, которые позволяют использовать эти соединения в качестве электролитов в red/ox проточных аккумуляторах [1].

Целью работы является синтез ионной жидкости, содержащей атом марганца (II) в анионе с гидроксилалкиламмонийным катионом, и исследование ее структуры и свойств с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Синтез металлосодержащей ионной жидкости проводился в сухом боксе из безводного хлорида марганца и хлорида 2-(метиламмония)этанола, взятых в мольном соотношении 1:2.

С помощью РСА были получены данные кристаллической ячейки и структура независимой части ячейки:

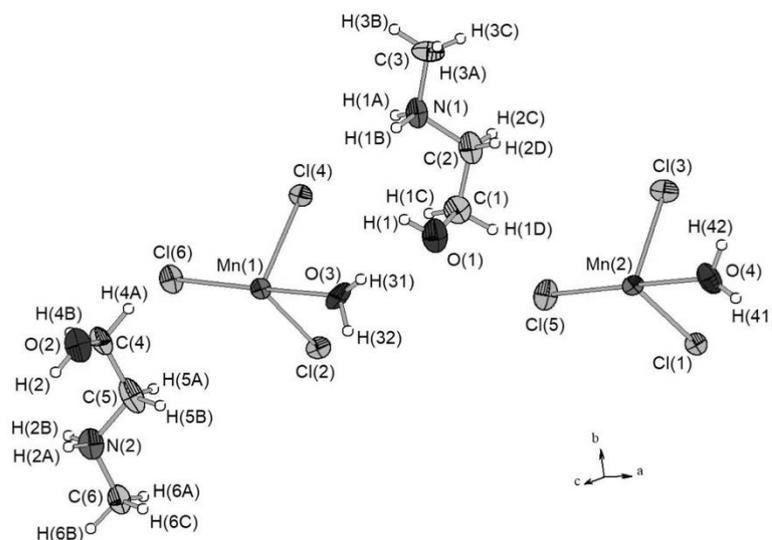


Рис. 1. Независимая часть ячейки.

Таким образом, было синтезировано новое соединение трихлороаквамanganат 2-(метиламмония)этанола. Вещество представляет собой бесцветные призматические кристаллы, устойчивые на воздухе. Оно также является ионной жидкостью: температура плавления, полученная с помощью метода ДСК, равна 28,7 °С. Следующим шагом в работе с полученным соединением является электрохимическое исследование на предмет окислительно-восстановительных переходов.

Литература

1. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей // Изд-во МГУ, 2005.

Синтез и определение структуры продуктов термического превращения комплексов тетрапиридинплатины(II)

Нестеренко М.Ю.¹, Якушев И.А.²

Студентка, 3 курс специалитета

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

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

E-mail: alena.gaverment@gmail.com

Большой интерес в современной синтетической химии представляет собой изучение координационных соединений платины в силу практического интереса к их применению в области медицины и катализа [1]. Исследования свойств соединений такого рода [2] показало, что карбоксилатные группы в структуре подобных комплексов способствуют повышению растворимости в воде и снижению общей токсичности, что благоприятно для использования в медицинских целях.

Предыдущие исследования позволили разработать синтетическую схему получения тетрапиридиновых моноядерных комплексов платины(II) катионно-анионного строения из доступного тетрахлорплатинита калия с получением промежуточного дипиридиндихлоридного комплекса с последующим вытеснением лигандов хлора пиридином и замещением хлорид-анионов на карбоксилатные, в результате чего был получен ряд схожих структур с различными карбоксилатными анионами, одна из которых приведена на рис. 1.

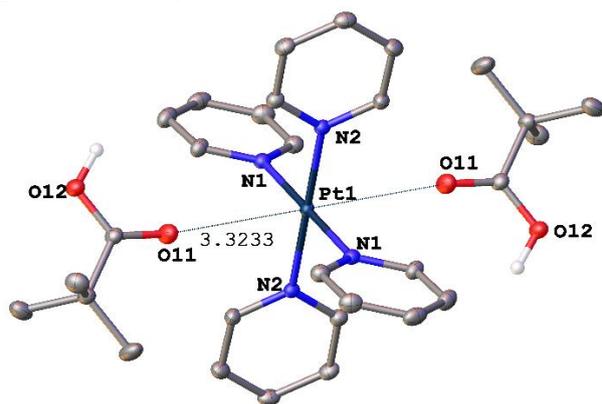


Рис. 1. Структура комплекса пивалата тетрапиридинплатины(II).

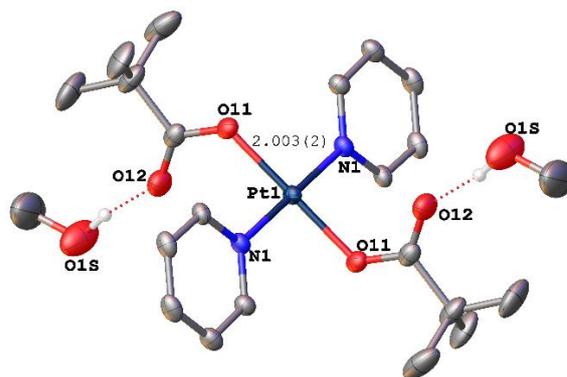


Рис. 2. Структура комплекса дипивалата дипиридинплатины(II).

Следующим этапом исследования стало осуществление реакций термического разложения полученных ранее соединений-предшественников с образованием новых производных комплексов платины(II) *транс*-строения (рис. 2) путем замещения двух пиридиновых лигандов на различные карбоксилатные. В дальнейших планах работы стоит задача исследования цитотоксической активности полученных соединений.

Литература

1. Rosenberg, B., Vancamp, L., Trosko, J. E., & Mansour, V. H., Nature. 1969. V. 222. N. 5191. P. 385-386
2. Yaru Li, Ziru Sun, Yujun Cui, Heming Zhang, Shunjie Zhang, Xinyu Wang, Shengnan Liu, Qingzhi Gao, Bioorganic Chemistry, Volume 107, February 2021, 104636



Исследование влияния давления в условиях гидротермального синтеза на структуру и морфологию катодных материалов на основе LiFePO₄ (LFP) и исследование их электрохимических свойств

Неструев М.О.¹, Дрожжин О.А.^{1,2}, Алексеева А.М.¹, Антипов Е.В.^{1,2}.

Студент, 5 курс специалитета

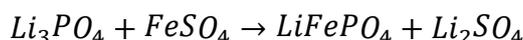
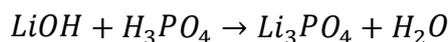
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

E-mail: maks70712@gmail.com

Катодные материалы на основе фосфата железа-лития со структурой оливина считаются хорошей альтернативой среди других в использовании в современных литиевых вторичных источниках тока. Одним из основных достоинств таких материалов, позволяющих выделить их среди коммерческих аналогов, является хорошая химическая и термодинамическая стабильности структуры LiFePO₄ (LFP), что в значительной степени продлевает срок службы аккумуляторов. При этом материал обладает хорошими электрохимическими показателями, а сниженная стоимость реактивов и отсутствие токсичности используемых в синтезе материалов (в сравнении с Co-содержащими батареями) выявляют экономическую целесообразность в разработке промышленных способов получения таких материалов.

Перспективой в коммерческом применении для синтеза материала на основе LFP считаются гидро/сольвотермальные методики, основанные на предварительном осаждении фосфата лития и его реакции с сульфатом железа в условиях повышенных температур и давлений [1]:



Ранее было показано, что такая последовательность реакций позволяет получать материалы с превосходными электрохимическими показателями относительно теоретических благодаря дефектам частичного замещения позиций катионов железа катионами лития [2]. В целях усовершенствования данной методики с технической точки зрения исследуется возможность понижения давления в гидро/сольвотермальных условиях синтеза LFP.

В процессе реализации такого исследования была проведена серия синтезов LiFePO₄ при различных давлениях. Полученные образцы были исследованы при помощи порошковой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. На основе полученных образцов сделаны катодные материалы и проведены их гальваностатические электрохимические измерения. В ходе исследования была выявлена возможность понижения давления в ходе синтеза с сохранением/улучшением электрохимических свойств получаемых катодных материалов.

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-10078.

Литература

1. Патент №2727620, Россия / Дрожжин О.А., Алексеева А.М., Способ получения высокомоощного катодного материала на основе литий-обогащенного фосфата Li_{1+x}Fe_{1-y}PO₄ со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов.
2. Drozhzhin, O.A., Sobolev, A.V., Sumanov, V.D., Glazkova, I.S., Aksyonov, D.A., Grebenshchikova, A.D., Tyablikov, O.A., Alekseeva, A.M., Mikheev, I.V., Dovgaliuk, I., Chernyshov, D., Stevenson, K.J., Presniakov, I.A., Abakumov, A.M., Antipov, E.V. Exploring the Origin of the Superior Electrochemical Performance of Hydrothermally Prepared Li-Rich Lithium Iron Phosphate Li_{1+δ}Fe_{1-δ}PO₄ // The Journal of Physical Chemistry C. 2020, №124. p. 126-134





**Разработка методики синтеза ГКР-активных сенсорных элементов
на основе кластеров наночастиц серебра**

Нигруца К.А., Яренков Н.Р., Капитанова О.О.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: kirill.nigrutsa@yandex.ru

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) занимает все более значимые позиции среди методов химического анализа, благодаря высокой чувствительности и селективности определения широкого круга соединений в различных объектах. Для дальнейшего повышения чувствительности этого метода за счет усиления сигнала ГКР применяют сенсорные элементы на основе кластеров наночастиц серебра, синтез которых осуществляется довольно просто. Аналитический сигнал в спектроскопии ГКР значительно зависит от морфологии поверхности, которая в свою очередь зависит от условий синтеза.

Целью настоящей работы являлся подбор условий синтеза поверхностей на основе кластеров наночастиц серебра с высокой способностью усиления рамановского сигнала.

Мы показали возможность получения сенсорных элементов путем термического разложения аэрозоля, содержащего $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (0.0125 М), на нагретом при температуре 250–270 °С покровном стекле.

Оценили влияние следующих параметров синтеза на коэффициент усиления сигнала (КУ): температуры синтеза, длительности аэрозольного напыления, условий предварительной обработки поверхности. Зарегистрировали спектры ГКР модельного красителя родамина 6Ж (R6G) (в качестве примера) с полученных плазмонных поверхностей. Из полученных микрофотографий синтезированных структур можно сделать вывод, что плотность агрегатов серебра прямо пропорционально связана с КУ. Получили зависимость КУ от времени напыления, которая подчиняется распределению Гаусса. Рассчитали коэффициенты усиления сигнала для R6G, они составили от $(4.28 \pm 0.04) \cdot 10^3$ до $(1.56 \pm 0.05) \cdot 10^4$ при использовании лазера с длиной волны возбуждения 532 нм. В результате работы установили оптимальные условия синтеза сенсорных элементов на основе кластеров наночастиц серебра для достижения максимального КУ рамановского сигнала. Они оказались следующими:

- 1) очистка покровных стекол в смеси HNO_3 и HCl ;
- 2) температура синтеза – 260 °С;
- 3) время синтеза 30 минут.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований (№21-33-70119 мол_а_мос), а также Российского
научного фонда (№20-13-00330).*



**Смешанные (CF₃, CF₂)-производные фуллеренов:
синтез, строение, электроакцепторные свойства****Новик А.К.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: arina.novik@gmail.com*

Органическая фотовольтаика одна из наиболее прогрессивно развивающихся разделов науки. В последние несколько лет ведется активная научно-исследовательская работа по поиску как донорных, так и акцепторных материалов, перспективных для создания эффективных фотовольтаических устройств. Фуллерены и их производные, демонстрирующие высокое сродство к электрону и низкую энергию реорганизации в процессах переноса заряда являются одними из рекорсменов среди акцепторных материалов, используемых для создания полимерных солнечных батарей. Однако несмотря на это актуальной задачей остается разработка региоселективных методов функционализации фуллеренового каркаса, позволяющих тонко настраивать электронные свойства, улучшать растворимость и как следствие морфологию объемного гетероперехода.

В недавних работах [2,3] было показано, что при термоллизе трифторацетата цезия в инертной атмосфере в присутствии фуллерена C₆₀ могут быть синтезированы производные вида C₆₀(CF₃)H и C₆₀(CF₂)(CF₃)H. Однако, механизм протекания этих реакций, а также строение и электронные свойства образующихся производных изучены не в полной мере. В связи с этим, целью данной работы стало детальное исследование реакции получения смешанных (CF₃,CF₂)-производных.

Производные C₆₀(CF₃)H и C₆₀(CF₂)(CF₃)H (три изомера) были синтезированы, выделены при помощи полупрепаративной ВЭЖХ, а также спектрально и структурно охарактеризованы. Установлены временные закономерности протекания реакций, позволившие оптимизировать методики синтеза и увеличить выходы продуктов реакции. Строение ряда соединений впервые определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II). Впервые исследованы электрохимические и оптические свойства синтезированных соединений, на основании полученных данных рассчитаны значения НВМО и ВЗМО.

Литература

1. V.A. Brotsman, V.A. Ioutsi, A.V. Rybalchenko, V.P. Bogdanov, S.A. Sokolov, N.M. Belov, N.S. Lukonina, V.Yu. Markov, I.N. Ioffe, S.I. Troyanov, T.V. Magdesieva, V.A. Trukhanov, D.Yu. Paraschuk, A.A. Goryunkov, Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes C₆₀(CF₂)R₂: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications, *Electrochimica Acta*. 219 (2016) 130–142. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.106>.
2. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V.A. Ioutsi, N.M. Belov, A.A. Goryunkov, Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes, *Journal of Fluorine Chemistry*. (2019) 109344. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109344>.
3. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, A.V. Rybalchenko, T.S. Yankova, M.P. Kosaya, N.A. Romanova, N.M. Belov, N.E. Borisova, S.I. Troyanov, A.A. Goryunkov, *Para-C₆₀(CF₂)(CF₃)R*: a family of chiral electron accepting compounds accessible through a facile one-pot synthesis, *Eur. J. Org. Chem.* 2021 (2021) 5147–5150. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202101069>.



Координационных полимеры 3d-металлов (Cu(II), Mn(II) и Co(II)) с анионами фотоактивных замещенных малоновых кислот

Новикова В.А.^{1,2}, Зорина-Тихонова Е.Н.², Вологжанина А.В.³, Ерёмченко И.Л.^{2,3}

Студент, 2 курс специалитета

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

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: veronikanovikova02@mail.ru

Возможные перспективы применения координационных полимеров делает синтез и изучение этих объектов актуальной задачей современной химии. В век информационных технологий важным этапом является хранение и запись информации на электронные носители. Одной из наиболее перспективных разработок в этой области являются координационные соединения со свойствами молекулярных магнетиков, способные обеспечить сверхплотное хранение информации. Удобным в использовании является возможность настраивать магнитные свойства с помощью внешнего воздействия, например, с помощью УФ-облучения [1, 2].

В результате исследований были получены 2D-координационные полимеры меди(II) с анионами аллилмалоновой кислоты $\{[Cu(L)(Amal)] 0.25(H_2O)\}_n$, где L- bpa (1,2-бис(4-пиридил)этан) (**1**) или bpe (1,2-бис(4-пиридил)этилен) (**2**). При воздействии на кристаллы соединений **1** и **2** УФ-облучения наблюдается протекание твёрдофазной реакции (ТФР) фотоциклоприсоединения с изменением строения и магнитных свойств полимеров. С анионами аллилмалоновой кислоты также был получен координационный полимер Mn(II) $[Mn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]_n$ (**3**).

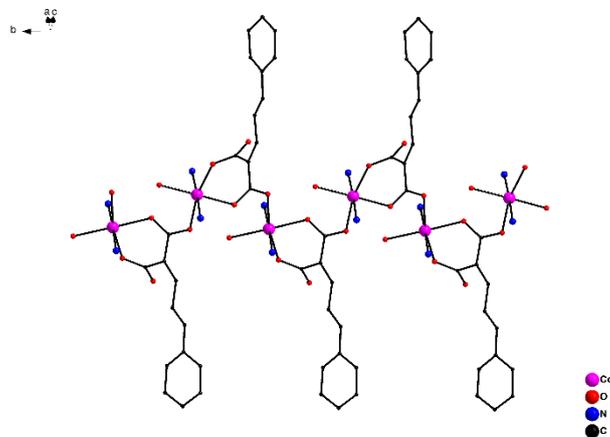


Рис. 1. Фрагмент соединения $[Co(H_2O)(bpe)(CinAm)]_n$ (**5**) по данным РСА (атомы водорода не показаны).

Были получены 2D-координационные полимеры Co(II) с анионами циннамилиденмалоновой кислоты $[Co(H_2O)(bpa)(CinAm)]_n$ (**4**), $[Co(H_2O)(bpe)(CinAm)]_n$ (**5**), $\{[Co(H_2O)(bpy)(CinAm)] \cdot H_2O \cdot DMFA \cdot MeCN\}_n$ (**6**). Для соединений **3-6** будут изучены магнитные свойства и возможность протекания ТФР.

Литература

1. Sh. Weathersby, B. Dinkelmeyer, R. Pike, S. Huffman. 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. Chem.Commun. 2018, 54, 13861

**ИК-излучающие КС с пиренат-анионом:
новые эффективные люминофоры и потенциальные материалы для термометрии**
Орлова А.В.

студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: lea.rosa.17@mail.ru

Материалы, излучающие в ИК-диапазоне, востребованы во многих областях науки и техники благодаря низкому искажению ИК-излучения на пути от люминофора к датчику, в том числе попаданию в окно прозрачности биологических тканей. Такие материалы часто используются в качестве биометок или сенсоров, например, люминесцентных термометров в различных температурных диапазонах. Одним из перспективных классов для описанных применений являются координационные соединения (КС) лантанидов, в том числе иттербия и неодима, удобные в изучении и обладающие интенсивной люминесценцией. Однако, как и для других ИК-излучателей, их люминесценция подвержена гашению, поэтому получаемых на данный момент интенсивностей недостаточно для практических применений.

Таким образом, актуальной задачей на данный момент является получение ИК-излучающих КС лантанидов, обладающих интенсивной люминесценцией и пригодных для биовизуализации и люминесцентной термометрии. В рамках данной работы сенситизатором люминесценции выступает пиренат-ион (Рис. 1), благодаря сопряженной ароматической системе обладающий высоким поглощением и низким положением триплетного уровня, что может обеспечить достаточно эффективную люминесценцию ИК-излучающих ионов.

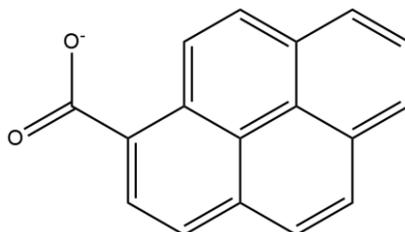


Рис. 1. Структурная формула пиренат-иона.

Помимо подбора эффективного лиганда-сенситизатора, для достижения эффективной ИК-люминесценции необходима минимизация концентрационного гашения с помощью введения оптически нейтрального иона. Так, подбор оптимальной доли гадолиния позволил повысить квантовый выход, измеренный в порошке, с 1.5 % для $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ до 4.5 % для $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$, что является рекордным значением на сегодняшний день. Для суспензии $\text{alg}@\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$, пригодной для физиологических применений, квантовый выход оказывается ниже и составил 1 %. Однако это значение оказывается достаточным для эффективного детектирования сигнала люминофора при безопасной для клеточных культур концентрации (менее 0.02 ммоль/л).

Полученные триметаллические соединения $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$, $\text{alg}@\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ обладали постоянным соотношением интенсивностей различных ионов, что с фундаментальной точки зрения даже более интересно, чем наличие температурной чувствительности, однако не позволяет рассматривать их в качестве потенциальных термометров. В свою очередь, при изменении температуры менялось время жизни: для суспензии $\text{alg}@\text{Yb}(\text{pyr})_3$ чувствительность достигла 0.6 \%K^{-1} (при 20–60 °С), а для порошка $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ – 0.8 \%K^{-1} (при 100–200 °С).

**Ni-обогащенные слоистые оксиды в виде крупнокристаллических частиц с высокой плотностью утряски для литий-ионных аккумуляторов****Павлова А.Д., Моисеев И.А., Савина А.А., Абакумов А.М.***Студент, 1 курс магистратуры**Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия**E-mail: Alina.Pavlova@skoltech.ru*

Одними из наиболее перспективных материалов положительного электрода для Li-ионных аккумуляторов нового поколения являются Ni-обогащенные слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (Ni-rich NMC, $x \geq 0.6$), демонстрирующие высокие показатели удельной емкости (≥ 220 мАч/г) и плотности энергии (≥ 800 Втч/кг) за счет увеличения доли двухэлектронного перехода $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{3+}-\text{Ni}^{4+}$ в компенсации заряда при (де)интеркаляции лития. Наиболее предпочтительным способом производства таких материалов является двухстадийная методика, основанная на соосаждении смешанного гидроксидного прекурсора с последующим высокотемпературным отжигом с источником лития. Данный метод позволяет получать поликристаллический материал в виде вторичных агломератов сферической формы со средним размером 5–15 мкм, состоящих из первичных частиц размером < 0.5 мкм с гомогенным распределением катионов переходных металлов по частицам. Несмотря на то, что полученный таким способом материал демонстрирует высокие электрохимические характеристики, максимальные значения плотности утряски, как важного технологического параметра, определяющего объемную плотность энергии, ограничены 2.0–2.5 г/см³. В отличие от поликристаллических Ni-rich NMC, материалы в виде отдельных, не агломерированных друг с другом первичных крупнокристаллических частиц размером ≥ 1 мкм определенной морфологии могут обеспечить высокую плотность утряски (> 2.5 г/см³) по сравнению с поликристаллическими аналогами, что является критически важным для разработки более компактных аккумуляторных батарей по сравнению с существующими. Кроме того, такие материалы могут обеспечить повышенную безопасность и меньшую деградацию удельной емкости за счет небольшой площади контакта с электролитом.

Цель работы заключалась в разработке и оптимизации метода получения Ni-rich NMC в виде крупнокристаллических частиц сфероподобной формы. В основе метода получения таких материалов лежал подход, заключающийся в использовании инертных солей или их эвтектической смеси (флюса) при высокотемпературном отжиге. В ходе оптимизации параметров синтеза исследовано влияние типа и концентрации инертной соли на морфологию и плотность утряски катодных материалов Ni-rich NMC. По данным порошковой рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что полученные материалы представляют собой однофазные образцы со слоистой структурой (пр. гр. $R-3m$) с гомогенным распределением переходных металлов Ni, Co, Mn по частице. В результате уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда показано, что заселенность позиций Li^+ атомами переходных металлов составляет менее 1 %, что указывает на низкую степень катионного разупорядочения в слоистой структуре. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, применение, в частности, сульфата калия в качестве флюса приводит к формированию крупнокристаллических частиц со сглаженными ребрами и вершинами, которые в зависимости от источника и концентрации флюса приобретают форму от усеченных октаэдров до сфер со средним размером 1-8 мкм. Благодаря такой форме и строению поверхности, образующиеся частицы способны размещаться без деформирования наиболее компактно, что приводит к увеличению значений плотности утряски (3.0–3.1 г/см³). Помимо рекордных значений плотности утряски, полученные катодные материалы обладают высокой стабильностью в процессе электрохимического циклирования.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (Грант № 20-13-00233)





**Твёрдые растворы на основе четверного оуэнсита:
оптимизация методики синтеза и определение области гомогенности**
Полевик А.О.

Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: a.o.polevik@mail.ru

Материалы на основе минерала оуэнсита $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ и его аналогов обладают необычными транспортными свойствами. Ранее был подтвержден металлический тип проводимости в тройных соединениях $\text{Ba}_6\text{Me}_{25}\text{S}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) [1-3], а также полупроводниковые свойства в изоструктурном им четверном соединении $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ [4]. Ранее мы отработали методики синтеза соединений $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$, и на этом этапе работы разрабатывали методику синтеза и определяли кристаллическую структуру для ряда твердых растворов оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Впервые были синтезированы четверные оуэнситы составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8-24$) по методике высокотемпературного ампульного синтеза при $T = 900$ °С. Однофазность образцов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8-18$) была подтверждена методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа. Для образцов с большим содержанием железа была разработана другая методика синтеза при пониженной температуре. Образцы, полученные по новой методике, содержат меньшие количества примесей, но все равно не являются однофазными.

Зависимость параметра элементарной ячейки оуэнситов состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8-24$) имеет три линейных участка (рис. 1), что может говорить о структурных переходах в оуэнситах. Максимальный параметр элементарной ячейки отвечает соединению $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$. В области составов $x < 8$ параметр элементарной ячейки выходит на плато, что говорит о достижении предела замещения железа на медь.

Рентгеноструктурный анализ по порошковым данным подтвердил, что кристаллическая структура оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8-18$) соответствует модели, известной из литературы [4].

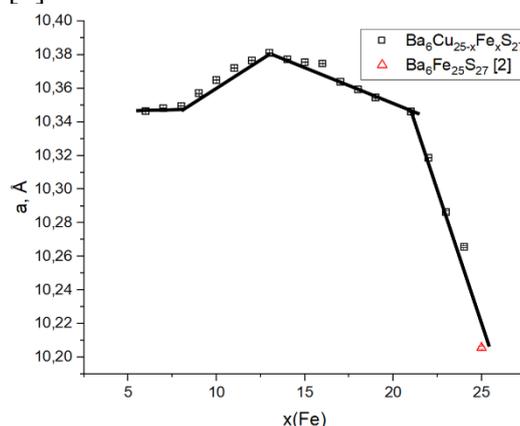


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки четверных оуэнситов от числа атомов железа на формульную единицу.

Литература

1. M. C. Gelabert, M. H. Ho, A.-S. Malik et al. // Chemistry: A European Journal. 1997, №3(10). p. 1884-1889.
2. T. E. Stacey, C. K. H. Borg, P. J. Zavalij and E.E. Rodriguez. // Dalton Transactions. 2014, №43. p. 14612-14624.
3. G. J. Snyder, M. E. Badding, and F. J. DiSalvo. // Inorganic Chemistry. 1992, №31(11). p. 2107-2110.
4. J. Llanos, C. Mujica, O. Wittke et al. // Journal of Solid State Chemistry. 1997, №128. p. 62-65.





**Синтез монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$
с относительно низкой концентрацией носителей тока**

Поругова М.С., Владимирова Н.В.

Студент 2 курс специалитета

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

E-mail: porugova@gmail.com

В области физики и химии активно ведется исследование материалов, которые в перспективе смогут использоваться в квантовых компьютерах, спинтронных и магнетоэлектрических приборах благодаря уникальным электронным свойствам. Одним из таких материалов являются топологические изоляторы (ТИ) – особый тип вещества, который в объеме представляет собой диэлектрик, а на поверхности имеет проводимость металла. В ТИ направление движения поверхностного электрона и ориентация его спина жестко связаны и изменяются только согласованно друг с другом. Для использования ТИ в качестве материала, необходимо, чтобы концентрацию носителей заряда в объеме была $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Одними из самых распространенных веществ, проявляющих свойства ТИ являются бинарные халькогениды висмута и сурьмы со структурой тетрадимита. Однако, они обладают большой концентрацией носителей заряда $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Получая твердые растворы на их основе, можно снизить концентрацию носителей заряда, меняя концентрацию точечных дефектов. В работе [1] есть указания о получении соединения Bi_2SeTe_2 с $n = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 1.6 \text{ К}$.

По результатам этой работы были определены точные параметры роста модифицированным методом Бриджмена для получения кристаллов с относительно низкой концентрацией носителей заряда в объеме. Было выращено 5 кристаллов из шихты с избытком металла $\text{M}_{2.1}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ и $x = 0.9; 0.85; 0.8; 0.66; 0.66$ (Sn). Один из них допирован Sn (0.005 мол. долей). Определены состав (РФЛА), структура (РДА), тип проводимости и концентрация носителей (методом Холла), и определено влияние допанта Sn на электрофизические свойства твердых растворов. Получили воспроизводимо p - n переход, соответствующий составу твердого раствора: 53.8 – 54.7 мол. % Te.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90273/20).

Литература

1. Ren Z., Taskin A.A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. I. 24. P. 1–3.



Синтез и строение монокристаллов BaAu_2Bi_2

Рахманов Е.О., Шилов А.И., Лысенко К.А., Морозов И.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: ra-jenya@yandex.ru

Недавнее открытие железосодержащих сверхпроводников, среди которых семейство 122 оказалось одним из наиболее удобных с точки зрения возможности выращивания монокристаллов, выявило необычное сочетание сверхпроводимости и магнетизма, проявляющееся у веществ-родоначальников в переходе в состояние упорядоченной волны спиновой плотности (SDW) [1]. Эти особенности вызвали значительный интерес к получению новых соединений подобного состава и структуры.

Для получения монокристаллов BaAu_2Bi_2 мы использовали метод кристаллизации из расплава собственных компонентов (self flux). Все операции по приготовлению реакционной смеси и ее подготовке для проведения синтеза выполняли в сухом аргоновом боксе. Реагенты в виде простых веществ в соотношении $\text{Ba}:\text{Au}:\text{Bi} = 1:1:6$, помещали в тигель из алунда, который запаивали в ниобиевый контейнер в атмосфере аргона, а затем изолировали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Ампулу нагревали в печи до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а затем охлаждали со скоростью $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$. Извлекали из ампулы тигель и аккуратно раскалывали его. Пластинчатые монокристаллы BaAu_2Bi_2 с линейными размерами до 7 мм отделяли от застывшего флюса механически.

Полученные монокристаллы были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа, в результате чего был обнаружен дефицит по золоту и уточнен количественный состав вещества: $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$. Дальнейшие исследования методом РСА и сравнение со структурным аналогом $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$ [2] показали наличие ранее не наблюдавшегося разупорядочения.

В идеализированной структуре атомы висмута образуют квадратную сетку и имеют тетраэдрическое окружение из четырех атомов золота, образующих гофрированный слой $[\text{BiAu}]$. Оставшиеся атомы золота образуют другой, инвертированный слой состава $[\text{AuBi}]$, позиции золота в котором разупорядочены, но если усреднить их положение, то они также образуют квадратную сетку, где атомы Au имеют тетраэдрическое окружение из атомов висмута. Расстояние между слоями 2.74 \AA , что говорит о наличии связи Au-Bi.

Между слоями находятся позиции атомов висмута с заселенностью 0.2, заполненные только в том случае, когда в вершинах соответствующих тетраэдров как верхнего, так и нижнего слоя есть вакансии.

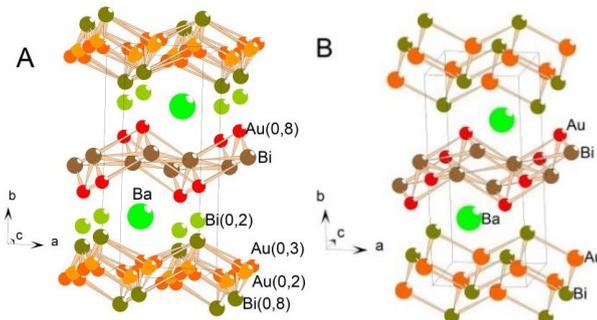


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$:
А с учетом разупорядочения; В идеализированная.

Литература

1. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe_2As_2 / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen // *Physical Review B*. 2008. 78 020503(R).
2. Synthesis and crystal structure of CaAgBi and $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$ / Z.-M. Sun, J.-Y. Xie, D.-C. Pan, J.-G. Mao // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 430. P. 71-76.



Термогравиметрическое исследование комплексонов, производных L-аспарагиновой кислоты

Рудометова А.С.

Студентка, 4 курс специалитета

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: 0188084@mail.ru

Комплексон на основе аспарагиновой кислоты, в частности, L-N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (L-КМАК, H_3X), как один из оптических изомеров [1], обладает способностью подвергаться быстрой биодegradации на безвредные для живой природы компоненты и является экологически безопасным.

Созданный комплексон может использоваться в качестве средства доставки биологически активных ионов металлов, таких как Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , различных генных конструкций в клетки живого организма [2].

Для осуществления синтеза и изучения поведения таких соединений актуальным является исследование кинетических характеристик превращения комплексонов и их комплексонов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышении температуры.

В работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка на термические характеристики их комплексов.

Логарифмы констант устойчивости комплексонов металлов с L-КМАК были рассчитаны с помощью программы «New DALSFEK».

Термогравиметрическое исследование всех комплексонов проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH».

Идентификация состава синтезированных твердых протонированных комплексонов металлов была осуществлена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам удалось определить стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект) (таблица 1).

Таблица 1. Термическая устойчивость комплексонов металлов с L-КМАК

Комплексонат	Дегидратация, °С	Разложение органической составляющей, °С
$NiHX \cdot 2H_2O$	150	360
$CuHX \cdot H_2O$	120	265
$ZnHX \cdot H_2O$	145	345

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с оптическим изомером L-КМАК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя.

Анализ термограмм изученных комплексов показал, что отщепление воды на первой стадии термического воздействия и разрушение лиганда на второй стадии происходит при более высокой температуре у комплексов, образованных металлами с меньшим ионным радиусом.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Никольскому В.М. за помощь в подготовке тезисов и доклада.

Литература

1. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200
2. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71>



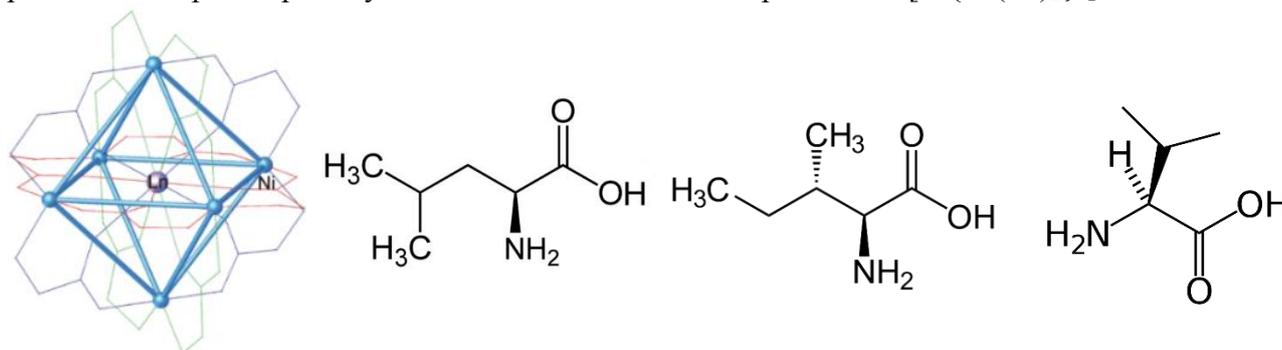
**Синтез и исследование полиядерных комплексов РЗЭ и Ni
с лейцином, изолейцином и валином****Саварец А.Р.^{1,2}, Логвиненко Ю.В.¹, Васюта Е.А.¹,
Новикова Е.А.¹, Коркунова Е.А.¹, Долженко В.Д.^{1,2}**

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, РоссияE-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) – актуальная научная задача, так как РЗЭ активно применяются в изготовлении микроэлектроники, магнитов и других сферах промышленности. Такая широкая сфера применения объясняется уникальными магнитными и люминесцентными свойствами РЗЭ. Лантаноиды в одинаковых степенях окисления близки по химическим свойствам, что является главной трудностью в разработке способов их разделения. Многие сегодняшние методы разделения РЗЭ основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически малоэффективных и неэкологичных соединений [1]. Ранее было показано [2], что полиметаллические каркасы катионных комплексов $[M\{Ni_6(A)_{12}\}^{3+}]$ (где М – лантаноиды и лантан, А – аминокислота) обладают большой жесткостью в независимости от центрального атома лантаноида. Использование жесткого каркаса с полостью заданного размера для селективного извлечения ионов лантаноидов может сделать задачу разделения РЗЭ более эффективной.

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава $[M\{Ni(Leu)_2\}_6]^{3+}$, где Leu – L-изолейцин, М – ряд La-Eu, $[M\{Ni(Leu)_2\}_6]^{3+}$, где Leu – L-лейцин, М – ряд La-Sm, $[M\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$, где Val – валин, М – ряд La-Eu. 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^- , Br^- . Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ДТА, ICP-MS. Изучено влияние природы растворителя на синтез комплексов $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$. Показана возможность применения данных комплексов для разделения РЗЭ, получены коэффициенты разделения в растворе. Изучена кинетика комплексообразования $[M\{Ni(Leu)_2\}_6]^{3+}$.

Рис. 1. Структура $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$ L-лейцин L-Изолейцин L-валин.**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. Bezzubov S. I. et al. l-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f–4f heterometallic complexes //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 1166-1172.



Термогравиметрическое исследование комплексов 3d-металлов с L-изомером N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты.

Саламатина Е.В.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: katena.salamatina.00@mail.ru

Комплексоны, способные подвергаться эффективной биodeградации на безвредные для живой природы компоненты это производные глутаминовой кислоты, в частности, их оптический изомер L-N-(карбоксиметил)глутаминовая кислота, L-КМГК, H_3Z [1].

Созданный комплексон может использоваться в качестве средства доставки биологически активных ионов металлов, таких как Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , а также различных генных конструкций в клетки живого организма [2].

В нашей работе представлены результаты изучения влияние центральных ионов никеля, меди и цинка, определяющих термодинамическую устойчивость комплексов L-КМГК, на их термические характеристики.

Термогравиметрическое исследование всех комплексонатов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Для измерения брали навеску 10 ± 5 мг, нагревание осуществляли со скоростью 10 °C/мин до 500 °C.

Таблица 1. Термическая устойчивость комплексонатов металлов с L-КМГК

Комплексонат	Дегидратация, °C	Разложение органической составляющей, °C
$NiHZ \cdot 2H_2O$	145	340
$CuHZ \cdot H_2O$	140	310
$ZnHZ \cdot 2H_2O$	140	320

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с оптическим изомером L-КМГК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя [3], что практически согласуется с классическим рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов $Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Анализ термограмм изученных комплексов показал, что отщепление воды на первой стадии термического воздействия и разрушение лиганда на второй стадии происходит при более высокой температуре у комплексов, образованных металлами с меньшим ионным радиусом [3].

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Никольскому В. М. за помощь в подготовке тезисов и доклада.

Литература

1. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200
2. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71>
3. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2008. Т.49. №6. С. 363-367.



Влияние пересыщения при осаждении полиядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов вида $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}][(\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}_x)(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ на соотношение Ln/Ln' Семешкина Д.Д.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: exdasha@gmail.com

Аминокислоты образуют с редкоземельными элементами и Ni комплексные катионы. Благодаря наличию жёсткого каркаса полость внутри такого катиона имеет строго определённые размеры, из-за чего при движении по ряду РЗЭ устойчивость таких комплексов снижается (рис. 1). В частности, для аланина были выделены комплексы только с La, Ce, Pr, Nd [1].

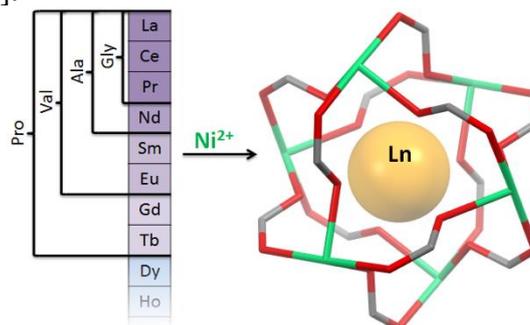


Рис. 1. Образование комплексов РЗЭ с никелем и аминокислотами.

Из раствора комплексы $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}]^{3+}$ можно выделить добавлением избытка нитрата РЗЭ, причём, как было показано на примере La/Gd, РЗЭ селективно распределяются по катионным и анионным позициям [1]. При осаждении нитратами элементов конца ряда РЗЭ наблюдается обогащение осадка более лёгким катионом металла.

В настоящей работе исследовано влияние пересыщения на состав осадков вида $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}][(\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}_x)(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Получен ряд таких соединений, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$; $\text{Ln}' = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Dy}$. Структура и состав осадков подтверждены методами РФА и ICP-MS, рассчитано соотношение Ln/Ln' (рис. 2).

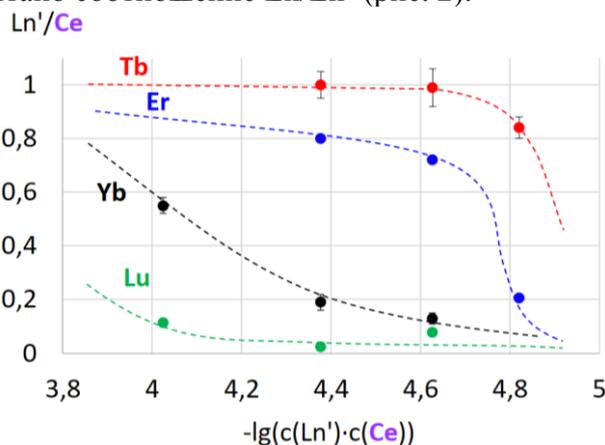


Рис. 2. Зависимость соотношения Ln'/Ln от концентраций катиона и аниона для $\text{Ln} = \text{Ce}$ и $\text{Ln}' = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

Для объяснения уменьшения доли элемента-осадителя в анионе была предложена модель конкурирующих равновесий в данной системе. Оптимизация условий осаждения, на наш взгляд, позволит использовать данный подход для разделения РЗЭ.

Литература

1. Bezzubov S.I., Churakov A.V., Belousov Y.A., Bilyalova A.A., Lavrova M.A., Zharinova I.S., Kiselev Y.M., Dolzhenko V.D. // Crystal Growth & Design. 2017. V. 17. № 3. P. 1166.



**Получение и исследование катодных материалов
на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов со структурой “ядро-оболочка”
для литий-ионных аккумуляторов**

Ситникова Л.А.¹, Должикова Е.А.^{1,2}, Савина А.А.¹, Абакумов А.М.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Сколковский институт науки и технологий, CEST, Москва, Россия*

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

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru

Слоистые оксиды переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) с повышенным содержанием никеля ($x > 0.8$, Ni-обогащенные NMC) считаются наиболее перспективными кандидатами, выступающими в качестве положительного электрода (катода), для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) следующего поколения. Не смотря на высокую электрохимическую емкость, Ni-обогащенные NMC ограничены в практическом применении из-за высокой потери ёмкости при электрохимическом циклировании с извлечением более 80–90 % лития, а также из-за низкой термической устойчивости. Одним из подходов для решения указанных проблем является создание структур “ядро-оболочка” (core-shell), где в качестве оболочки выступают более стабильные и термически устойчивые NMC с повышенным содержанием кобальта.

В данной работе были получены серии образцов слоистых оксидов $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ со структурой “ядро-оболочка” с различной толщиной покрытия, представляющего собой Co-обогащенный слоистый оксид. Данные образцы получали с помощью двух разных подходов, основанных на методе соосаждения смешанного гидроксидного прекурсора и гидротермальной обработке с использованием микроволнового излучения комплексов переходных металлов с карбамидом. Исследование электрохимических свойств всех полученных образцов показало, что Ni-обогащенные NMC со структурой “ядро-оболочка”, полученные с помощью метода соосаждения, демонстрируют значения удельной разрядной емкости на первых циклах заряда/разряда близки к таковым для $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ (210–220 мА·ч/г, 2.7–4.3 В отн. Li/Li⁺, плотность тока 0.1 С), при этом обладают большей электрохимической стабильностью по отношению к немодифицированному аналогу (сохранение удельной емкости от исходной составляет 90–92 % после 100 циклов против 80 %, плотность тока 1С), причем стабильность зависит от толщины защитного покрытия. Модифицированные материалы, полученные с помощью гидротермальной обработки с использованием микроволнового излучения, показывают существенно большую стабильность при многократном электрохимическом циклировании - сохранение удельной разрядной емкости от исходной составляет ~97 % после 100 циклов при 1 С, демонстрируя при этом меньшую начальную обратимую разрядную емкость ~200 мАч/г при плотности тока 0.1 С.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (Грант № 20-13-00233).





**Получение $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ с высокой плотностью утряски
как катодного материала для Li-ионных аккумуляторов**

Скворцова И., Орлова Е.Д.

Студентка, 2 курс магистратуры

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: irina_98nis@outlook.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из самых перспективных электрохимических накопителей энергии благодаря высокой энергоёмкости и удельной мощности, что позволяет их применять в электротранспорте, портативной электронике и других высокотехнологичных устройствах. Материал положительного электрода (катада) в литий-ионных аккумуляторах определяет энергетические и мощностные характеристики ЛИА, а также их стоимость. Среди катодных материалов, никель-обогащенные слоистые оксиды переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) представляют наибольший интерес благодаря высокой удельной ёмкости ($>180 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$). Широко распространённым методом получения катодных материалов со слоистой структурой является соосаждение карбонатного или гидроксидного прекурсора с последующим высокотемпературным отжигом с источником лития. Данный метод позволяет получать сферические агломераты с гомогенным распределением переходных металлов (ПМ) и однородным распределением частиц по размерам. Несмотря на то, что полученный таким путем материал демонстрирует высокие электрохимические характеристики, максимальные значения плотности утряски, как важного технологического параметра, определяющего объёмную плотность энергии, уже достигнуты.

В связи с этим данная работа посвящена разработке и оптимизации альтернативного соосаждению метода гидротермальной обработки с использованием активации микроволновым излучением для получения мелкодисперсного и, в то же время, электрохимически стабильного катодного материала $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811). Данный подход позволяет сократить время синтеза до 30 минут (против более 24 часов для метода соосаждения), а также не требует контроля таких параметров, как pH, скорость подачи реагентов, температуры синтеза и скорости перемешивания и не подразумевает наличие специального технологического оборудования.

В ходе оптимизации параметров синтеза исследовано влияние концентрации сульфатов d-металлов, глицина и гидроксида натрия, выступающих в качестве комплексообразователя и осадителя соответственно, а также температуры и времени микроволновой обработки на фазовый состав, гомогенность распределения переходных металлов и электрохимические свойства катодного материала. Полученный по оптимизированной методике материал продемонстрировал значения разрядной ёмкости, сопоставимые со значениями ёмкости для NMC 811, полученного методом соосаждения, а также более высокие значения сохранения ёмкости: 73 % от исходной ёмкости после 300 циклов при плотности тока 1 С против аналога, полученного методом соосаждения, с 69 % после 300 циклов. Приготовление полидисперсной смеси, состоящей из частиц NMC 811, полученного путём гидротермально-микроволновой обработки и методом соосаждения, позволило увеличить плотность утряски на 30 % и, соответственно, увеличить значение объёмной плотности энергии материала до $2000 \text{ мВт} \cdot \text{ч/см}^3$. При этом электрохимическая стабильность модифицированного материала при длительном циклировании (300 циклов) не уступает стабильности стандартного материала, полученного методом соосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 20-13-00233.





Металл-органические координационные полимеры на основе фосфорилподандов и редкоземельных элементов

Слободская С.С.^{1,2}, Цебрикова Г.С.², Илюхин А.Б.³,
Иванова И.С.³, Баулин В.Е.⁴, Цивадзе А.Ю.²

Студентка, 4 курс специалитета

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

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

³Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

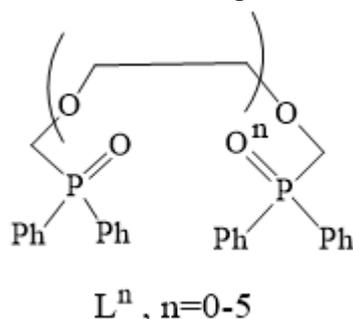
⁴Институт физиологически активных веществ РАН, Московская область,

Черноголовка, Россия

E-mail: SlobodskayaSi@yandex.ru

Металл-органические координационные полимеры – соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, координированных органическими лигандами. Такие материалы представляют огромный научный интерес, так как благодаря пористой структуре они обладают практически важными свойствами: сорбционными, каталитическими, фотофизическими, ионотранспортными и др.

Известно, что фосфорилподанды L^0 - L^5 обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к редкоземельным элементам, что позволяет использовать их в качестве экстрагентов [1]. Нами изучена зависимость экстракционной способности, состава и строения образующихся комплексов данных соединений от различных факторов: положение элемента в ряду РЗЭ, природа растворителей и длина этиленгликолевой цепочки поданда.



Синтезировано 13 новых комплексов нитратов РЗЭ с подандом L^0 , состав и строение которых охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА, элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами с 2D- и 3D-структурой.

Элементы цериевой подгруппы образуют 2D-полимерные комплексы состава $[LnL_2(NO_3)_3]_n \cdot 2nX$, $X=MeCN$ или $EtOH$, в которых один атом металла связан с четырьмя мостиковыми молекулами лиганда. Элементы иттриевой подгруппы образуют 3D-полимерные комплексы состава $[Ln_2L_3(NO_3)_6]_n \cdot anH_2O$, а от 1.99 до 9, в которых один атом металла связан с тремя мостиковыми молекулами лиганда В зависимости от условий синтеза Sm образует с L^0 как 2D-полимер (смесь ацетонитрил-толуол-этанол), так и 3D-полимер (смесь толуол-этанол). Независимо от условий синтеза Ce образует только 2D, а Gd – 3D полимер. Полученные соединения по данным РФА однофазны и устойчивы на воздухе. Полости в полимерных каркасах, занимаемые молекулами растворителей, после процесса активации могут быть использованы для сорбции различных газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-43-00020.

Литература

1. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилон В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ, 2016, Т. 61, № 3, С. 403–407.



Циклометаллированные комплексы иридия(III)**с галогенсодержащими N-бензилбензимидазолами: синтез, строение и свойства****Смирнов Д.Е.^{1,2}, Жарова А.О.^{1,2}, Беззубов С.И.¹***Студент, 5 курс специалитета*¹*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: danza4077@gmail.com*

Циклометаллированные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам рутения(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах Гретцеля. 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 данной работе была проведена модификация лигандов путем введения атомов галогенов в бензимидазольный фрагмент с целью изучить влияние электрон-акцепторных заместителей в лигандах на итоговые свойства комплексов. В качестве дополнительного (N[^]N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался одним из наиболее оптимальным для рутениевых аналогов.

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопией C[^]N лиганды. После этого, из хлорида иридия(III) были получены димерные нейтральные комплексы [Ir(C[^]N)₂Cl]₂ из которых были синтезированы циклометаллированные комплексы иридия [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺.

Полученные комплексы были охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для всех целевых комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа.

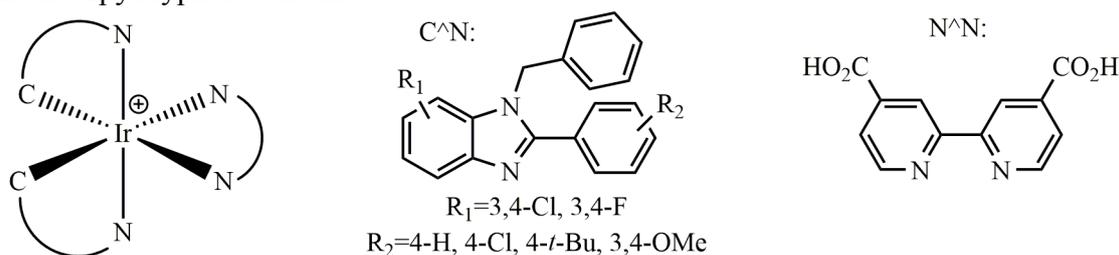


Рис. 1. Комплексы, исследованные в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171.

Новые магнитноактивные цепочечно-полимерные комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с алкил-пиридил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами

Смирнова К.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Новосибирский государственный университет, физический факультет,
Новосибирск, Россия

Международный томографический центр СО РАН, 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]. Благодаря этому, подобные системы перспективны и могут быть использованы в качестве молекулярных устройств, например, термических датчиков. Для получения комплексов с желаемыми магнитными свойствами необходимо детальное исследование влияния структуры комплекса на температуру и характер его спинового перехода.

Целью данной работы является исследование магнитноструктурных корреляций новых комплексов бис(гексафторацетилацетоната) $\text{Cu}(\text{II})$ ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) с алкил-пиридил-замещенными нитроксильными радикалами L^{R} ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ и циклопентил – CP) методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура исследованных цепочечно-полимерных комплексов $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_n$ образована циклическими димерами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$, объединенными в цепь фрагментами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. Радикал выполняет тридентатно-мостиковую функцию за счет координации атомами O нитроксильного фрагмента и атомом N пиридинового цикла (рис. 1а). При исследовании магнитных свойств комплексов обнаружено значительное изменение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры, что свидетельствует о наличии фазового перехода (рис. 1б). Для комплексов с L^{R} , где $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, \text{CP}$, переход происходит при 230, 190, 165, 300 К соответственно, тогда как для комплексов с $\text{L}^{\text{Me}}, \text{L}^{n\text{-Bu}}$ переход не завершён при температурах вплоть до 350 К.

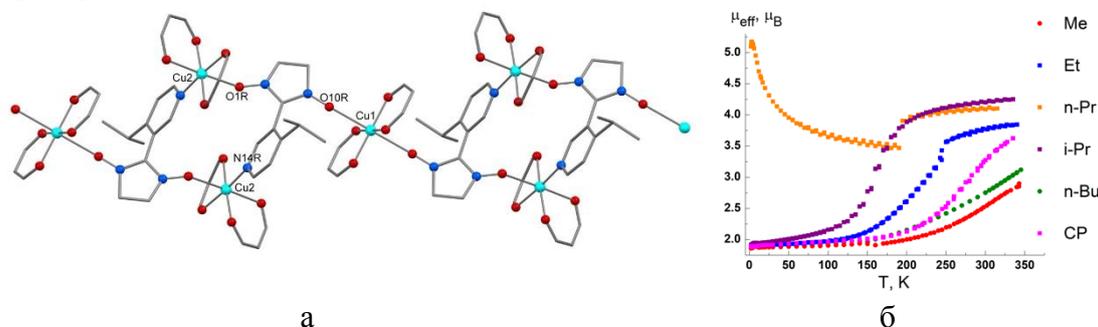


Рис. 1. Строение цепочки $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_n$ (а); температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (б).

Структурные данные, полученные в интервале температур 335–100 К, позволили установить, что фазовый переход вызван изменением координационного окружения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в димерных фрагментах, при котором происходит смена координации нитронилнитроксила с аксиальной на экваториальную, и появление сильного антиферромагнитного обмена между спинами парамагнитных центров. Также было выявлено, что температура разупорядочения алкильного заместителя в пиридиновом цикле коррелирует с температурой фазового перехода.

Благодарности. Научные руководители – к.х.н. А. С. Богомяков, Г. А. Летягин. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-13-00380.

Литература

1. Tolstikov, S. E. et al. Heterospin complex showing spin transition at room temperature //Polyhedron. 2015, №100. p. 132-138.

Биядерный нитрозильный комплекс железа с 3,4-дихлорбензилмеркаптаном – синтез, строение и свойства

Старостина А.А., Конюхова А.С.

Студентка, 4 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 представляют собой перспективный класс агентов для терапии социально-значимых заболеваний, так как они способны эффективно донировать монооксид азота (NO) – молекулу с высокой реакционной способностью и широким спектром физиологического действия [1]. Варьируя лиганды, которые обладают собственной фармакологической активностью: антиоксидантной, антибактериальной, противовоспалительной и др. [2], можно осуществлять дизайн новых молекул НКЖ с двойным/синергетическим действием. Показано, что использование ароматических тиолов с различными заместителями в фенильном кольце как обратимых ингибиторов синтеза ДНК позволяет синтезировать НКЖ с высокой противоопухолевой активностью [3,4]. Эти НКЖ ингибируют жизнеспособность опухолевых клеток и индуцируют апоптоз, которому предшествует нарушение функции NF-κB и подавление подмножества генов-мишеней NF-κB [5].

В настоящей работе впервые синтезирован биядерный НКЖ с 3,4-дихлорбензилмеркаптаном (рис.1) реакцией обмена тиосульфатных лигандов в анионе $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_2]^-$ на функциональные, с выходом 79%. Изучено его строение в твердой фазе (методами РСА, ИК- и ЯГР спектроскопии) и в растворах (методом амперометрии), а также – цитотоксическая активность (МТТ тест) как потенциального противоопухолевого NO донорного агента.

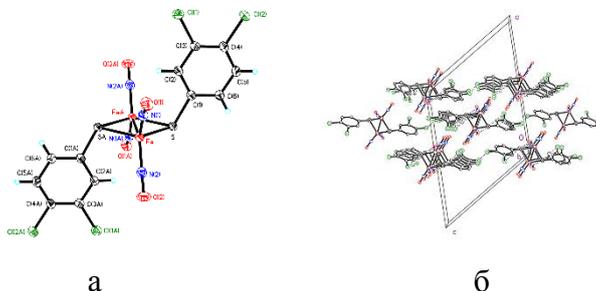


Рис. 1. Молекулярное (а) и кристаллическое (б) строение НКЖ с 3,4-дихлорбензилмеркаптаном.

Литература

1. Vanin A.F., Dinitrosyl Iron Complexes As a “Working Form” of Nitric Oxide in Living Organisms; Cambridge Scholars Publishing: Newcastle, UK, 2019, p. 279.
2. Włodek L. Beneficial and harmful effects of thiols //Pol. J. Pharmacol. 2002. Vol. 54. P. 215-223.
3. Sanina N.A. et al. Synthesis, structure, NO donor activity of iron–sulfur nitrosyl complex with 2-aminophenol-2-yl and its antiproliferative activity against human cancer cells //J. Coord. Chem. 2013. Vol.66, P. 3602-3618.
4. Sanina N.A. et al. Structure, nitric oxide (NO) generation and antitumor activity of binuclear tetranitrosyl iron complex with 4-aminothiophenyl as nitrosyl ferredoxins mimic // J. of Coord. Chem. 2021. Vol. 74, P. 743–761.
5. Stupina T. et al., NO-donating iron nitrosyl complex with 2-aminothiophenyl ligand induces apoptosis and inhibits NF-κB function in HeLa cells // Scientia Pharmaceutica. 2018. Vol. 6. № 4 P.46-59.

Серия новых одномерных трифторацетатов Nd, Eu, Tb**Стешенко Д.А.¹, Глазунова Т.Ю.^{1,2}, Терещенко Д.С.¹***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 РАН, Москва, Россия**E-mail: dmitrii.steshenko@chemistry.msu.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются жесткими кислотами Льюиса, как следствие наиболее устойчивые комплексы они образуют с лигандами, содержащими кислород или фтор в качестве донорных атомов. Такими соединениями, например, являются карбоксилаты. Они применяются для синтеза оксидных или фторидных, в случае трифторацетатов РЗЭ, пленок.

Производные трифторацетатов Er и Tm с пиридином, имеющим в качестве донорного атома азот, имеют цепочечное строение, причем их состав отличается. В первом случае образуется комплекс включения $[Er(TFA)_3(HTFA)]_n \cdot py$, во втором – $[Tm(TFA)_3(py)_2]_n$, где пиридин координируется атомами тулия [1].

В данной работе впервые синтезирована и изучена методом РСА серия трифторокарбоксилатов РЗЭ с акридином для Nd, Eu, Tb. В структурах всех трех лантанидов представлены бесконечные цепи, расположенные вдоль оси *a*. Они образованы атомами металла, лантаниды в них попарно связаны между собой четырьмя мостиковыми трифторацетатными группами. Таким образом, координационное число каждого атома РЗЭ равно 8. Вокруг цепей располагаются катионы акридиния, связанные между собой посредством $\pi \cdots \pi$ взаимодействия (кратчайшее расстояние между ионами акридиния 3,6242(2) Å). Общая формула полученных соединений: $(acrH[Ln(TFA)_4])_n$, $acrH^+$ – ион акридиния, $TFA^- = CF_3COO^-$, Ln = Nd, Eu, Tb.

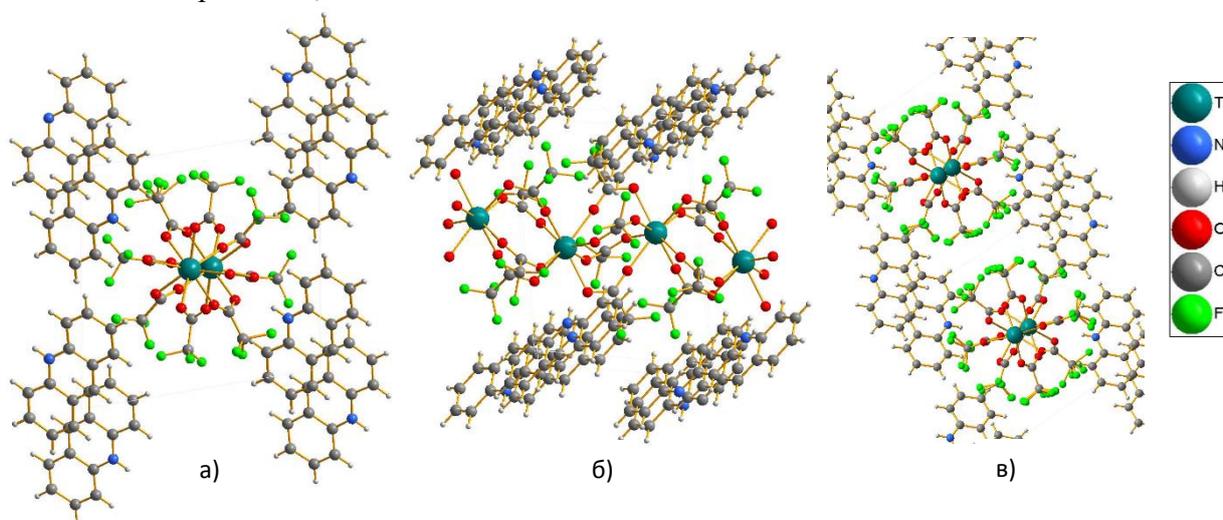


Рис. 1. а) Вид цепей вдоль оси *a* б) Вид цепей вдоль оси *b* в) Вид двух цепей вдоль оси *a*.

Расстояние между атомами лантанидов в соседних цепях варьируется от 12.2545(5) Å для Nd до 12.1566(9) Å для Tb, что согласуется с уменьшением ионных радиусов лантанидов при увеличении их порядкового номера. Также уменьшается объем элементарной ячейки: с 1245.79(8) для Nd до 1231.21(17) для Tb.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 19-03-01059А.

Литература

1. Timothy J. Boyle, Daniel T. Yonemoto, Jeremiah M. Sears, LaRico J. Treadwell, Nelson S. Bell, Roger E. Cramer, Michael L. Neville, Gregory A.K. Stillman, Samuel P. Bingham // Poly. 2017. V. 131 P. 59

Комплексы иридия(III) со стерически загруженными лигандами – желаемые и неожиданные свойства

Татарин С.В.¹, Беззубов С.И.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа
ИОХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: tatarin.sergei@yandex.ru

Расширение сопряженной π -системы лигандов обычно считается эффективным инструментом для улучшения фотофизических свойств металлокомплексов. Однако использование избыточно стерически затрудненных лигандов может влиять на геометрию, устойчивость и даже состав целевых соединений. В частности, ранее исследованные комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенантроимидазолами и ароматическим β -дикетоном продемонстрировали повышенную реакционную способность без значительного увеличения светопоглощения в видимой области [1]. Соответственно, необходимо исследовать, как степень и тип расширения сопряженной системы лигандов влияют на свойства целевых соединений.

В работе синтезирован ряд новых N-арилбензимидазольных циклометаллируемых лигандов и гетеролептических комплексов иридия(III) на их основе. Тщательное структурное изучение соединений наряду с исследованием их оптических и электрохимических свойств выявило пределы, в которых сопряженная π -система может варьироваться без какого-либо негативного влияния на стабильность комплексов. Гетеролептические комплексы с β -дикетонатным лигандом, содержащим карбоксиметильную группу и циклометаллированными лигандами, содержащими нафталиновый/фенантроновый/бензотиофеновый фрагменты, демонстрируют улучшенное по сравнению с аналогами без расширения сопряженной системы светопоглощение и были успешно протестированы в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах. В свою очередь, замена фенантронового фрагмента на более жесткий антраценовый приводит к образованию комплексов, обладающих нехарактерным составом и строением. Было показано, что подбор условий реакции и варьирование дополнительного лигандного окружения позволяют получить как моноциклометаллированный комплекс, где ион иридия(III) находится в уникальном координационном окружении с геометрией квадратной пирамиды, так и нециклометаллированный комплекс, в молекулярной структуре которого наблюдается сильный внутримолекулярный π -стэкинг.

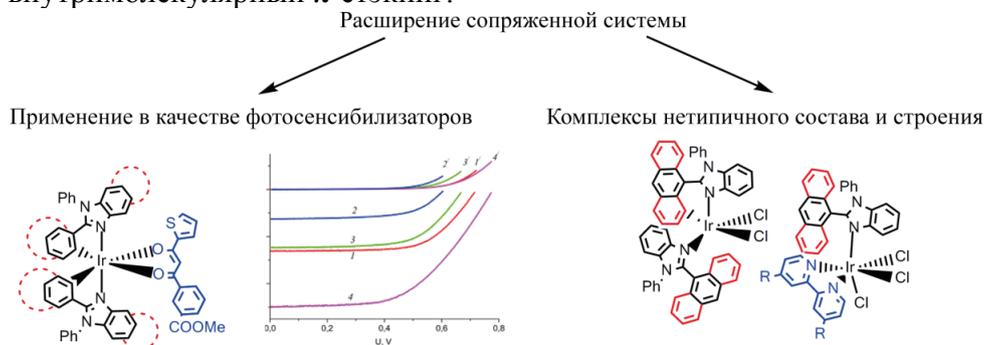


Рис. 1. Исследуемые в работе комплексы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171.

Литература

1. Tatarin S. V. et al. Sterically hindered phenanthroimidazole ligands drive the structural flexibility and facile ligand exchange in cyclometalated iridium(III) complexes // *Dalt. Trans.* 2021. Vol. 50, № 20. P. 6889–6900.



Твердотельные литий-ионные аккумуляторы на основе LLZO электролита и Li-обогащённых слоистых катодных материалов

Тимушева Н.Б.¹, Морозов А.В.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

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

E-mail: Natalia.Timusheva@skoltech.ru

Постепенная замена автомобилей с двигателями внутреннего сгорания (ДВС) на электромобили является глобальным мировым трендом, поскольку использование электродвигателей позволяет улучшить экологическую обстановку в мегаполисах. Однако несмотря на то, что широко используемые в электрическом транспорте литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) с жидким органическим электролитом обладают высокой плотностью энергии и низким саморазрядом, они не являются безопасными вследствие высокого риска возгорания при коротком замыкании. Возможным решением проблемы безопасности является использование в ЛИА твердых электролитов на основе Li-проводящих оксидных материалов. Среди материалов твёрдых электролитов для литий-ионных аккумуляторов особый интерес представляет $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZO) с кубической структурой граната, демонстрирующий высокие значения литий-ионной проводимости (10^{-4} См/см), широкое окно электрохимической стабильности (0.05–5 В отн. Li/Li⁺) и химическую устойчивость к металлическому литию. Данная работа направлена на установление возможности использования Al-LLZO твердого электролита и высокоёмкого катодного материала на основе Li-обогащённого $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ со слоистой структурой в твердотельных литий-ионных аккумуляторах.

На первом этапе работы были оптимизированы условия получения твёрдых однофазных тонких мембран Al-LLZO электролита. В ходе работы варьировались такие параметры синтеза, как температура и время отжига, скорость нагрева/охлаждения, давление прессования, а также наличие пластификаторов и/или допирующих добавок. В результате были получены прочные и тонкие (диаметр – 10 мм, толщина – 0.35 мм) мембраны Al-LLZO, кристаллизующегося в кубической структуре граната. Фазовая чистота образцов была подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. Морфология поверхности и микроструктура объёма мембран были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии. Удельная литий-ионная проводимость мембран была измерена методом спектроскопии импеданса и составила 10^{-6} См/см.

На втором этапе катодный слой $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ катодного материала был нанесен на поверхность мембран Al-LLZO методом трафаретной печати. Для изучения влияния температуры отжига на свойства интерфейса катод-электролит, припекание катодного материала осуществлялось в интервале температур от 700 до 900 °С. Установлено, что сопротивление границы раздела катод-электролит уменьшается с ростом температуры отжига от 700 до 800 °С, что связано с образованием более плотного контакта между твёрдым электролитом и катодом. Однако после 800 °С сопротивление снова увеличивается из-за образования изолирующего слоя $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$, что было показано при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

Дальнейшая работа будет посвящена исследованию границы между электролитом и катодом, а также повышению литий-ионной проводимости мембран Al-LLZO.

Данная работа выполняется при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-33-90241).



Синтез и структурные особенности новых трифторацетатных комплексов меди (II) с хинолином

Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: L.Khlopkina@gmail.com

В настоящей работе структурно охарактеризованы новые олигоядерные трифторацетатные комплексы меди с хинолином, предложена методика их синтеза, а также впервые установлена структура полученного ранее [1] моноядерного комплекса.

Взаимодействие тетрагидрата трифторацетата меди (II) с раствором хинолина в среде метанола приводит к образованию соединения $[\text{CuTFA}_2\text{Quin}_2]$ (1) с моноклинной сингонией, пространственной группой $C 2/c$ и параметрами элементарной ячейки $a = 24.2210(13) \text{ \AA}$, $b = 13.4123(6) \text{ \AA}$, $c = 17.1004(11) \text{ \AA}$, а также четырехъядерного комплекса состава $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\text{TFA})_4(\text{OMe})_2\text{Quin}_4]$ (2), где TFA^- - трифторацетат-ион, Quin – хинолин, OMe^- – метилат-ион. Это соединение также может быть получено в результате термического разложения комплекса (1) и последующей перекристаллизации полученного продукта из метанола (Рис.1). Зеленые кристаллы комплекса (2) не устойчивы. При выдерживании их во влажном воздухе наблюдается образование голубого комплекса $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{TFA})_4(\text{MeOH})(\text{OMe})\text{Quin}_3](\text{MeOH})$ (3). Соединения (2) и (3) кристаллизуются в триклинной сингонии в пространственной группе $P-1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 11.0868(13) \text{ \AA}$, $b = 12.1812(14) \text{ \AA}$, $c = 21.246(2) \text{ \AA}$ в случае (2) и $a = 10.6617(7) \text{ \AA}$, $b = 11.3061(8) \text{ \AA}$, $c = 18.2553(13) \text{ \AA}$ в случае (3). В комплексах реализуется искаженное квадратно-пирамидальное окружение атомов меди.

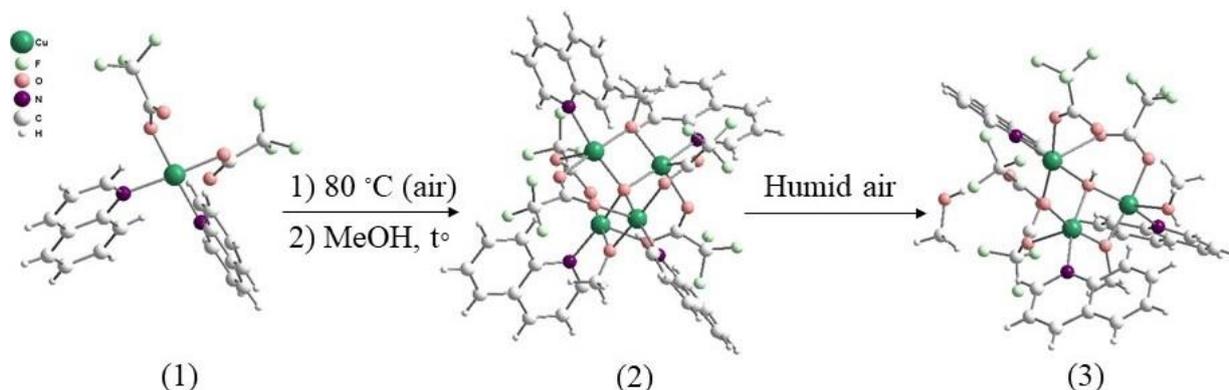


Рис. 1. Структура комплексов и схема синтеза.

Система трифторацетат меди (II) – хинолин изучалась и ранее [1-3], однако в настоящей работе было установлено, что использование метанола в качестве растворителя приводит к его депротонированию и включению в состав комплексов в роли мостикового лиганда группировки OMe^- .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 19-03-01059А.

Литература

1. A. V. Ablov, L. N. Milkova, and Yu. V. Yablokov, Russ. J. Inorg. Chem. 1969, 14, 358.
2. A. Ozarowski, I. B. Szymanska, T. Muzioł, J. Jezierska, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10279–10292.
3. R. G. Little, J. A. Moreland, D. B. W. Yawney, R. J. Doedens, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 3834.

**Оценка качества и безопасности питьевой воды в вендинговых аппаратах****Цветков А.С.¹, Буймова С.А.¹, Бубнов А.Г.^{1,2}, Буймов С.Д.³***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*²*Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия*³*МБОУ СШ № 28 г. Иваново, Россия**E-mail: alexsvet5@gmail.com*

Проблема качества источников питьевой воды в настоящее время стала одной из актуальных проблем человечества. Различные загрязняющие вещества последние десятилетия были обнаружены не только в поверхностных водных объектах, но и в глубоких артезианских резервуарах и скважинах, вода из которых поставляется для продажи в вендинговые аппараты, которые становятся в последние годы достаточно популярны из-за своего удобства и доступности.

На территории г. Иваново функционируют вендинговые аппараты по продаже питьевой воды нескольких марок: «Родн. Здоров.. Прир. Артезиан. вода», «Прир. источ. Чист. Артезиан. вода» и «Источ. здоров. Чист. вода». Источником водозабора первых двух являются артезианские скважины, вендинговые аппараты третьей марки подключены к централизованной системе водоснабжения г. Иваново.

Перед поступлением в вендинговые аппараты осуществляется контроль химического состава артезианской воды, о чем свидетельствуют протоколы лабораторных испытаний, представленные на водоматах. Поскольку протоколы испытаний были датированы 2018 годом, в работе проводился подробный химический и микробиологический анализ данных проб воды на наличие различных поллютантов.

Результаты проведённого эксперимента показали, что наблюдались превышения значений ПДК_{пит} по содержанию соединений Fe (на уровне от 1.1 до 1.83 долей ПДК_{пит}.) во всех проанализированных пробах воды. Для образца марки «Источ. здоров. Чист. вода» содержание Cl⁻ находилось на уровне 1,04 ПДК_{пит}.

Кроме того, было выявлено несоответствие по содержанию NO₂⁻ и SO₄²⁻ в образцах воды марки «Прир. источ. Чист. Артезиан. вода» (в протоколах испытаний на водоматах указано заниженное значение данных показателей). Отметим, что качество воды непостоянно и меняется в разные периоды года, не смотря на то, что вода для некоторых вендинговых аппаратов отбирается из артезианских скважин.

Результаты микробиологического анализа показали несоответствие нормативным требованиям всех отобранных проб воды из водоматов по общему микробному числу. Поэтому применение такой воды без предварительной обработки (как минимум кипячения) не рекомендуется.

По полученным в ходе эксперимента значениям химического состава воды был проведён расчёт риска для здоровья населения согласно Р 2.1.10.1920-04 Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (Утверждено Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации от 05 марта 2004 г.).

Оцененные в работе величины экономического ущерба и индивидуальных рисков (при хроническом воздействии) от перорального употребления исследованных образцов воды питьевой можно отнести к средним и высоким. В связи с этим можно рекомендовать дополнительную очистку и обеззараживание воды в вендинговых аппаратах.



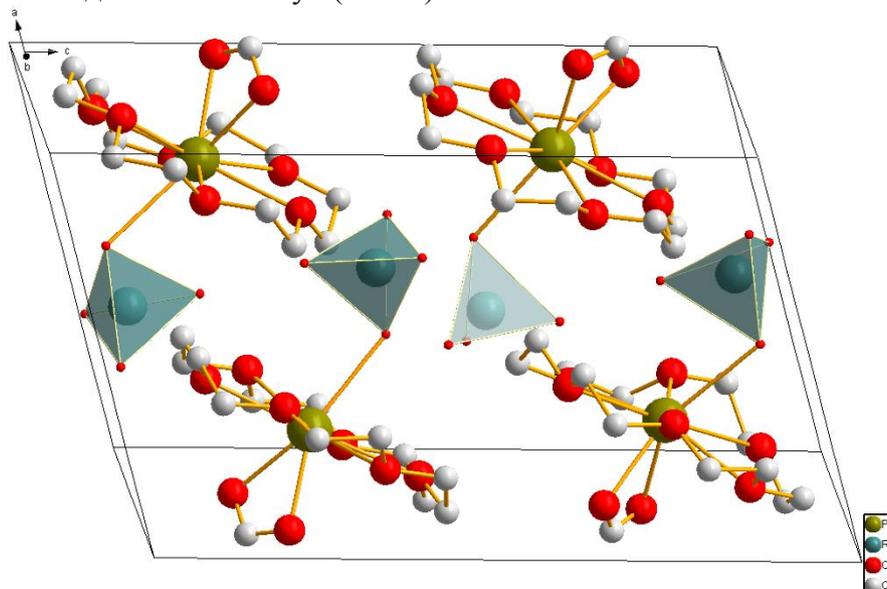
Кристаллическая структура нового комплекса [Pb(ReO₄)(HCOO)(18-краун-6)]**Чачин П.А., Чаркин Д.О.**

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: chachin2022@gmail.com

Комплексы свинца с (поли)макроциклическими лигандами обладают достаточно разнообразной химией. При взаимодействии катиона Pb²⁺ с 10-крауном-6 и его производными в большинстве случаев образуются псевдо-плоские «сатурно-образные» комплексы [Pb(18C6)]²⁺, так что места «сверху» и «снизу» могут быть заняты крупными монодентатными или небольшими бидентатными лигандами [1,2].

В настоящей работе получен асимметричный комплекс [Pb(ReO₄)(HCOO)(18C6)] (**1**) (18C6 = 18-краун-6), в структуре которого наблюдаются оба типа координации. Сравнительно крупный анион ReO₄⁻ с достаточно большим расстоянием между атомами кислорода может координироваться к катиону Pb²⁺ только монодентатно, в то время как относительно небольшой анион HCOO⁻ координируется бидентатно. На достаточную ковалентность связывания перренат-аниона с катионом свинца указывает значение угла Pb–O–Re, равное 106.1(4)°. Насыщение координационной сферы Pb²⁺ гексадентатной молекулой краун-эфира приводит к тому, что структура **1** является островной, построенной из отдельных молекул (Рис. 1).

Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса **1**.

Атомы водорода не приведены для удобства восприятия.

Кристаллы **1** получены медленной кристаллизацией водного раствора, содержащего Pb(HCOO)₂, Pb(ReO₄)₂ и 18C6 в мольном соотношении 1:1:2. Вещество кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе P2₁, что, по-видимому, связано с ацентричной структурой комплексов, из которых она построена.

Авторы благодарят С.М. Аксенова (Кольский научный центр РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Swidan A., Macdonald C.L.B. Polyether complexes of groups 13 and 14. // Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45. P. 3883-3915.
2. Chen N., Tian Y., Zhang J., Yang X., Jia D. 2-D Heterometallic Pb-iodoargentate framework [PbAg₂I₆]_n with a diskoid [Pb(18-crown-6)]²⁺ linker and cocatalyst for synergistically enhanced photocatalytic properties via g-C₃N₄ doping. // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61. P. 3317-3326.

Люминесцентный термометр на основе смешанно-лантанидного металл-органического каркаса

Шаульская М.Д., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.

Студентка, 3 курс специалитета

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

E-mail: shaulskaya.m@inbox.ru

Смешанно-лантанидные металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs) интересны в качестве люминесцентных термометров за счёт структурного разнообразия и настраиваемых люминесцентных свойств. На их основе возможно создание логометрических датчиков (измерение отношения интенсивностей), сигнал которых не зависит от концентрации датчика, положений источника возбуждения и детектора, тем самым преодолевая основные недостатки люминесцентной термометрии, где измеряется интенсивность. Относительно высокая термическая устойчивость (примерно до 400–500 °С), свойственная жестким каркасным структурам, позволяет использовать MOFs в диапазонах достаточно высоких температур.

Цель работы — создание люминесцентного термометра на основе смешанно-лантанидного металл-органические каркасы в диапазоне достаточно высоких температур.

В качестве объектов исследования выступают изоструктурные Ce, Eu, Tb-MOFs нового семейства анионных каркасов $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где H_2bdc – терефталевая кислота, DMF – диметилформамид.

Температурно-зависимая люминесценция измерялась на оригинальной установке в условиях динамического вакуума. Помимо люминесцентных характеристик, в работе тщательно исследовано термическое поведение рассматриваемого каркаса и влияние ухода молекул-гостей на кристаллическую структуру совокупностью методов *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов и методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function).

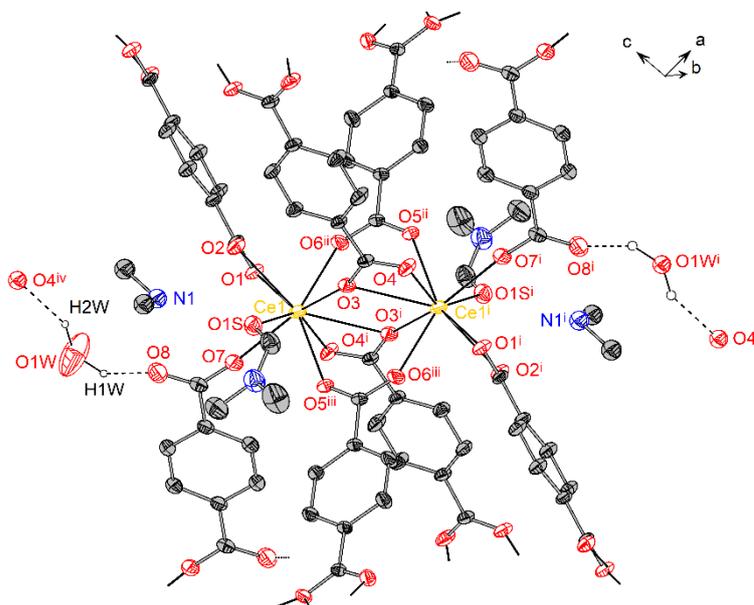


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры Ce-MOF.

Научная новизна полученных результатов состоит в использовании дополнительного фактора формирования люминесцентного отклика – термическое удаление молекул-гостей из пор каркаса.

**Дисперсно-армированные кальцийфосфатные цементы****Шахтарин Ю.А.¹, Кнотько А.В.², Сафронова Т.В.^{1,2}***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 наук о материалах, Москва, Россия.**E-mail: shyurash@gmail.com*

Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) биосовместимы и биорезорбируемы, поэтому со временем способны замещаться костной тканью. Армирование волокном позволяет повысить прочность КФЦ матрицы. К апатитным относят цементы, состав которых включает гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) или Са-дефицитный гидроксиапатит $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (Са-дГАП).

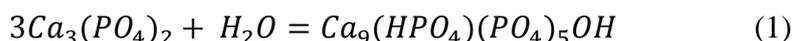
Целью данной работы было получение неармированных и армированных базальтовыми волокнами кальцийфосфатных цементов с использованием гидролиза α -ТКФ и определение их свойств.

Для достижения данной цели был синтезирован порошок α -ТКФ; приготовлены различные по составу жидкости затворения и цементные пасты; получены образцы армированного и неармированного цементного камня при 37 °С и 100 % влажности. В состав жидкости затворения были введены гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 и лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ вводили в состав жидкости затворения, поскольку ее присутствие позволяет увеличить плотность фазовых контактов и повысить прочность КФЦ. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 использовали как ускоритель твердения КФЦ. В качестве армирующего компонента использовали базальтовые волокна (БВ) в количестве 5 масс. %. В таблице 1 представлены условия получения и фазовый состав образцов цементного камня.

Таблица 1. Условия получения и фазовый состав образцов цементного камня на основе α -ТКФ

Состав цементного порошка	Состав жидкости затворения	Соотношение, г/мл	Фазовый состав цементного камня
α -ТКФ	H_2O	2.3	α -ТКФ, нет реакции
α -ТКФ	$\text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{Na}_2\text{HPO}_4$	2.4	Са-дГАП, α -ТКФ
α -ТКФ	$\text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 1.5\% \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.4	Са-дГАП, α -ТКФ
α -ТКФ+БВ	H_2O	2.3	α -ТКФ, нет реакции
α -ТКФ+БВ	$\text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{Na}_2\text{HPO}_4$	2.4	Са-дГАП, α -ТКФ
α -ТКФ+БВ	$\text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 1.5\% \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.4	Са-дГАП, α -ТКФ

В соответствии с данными РФА формирование цементного камня происходило по реакции (1):



По данным РФА фазовый состав образцов цементного камня был представлен связывающей фазой Са-дГАП, а также исходным компонентом α -ТКФ. Согласно данным РЭМ, во всех образцах присутствуют игольчатые кристаллы связывающей фазы Са-дГАП. Согласно результатам РСМА, при контакте цементной матрицы и БВ в армированных образцах происходит обеднение поверхности волокна такими элементами как Al, Si и Na, что указывает на взаимодействие поверхности волокна и цементной матрицы.

По данным рН-метрии водной среды, контактирующей со всеми полученными образцами цементного камня на основе α -ТКФ, рН близок к нейтральному. Таким образом, биосовместимые образцы цементного камня, содержащие Са-дГАП, α -ТКФ и БВ, могут быть рекомендованы для лечения дефектов костной ткани.



Изучение зависимости энергии триплетного уровня от природы заместителя в ацилпиразолонатах лантанидов

Шикин Д.Д., Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: diniil.shikin.99@mail.ru

Уникальные оптические свойства соединений лантанидов обусловлены электронными переходами в частично заполненных экранированных внутренних f -оболочках. Благодаря этим особенностям, спектры поглощения и эмиссии соединений Ln^{3+} содержат узкие линии, длины волн которых практически не зависят от координационного окружения. Кроме того, времена жизни возбуждённого состояния некоторых ионов лантанидов на несколько порядков превышают соответствующие времена жизни возбуждённого состояния органических люминофоров, что делает лантанидсодержащие материалы более перспективными для создания люминесцентных светодиодов и сенсоров.

Комплексы лантанидов с органическими лигандами оказываются более яркими люминофорами, чем их неорганические соединения. Такая сенсбилизация люминесценции называется «эффектом антенны». При этом происходит перенос энергии с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантанида. Вследствие чего необходима тонкая настройка триплетного уровня лиганда.

Ацилпиразолонаты (Рис. 1) как лиганды привлекают исследователей своей сравнительно низкой энергией возбуждения, синтетической доступностью и относительно высокой по сравнению с другими 1,3-дикетонатами энергией триплетного уровня (22000 см^{-1}), что хорошо для сенсбилизации тербия и диспрозия, для которых энергии резонансных уровней составляют 20408 см^{-1} и 20833 см^{-1} соответственно.

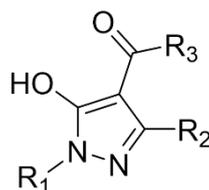


Рис. 1. Структурная формула лиганда.

Несмотря на возможность варьирования заместителей в трёх положениях, большинство работ посвящено изменению заместителя при карбонильной группе. Поэтому целью данной работы был синтез и исследование свойств комплексов гадолиния состава $\text{Gd}(\text{Pz}^{1\text{-nafiMeBz}})_3 \cdot \text{bipy}$, $\text{Gd}(\text{Pz}^{\text{PhMeBz}})_3 \cdot \text{bipy}$ и $\text{Gd}(\text{Pz}^{t\text{-BuMeBz}})_3 \cdot \text{bipy}$, где изменение заместителя происходит при атоме азота (Рис. 2).

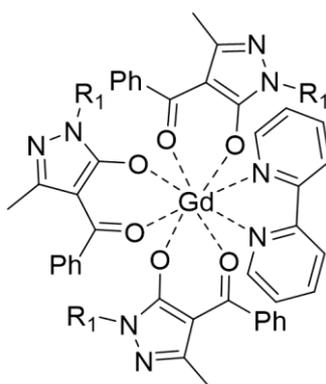


Рис. 2. Структурная формула комплекса.

**Определение области высокотемпературной устойчивости****тонких пленок мультиферроика LuFe_2O_4** **Шуркина А.С., Маркелова М.Н.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: alenashurkina@gmail.com*

LuFe_2O_4 — фаза, относящаяся к семейству слоистых гексагональных оксидов $\text{Lu}_n\text{Fe}_{n+1}\text{O}_{4+3n}$, являющаяся анизотропным ферримагнетиком ($T_N \approx 230$ К). Эта фаза претерпевает упорядочение зарядов атомов железа Fe^{+2} и Fe^{+3} — двумерное при 500 К и трехмерное при 320 К. Предполагается, что в таком упорядоченном состоянии фаза становится т.н. электронным сегнетоэлектриком [1]; на основе соединений этого класса теоретически могут быть созданы микроэлектронные устройства с ультрабыстрым откликом. Сочетание магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений, связанных между собой, позволяет отнести LuFe_2O_4 к классу мультиферроиков и делает это соединение объектом повышенного интереса исследователей. Эта фаза подробно изучена в объемном виде, однако количество работ по получению и характеристике соединения в тонкопленочном виде на данный момент невелико.

Получение тонких пленок LuFe_2O_4 проводили в два этапа. Вначале производили осаждение оксидных пленок с соотношением $\text{Lu}:\text{Fe} \approx 1:2$ (контроль по РСМА) методом МOCVD. В качестве подложек использованы монокристаллические YSZ(111). В результате МOCVD с температурой нанесения 600 °С получали аморфные оксидные пленки, а при 900 °С — кристаллические пленки. Осажденные пленки далее подвергали восстановительным отжигам в реакторе, заполненном Ar, при температурах 850–950 °С и $p\text{O}_2 \sim 10^{-18}$ – 10^{-12} бар, которое обеспечивалось геттерами Fe/FeO или Ni/NiO, находившимися при температурах 800–1000 °С. Полученные пленки были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции в различных геометриях съемки, РСМА; морфология была исследована с использованием СЭМ, АСМ.

Показано, что кристаллические пленки, полученные в МOCVD, содержат значительное количество эпитаксиального h- LuFeO_3 — слоистого гексагонального оксида, структурно родственного LuFe_2O_4 . Восстановительные отжиги таких кристаллических пленок позволили получить эпитаксиальные тонкие пленки LuFe_2O_4 по механизму твердофазной эпитаксии. Напротив, отжиги аморфных и частично кристаллизованных пленок позволяют получить лишь поликристаллические (нетекстурированные) пленки LuFe_2O_4 , что говорит о важной ориентирующей роли исходного слоя h- LuFeO_3 в получении качественных эпитаксиальных пленок.

Для определения области устойчивости LuFe_2O_4 в тонкопленочном виде проведены совместные восстановительные отжиги пленок и порошковых образцов LuFe_2O_4 в $p\text{O}_2$ – T условиях, которые выходят за пределы устойчивости фазы в объемном виде. Показано, что при этом происходит частичный распад LuFe_2O_4 в порошках, которого не наблюдается в случае пленок. Таким образом, область устойчивости фазы в тонкопленочном виде оказывается расширена по сравнению с автономным состоянием, что позволяет сделать вывод о наличии термодинамического эффекта эпитаксиальной стабилизации LuFe_2O_4 .

Литература

1. Yang I.K., Kim Jeehoon, Lee S.H., Cheong S.-W., Jeong Y.H. Charge ordering, ferroelectric, and magnetic domains in LuFe_2O_4 observed by scanning probe microscopy // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106. P. 152902.





Нанокompозиты $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ как материалы для газовых сенсоров

Эшмаков Р.С.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: rudzil@yandex.ru

Диоксид олова — известный материал для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Формирование сенсорного отклика к газам-восстановителям обусловлено взаимодействием между хемосорбированным кислородом на поверхности SnO_2 и анализируемым газом. Состояние поверхности играет определяющую роль в реакционной способности материала и может быть изменено несколькими способами: а) изменением состава материала в объеме, б) поверхностной модификацией SnO_2 другими веществами (образование композита), в) варьированием морфологии SnO_2 .

Для модификации SnO_2 используют вещества, обладающие каталитической активностью в реакциях, происходящих с участием кислорода. Интерес представляет использование оксидов марганца в качестве модификаторов SnO_2 вследствие высокой каталитической активности соединений марганца в реакциях с участием кислорода и его соединений, однако сенсорные свойства композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ изучены недостаточно.

В настоящей работе изучено влияние марганца на сенсорные свойства композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$, синтезированных из различных прекурсоров ($\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{KMnO}_4/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) различными методами (пропитка и отжиг, осаждение MnO_x в суспензии SnO_2). Методом рентгеновской дифракции определен фазовый состав и оценены размеры областей когерентного рассеяния SnO_2 . Методом РФЛА ПВО определены соотношения Sn:Mn и Mn(поверхностный):Mn(решеточный) в полученных композитах. Методом РФЭС выявлены различия в концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности чистого SnO_2 и композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$.

Сенсорные свойства композитов исследованы по отношению к газам CO, NO, NH_3 , CH_4 , CH_3OH , H_2S в концентрациях от единиц до десятков м.д. в сухом воздухе. Определены температурные зависимости сенсорного сигнала для указанных газов и концентрационные зависимости сигнала для CO и NO. Установлено, что добавка марганца в виде MnO_x улучшает сенсорный отклик материала к газам-восстановителям, в случае NO также меняется характер аналитического сигнала. Способ получения композита оказывает меньшее влияние на сенсорные свойства.



Исследование влияния добавок карбоната калия на устойчивость наночастиц серебра, полученных методом электро-искрового диспергирования

Юренков Д. И.¹, Фадейкина И.Н.^{1,2}, Андреев Е.В.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: danil_yurrenkov@mail.ru

Создание новых наноструктурированных композиционных материалов является важной и востребованной областью химии. Наночастицы многих металлов, в том числе серебра, используют для изготовления сенсоров, работающих на основе гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Спектроскопия ГКР применяется для обнаружения биологических объектов (белков, бактерий, вирусов) за счет явления плазмонного резонанса, при котором происходит усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР), что и обеспечивается наночастицами металла. Использовать такие наночастицы можно в растворе, но более удобным способом можно считать формирование нанорельефа на подложке, например, на пористой мембране. В работе рассматривается способ стабилизации наночастиц серебра (НЧС), полученных электро-искровым диспергированием (ЭИД) в деионизованной воде.

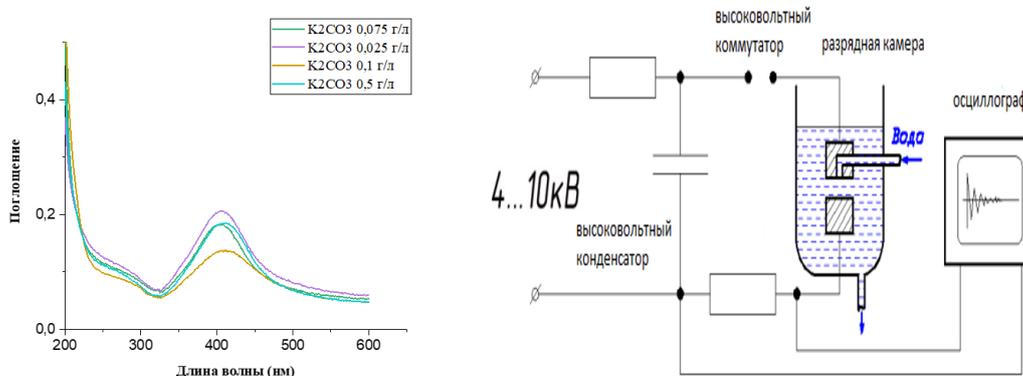


Рис. 1. Спектры поглощения УФ-Виз НЧС, синтезированных в деионизованной воде с добавкой K_2CO_3 и фото установки ЭИД.

В работе получили НЧС методом ЭИД из растворов деионизованной воды с различной концентрацией карбоната калия. Использование карбонат-ионов в растворе на основе деионизованной воды позволяет получить стабильные наночастицы серебра при использовании метода электро-искрового диспергирования. Формирование двойного электрического слоя и наличие значительного дзета-потенциала на поверхности частиц делает их более устойчивыми по сравнению с вариантом использования воды без добавок. Наличие карбонатной оболочки не мешает получению эффекта плазмонного резонанса наночастиц серебра, что позволит их использовать для модификации трековых мембран в дальнейшем [1,2].

Литература

1. Криставчук О.В., Никифоров И. В., Кукушкин В. И., Нечаев А. Н., Апель П. Ю. Имобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран // Коллоидный журнал. - 2019. - том 79. - № 5. - с. 596–605.
2. Bruce R. Locke, S. Mededovic. Analysis and review of chemical reactions and transport processes in pulsed electrical discharge plasma formed directly in liquid water // Thagard Plasma Chem Plasma Process. - 2012.- Vol. 32. – P 875–917.



**Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов
на основе смешанных фосфатов натрия и переходных металлов**

Ябланович А.¹, Захаркин М.В.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: chlorophyta98@gmail.com

В последние годы увеличение спроса на количество используемой электроэнергии, а также увеличение доли энергии, вырабатываемой при помощи возобновляемых источников, влечет за собой повышение спроса на производство эффективных систем ее хранения. Одной из подобных систем являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), представляющие собой перспективную альтернативу широко используемым литий-ионным (ЛИА) и свинец-кислотным аккумуляторам (СКА). НИА приближаются к СКА по цене и доступности, а к ЛИА в плане удельной энергоёмкости и практичности использования. На сегодняшний день ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка материалов, в частности катодных, позволяющих получать аккумуляторы с заданными характеристиками.

Одними из наиболее перспективных классов катодных материалов для НИА являются полианионные соединения, характеризующиеся более высокой стабильностью по сравнению со слоистыми оксидами и аналогами берлинской лазури. Среди подобных систем особый интерес привлекают смешанные фосфаты – соединения, содержащие в своей структуре фосфатные (PO_4^{3-}) и пиррофосфатные ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) группы. Интерес к данным соединениям вызван относительно высокими значениями рабочего потенциала, по сравнению с фосфатами и пиррофосфатами, а также меньшими изменениями объема структуры в процессах интеркаляции-деинтеркаляции и более высокой стабильностью [1]. Целью данной работы является получение и исследование электрохимических характеристик материалов на основе смешанных фосфатов состава $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ и $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, а также их производных, полученных замещением катиона переходного металла.

Методом золь-гель были получены однофазные образцы составов $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ и $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Для соединений показано влияние параметров синтеза на фазовый состав полученных образцов. Было проведено исследование электрохимических характеристик катодов на основе полученных материалов.

Целью дальнейшей работы является изучение влияния замещения катиона V^{3+} на Mn^{3+} в соединении $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ на электрохимические свойства материала, а также оптимизация методики синтеза соединения $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ и получение продуктов замещения катиона Mn^{3+} на Fe^{3+} . Также, для обоих составов планируется изучение влияния морфологии частиц на электрохимические характеристики получаемых материалов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 17-73-30006-П).

Литература

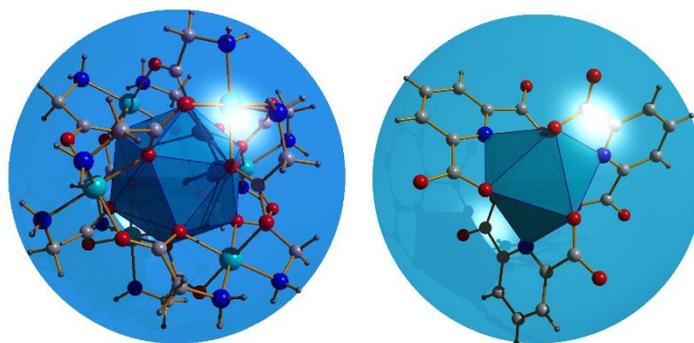
1. Gezović A. et al. Recent developments of $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook //Energy Storage Materials. – 2021.



**Комплексы $[\text{LnNi}_6(\text{Gly})_{12}][\text{Ln}'(\text{dpa})_3]$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$; $\text{Ln}' = \text{Tb}, \text{Eu}$** **Ястребова Е.О., Долженко В.Д.***Студентка, 2 курс специалитета**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: eugeniastr@mail.ru*

Комплексные соединения 3d-4f металлов привлекают большое внимание в связи со структурным разнообразием и уникальными физическими свойствами. Гетерометаллические полиядерные комплексы могут использоваться в качестве молекулярных магнетиков, ионных детекторов, исходных веществ для синтеза смешанных 3d-4f оксидов. Ранее в нашей лаборатории отработана методика синтеза полиядерных катионных комплексов состава $[\text{LnNi}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$ ($\text{AA} = \text{Gly}, \text{Ala}$), которые кристаллизуются с крупными трёхзарядными анионами $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$.

В настоящей работе оптимизированы условия синтеза комплексов вида $[\text{LnNi}_6(\text{Gly})_{12}][\text{Ln}'(\text{dpa})_3]$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$; $\text{Ln}' = \text{Tb}, \text{Eu}$; $\text{dpa} = 2,6$ -пиридиндикарбонат-анион, состав и строение синтезированных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов. Выбор лантанидов в катионе обусловлен устойчивостью этих комплексов. Tb и Eu выбраны из-за высокой интенсивности люминесценции $[\text{Ln}'(\text{dpa})_3]^{3-}$, что позволяет использовать дополнительные методы для исследования качественного состава получаемых соединений. Проведено исследование спектров люминесценции полученных соединений. Благодаря жёсткости каркаса $\{\text{Ni}_6(\text{Gly})_{12}\}$ и сравнительно высокой инертности комплексов никеля(II) удалось получить соединения с селективным распределением РЗЭ по катионным и анионным позициям, что подтверждено данными элементного анализа образцов, полученных в различных условиях.





ПОДСЕКЦИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II

(АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ)

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- координационная химия,
- структурная неорганическая химия,
- направленный неорганический синтез,
- полупроводниковые и сенсорные материалы,
- наноматериалы.

Жюри:

Истомин Сергей Яковлевич, *к.х.н., доц. (председатель)*

Лаврова Мария Александровна *(секретарь)*

Васильев Роман Борисович, *д.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.*



Спин-переменная калийная соль хелата Fe(III) с тиосемикарбазоном 5-хлорсалицилового альдегида: синтез и свойства

Благов М.А.^{1,2}, Спицына Н.Г.²

Аспирант 3 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

В начале 1970-х годов научная группа под руководством В.В. Зеленцова обнаружила, что координационные соединения Fe(III) (d^5) с тиосемикарбазонами замещенных *o*-оксисбензальдегидов проявляют аномальные магнитные свойства, выражающиеся в скачке температурной зависимости эффективного магнитного момента от величины, соответствующего низкоспиновому состоянию (2T , HC, $S=1/2$), до значения, соответствующего высокоспиновому состоянию (6A , BC, $S=5/2$). С этого времени данный класс соединений хорошо зарекомендовал себя в качестве спин-переменных соединений и привлекает интерес исследователей, поскольку возможность управления спиновым состоянием иона металла открывает широкие горизонты их практического применения в качестве материалов для современной электронной техники (сенсоры, дисплеи, магнитные переключатели), стремящейся к миниатюризации и быстрдействию [1].



Рис. 1. Схема синтеза соли $K[Fe^{III}(5Cl-thsa)_2]$ (**1**) (слева) и термохромизм порошка **1** при охлаждении до температуры жидкого азота и отогреве до комнатной температуры (справа).

В настоящей работе обсуждаются синтез и особенности свойств 2D спин-переменной соли $K[Fe^{III}(5Cl-thsa)_2]$ (**1**) (5Cl-thsa = тиосемикарбазон 5-хлорсалицилового альдегида) (рис. 1). Соединение **1** показывает трехступенчатый завершённый спиновый переход в диапазоне температур 2–440 К с температурой полуперехода ($\gamma(BC) = 50\%$) $T_{1/2} = 230$ К и гистерезисом 6 К. Для II-ой ступени перехода увеличение доли BC фракции на 57 % не приводит к ожидаемому удлинению связей координационного октаэдра Fe(III). Переход из HC в BC состояние сопровождается выраженным термохромизмом (рис. 1) и понижением симметрии пространственной группы от орторомбической ($Pbcn$) до моноклинной ($P2_1/n$) сингонии для III-ей ступени перехода. На основании расчетов в квантово-химическом программном пакете Gaussian 09 с использованием теории функционала плотности установлены особенности электронного строения для хелатов Fe(III) с тиосемикарбазонами *o*-оксисбензальдегидов и проведен анализ 8 функционалов на предмет корректности предсказания возможности спинового перехода [1].

Работа выполнена в рамках Государственного задания, регистрационный номер № АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы и вычислительного Центра Коллективного Пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Spitsyna N.G., Blagov M.A., Lazarenko V.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Y.V., Zorina L.V., Maximova O., Yaroslavtsev S.A., Rusakov V.S., Raganyan G.V., Yagubskii E.B., Vasiliev A.N. Peculiar spin crossover behavior in the 2D polymer $K[Fe^{III}(5Cl-thsa)_2]$ // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60. No. 23. P. 17462-17479.

**Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II):
разнообразие структурных типов**
Бондаренко М.А.^{1,2}, Адонин С.А.^{1,2}

Аспирант 3 года обучения

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

²*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*

E-mail: bondarenko@niic.nsc.ru

Карбоксилатные комплексы составляют один из наиболее изученных классов координационных соединений, отличающийся разнообразием структурных типов. Часто в качестве лигандов используются ароматические карбоксилаты, среди которых можно выделить производные галогензамещённых кислот. Можно предположить, что они могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счёт галогенной связи (ГС), что представляет самостоятельный интерес.

В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (2-IBA) [2], 3,5-дииодсалициловой (DISA) [3] и пентаиодбензойной (PIBA) [1] кислот. Показано, что, в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (пример показан на рис. 1 – $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$), или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае PIBA комплексы образуют сильные ГС в твёрдом теле.

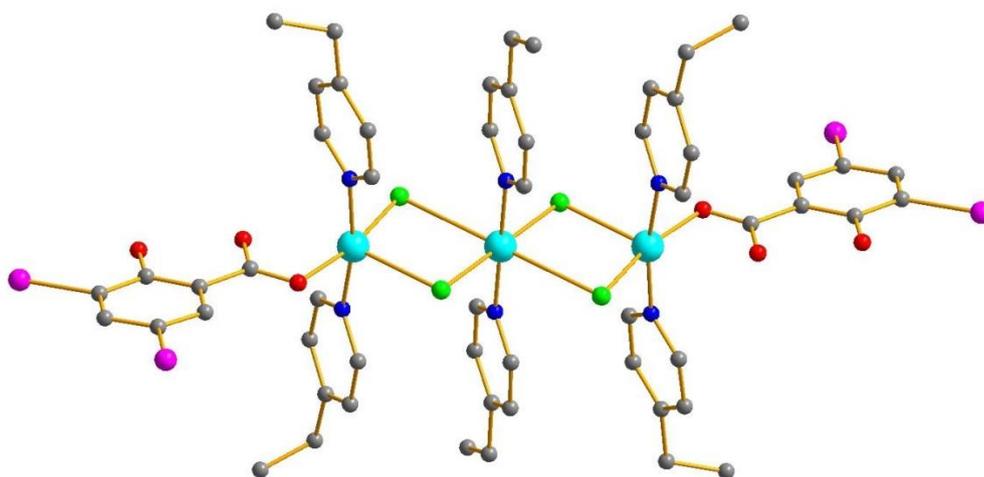


Рис. 1. Структура полученного $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РФФ 21-73-20019.

Литература

1. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: “super heavy carboxylates” featuring strong halogen bonding // Polyhedron. 2022. Vol. 214. № 115644.
2. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$ or $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OOCR})_2\text{Cl}_2]$ binuclear complexes // Inorganica Chim. Acta. 2021. Vol. 524. № 120436.
3. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Mono- and binuclear Cu (II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1244. № 130942.

**Синтез, строение и свойства смешанных пниктидов семейства 122****Гиппиус А.А.**

Аспирант 1 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: alexeygippius@yandex.ru

Семейство 122 включает в свой состав огромное количество соединений, имеющих слоистую структуру и характеризующихся различным составом и строением. Особый интерес к ряду представителей этого семейства, а именно пниктидам AET_2Pn_2 (АЕ – щёлочноземельный элемент, Т – d-металл, Pn – пниктид), был вызван в результате обнаружения сверхпроводимости у ферроасенидов в 2008 г [1].

Арсенид железа-бария $BaFe_2As_2$ является веществом-родоначальником семейства 122 и демонстрирует интересное явление: в определённом диапазоне составов (например, при допировании калием позиции щёлочноземельного металла или кобальтом позиции d-металла) наблюдается одновременное наличие антиферромагнитного упорядочения и сверхпроводимости. Подобное проявляется и в некоторых других соединениях семейства 122 [2, 3].

Работ, посвящённых замещению d-металлов мало в случае как арсенидов, так и фосфидов. Так, известно, что параметры элементарных ячеек $BaCr_2As_2$ и $BaCrFeAs_2$ при повышении температуры изменяются существенно различным образом, что коррелирует с различием температурных зависимостей магнитных свойств [4]. Постепенный переход от кобальта к никелю в системе $Sr(Co_{1-x}Ni_x)_2As_2$ приводит к переходу от парамагнитного к антиферромагнитному состоянию, что сопровождается нелинейным изменением объёма элементарной ячейки, коллапсированию структуры и формированию прочной связи между проводящими слоями [5]. Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения и свойств соединений на основе $BaFe_2As_2$ с различным уровнем замещения атомов Fe изоэлектронной смесью ($Cr_{1/3}Co_{2/3}$), что представляется интересным для понимания природы сверхпроводимости ферропниктидов. В работе обсуждаются полученные экспериментальные данные.

Литература

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M. and Hosono H. Iron-Based Layerd Superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 3296–3297.
2. Chen H., et al., Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ // EPL. 2009. Vol. 85. P. 17006.
3. Chuang T.-M., Allan M.P., Lee J., et al. Nematic Electronic Structure in the “Parent” State of the Iron-Based Superconductor $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ // SCIENCE. 2010. Vol. 327. P. 181–184.
4. Filsinger Kai A., et al., Antiferromagnetic structure and electronic properties of $BaCr_2As_2$ and $BaCrFeAs_2$ // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95. P. 184414.
5. Sangeetha N.S. et al., Non-Fermi-liquid types of behavior associated with a magnetic quantum critical point in $Sr(Co_{1-x}Ni_x)_2As_2$ single crystals // Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100. P. 094447.



**Контроль морфологии двумерных атомно-тонких наночастиц ZnSe****Графова В.П.***Аспирантка 3 года обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: lunichkinavp@bk.ru*

Материалы на основе наночастиц селенида цинка – типичного полупроводника типа A2B6 с прямой запрещенной зоной 2.7 эВ, получили широкое распространение в качестве активных сред коротковолновых лазеров, синих диодов, биомедицинских сенсоров, фотодетекторов и оптических накопителей. Среди многообразия морфологических форм и размерностей полупроводниковых наночастиц наиболее перспективными в применении считаются двумерные наночастицы, так как у них имеется ряд преимуществ в оптических и электронных свойствах. Однако, в настоящее время возможности синтеза и модификация двумерных наночастиц ZnSe практически не изучены, поэтому целью данной работы было исследование роста наночастиц в коллоидных системах в широком диапазоне температур с последующей модификацией поверхности с использованием замены нативного лиганда на лиганд с тио-группой.

Рост наночастиц был выполнен коллоидным методом, катионный прекурсор цинка синтезировался из ацетата цинка и стехиометрического количества олеиновой кислоты в октадецене при 180 °С в течении 90 минут, прекурсором селена выступал раствор элементарного селена в смеси коротко и длинноцепочечного аминов, который был предварительно дегазирован при 100 °С в течении 30 минут в токе аргона. Таким образом формирование наночастиц проходило в ламеллярной системе из коротко и длинноцепочечного аминов в диапазоне температур от 90 °С до 180 °С. При данном методе получения нижняя граница температуры синтеза ограничивается кинетикой роста наночастиц, а верхняя граница температурами кипения растворителей. Полученные наночастицы выделялись центрифугированием под действием полярного растворителя – ацетона.

Была изучена кинетика роста нанопластинок в ходе синтеза в диапазоне времени от 5 до 180 минут. Установлено, что при температурах роста до 130 °С основным продуктом является тонкая популяция нанопластинок ZnSe₂₉₃ с поглощением 293 нм (толщина 3 монослоя), при более высоких температурах роста дополнительно растет более толстая популяция ZnSe₃₄₇ с поглощением 347 нм (толщина 4 монослоя), причем оптимизация концентрации прекурсоров, их соотношения, времени и температуры роста позволила получить индивидуальные популяции нанопластинок. Для целевых популяций ZnSe₂₉₃ и ZnSe₃₄₇ были подобраны оптимальные условия роста, сохраняющие высокий выход продукта и минимизирующие сопутствующие загрязнения конечного продукта. Как показала просвечивающая электронная микроскопия, наночастицы с разным положением экситонного поглощения имеют не только разную толщину пластинки, но и разную морфологию – нанопластины популяции ZnSe₂₉₃ имели форму треугольников, а популяции ZnSe₃₄₇ - прямоугольников. Кристаллическая структура обеих популяций соответствовала модификации вюрцита, что характерно для роста в присутствии аминов.

Поверхность вюрцита состоит из разно заряженных ионов цинка и селена, поэтому в ходе синтеза поверхность стабилизировалась длинноцепочечными лигандами с карбоксильной группой и амино-группой, что обеспечивало растворимость в неполярных растворителях. Для получения гидрофильных нанопластинок разработана методика замены нативных длинноцепочечных лигандов на короткоцепочечную тиогликолевую кислоту. Полученные наночастицы изучены методом спектроскопии поглощения, для анализа состава лигандов использован метод FTIR.



**Поисковых синтез новых фторид-иодатов РЗЭ****Григорьева О.П.^{1,2}**

Аспирант 1 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, РоссияE-mail: oksankagrigorevaa@mail.ru

Интенсивное развитие информационных и коммуникационных технологий выдвинуло в качестве одной из фундаментальных актуальных задач неорганической химии создание кристаллических конверторов лазерного излучения, способных эффективно функционировать в широком спектральном интервале, включая УФ диапазон. В число наиболее перспективных систем для поиска искомых материалов входят иодатные производные, среди которых велика доля нецентросимметричных структур, способных генерировать достаточно интенсивный сигнал второй оптической гармоники, а введение в состав таких соединений атомов фтора должно способствовать сдвигу оптической прозрачности кристаллов в коротковолновую область.

Исходя из указанных посылок, мы в данной работе предприняли поиск фторид-иодатов РЗЭ, сведения о которых в настоящее время сводятся к информации о существовании единственной фазы $Y(IO_3)_2F$. Поисковый синтез осуществляли гидротермальным методом в автоклавах объемом 28 мл, футерованных тефлоном или пара-полифенолом, при температурах 160–240 °С. При разработке методики получения искомых фаз мы ориентировались на условия роста кристаллов упомянутого $Y(IO_3)_2F$ и известных фторид-иодатов висмута $Bi(IO_3)F_2$ и $Bi_3OF_3(IO_3)_4$. В соответствии с таким подходом в качестве исходной шихты в первом случае использовали смесь Ln_2O_3 ($Ln = Ho, Yb, Y, Lu$) и $HI O_3$, в которую вводили H_2O и HF . Соотношение между оксидной и кислотной составляющими варьировали от 1:1 до 1:5. Поиск по второму пути проводили с использованием шихты состава $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; I_2O_5; HNO_3; HF$ при варьировании содержания последней в интервале 0.1–0.5 мл. По окончании синтеза конечный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Фазовый состав полученных образцов определяли с помощью РФА, химический состав - выборочно на основании EDX – анализа.

Конечный продукт в большинстве случаев являлся поликристаллическим, неоднородным. В результате гидротермального синтеза по первой схеме монокристаллы удалось вырастить из шихты, где соотношение $Y_2O_3: HI O_3 = 1:5$. По EDX данным продукт состоял из искомого фторид иодата и иодата. Проведенное рентгеноструктурное исследование отобранного из этой партии кристалла позволило отнести эту фазу к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки, $a = 5.4894 \text{ \AA}; b = 17.702 \text{ \AA}; c = 6.084 \text{ \AA}; \beta = 90.05^\circ$, которые практически совпадают с характеристиками известного YI_5O_{14} , полученного в совершенно иных условиях. Отобрать фторид содержащий кристалл, пригодный для РСТА, пока не удалось. Для сдвига составов кристаллов в сторону иодат фторидов, вероятно, необходимо увеличение в шихте количества плавиковой кислоты. В неодимовой системе, приготовляемой по второй методике, продукт наряду с NdF_3 содержал фазу, которую не удалось соотнести с какой-либо известной в тестируемой системе и которая, с другой стороны, не являлась аналогом прототипной висмутовой. Для решения ее структуры необходим образец в виде монокристалла или монофазного препарата, что составит одну из задач последующей синтетической работы. Судя по результатам РФА усредненных проб конечных продуктов протестированных нами систем, фазовый состав кристаллических осадков зависит еще от природы РЗЭ.

Таким образом, полученная информация свидетельствует о существовании новых фторид-иодатов РЗЭ.





Синтез, строение и свойства металлорганических координационных полимеров на основе иодзамещённых карбоновых кислот

Загузин А.С.^{1,2}

Аспирант 3 года обучения

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: zaguzinalexander@gmail.com

Изучение металлорганических координационных полимеров (МОКП) активно продолжается на протяжении последних двух десятилетий. Благодаря своим свойствам они находят применение в сорбции и хранении газов, различных сенсорных устройствах, катализе и др. Важной задачей для дальнейшего развития МОКП является поиск новых «строительных блоков». Использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция диоида, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного ¹³¹I. Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными поллютантами.

В данной работе нами был синтезирован ряд МОКП на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот – 2-иодтерефталевой (2-I-bdc) и 5-иодизофталевой (5-I-ipa): [Zn₂(2-I-bdc)₂dabco] (1) (dabco = 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан), [M₂(2-I-bdc)₂bpe] (M = Zn (2), Co (3)) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан), [Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] (ThioTerPy = 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6'',4''-терпиридин) (4), [Zn(5-I-ipa)] (5). Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Изучена селективность сорбции синтезированных МОКП по отношению к смесям органических субстратов, а также их способность сорбировать диод (I₂) из газовой фазы [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ 21-73-20019

Литература

1. Zaguzin A. S. et al. Zn (II) and Co (II) 3D Coordination Polymers Based on 2-Iodoterephthalic Acid and 1,2-bis (4-pyridyl) ethane: Structures and Sorption Properties // *Molecules*. 2022. 27. №. 4. 1305.
2. Zaguzin A. S. et al. Iodinated vs non-iodinated: Comparison of sorption selectivity by [Zn₂(bdc)₂dabco]_n and superstructural 2-iodoterephthalate-based metal-organic framework // *Polyhedron*. 2022. 212. 115587.
3. Zaguzin A. S. et al. 2D and 3D Zn (II) coordination polymers based on 4'-(Thiophen-2-yl)-4, 2': 6'', 4''-terpyridine: structures and features of sorption behavior // *J. Mol. Struct.* 2022, 1255, 132459.





**Биокерамические материалы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$
на основе неорганических полимеров с кальцийфосфатным наполнителем**

Каймонов М.Р.

Аспирант 2 года обучения

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

E-mail: M.R.Kaimonov@yandex.ru

По статистике ежегодно в мире проводится не менее 1 млн. операций с применением костной пластики, что стимулирует развитие функциональных материалов медицинского назначения, которые в свою очередь должны соответствовать ряду требований. К основным требованиям можно отнести высокую биоактивность, прочность выше 1 МПа на изгиб и сжатие, а также наличие как микропор (1–10 мкм), так и макропор (≤ 100 мкм). Данным требованиям удовлетворяет широкий спектр синтетических материалов как, например, материалы, основу которых составляют остеоиндуктивные фазы аморфных и/или кристаллических силикатов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Тем не менее стоит отметить, что подходы получения материалов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ основаны на традиционном охлаждении расплава или золь-гель технологии. Данные подходы экономически затратны и многостадийны, а современные тенденции развития функциональных материалов медицинского назначения требуют разработки новых подходов получения эффективных в применении и доступных биоматериалов. Применение водного раствора силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ позволяет соответствовать как основным требованиям, так и современным тенденциям.

Целью данной работы являлось получение биосовместимого керамического материала с неорганической полимерной матрицей в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия.

В работе были получены прекерамические полуфабрикаты в форме балочек размером $30 \times 10 \times 10$ мм литьем в силиконовые формы из высококонцентрированных суспензий (ВКС), состоящих из связующего и наполнителя. Водный раствор силиката натрия (ВРСН) с силикатным модулем n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) = 2.87 использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки ФК: гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$), трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.5$), пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca}/\text{P}=1$). Корректировку состава исходной порошковой смеси осуществляли, добавляя оксид кальция CaO и карбонат натрия Na_2CO_3 . Отверждение ВКС происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации ВРСН. По данным РФА было установлено отсутствие взаимодействия между кальцийфосфатным наполнителем и водным раствором силиката натрия на стадии формования, затвердевания и сушки.

Керамические материалы после обжига при 1000°C включали натрий кальциевый силикат $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и в небольшом количестве β -ренанит $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000°C составила 0.76–0.78 г/см³, а прочность на сжатие 2.5–3.5 МПа.

Таким образом, предложенный в настоящей работе подход на основе высококонцентрированных суспензий, включающих фосфаты кальция и водный раствор силиката натрия, позволяет получать пористые композиционные биосовместимые керамические материалы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.



Люминесцентные микропористые металл-органические координационные полимеры на основе водородных связей**Коновалов Д.И., Воротников Ю.А.***Аспирант 3 года обучения**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**E-mail: konovalov@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, Te; L – органические или неорганические внешние лиганды) – это вещества, обладающие богатым набором свойств с высокой прикладной значимостью, среди которых: (i) яркочерная люминесценция при возбуждении УФ, видимым, рентгеновским излучением или электрическим током, (ii) фотосенсибилизационные свойства, т.е. способность передавать энергию возбужденного состояния триплетному кислороду, таким образом переводя его в высокоактивную синглетную форму, а также (iii) рентгеноконтрастные свойства обусловленные высокой локальной концентрации тяжелых атомов в кластерном ядре. Наличие таких, безусловно, перспективных с практической точки зрения свойств позволяет прогнозировать возможность применения подобных соединений как в индивидуальной форме, так и в качестве компонентов для создания функциональных материалов в различных областях от сенсорики до биомедицины.

В данной работе было получено и подробно охарактеризовано два новых комплекса рения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{X}_2$ (Рис. 1А). Изучение монокристаллов соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показало, что в процессе реакции происходит самосборка микропористых каркасов на основе водородных связей - $\text{Re}_6\text{-HOF}$ (от англ. Hydrogen-bonded Organic Frameworks) (Рис. 1Б). В полости каркаса можно вписать сферу диаметром около 8 Å (Рис. 1В). Площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составила 443 м²/г для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Cl}_2$ и 182.7 м²/г для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Br}_2$. Кроме того, были изучены люминесцентные свойства соединений, и было показано, что они проявляют кислород-чувствительную эмиссию (Рис. 1Г) с квантовыми выходами и временами жизни люминесценции до 0.16 и 16 мкс соответственно в среде без кислорода.

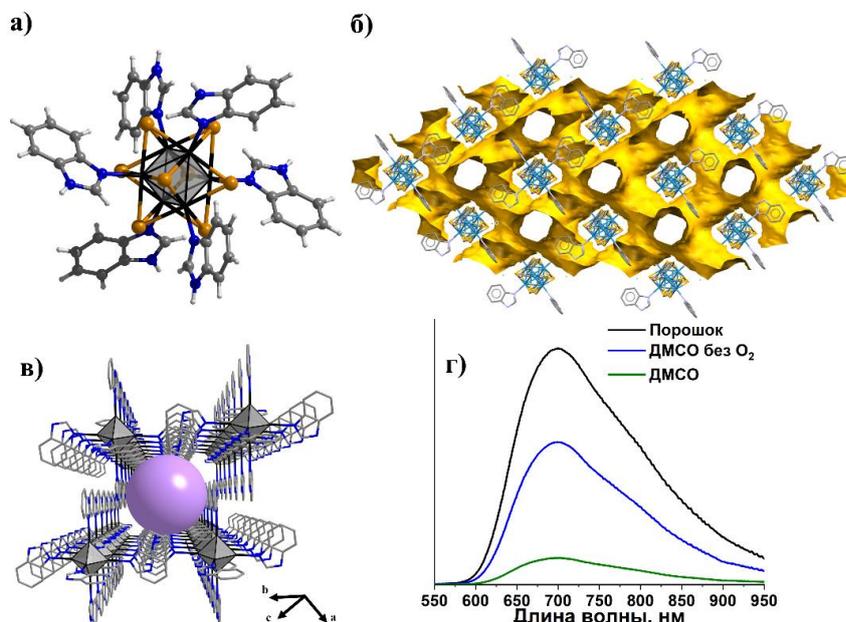


Рис. 1. **А** Структура катиона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]^{2+}$; **Б** Форма контактной поверхности каналов в кристаллографическом направлении $[5,2,2]$, рассчитанная программой Mercury CSD 4.3.1 с параметрами по умолчанию (радиус зонда 1,2 Å; приблизительный шаг сетки 0,7 Å); **В** Вид полости в каркасе, которую можно заполнить сферой диаметром ~8 Å; **Г** Спектры люминесценции комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Cl}_2$.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №20-73-00147).

**Синтез и физические свойства полигалогенидных соединений олова(IV)****Коробейников Н.А.^{1,2}**

Аспирант 1 года обучения

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, РоссияE-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

Для ряда p- и d-элементов характерно формирование полигалогенметаллатов[1]. Характерной особенностью данных соединений является наличие полигалогенидного фрагмента, нековалентно связанного с анионами галогенидных комплексов. Интерес к данным соединениям обусловлен как фундаментально значимым структурным разнообразием, так и потенциально применимыми физическими свойствами. Соединения, содержащие в кристаллической структуре фрагменты $\{I_2\}$ имеют малое значение ширины запрещенной зоны, и исследуются для возможных применений в фотовольтаике[2,3]. Нами было принято решение изучить возможность формирования полигалогенидных соединений олова(IV), структурное разнообразие которых до недавнего момента было ограничено двумя полибромидами[4].

В данной работе описан синтез полибромидных соединений олова, а также получение комплексов состава $Cat_2\{[SnBr_6](I_2)\}$ с различными органическими катионами. Структуры полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа. Для исследования природы галогенной связи в твердом теле все полученные комплексы были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Из спектров диффузного отражения наиболее стабильных соединений были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны. Стоит отметить, что при изменении полигалогенидного фрагмента с $\{Br_2\}$ на $\{I_2\}$ значения ШЗЗ уменьшаются.

Кроме того, на примере соединений олова(IV) и свинца(IV) были изучены закономерности формирования полихлорометаллатов – соединений, содержащих в кристаллической структуре молекулы хлора. Согласно данным термогравиметрического анализа, соединения состава $TMA_2\{[MCl_6](Cl_2)\}$ (ТМА – катион тетраметиламмония) демонстрируют высокую стабильность: их разложение начинается при температурах выше 150 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант №18-73-10040).

Литература

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // Coordination Chemistry Reviews, 2018. Vol. 367. P. 1–17.
2. Shestimerova T.A. et al. From isolated anions to polymer structures through linking with I_2 : Synthesis, structure, and properties of two complex bismuth(III) iodine iodides // Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 57, № 7. P. 4077–4087.
3. Novikov A. v. et al. Tellurium complex polyhalides: narrow bandgap photoactive materials for electronic applications // Journal of Materials Chemistry A, 2020. Vol. 8, № 42. P. 21988–21992.
4. Eich A. et al. The Bromine-Rich Bromido Metallates $[BMIm]_2[SnBr_6](Br_2)$ and $[MnBr(18-crown-6)]_4[SnBr_6]_2(Br_2)_{4.5}$ // European Journal of Inorganic Chemistry, 2019. Vol. 2019, № 9. P. 1292–1298.



Эффективный ИК-излучающий КС Yb^{3+} с 2-тозиламинбензилиден-(4-азидометил)бензоил гидразоном в качестве излучателя для люминесцентного таргетированного биомаркера
Кошелев Д.С., Мустакимов Р.Э., Уточникова В.В.

Аспирант 2 года обучения

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

E-mail: dan_kosh@mail.ru

Координационные соединения (КС) лантанидов сочетают в себе как высокое поглощение органических лигандов, так и высокие времена жизни и узкие эмиссионные полосы лантанидов, что делает их перспективными для применения в биовизуализации, даже при наличии автофлуоресценции живых тканей.

КС иттербия с лигандами класса оснований Шиффа - 2-тозиламинбензилиден-бензоил гидразонами – ранее продемонстрировали высокий квантовый выход (QY) ИК-люминесценции до 1.4 %, а коэффициент молярной экстинкции (ϵ) до $40000 \text{ (M}\cdot\text{см)}^{-1}$, что делает соединения данного класса привлекательными для применения в биовизуализации. Однако, для использования в таргетированной биовизуализации требуется повысить растворимость, путем введения галоген-заместителя, и ввести группы для простого связывания с молекулами-целеуказателями, к примеру азидогруппу. Таким образом измененный 2-тозиламин(5-бромо)бензилиден-(4-азидометил)бензоил гидрозон (H_2L_2) и его негалогенированный аналог (H_2L_1) были выбраны в качестве лигандов и получены по реакции конденсации.

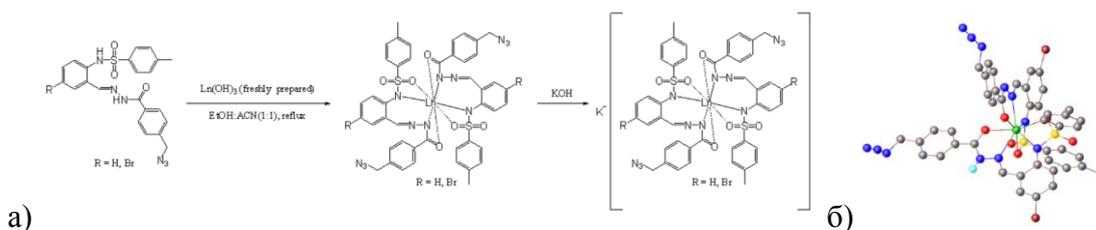


Рис. 1. а) Схема синтеза КС лантанидов $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})$, б) структура моноядерного фрагмента $\text{Yb}(\text{L}_2)(\text{HL}_2)$.

КС лантанидов состава $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})$ ($\text{L}=\text{L}_1, \text{L}_2$) были получены с соответствующими основаниями Шиффа по гидроксидной методике (Рис. 1а). Более растворимые КС состава $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$ были получены добавлением стехиометрического количества KOH к суспензии КС. Состав полученных соединений был подтвержден совокупностью методов ТГ с МС выделяющихся газов, ИК- и ЯМР-спектроскопии. По полученным монокристаллам для шести различных комплексов и двух кристаллов для органического лиганда H_2L_1 удалось установить структуры соединений. Оказалось, что структуры КС представлены моноядерными фрагментами $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})$ (Рис. 1б) или $[\text{Yb}(\text{L})_2]$, которые в последнем случае связаны или в полимерную цепь через ион K^+ или в биядерные фрагменты через два иона K^+ .

Растворимость полученных комплексов при галогенировании или при переходе к $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$ увеличилась и достигла 40 г/л в ТГФ для $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}_2)_2]$, для которого, к тому же удалось зафиксировать растворимость в воде (<0.1 г/л). Люминесцентные свойства КС были изучены в растворе ДМСО. Поглощение комплексов достигает $\epsilon = 45300 \text{ (M}\cdot\text{см)}^{-1}$, а QY достигает 1.64 % для $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$. К тому же, для полученных соединений была измерена цитотоксичность, и оказалось, что соединения $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$ нетоксичны при концентрации менее 80 мкмоль/л.

Сочетание нетоксичности, высокой квантовой эффективности и растворимости делает полученные КС перспективными кандидатами в ИК-люминесцентные излучатели таргетированных биомаркеров.

**Производство композита Cu-Cr методом центробежной СВС-металлургии****Кубанова А.Н., Икорников Д.М.***Аспирант 2 года обучения**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения**им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: chupeychik@mail.ru*

Композитные материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Совокупность исключительных характеристик, не совместимых на первый взгляд материалов, позволяет решать сложные задачи при конструировании и производстве различных изделий. К подобным композитным материалам относится сплав меди с хромом, не образующий твердых растворов при кристаллизации. Применение данного сплава в основном реализуется в области электротехники высокого напряжения: вакуумные выключатели, вакуумные дугогасительные камеры, коммутационная техника и т.п. [1].

Получение данного сплава подразумевает ряд сложностей в виду отсутствия растворимости хрома в меди. В силу данной особенности производство данного сплава основано на дорогостоящем вакуумно-дуговом переплаве с большими потерями меди в силу ее испаряемости, а также на порошковых методах, включающих многостадийные процессы прессования исходных порошков высокой частоты с последующим их спеканием в средах азота и аргона.

В связи с вышеизложенным была сформирована поисковая задача по определению технологического процесса получения сплава медь-хром методами центробежной СВС металлургии.

Первые итерации по подбору восстановителя показали не возможность применения алюминия, в виду его высокой растворимости в меди, и магния, в силу отсутствия фазоразделения продуктов горения на слиток и шлак. В связи с этим, было принято решение проводить восстановительную реакцию с использованием гранулированного кальция.

При протекании реакции горения осуществлялось одновременное восстановление оксида меди (I) и оксида хрома (III) под действием перегрузки в центрифуге. Охлаждение реакционной формы с синтезированными продуктами протекало самопроизвольно на воздухе в центрифуге при полной ее остановке в течение 40 минут. В результате визуального анализа полученного слитка было установлено, то фазоразделение прошло успешно. Продуктами горения являлись четко разделенные между собой слиток целевого сплава и шлаковая часть.

Результаты металлографического анализа с одновременным проведением полуколичественного анализа химического состава разных частей слитка позволили сделать заключение о перспективности метода центробежной СВС-металлургии для получения литого композита медь-хром с минимальным содержанием примесей при использовании кальция в качестве восстановителя. Получение литого сплава медь-хром в режиме фронтального горения может существенно расширить базу для создания энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в том числе и для сплавов с высокой концентрацией Cr путем введения дополнительных оксидных соединений в состав исходной смеси [2].

Литература

1. Вольфрам-медь.com [Электронный ресурс]: справочно-рекламный ресурс / ChinaTungsten Online Manu.& Sales Corp. 1997. URL: <http://www.tungsten-copper.com/Russian/chromium-copper-alloy.html> (дата обращения 28.02.2022).
2. Кубанова А.Н., Икорников Д.М. Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия».* – М.: Издательство «Перо», 2021. С. 461.



**Фазы, производные от RGa₃ (AuCu₃-тип), в системах R-Mn-(Ga,Ge) (R= Tb, Dy)****Кульчу А.Н.¹, Халания Р.А.², Верченко В.Ю.², Шевельков А.В.²**

Аспирант 2 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: alex010396@bk.ru

В системах R-Ga (R = PЗМ) известно большое число фаз RGa₃, кристаллизующихся в структурном типе AuCu₃ [1]. Октаэдрические пустоты Ga₆ в кристаллической структуре этого типа способны заполняться гостевыми атомами переходного металла (Т). При малом содержании переходного металла образуются, как правило, неупорядоченные фазы RT_xGa₃ ($x < 0.25$), тогда как при $x = 0.25$ возможно образование сверхструктуры R₄TGa₁₂ [2]. В таких фазах подрешетка d-металла часто не является магнитоактивной. Однако, известны фазы с Mn, такие как Y₄Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y, в которых атомы марганца упорядочиваются ферромагнитно при достаточно высокой температуре порядка 160-225 К [3], что представляет возможность исследования взаимного влияния двух магнитных подсистем. В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз RMn_xGa₃ и R₄MnGa_{12-y}Ge_y (R = Tb, Dy), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства.

Монокристаллы RMn_xGa₃ и R₄MnGa_{12-y}Ge_y (R = Tb, Dy) выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы RMn_xGa₃ можно описать в рамках структурного типа CaTiO₃ (*Pm-3m*, $a = 4.2694$ Å для TbMn_{0.16}Ga₃ и $a = 4.2616$ Å для DyMn_{0.14}Ga₃ соответственно). Внедрение Mn приводит к смещению соседних атомов Ga из их положения, что проявляется в сильно вытянутых эллипсоидах тепловых колебаний. Частичное замещение Ga на Ge привело к получению сверхструктурных фаз Tb₄Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y ($a = 8.5535$ Å для Tb₄Mn_{0.8}Ga_{9.6}Ge_{2.4}) и Dy₄MnGa_{12-y}Ge_y ($a = 8.5576$ Å for Dy₄MnGa_{9.6}Ge_{2.4}) структурного типа Y₄PdGa₁₂. Заселенность позиции Mn в соединении с Tb неполная ($x \approx 0.2$), поэтому вакансии в позиции Mn также приводят к смещению части атомов Ga из их фиксированного положения.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости полученных соединений показало, что подрешетка PЗМ упорядочиваются антиферромагнитно при T_N порядка 15-20 К. При более высокой температуре (110-225 К) в данных фазах также наблюдается еще один фазовый переход, который имеет ферромагнитную природу и предположительно связан с упорядочением подрешетки атомов марганца. Стоит отметить, что температура этого перехода значительно зависит от состава и наибольшая в случае, фаз R₄MnGa_{12-y}Ge_y, что может быть связано как с большим числом внедренных атомов Mn, так и с их упорядочением в фазах R₄MnGa_{12-y}Ge_y.

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. Phase diagrams of rare earth metals with gallium // J. Less-Common met. 1979. Vol. 64. P. 185-199.
2. Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A., Rareearth chromium gallides RE₄CrGa₁₂ (RE = Tb–Tm) // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 196. P. 409 - 415.
3. Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B. Development and Loss of Ferromagnetism Controlled by the Interplay of Ge Concentration and Mn Vacancies in Structurally Modulated Y₄Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y // J. American Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 8998-9006.





Самосборка многостенных наноструктур на основе двумерных листов $[Cd_3Se_2L_2]$ в коллоидных системах: эффект длины лиганда

Куртина Д.А.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: kurtinadaria@gmail.com

Изучение эффектов самоорганизации в коллоидных полупроводниковых наноструктурах для достижения новых свойств является одним из перспективных направлений химии, физики и материаловедения в современных нанотехнологиях. Самосборка наноструктур заданной формы приводит к появлению уникальных функциональных характеристик. Синтетические подходы к получению таких объектов в коллоидных системах являются одними из самых востребованных. В настоящей работе изучен эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноллистов $[Cd_3Se_2L_2]$ толщиной 2.5 ML (0.6 нм), приводящий к их самосборке в многостенные свернутые наноструктуры. Для изменения межстеночных расстояний разработана методика обмена лиганда нативной олеиновой кислоты на ряд насыщенных карбоновых кислот C1-C17 с разной длиной цепи.

Синтез двумерных наноллистов состава $[Cd_3Se_2L_2]$, где L – лиганд олеиновой кислоты, был проведен коллоидным методом в системе октаэден – ацетат кадмия – олеиновая кислота [1,2]. С помощью роста на затравочных наночастицах были получены наноллисты с латеральными размерами до 600 нм при строго фиксированной толщине 0.6 нм. Замена лиганда нативной олеиновой кислоты, присоединенной к базальным плоскостям [001], на насыщенные карбоновые кислоты C1-C17 с разной длиной цепи была проведена двухэтапным методом. Контроль состава слоя лигандов проведен методом FTIR, показавшим систематическое увеличение интенсивности колебаний CH_2 при увеличении длины углеводородной цепи. Методами ПЭМ и малоугловой рентгеновской дифракции изучены величины межстеночных расстояний и установлен эффект сжатия наноструктур при уменьшении длины цепи лигандов. Показано образование плотноупакованного самоорганизованного монослоя (бислоя) цепей лиганда с нормальной ориентацией насыщенных углеводородных цепей, что подтверждено также анализом методом ИК-спектроскопии. Было обнаружено изменение функциональных оптических свойств: изменение межстеночного расстояния в свернутых наноструктурах сдвигает экситонные полосы люминесценции и поглощения. Это коррелирует с изменением энергии колебаний карбоксильной группы, координированной с атомами кадмия на поверхности, а также с изменением внутреннего диаметра наноструктуры, что определяет вклад механических напряжений.

Полученные результаты открывают новые возможности манипуляций для задания формы атомно-тонких наноструктур в коллоидных системах и контроля их оптических свойств.

Литература

1. Kurtina D.A., Garshev A.V., Vasil'eva I.S., Shubin V.V., Gaskov A.M., Vasiliev R.B. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. // Chem. Mater, 2019, 31 (11), pp 9652-9663.
2. Куртина Д.А., Козина Л.Д., Гаршев А.В., Васильев Р.Б. Атомно-тонкие коллоидные наноллисты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства. // Вестник РФФИ, 2019, Т. 103, № 3, с. 26-34.



**Дизайн молекулярных магнитов на основе ионов кобальта(II)
и анионов замещенных малоновых кислот****Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Ефимов Н.Н.²,
Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹***Аспирант 1 года обучения*¹*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория химии координационных поляядерных соединений, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория магнитных материалов, Москва, Россия**E-mail: matyukhinaanya@gmail.com*

Моноядерные комплексы, проявляющие медленную магнитную релаксацию, относятся к классу моноионных магнетиков (SIM). В настоящее время они находятся в центре внимания исследователей в области молекулярного магнетизма из-за их потенциальных приложений для хранения данных с высокой плотностью, спинтроники и квантовых вычислений [1]. SIM обычно характеризуются большим аксиальным расщеплением в нулевом поле (ZFS), которое представляет основной анизотропный вклад в спиновый гамильтониан (SH):

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}$$

SH также включает ромбический вклад ZFS и анизотропный член, определяемый g-тензором. Именно параметры SH влияют на характер и силу магнитной анизотропии, и, следовательно, — на магнитные свойства комплексов.

Были получены комплексы [Co(cbdс)(bpy)₂]·H₂O, [Co(cbdс)(prm)(H₂O)]_n, [Co(am)(prm)₂(H₂O)]_n, [Co(am)(pyrphen)₂]·0.25MeOH·8.25H₂O, [Co(bzmal)(EtOH)(H₂O)]_n, [Co(bzmal)(bpy)₂]·EtOH·H₂O, [Co(bzmal)(pyrphen)₂]·3H₂O, [Co(cpdc)(phen)₂]·12H₂O (где H₂cbdс = циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота, bpy = 2,2'-бипиридин, prm = пиримидин, H₂am = аллилмалоновая кислота, pyrphen = пиразино[2,3-f][1,10]-фенантролин, H₂bzmal = бензилмалоновая кислота, H₂cpdc = циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота). Для комплексов [Co(bzmal)(EtOH)(H₂O)]_n и [Co(bzmal)(bpy)₂]·EtOH·H₂O были исследованы магнитные свойства при переменном поле, что позволило рассчитать барьеры перемагничивания (8.7 К и 8.6 К соответственно).

Атомы Co(II) во всех полученных комплексах находятся в псевдооктаэдрическом окружении, для которого характерны положительные значения аксиального параметра. Однако несмотря на D > 0, октаэдрические комплексы способны проявлять медленную магнитную релаксацию при приложенном магнитном поле [2]. Для полученных соединений проводились *ab initio* (CASSCF/NEVPT2) расчеты параметров SH, позволяющие проследить корреляцию между структурой и магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-73-10181

Литература

1. Palii A.V., Korchagin D.V. et al. Single-Ion magnet Et₄N[Co^{II}(hfac)₃] with nonuniaxial anisotropy: synthesis, experimental characterization, and theoretical modeling // *Inorg. Chem.* 2016, №55. p. 9696–9706.
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.



**Первые моноиодацетатные комплексы уранила — синтез и строение****Митина Д.С.**

Аспирант 1 года обучения

Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: mds-98@yandex.ru

В последнее время активно изучается влияние галогенных связей $A \cdots X-D$ (A – акцептор, X – галоген, а D – донор галогена) на структуру соединений. Сведения в литературе о галогензамещенных ацетатных комплексах уранила ограничены, а о иодацетатах уранила вовсе отсутствуют. Поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду $F < Cl < Br < I$, можно ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры соединений $U(VI)$ проявится наиболее отчетливо. Нами синтезированы и изучены первые моноиодацетатные комплексы уранила $(CN_3H_6)_3[UO_2(mia)_3]_2(L)$, где $mia = CH_2ICOO^-$, а $L = NO_3^-$ (**I**) или OH^- (**II**).

Соединения **I** и **II** были получены методом изотермического испарения водного раствора, содержащего UO_3 , моноиодуксусную кислоту и нитрат (**I**) или сульфат (**II**) гуанидиния в мольных соотношениях 1 : 4 : 3 (**I**) и 1 : 6 : 2 (**II**).

Проведено рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов. Без учета природы L комплексы **I** и **II** можно считать изоструктурными. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [1]. Координационным полиэдром атомов $U(VI)$ является гексагональная бипирамида UO_8 , на главной оси которой находятся атомы кислорода группы UO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамиды располагается шесть атомов кислорода, принадлежащих трем разным ионам CH_2ICOO^- , каждый из которых связан с ураном бидентатно-циклически (тип координации V^{01-4}). Возникающие комплексы $[UO_2(mia)_3]^-$ относятся к группе AB^{01}_3 ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$) комплексов уранила. Типы координации лигандов и опирающиеся на них кристаллохимические формулы записаны в соответствии с [2].

В изученных кристаллах комплексы $[UO_2(mia)_3]^-$ и располагающиеся между ними катионы гуанидиния $C(NH_2)_3^+$, нитрат- (структура **I**) или гидроксид-ионы (структура **II**) за счет электростатических и невалентных взаимодействий связываются между собой в псевдогексагональные двоянные слои. Кроме того, существенную роль во взаимном связывании комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$ играют галогенные связи $U=O \cdots I-C$, в которых роль акцептора играет один из атомов кислорода иона уранила.

С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структуре **I**, в которой отсутствует статистическое размещение атомов. Парциальный вклад, отвечающий галогенным связям O/I , равен $\approx 8.3\%$ и занимает четвертое место, уступая только межмолекулярным взаимодействиям H/O , H/I и H/H .

Проведено термографическое и ИК спектроскопическое исследование полученных соединений.

Литература

1. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036–2077.
2. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45–53.





Влияние ковалентности связи металл-кислород на структуру и электрохимические характеристики Li-обогащённых слоистых катодных материалов

Морозов А.В.^{1,2}

Аспирант 4 года обучения

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

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

E-mail: Anatolii.Morozov@skoltech.ru

Ожидается, что применение катодных материалов, демонстрирующих анионную окислительно-восстановительную (ОВ) активность, позволит существенно увеличить энергоёмкость литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и, таким образом, решить проблему недостаточного пробега электромобилей. Подобные ожидания обусловлены высоким потенциалом применения слоистых оксидов $\text{Li}_{4/3-x}\text{Ni}^{2+}_x\text{Mn}^{4+}_{2/3-x}\text{Co}^{3+}_x\text{O}_2$, демонстрирующих высокие значения удельной разрядной емкости ($> 250 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) и плотности энергии ($> 1000 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$). Такие выдающиеся показатели являются результатом совместного участия катионных ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$) и анионных ($\text{O}_2^n / 2\text{O}^{2-}$) ОВ процессов в механизме компенсации заряда при (де)интеркаляции Li.

Однако протекание ОВ реакций в подрешетке кислорода сопряжено с наличием практических недостатков, таких как медленная кинетика заряда/разряда, гистерезис напряжения, падение рабочего напряжения в процессе длительного циклирования и низкая безопасность. Более того, до сих пор ученые не пришли к единому мнению о фундаментальной природе частично окисленных форм кислорода, роли связи металл-О в обратимости окисления кислорода и взаимосвязи между анионными ОВР и сопутствующими объемными и локальными структурными изменениями, наблюдающимися при циклировании Li-обогащённых слоистых катодных материалов.

В данной работе исследованы свойства кислородной ОВР в зависимости от электронной структуры и характера связи металл-кислород, используя модельную систему $x\text{Li}_2\text{RuO}_3-(1-x)\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ($x = 0-0.1$). Замещение небольшой части 3d-металлов на Ru позволило нам аккуратно настроить соотношение между вкладами катионной и анионной ОВР в общую электрохимическую ёмкость. В то же время использование для синтеза материалов одного и того же смешанного карбонатного прекурсора исключает влияние различной морфологии образца на электрохимическое поведение. Как экспериментальные результаты, так и теоретические расчеты показали, что постепенное увеличение содержания Ru резко изменяет электрохимическое поведение слоистых Li-обогащённых оксидов. Так, повышение ковалентности связи металл-О приводит к подавлению необратимого окисления кислорода в течение первого активационного цикла. В свою очередь, уменьшение выделения газообразного O_2 приводит к замедлению «уплотнения структуры» и ингибированию ОВ активности $\text{Mn}^{4+/3+/2+}$, что, с одной стороны, снижает удельную разрядную емкость, но с другой стороны, уменьшает катионную миграцию и гистерезис напряжения. В докладе будут представлены результаты комплексного исследования, посвящённого выявлению корреляций между ковалентностью связи металл-кислород, степенью необратимого окисления кислорода, ОВ активностью $\text{Mn}^{4+/3+/2+}$ и накоплением структурных изменений в Li-обогащённых слоистых оксидах.

Работа выполняется при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-43-01012).





Применение продукта реакции диметилфосфата 1,3- деметилимидазолия и элементарной серы в химических источниках энергии

Мурадян С.А.

Аспирант 1 года обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Институт химии и устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: ololomg16@gmail.com

Использование ионных жидкостей открывает новые возможности для развития электрохимии. Преимущественно в состав ионных жидкостей входят объемные органические катионы с положительно заряженным гетероатомом (азот, сера, фосфор и др.) и неполярной углеродной цепью различной длины и с разной степенью разветвленности. Анионы могут быть как неорганическими, так и органическими. Главными особенностями строения ионных жидкостей является асимметричность молекулы, конформационная подвижность ионов и распределение электростатического заряда в объеме большой группы атомов. Несимметричное строение и пространственная изолированность зарядов, невысокая энергия связи ионных жидкостей препятствуют образованию их кристаллической структуры и обуславливают низкие температуры плавления этих веществ. Комплекс электрохимических и электрофизических свойств ионных жидкостей, определяемый их химическим строением, значительно расширяет возможности современной электрохимии, в том числе в химических источниках тока и аккумуляторах.

Было установлено, что в ходе реакции 1,3-диметилфосфата диметилимидазолия с элементарной серой в среде бензола образуется полисульфидный олигомер $\text{DMeIm}(\text{S}_n)\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2$ [1] (рис. 1).

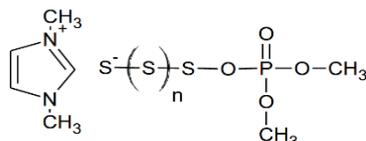


Рис. 1. Продукт реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой - (фосфоноокси)олигосульфид 1,3-диметилимидазолия.

Взаимодействие серы с 1,3-диметилфосфатом диметилимидазолия происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона, несущему отрицательный заряд в соответствии со схемой 1.

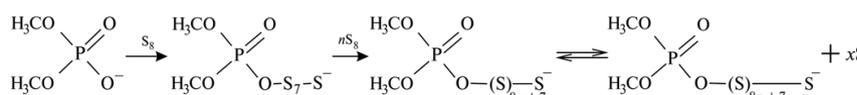


Схема 1. Взаимодействие серы с 1,3-диметилфосфатом диметилимидазолия.

Опираясь на полученные результаты, были сделаны выводы, что диметилфосфат-содержащие ионные жидкости имеют возможность связывать элементарную серу, до олигомерной формы. Продукт реакции ионной жидкости и серы по всей видимости способен образовывать полисульфиды водорода при контакте с водой [2], отсюда можно сделать вывод о том, что таким образом его можно использовать в реакции с NaOH для образования полисульфидов натрия.

Свойства диметилфосфатсодержащих ИЖ, а именно: химическая стабильность высокая реакционная способность при взаимодействии с серой, - делают их идеальным электродом для натрий-серного аккумулятора.

Литература

1. Interaction of ionic liquids with sulfur. N. P. Tarasova, Ya. O. Mezhev, A. A. Zanin, E. G. Krivoborodov. // Doklady Chemistry, Volume 484, Issue 1, pp 8–11.
2. N.P. Tarasova, A.A. Zanin, E.G. Krivoborodov, I.Y. Toropygin, E. Pascal, Ya.O. Mezhev The New Approach to the Preparation of Polyacrylamide-Based Hydrogels: Initiation of Polymerization of Acrylamide with 1,3-Dimethylimidazolium (Phosphonooxy-)Oligosulphanide under Drying Aqueous Solutions // Polymers. 2021. Volume 13. Issue 11.





Синтез, структура и физические свойства халькогенит-халькогенатов переходных металлов

Муртазов А. Ф.

Аспирант 3 года обучения

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

E-mail: alisher@inorg.chem.msu.ru

Халькогенит-халькогенаты – относительно новый класс неорганических соединений, характеризующихся необычностью их кристаллохимии и потенциальным применением в качестве функциональных материалов. Основная их структурная особенность обусловлена наличием у халькогенит аниона неподелённой электронной пары, стереохимический эффект которой может приводить к фрагментации структуры, образованию в ней полостей, каналов и даже слоев. Введение в структуру тетраэдрических халькогенатных группировок ChO_4^{2-} (Ch = S, Se, Te) наряду с халькогенитными, может привести к серьезному расширению структурных типов, модификации физико-химических характеристик фаз, что может стать основой поиска новых материалов. На сегодняшний день количество известных соединений в данном семействе мало, а работ по систематизации и анализу нами не обнаружено.

Исходя из вышеизложенного, мы провели систематический поиск новых соединений в данном семействе, в результате которого:

1) Получено новое семейство селенит-селенатов редкоземельных соединений общего состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где (Ln = Eu–Ho и Yb), структуры которых на монокристаллических образцах определены для Ln = Dy и Yb. Указанные фазы представляют собой изоструктурный ряд с закономерным уменьшением параметров элементарной ячейки при уменьшении размера РЗЭ катионов.

2) Синтезирован ряд теллуриит-сульфатов переходных металлов общего состава $\text{Ln}_2\text{Ni}(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ (где Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Показано, что указанное семейство кристаллизуется в триклинной сингонии. Найдено соединение состава $\text{Y}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$, изоструктурное $\text{Ln}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) [1]. Параметры элементарных ячеек закономерно уменьшаются от Sm к Er (Y).

3) Найдены соединения состава $\text{Ln}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_4)_2$ (где Ln = La, Pr), изоструктурные $\text{Y}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$. Методом Ритвельда уточнена структура $\text{La}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_4)_2$.

4) Обнаружено семейство теллуриит сульфатов $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ (где A = Na, K, Rb и Cs, а X = Cl и Br) производное от структуры минерала набокоита $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$. На данный момент проводится РСА этих фаз и исследование их магнитных свойств.

Полученные данные в совокупности с литературными наводят на мысль о том, что замены теллуриитной на селенитную группировку в составе теллуриит-сульфатов возможна лишь при наличии в составе фаз ОН группировок [2]. Не обнаружены структуры, где халькогенитные группировки с халькогенатными имеют общую вершину при наличии в составе соединения третьего катиона. Для построения полной картины структурных особенностей халькогенит-халькогенатов нами продолжатся исследования в данном направлении.

Литература

1. Lin J., Diefenbach K., Kikugawa N., Baumbach E.R., Albrecht-Schmitt T.E. Dimensional and Coordination Number Reductions in a Large Family of Lanthanide Tellurite Sulfates // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 8555–8564.
2. Tang Y., Peng Ch., Guo W., Wang J.-f., Su G., He Zh. // Octa-Kagomé Lattice Compounds Showing Quantum Critical Behaviors: Spin Gap Ground State versus Antiferromagnetic Ordering // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. 40. P. 14057–14060.



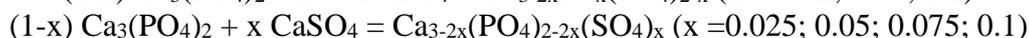
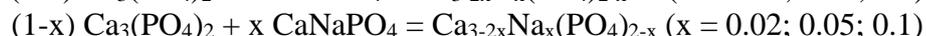
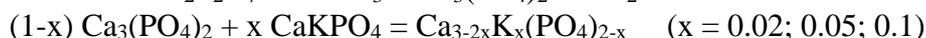
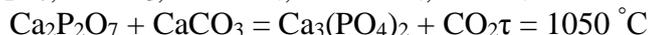
**Цементы на основе ТКФ с частичным замещением Ca^{2+} на K^+ , Na^+ и PO_4^{3-} на SO_4^{2-} , армированные неорганическими волокнами****Мусоев Ш.А., Умиров У.Т.**

Аспирант 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, РоссияE-mail: sharif.musoev.17@bk.ru

Новые синтетические биоматериалы для восстановления и регенерации костных дефектов интенсивно изучаются в последние несколько десятилетий. Биоматериалы включают в себя металлы, полимеры, керамику, биоактивные стекла, сульфаты кальция, карбонаты кальция и фосфаты кальция (CaPs). Среди них кальций-фосфатные цементы (КФЦ) перспективны для клинического применения благодаря своим полезным свойствам, которые включают биоактивность, остеокондуктивность, инъекруемость и формуемость [1]. Биоматериалы на основе трикальцийфосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -ТКФ) отличные кандидаты для инженерии твердых тканей благодаря сходству с составом естественной кости и выдающимся свойствам. Наличие таких добавок как: Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , F^- , CO_3^{2-} и/или SO_4^{2-} среди прочих в твердом растворе в структуре ТКФ влияет на стабильность его различных полиморфов и, следовательно, свойства биоматериалов на основе ТКФ. Хорошо известно, что включение катионов металлов в структуру ТКФ в пределах нетоксичного уровня стимулирует рост костей и их минерализацию, отсюда и есть интерес к подобным материалам.

Целью данной работы являлось получение цементов на основе β формы ТКФ с частичным замещением Ca^{2+} на K^+ , Na^+ (PO_4^{3-} на SO_4^{2-}) и армированные неорганическими волокнами. Исходные реагенты для получения ТКФ с замещением были следующие: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , CaKPO_4 , CaNaPO_4 , CaSO_4 .



Образцы готовили с мольными соотношениями ТКФ- CaKPO_4 (CaNaPO_4 , CaSO_4) 98–2 %, 95–5 %, 90–10 %. Армирование проводили базальтовым стекловолокном 5 масс.% на 1 г. сухой смеси. Для получения цементов приготовленные образцы затворяли раствором H_3PO_4 (3 М) и после смешивания с рассчитанным количеством твердого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ водой. Исследовались образцы методами РФА, РЭМ, ионометрии и определяли время схватывания цементов. Результаты РФА показали, что при добавлении 2, 5 и 10 % CaKPO_4 и CaNaPO_4 получаем фазу ТКФ, а при добавлении CaSO_4 10 % имеем частичное образование фазы CaSO_4 в фазе ТКФ. СЭМ микрофотографии изученных образцов показали, что добавление стекловолокна в образцах не изменяет матрицу получаемого цемента и при этом происходит покрытие поверхности волокна цементами при схватывании. Результаты ионометрии полученных образцов кальций-фосфатных цементов и композитов с минеральным волокном показали, что pH-среды образцов (40 мл H_2O на 1 г сухой смеси) изменяются от 6 до 7.5, что указывает на возможность их использования в медицинских приложениях.

Авторы данной работы выражают свою огромную благодарность д.х.н., проф. Кнотько А.В. за насыщенное и плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. Hockin et al. Calcium phosphate cements for bone engineering and their biological properties. Bone Research (2017) 5, 17056.



Изоморфизм и изоморфное замещение на примере органических кристаллогидратов содержащих $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}$

Навасардян М.А.

Научный сотрудник

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

E-mail: navasardyan@igic.ras.ru

Структура гидразиносольвата 18-краун-6 эфира $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (**1**), изоморфного тетрагидрату 18-краун-6 эфира (**2**), состоит из одной молекулы эфирного коформера и двух кристаллографически независимых молекул гидразина.

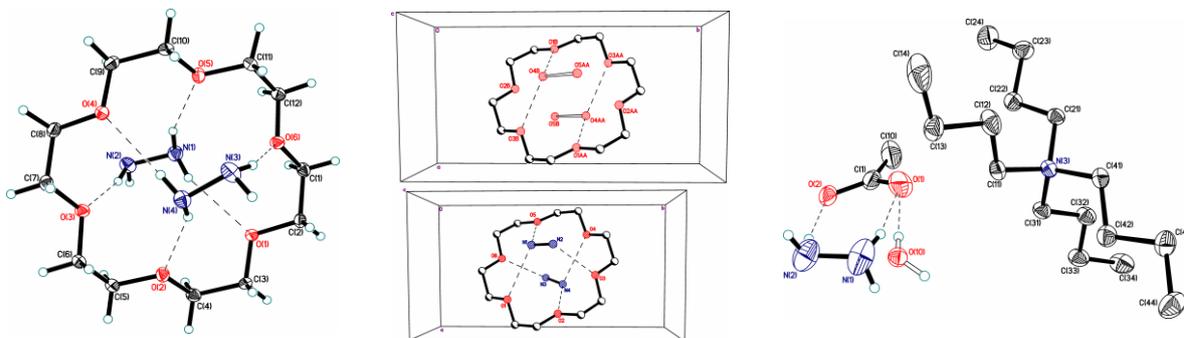


Рис. 1. Независимая часть элементарной ячейки структуры **1** (слева) и взаимное расположение молекул в структурах **1** (снизу) и **2** (сверху, атомные координаты взяты из REGRAW01 [1]). Вид вдоль оси *c*. Водородные связи между молекулами воды показаны открытыми линиями; другие обозначены штриховыми линиями (посередине). Справа независимая область элементарной ячейки структуры **4**. Максимальная электронная плотность $\Delta\rho = 0.50 \text{ e}/\text{\AA}^3$ в области катиона. Молекула примесной воды изображена открытыми линиями.

Обе молекулы гидразина образуют четыре водородные связи: четыре донорных для $\text{N}(1)\text{N}(2)$ и три донорных и одна акцепторная для $\text{N}(3)\text{N}(4)$. На сегодняшний день из известных структур гидразиносольватов максимально возможное количество водородных связей, образуемых молекулой гидразина N_2H_4 (четыре донорных и две акцепторных), наблюдалось в структурах аддуктов метанола и этанола $4\text{MeOH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ и $2\text{EtOH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ [2,3].

Обнаруженный необычный изоморфизм между гидразиносольватом **1** и соответствующим ему кристаллогидратом **2** является первым примером, хотя аналогичный изоморфизм перексосольватов/гидратов хорошо известен.

Впервые удалось получить и структурно охарактеризовать две очень нестабильные структуры гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония $(n\text{-Bu})\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (**3**) и его аналога гидрата ацетата тетрабутиламмония $(n\text{-Bu})\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot 0.9(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 0.1(\text{H}_2\text{O})$ (**4**), в котором наблюдается изоморфное замещение гидразина водой [4].

Автор выражает благодарности научному руководителю зав.лаб., к.х.н. Чуракову А.В. и РФФИ (грант № 20-03-00449).

Литература

1. Pustovgar E.A. et al. Structure and properties of congruent melting 18-crown-6 crystalline hydrates // *Thermochim. Acta*. Elsevier B.V., 2010. Vol. 510, № 1–2. P. 154–159.
2. Nonappa et al. Cyclic dipeptides: catalyst/promoter-free, rapid and environmentally benign cyclization of free amino acids // *Green Chem.* 2011. Vol. 13, № 5. P. 1203.
3. Liminga R. et al. Hydrogen Bond Studies. 22. The Crystal Structure of Hydrazine Tetramethanol, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$. // *Acta Chem. Scand.* 1967. Vol. 21. P. 2669–2678.
4. Navasardyan M.A., Kuz'mina L.G., Churakov A. V. Unusual isomorphism in crystals of organic solvates with hydrazine and water // *CrystEngComm*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 38. P. 5693–5698.

Мезопористые материалы на основе SiO₂, наностержней золота и октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Новикова Е.Д., Воротников Ю.А., Позмогова Т.Н.

Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: novikova@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена [$\{Mo_6X_8\}L_6\}^{2-}$ (X = Cl, Br, I; L = органический или неорганический лиганд), благодаря своей способности к фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода, являются перспективными агентами для фотодинамической терапии (ФДТ) раковых опухолей. Из литературных данных известно, что эффективность генерации синглетного кислорода фотосенсибилизаторами и, как следствие, их противоопухолевая активность может быть значительно повышена путем конъюгации с наночастицами благородных металлов, что можно применить и для кластерных комплексов молибдена.

Среди наночастиц благородных металлов наиболее широкое применение нашли наночастицы золота, поскольку они не только способны усиливать фотосенсибилизационную активность, но и обладают рядом полезных свойств, таких как легкость синтеза, высокий коэффициент экстинкции и возможность модификации поверхности различными функциональными группами. Кроме того, наночастицы золота могут поглощать и эффективно преобразовывать видимый и ближний ИК-свет в тепло, выступая в качестве агентов для фототермической терапии (ФТТ). Таким образом, конъюгация октаэдрических кластерных комплексов молибдена с наночастицами золота может приводить к проявлению синергетического эффекта от двух видов противораковой терапии: ФДТ и ФТТ.

В данной работе мы синтезировали материалы, представляющие собой наностержни золота, покрытые слоем мезопористого диоксида кремния, допированного кластерными комплексами молибдена с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ (рис.1А). Интерес к мезопористым материалам обусловлен, прежде всего, тем, что в их поры можно включать различные цитостатические препараты, тем самым придавая им дополнительные химиотерапевтические свойства. В данной работе была исследована кинетика включения и высвобождения из пор противоопухолевого препарата цисплатина и показано, что, благодаря рН-зависимому характеру десорбции, система обладает потенциальной способностью к селективной активации вблизи или внутри раковых клеток. Для обеспечения адресности доставки материалов в раковые клетки мы модифицировали их наноантителами С7b к рецептору эпидермального фактора роста человека, который гиперэкспрессируют некоторые виды опухолевых клеток, и продемонстрировали сохранение активности антител после конъюгации. Также для полученных материалов были изучены биологические свойства (рис. 1В).

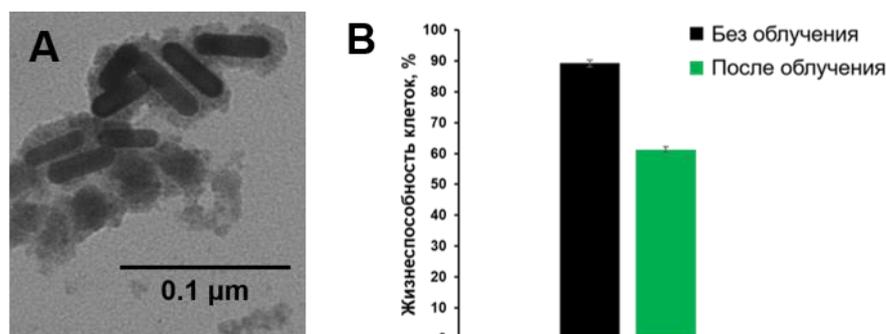


Рис. 1. А ПЭМ-изображение мезопористых материалов; В Влияние мезопористых материалов на жизнеспособность клеток линии MCF-7.



Применение метода визуализации для анализа невалентных взаимодействий в структурах конформационных полиморфов

Пирожков П.А.

Аспирант, 1 год обучения

Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С.П. Королева, химический факультет, Самара, Россия

E-mail: pavelpirozhkov000@gmail.com

Цель работы заключается в анализе методами визуализации [1] и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [2] невалентных взаимодействий в четырёх семействах конформационных полиморфов. Метод применим как к неорганическим, так и к органическим соединениям, но наиболее удобными системами для поиска взаимосвязи структура/свойства являются конформационные полиморфы. Предметами исследования являются 2-(фениламино)никотиновая, 2-(3-хлоро-2-метилфениламино)никотиновая, *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)антраниловая и 2-(метилфениламино)никотиновая кислоты. Выбор соединений объясняется их схожестью в строении, поскольку в каждом из них присутствуют по два ароматических кольца, связанных между собой мостиковой амино-группой. В настоящей работе изменение площади грани полиэдра Вороного-Дирихле, отвечающей данному контакту и пропорциональной количеству межатомного взаимодействия, является функцией от угла между плоскостями ароматических колец. Мы выяснили, что с точки зрения *k*-Φ критерия [3] рассматриваемые структурные модификации являются полиморфными. Было найдено, что в одной из модификаций 2-(фениламино)никотиновой кислоты наблюдается максимальная площадь контакта Н/С, минимальные площади контактов Н/Н и С/С. Это свидетельствует о перпендикулярном расположении соседних невалентно связанных ароматических колец и максимальном π-стэкинге среди полиморфов рассматриваемой кислоты. Была проведена оценка π-стэкинга в каждом из полиморфов, и оказалось, что он коррелирует с температурами полиморфных переходов [4] и, соответственно, с устойчивостью структурных модификаций. В структурах 2-(3-хлоро-2-метилфениламино)никотиновой кислоты с увеличением межплоскостного угла наблюдается монотонное изменение ряда невалентных контактов. Плавность их изменения свидетельствует о значительном вкладе конформационного полиморфизма в формирование модификаций по сравнению с упаковочным полиморфизмом. В *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)антраниловой и 2-(метилфениламино)никотиновой кислотах отсутствует монотонность, что указывает на наибольший вклад упаковочного полиморфизма по сравнению с конформационным. На графиках, отвечающих 2-(метилфениламино)никотиновой кислоте, можно выделить две области, переход между которыми сопровождается сильным изменением межплоскостного угла, образованием одних контактов и исчезновением других. Это указывает на переход молекулы через энергетический барьер.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 20-73-10250).

Литература

1. Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. A method for visualization of the variation of noncovalent interactions in crystal structures of conformational polymorphs // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2018. Vol. 74, № 2. P. 137–147.
2. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Features of the conformation of galunisertib molecules in the crystal structures of its solvates // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 47. P. 8269–8275.
3. Сережкин В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. Новый Критерий Конформационного Полиморфизма // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1.
4. Long S. et al. Polymorphism and phase behaviors of 2-(phenylamino)nicotinic acid // Cryst. Growth Des. 2008. Vol. 8, № 11. P. 4006–4013.



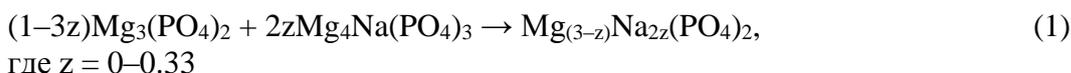
**Фазовые отношения в системе $Mg_4NaPO_4-Mg_3(PO_4)_2$** **Преображенский И.И.**

Аспирант 2 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
факультет наук о материалах, Москва, Россия*E-mail: preo.ilya@yandex.ru

Искусственные костные имплантаты на основе биоматериалов являются современным подходом для лечения дефектов костей. Фосфаты магния могут рассматриваться как потенциальные кандидаты для получения новых биоматериалов, и интерес к их применению связан с важной ролью магния в функционировании организма и большей растворимостью фосфатов магния по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция. В организме человека магний в основном содержится в костях, мышцах и немышечных мягких тканях, и дефицит магния в организме приводит к многочисленным проблемам со здоровьем. Первым этапом создания новых биокерамических материалов на основе фосфатов магния-натрия является исследование фазовых превращений в системе $Mg_4NaPO_4-Mg_3(PO_4)_2$. Исследование фазовых отношений позволит изучить температуры полиморфных превращений и возможные положительные изменения объема, которые могут вызывать растрескивание керамики.

Целью работы явилось исследование фазовых отношений в двойной системе $Mg_4NaPO_4-Mg_3(PO_4)_2$ для выявления наличия фазовых переходов и последующего изготовления биокерамических материалов. Синтез пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ осуществляли при термическом разложении струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, который получали растворным методом. Метод механоактивации использовали для синтеза ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ из смеси оксида магния и пирофосфата магния. Двойной фосфат магния-натрия $MgNaPO_4$ получали из карбоната натрия Na_2CO_3 и $Mg_2P_2O_7$ по ранее найденному оптимальному двухстадийному режиму обжига при $900^\circ C$ с охлаждением печью до $600^\circ C$, длительность обжига в обоих случаях составляла 10 часов. Двойной ортофосфат магния-натрия Mg_4NaPO_4 получали твердофазным методом из двойного фосфата магния-натрия $MgNaPO_4$ и ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ при температуре $1100^\circ C$ в течение 10 часов. Для исследования фазовых отношений готовили смеси на шаровой мельнице планетарного типа на основе синтезированных порошков Mg_4NaPO_4 и $Mg_3(PO_4)_2$ по реакции (1):



На основе полученных смесей готовили таблетки и обжигали при температуре $800^\circ C$. Согласно данным РФА, при обжиге смесей при $800^\circ C$ основными фазами являются $Mg_4Na(PO_4)_3$ и ортофосфат магния без образования новых фаз, причем при увеличении коэффициента z в уравнении 1 происходит увеличение содержания фазы $Mg_4Na(PO_4)_3$. Для исследования образцов на наличие тепловых эффектов и исследования границ фазовых полей использовали термический анализ. При исследовании образцов на основе смеси системы с использованием ДСК наблюдаются от одного до двух тепловых эффектов. После обжига образцов до температуры теплового эффекта наблюдается образование чистой фазы ортофосфата магния, так как в данной области стабильным является именно это соединение. С точки зрения изготовления керамики оптимальные температуры обжига следует искать при температурах ниже $1100^\circ C$, поскольку при повышении температуры будет наблюдаться образование однофазного продукта. Таким образом, в работе были исследованы полиморфные превращения двойных фосфатов магния-натрия и исследованы фазовые отношения в системе $Mg_4NaPO_4-Mg_3(PO_4)_2$.



Новые кластерные комплексы молибдена и вольфрама с тиолигандами

Пронина Е.В.

Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: ek.pronina339@gmail.com

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W, X = Cl, Br, I, L =$ органические/неорганические лиганды) в последние десятилетия привлекают внимание исследователей. Данные комплексы проявляют яркую люминесценцию в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с высокими фотофизическими показателями (время жизни и квантовый выход), а также способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Благодаря этим свойствам кластерные комплексы могут найти применение в областях биологии и медицины в качестве агентов для биовизуализации и/или препаратов для фотодинамической терапии. Однако большинство известных кластерных комплексов либо не растворимы в воде, либо гидролитически не стабильны, что препятствует их применению в живых системах. Таким образом, синтез новых водорастворимых комплексов и изучение их стабильности является актуальной задачей.

В литературе широко известно, что молибден и в меньшей степени вольфрам обладают сродством к сере. В связи с этим было предложено синтезировать новые кластерные комплексы с тиолигандами и изучить их стабильность в том числе в водном растворе. В ходе работы была получена серия соединений $Na_2[\{M_6I_8\}(RS)_6]$ ($M = Mo, W$) с различными тиолигандами – PhS^- , BnS^- , $4-tBuBnS^-$. Для всех синтезированных комплексов были получены монокристаллы, и определена структура методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). Полученные кластеры растворимы в различных органических растворителях, а комплексы с PhS^- и BnS^- лигандами растворимы и в воде.

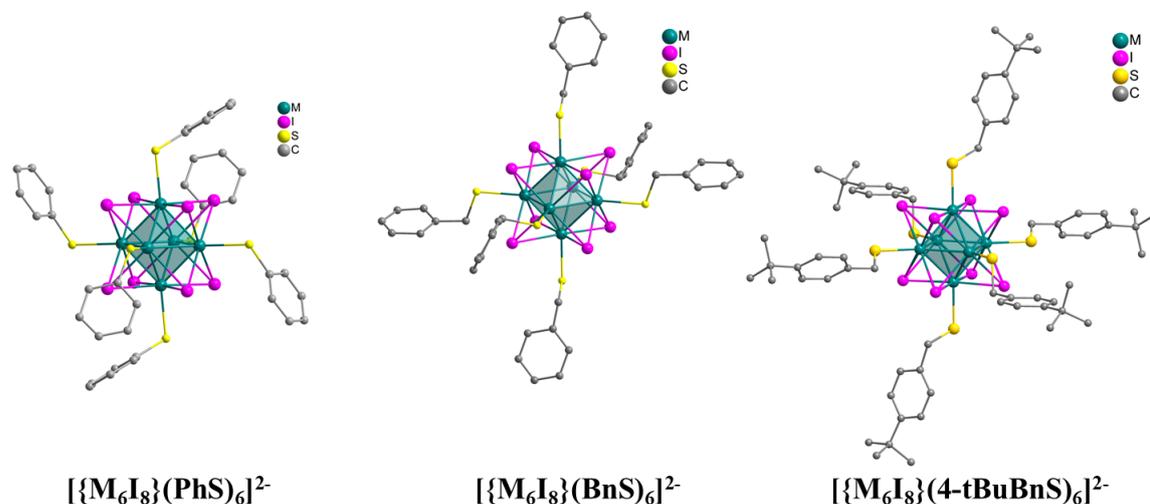


Рис. 1. Строение кластерных анионов $[\{M_6I_8\}(RS)_6]^{2-}$
($M = Mo, W; R = Ph, Bn, 4-tBuBnS$).

В ходе характеристики комплексов было обнаружено, что со временем в растворе (как в органических растворителях, так и в воде) с образцами происходят некоторые изменения. В связи с этим на примере комплекса $Na_2[\{M_6I_8\}(RS)_6]$ было подробно исследовано поведение тиокомплексов в растворе, а также установлено влияние кислорода и облучение светом на эти изменения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90087).

**Новые интерметаллические соединения $RE_{11}Ru_4In_9$ ($RE = Pr, Nd, Gd$) и $Pr_{23}Ru_7In_4$** **Седельников Д.В.**

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru

Новые интерметаллиды состава $RE_{11}Ru_4In_9$ ($RE = Pr, Nd, Gd$) и состава $Pr_{23}Ru_7In_4$ образуются в области с высоким содержанием редкоземельного элемента тройных систем RE-Ru-In. Ряд соединений состава $RE_{23}Ru_7Mg_4$ для $RE = La, Ce, Pr, Nd$ был синтезирован и охарактеризован авторами [1]. Полученные интерметаллиды кристаллизуются в гексагональной ячейке с пространственной группой $P6_3mc$ со структурным типом $Pr_{23}Ir_7Mg_4$. Кроме того, были получены соединения $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ и $Pr_{23}Ru_7Cd_4$ [2]. В соединении с церием обнаружены аномально короткие расстояния Ce-Ru, а для церия установлено наличие промежуточного валентного состояния Ce^{3+}/Ce^{4+} . Для обоих соединений были измерены магнитные свойства при низких температурах. Помимо этого, в литературе известно соединение с областью гомогенности $Ce_{23}Ru_{7-x}Al_{4+x}$ ($0 < x < 2.97$) [3]. Напротив, индиды со стехиометрическим соотношением компонентов $RE_{23}Ru_7In_4$ ранее обнаружены не были. Таким образом, новое полученное соединение $Pr_{23}Ru_7In_4$ является первым индидом, принадлежащим к структурному типу $RE_{23}Ru_7Mg_4$. Ранее соединения состава $RE_{11}Ru_4In_9$ были получены для других редкоземельных элементов (Ce, Gd, Tb) и определена их кристаллическая структура. Полученные в данной работе интерметаллиды дополняют ряд соединений состава $RE_{11}Ru_4In_9$ со структурным типом $Nd_{11}Pd_4In_9$.

Интерметаллиды $RE_{11}Ru_4In_9$ и $Pr_{23}Ru_7In_4$ 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 и рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P.

Кристаллические структуры были определены по данным порошковых рентгенограмм с последующим уточнением по методу Ритвельда. Было установлено, что соединения $RE_{11}Ru_4In_9$ кристаллизуются в ромбической ячейке с пространственной группой $Cmcm$. Параметры элементарной ячейки в ряду индидов изменяются с $a = 14.7680$ (2) Å, $b = 22.0220$ (3) Å, $c = 3.8041$ (4) Å (Pr), до $a = 14.4701$ (7) Å, $b = 21.6863$ (1) Å, $c = 3.7291$ (5) Å (Gd). Соединение $Pr_{23}Ru_7In_4$ кристаллизуется в гексагональной ячейке с пространственной группой $P6_3mc$ и параметрами элементарной ячейки $a = 9.9404$ (13) Å, $c = 22.408$ (5) Å.

Литература

1. Linsinger St., Eul M., Hermes W., Hoffmann R.-D., Pöttgen R. Intermediate-valent $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ and $RE_{23}Ru_7Mg_4$ ($RE = La, Pr, Nd$) with $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ -type Structure // J. Chem. Sci. 2009. Vol. 64. P. 1345-1352.
2. Tappe F., Hermes W., Eul M., Pöttgen R. Mixed cerium valence and unusual Ce-Ru bonding in $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ // Intermetallics. 2009. Vol. 17. P. 1035-1040.
3. Marushina E., Murashova E., Kurenbaeva Zh., Griбанov A. The crystal chemistry of Ce-rich compounds Ce_4RuAl and $Ce_{23}Ru_{7+x}Al_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 2.97$) // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 764. P. 929-936.





Синтез, кристаллическая и электронная структура новых тройных интерметаллидов со структурой $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$

Строганова Е.А.¹, Кузнецов А.Н.^{1,2}

Аспирантка 4 года обучения

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

²Институт общей и неорганической химии имени

Н.С. Курнакова, 19991, Москва, Россия

E-mail: stroganova@inorg.chem.msu.ru

Интерметаллиды и их производные – один из самых изучаемых классов соединений в современной неорганической химии благодаря огромному разнообразию кристаллических структур, необычной картине химических связей и нетривиальным физическим свойствам. Особый интерес представляют тройные интерметаллические соединения богатые РЗЭ (РЗЭ ≥ 60 ат.%), поскольку они мало исследованы вследствие сложности их получения.

Фокус нашего исследования – соединения с редким и уникальным структурным типом $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ (пр. гр. $P-62m$) [1]. Особенностью его кристаллической структуры является то, что часть атомов алюминия образуют клеткообразную бициклическую структуру Al_{11} , которую назвали [3.3.3]-баррелян за сходство с органическими карбосиланами. Кристаллическую структуру $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ можно представить как слоистую, где слои барреляна Al_{11} сочленяются тригональными гранями с полиэдрами состава $(\text{AlLa}_2\text{La}_{9/2})_2$. На данный момент единственными представителями интерметаллидов со структурой $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ являются сам $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ и тройные соединения состава $\text{RE}_{16}\text{Au}_x\text{Al}_{13-x}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd, Sm}$, $x \leq 3.37$) [2].

В рамках данной работы были получены другие представители класса баррелянов состава $\text{RE}_{16}\text{M}_x\text{Al}_{13-x}$, $\text{RE} = \text{La, Ce}$, $\text{M} = \text{Cu, Ag}$. По данным монокристаллической рентгеновской дифракции были установлены особенности кристаллического строения данных соединений, а по результатам квантово-химических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) также охарактеризовано их электронное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (РФФИ №20-33-90209 и РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_a).

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. $\text{RE}_{16}\text{Au}_x\text{Al}_{13-x}$ with $\text{RE} = \text{La-Nd, Sm}$ ($x \leq 3.37$): synthesis, crystal structure and physical properties of an intermetallic solid solution with barrelane analogue units. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 13863-13871.



**Микропористый керамический материал на основе β -Са₃(РО₄)₂****Тошев О.У., Матвеева А.С., Миронова Ю.С., Сафронова Т.В.**

Аспирант 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

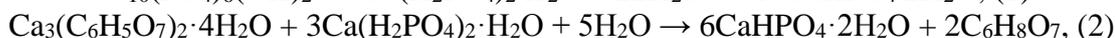
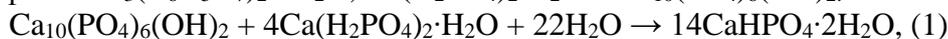
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: otabektoshev0995@mail.ru

В настоящее время актуальным направлением научных исследований остается создание биосовместимых резорбируемых неорганических материалов для применения их в качестве костных имплантатов. Трикальцийфосфат Са₃(РО₄)₂ (ТКФ), пирофосфат кальция Са₂Р₂О₇ (ПФК) и гидроксиапатит кальция Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂ (ГАП) являются основными компонентами биосовместимой керамики, применяемой при лечении дефектов костной ткани. Удобным методом, позволяющим получать материалы любой произвольно заданной формы, является пластическое формование из высококонцентрированных водных суспензий (паст).

Цель данной работы заключалась в получении биосовместимой микропористой керамики на основе трикальцийфосфата Са₃(РО₄)₂ путем обжига цементного камня. Цементный камень готовили из порошковой смеси, в состав которых входили следующие компоненты: цитрат кальция тетрагидрат Са₃(С₆Н₅О₇)₂·4Н₂О, монокальцийфосфат моногидрат Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О и гидроксиапатит Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂ (ГАП). В качестве жидкости затворения, инициирующей реакцию химического связывания в этой порошковой смеси, использовали дистиллированную воду. Образцы цементного камня, полученного в результате реакции химического связывания после сушки, обжигали в интервале температур 800–1100 °С.

По данным РФА цементного камня (Табл. 1) после формования основной фазой является брушит СаНРО₄·2Н₂О, что связано с протеканием реакции химического связывания (реакция 1-2). Кроме того, в составе цементного камня были обнаружены следующие фазы: Са₃(С₆Н₅О₇)₂·4Н₂О, Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О и Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂.



Фазовый состав керамики после обжига включал β -Са₃(РО₄)₂, β -Са₂Р₂О₇ и Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂. При температуре 800 °С по данным РФА образуются фазы Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂, β -Са₃(РО₄)₂ и β -Са₂Р₂О₇. Образование β -Са₂Р₂О₇ происходило в результате термической конверсии брушита, а также в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов, не вступившего в реакцию химического связывания (реакции 3, 4 и 7). При температуре 1100 °С наблюдается только фаза β -Са₃(РО₄)₂ (реакция 8).

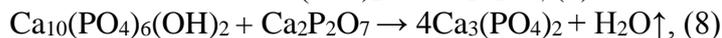
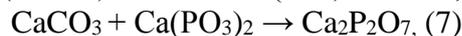
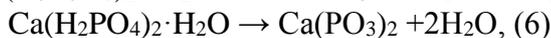


Таблица 1. Фазовый состав образцов цементного камня и керамических материалов

После формования	800 °С	900 °С	1000 °С	1100 °С
СаНРО ₄ ·2Н ₂ О	β -Са ₃ (РО ₄) ₂	β -Са ₃ (РО ₄) ₂	β -Са ₃ (РО ₄) ₂	β -Са ₃ (РО ₄) ₂
Са ₃ (С ₆ Н ₅ О ₇) ₂ ·4Н ₂ О	Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	β -Са ₂ Р ₂ О ₇	
Са(Н ₂ РО ₄) ₂ ·Н ₂ О	β -Са ₂ Р ₂ О ₇	β -Са ₂ Р ₂ О ₇		
Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	СаСО ₃			

Керамика на основе β -Са₃(РО₄)₂ является микропористой, биосовместимой и биорезорбируемой и может быть рекомендована для применения в регенеративной медицине в качестве материалов для костных имплантатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00550.





**Слоистые сульфиды и селениды марганца MnA_2B_4 и $Mn_2A_2B_5$
($A = Al, Ga, In$; $B = S, Se$): синтез, строение и магнитные свойства
Черноухов И.В.¹, Верченко В.Ю.²**

Аспирант 1 года обучения

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: chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистые материалы активно изучаются современными исследователями с точки зрения различных свойств, в частности, ведется поиск представителей с магнитоактивными ионами, которые способны генерировать структуры с низкоразмерным магнетизмом. Наличие структурных слоев, связанных только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, способствует возможной эксфолиации объемных материалов и получению двумерных наноматериалов для их применения в спин-электронных устройствах. Слоистые соединения марганца с общей формулой MnA_2B_4 («124») и $Mn_2A_2B_5$ («225»), где в качестве A могут выступать Al, Ga, In , а в качестве $B - S$ и Se , содержат гексагональные слои атомов халькогена, разделенные ван-дер-Ваальсовыми щелями. Атомы Mn и металлов 13-й группы могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты между слоями. Наличие катионов Mn^{2+} в таких соединениях обеспечивает нетривиальное магнитное поведение, которое может быть использовано для управления транспортом спинов в технологиях спин-электроники.

В настоящей работе представлены синтез, рост объемных кристаллов, кристаллическая структура и магнитные свойства слоистых сульфидов и селенидов марганца. Объектами исследования являются соединения следующего состава: $MnGa_2S_4$, $Mn_2Ga_2S_5$, $MnIn_2Se_4$, $Mn_2In_2Se_5$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $MnAl_2S_4$, $Mn_2Al_2S_5$. Установлено, что целевые соединения кристаллизуются в структурных типах $Mg_2Al_2Se_5$, $ZnIn_2S_4$, $MgGa_2S_4$ и других. Показано, что в случае соединений, содержащих Ga , заселенность позиций Mn и Ga в структуре сохраняется постоянной, тогда как в случае Al -содержащих структур происходит взаимное замещение катионов Mn и Al .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019.



Фторидопирофосфаты $K_2(Mn,Fe)_2P_2O_7F_2$ как электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов

Черных И.Н.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: ivanodino@mail.ru

Соединения на основе оксоанионных соединений за счет хорошей энергоёмкости и высокой структурной и термической стабильности являются привлекательными материалами для металл-ионных аккумуляторов (МИА). Данная работа посвящена синтезу и исследованию калийсодержащих фторидопирофосфатов $K_2Mn_{2-x}Fe_xP_2O_7F_2$ ($x = 0, 1, 2$), изоструктурных природному минералу кентролиту ($Pb_2Mn_2Si_2O_7O_2$). Структура этих соединений [1,2] представляет собой протяженные вдоль оси c цепи объединенных по общему ребру октаэдров марганца и железа (рис. 1). Пирофосфатные группы объединяют соседние цепи в единый трехмерный каркас. Катионы калия располагаются в образованных каналах. Наличие протяженных каналов в структуре позволяет предположить возможность одномерной диффузии щелочного катиона, что делает возможным использование этих соединений в качестве материала катода для МИА с удельной емкостью в 134 мАч/г при деинтеркаляции 2 молей калия.

С целью получения материалов с оптимальной морфологией частиц, обеспечивающей достаточную диффузию щелочного катиона, были разработаны различные методы получения фторидопирофосфатов $K_2Mn_{2-x}Fe_xP_2O_7F_2$ ($x = 0, 1, 2$): твердофазный синтез, сольвотермальный синтез и методы мягкой химии. Наиболее интересные результаты продемонстрировали железосодержащие углеродные композиты $K_2Fe_2P_2O_7F_2/C$ и $K_2MnFeP_2O_7F_2/C$, полученные твердофазным способом. Во время электрохимических измерений при повышенной температуре $75^\circ C$ была обнаружена обратимая электрохимическая активность в Li и Na – ячейках. При потенциалах 3–3.3 В (отн. A/A^+ , $A = Li, Na$) наблюдаются обратимые электрохимические процессы, связанные с redox парой Fe^{3+}/Fe^{2+} . Зарядная емкость $K_2MnFeP_2O_7F_2/C$ стабилизируется на значении около 45 мАч/г, что соответствует обратимой интеркаляции около 0.67 моль щелочного катиона. Дифракционные исследования электродов после циклирования показали сохранение фазы фторидопирофосфата в ходе заряда-разряда в ячейке.

Литература

1. О. В. Якубович, О. К. Мельников Кристаллическая структура $K_2Mn_2[P_2O_7]F_2$. Кристаллохимия диортофосфатов Fe и Mn // Кристаллография. 1991, Т. 36, № 2, С. 334 – 341.
2. О. В. Якубович, О. В. Евдокимова, О. К. Мельников Кристаллическая структура $K_2Fe_2P_2O_7F_2$ – пирофосфата $K_2Fe_2[P_2O_7]F_2$ // Доклады Академии Наук СССР, 1985, Т. 282, №3, С. 625 – 630.

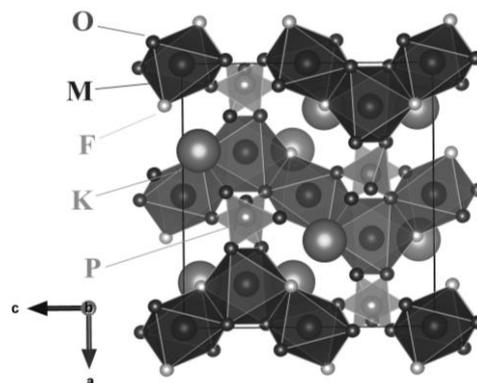


Рисунок 1. Кристаллическая структура $K_2M_2P_2O_7F_2$ ($M = Fe, Mn$).

**Новое семейство висмутидов со структурным типом ThCr_2Si_2** **Шилов А.И.^{1,2}, Перваков К.С.², Лысенко К.А.¹, Морозов И.В.¹**

Аспирант 3 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов
им. В.Л. Гинзбурга, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РоссияE-mail: TANKNBP@live.com

В настоящее время активно проводится поиск материалов, сочетающих интересные транспортные, магнитные и другие функциональные свойства. В связи с этим, большой интерес привлекают сложные висмутиды. В последнее время исследователей привлекают сложные висмутиды. Такие вещества могут иметь как свойства, связанные с нетривиальной топологией ферми поверхности, сверхпроводящие или термоэлектрические свойства, так и различные комбинации электронных и магнитных свойств.

Висмутиды кристаллизующиеся в структурном типе ThCr_2Si_2 , практически неизвестны в литературе, хотя их более лёгкие мышьяковые аналоги широко известны и хорошо изучены, причём как со щелочными металлами, так и со щелочноземельными. Для соединений с висмутом в литературе описано лишь одно соединение – BaMn_2Bi_2 , а также продукт частичного замещения бария на калий. Интересно отметить, что BaMn_2Bi_2 демонстрирует сверхпроводящий переход [1].

В ходе поискового синтеза новых материалов нами впервые были получены кристаллы висмутидов ATM_2Bi_2 ($\text{TM} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Методом монокристалльного и поликристаллического РСА определена структура RbCd_2Bi_2 и CsCd_2Bi_2 соответственно, определены параметры элементарной ячейки для соединений RbZn_2Bi_2 и KZn_2Bi_2 . Все полученные кристаллы были охарактеризованы РСМА. В настоящее время ведётся работа по уточнению структуры оставшихся соединений. Полученные материалы имеют ярко выраженную слоистую морфологию, со слабой связью между слоями, что значительно усложняет характеризацию этих соединений дифракционными методами. Параметры ячейки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры ячейки полученных соединений

	RbCd_2Bi_2	CsCd_2Bi_2	RbZn_2Bi_2	KZn_2Bi_2
Пр. гр.	I4/mmm			
a, Å	4.6328(7)	4.6911(6)	4.3164(2)	4.2544(6)
c, Å	15.217(4)	15.781(3)	16.3566(6)	15.892(3)
V, Å ³	326.60(13)	347.30(9)	304.76(2)	287.64(10)

Полученные данные показывают значительное различие в структуре между соединениями с цинком и кадмием, выражающееся в значительном увеличении расстояния Bi-Bi между антифлюоритоподобными слоями [TMBi]. Также данные соединения обладают дефицитом электронов в антифлюоритоподобных слоях, который не может быть компенсирован за счёт изменения степени окисления половины атомов переходного металла с +2 до +3, как это происходит в аналогичном соединении CsMn_2P_2 [2], что позволяет предположить широкие возможности по замещению как переходного металла в этих соединениях, так и щелочных металлов на щелочноземельные.

Литература

1. Calder S., Saporov B., Cao H.B., Niedziela J.L., et al. Magnetic structure and spin excitations in BaMn_2Bi_2 : 6 // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89, № 6. P. 064417.
2. von Schnering H.G., Türck R., Hönle W., Peters K., et al. CsMn_2P_2 , ein Mangan(II, III)-phosphid mit der BaZn_2P_2 -Struktur. Mit einem Beitrag zum BaAl_4 -Strukturtyp: 12 // Z. anorg. allg. Chem. 2002. Vol. 628, № 12. P. 2772–2777.





ПОДСЕКЦИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- синтез органических и металлоорганических соединений;
- синтез координационных соединений, если работа содержит синтез органического лиганда;
- изучение физиологической активности новых органических / металлоорганических / координационных соединений, в случае, если это является дополнением к синтезу данных соединений;
- физико-химические исследования органических соединений, например, с использованием спектроскопии ЯМР или масс-спектрометрии;
- молекулярный докинг.

Жюри:

Белоглазкина Елена Кимовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Дубинина Татьяна Валентиновна, *к.х.н., в.н.с. (секретарь)*

Аверина Елена Борисовна, *д.х.н., доц.*

Аверин Алексей Дмитриевич, *д.х.н., в.н.с.*

Антипин Роман Львович, *к.х.н., доц.*

Ивченко Павел Васильевич, *д.х.н., в.н.с.*

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., в.н.с.*



Дизайн металл-содержащих каталитических систем на основе замещенных диэтилентриаминов для синтеза новых сополимеров лактида с замещенными триметиленкарбонатами

Агаева М.У.^{1,2}

Аспирант, 4 год обучения

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

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: milaneagayeva@gmail.com

Среди биоразлагаемых синтетических полимеров особенно хорошо изучены алифатические полиэфиры, которые широко используются в самых разных областях: от упаковки до скаффолдов для тканевой инженерии и наночастиц для доставки лекарств. Наибольшее внимание среди данных соединений уделяется полилактиду, как одному из наиболее доступных полимеров, который, помимо всего прочего, может быть получен из возобновляемых источников. Однако, ряд характеристик гомополимера лактида нуждаются в улучшении, особенно для использования в медицине, в том числе ускорение биоразлагаемости, улучшение механических характеристик, возможность химической модификации. Одним из наиболее удачных способов решения данной проблемы, на наш взгляд, является синтез сополимеров лактида, в которых сомономером являются замещенные триметиленкарбонаты. Наиболее часто встречающийся метод получения подобных сополимеров – это полимеризация с раскрытием цикла, которая протекает по механизму «координация-внедрение» под действием инициаторов, представляющих собой комплексы металлов. Следует отметить, что если в настоящее время для синтеза гомополимера лактида уже найдены эффективные инициаторы, то подбор инициатора для синтеза сополимеров представляет в каждом случае отдельную задачу.

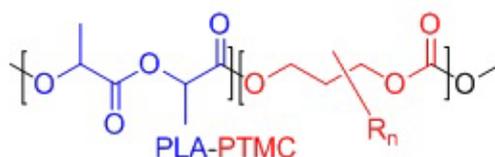


Рис. 1. Сополимер лактида и триметилкарбоната (с функциональной группой)

Данная работа посвящена синтезу указанных функциональных сополимеров, а также разработке новых инициаторов сополимеризации на основе комплексов металлов. Целью данной работы является синтез триметилкарбонатов с различными функциональными группами (-Et, -COOEt, NH₂ и др.), синтез новых N,N,N-лигандов (алкил/арил/арилалкил замещенных диэтилентриаминов) и комплексов Al, Sn, Zn, Ge на их основе, исследование сополимеризации L-лактида с замещенными триметиленкарбонатами в присутствии синтезированных комплексов и сравнение каталитических свойств синтезированных инициаторов с коммерческими (Et₂Zn, Sn(Oct)₂). В докладе отдельное внимание будет уделено разработке общего метода синтеза N-замещенных диэтилентриаминов, исследованию структуры полученных комплексов различными физико-химическими методами (в том числе ²⁷Al, ¹¹⁹Sn ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и т.д.), изучению корреляций «структура инициатора» – «свойства полимера» и «структура инициатора» – «активность инициатора в полимеризации».

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



Синтез новых аксиально-замещенных субфталоцианинов бора

Агранат А.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: alina.agranat@gmail.com

Тераностика онкологических заболеваний включает в себя одновременно терапию и флуоресцентную визуализацию опухоли. Для этой цели необходимо использование фотосенсибилизаторов, обладающих высокими выходами генерации синглетного кислорода и яркой флуоресценцией.

Субфталоцианины бора – макрогетероциклические соединения с 14 π -электронной системой сопряжения, в которых три изоиндольных фрагмента собраны вокруг центрального иона бора. Субфталоцианины бора обладают яркой флуоресценцией и высокими выходами генерации синглетного кислорода, поэтому являются перспективными кандидатами для целей тераностики. Однако в водных средах субфталоцианины подвержены агрегации. Снизить агрегацию возможно за счёт введения различных заместителей в аксиальное положение (по атому бора).

В настоящей работе проведено сравнение двух методов синтеза аксиально-замещенных субфталоцианинов бора. Исходные субфталоцианины бора получали по реакции темплатного синтеза в присутствии тригалогенидов бора в кипящем *o*-дихлорбензоле.

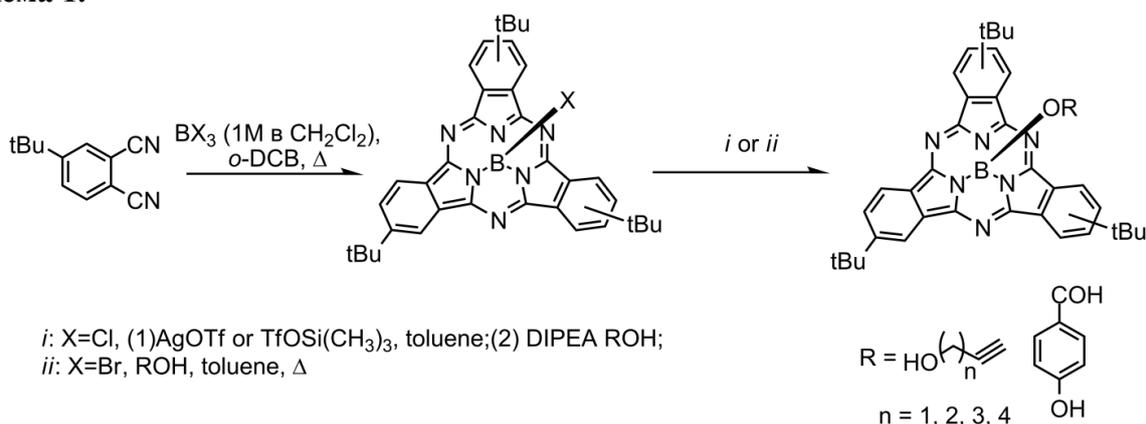
Первый метод модификации аксиального положения заключается в замене аксиального атома галогена на легкоходящую трифлатную группу через стадию взаимодействия с трифлатом серебра или трифлатом кремния. Преимущество использования трифлата кремния заключается в том, что кремний выводится из реакционной массы в виде газа триметилхлорсилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. На следующей стадии в присутствии основания – диизопропилэтиламина (DIPEA) проводилась замена трифлата на различные нуклеофилы. В качестве нуклеофилов выбраны производные карбоновых кислот и спирты с ацетиленовыми фрагментами. Ацетиленовые фрагменты и карбоксильные группы необходимы в дальнейшем для получения гибридных материалов с наночастицами золота и TiO_2 .

Второй подход заключался в нуклеофильном замещении аксиального бромид-иона на нуклеофилы в среде кипящего толуола.

Оба метода приводят к достаточно высоким выходам целевых соединений. Темплатная сборка в присутствии трихлорида бора дает выход 57%, а в присутствии трибромид – 90%. На второй стадии выходы составляли 30-50%, притом добавление метиленовых звеньев в цепь спирта приводило к повышению выхода целевого продукта.

Показано, что введение функциональных групп в указанное положение не влияет на оптические свойства вещества и практически не сдвигает длину волны поглощения, но оказывает влияние на физические свойства веществ.

Схема 1.



Синтез новых производных L-карнозина с 3-(2-гидроксиарил)пропаноильными фрагментами

Адаева О.И.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

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

E-mail: aoi.chem@mail.ru

L-Карнозин – природный дипептид, обладающий широким спектром биологической активности. Ввиду низкой токсичности и высокой биодоступности, он часто используется в разработке новых лекарственных средств. Так, в качестве перспективного препарата в терапии сердечно-сосудистых заболеваний [1] зарекомендовал себя аддукт L-карнозина с салициловой кислотой.

Нами был разработан новый подход к синтезу производных L-карнозина. Отличительной особенностью данного подхода является использование дигидрокумаринов, которые легко вступают в реакцию раскрытия лактонного цикла с бензиловым эфиром L-карнозина. Данный процесс протекает легко, в мягких условиях и не требует использования вспомогательных реагентов. Исходные лактоны являются доступными субстратами, легко получаемыми из соответствующих фенолов и акриловой кислоты.

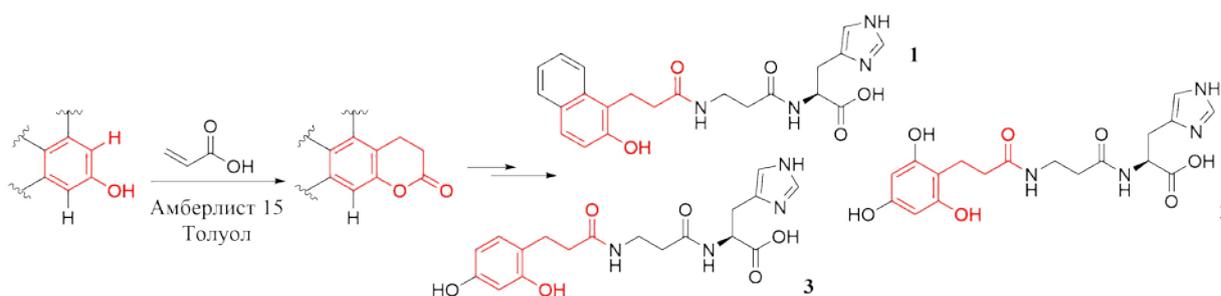


Схема 1. Синтез производных L-карнозина и
3-(2-гидроксиарил)пропановых кислот

Кислотно-катализируемой реакцией 2-нафтола, резорцина и флороглюцина с акриловой кислотой получены соответствующие лактоны, все оставшиеся гидроксильные группы которых подвергались бензилированию. В результате взаимодействия бензилированных лактонов с бензиловым эфиром L-карнозина с последующим снятием защитных групп были синтезированы новые ацильные производные L-карнозина **1-3**. Наличие в полученных соединениях фенольных фрагментов представляет интерес для дальнейшего изучения их антиоксидантной активности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Демчуку Д.В. за помощь при выполнении и написании работы

Литература

1. Kulikova O. I., Stvolinsky S. L., Migulin V. A., Andreeva L. A., Nagaev I. Y., Lopacheva O. M., Kulichenkova K. N., Lopachev A. V., Trubitsina I. E., Fedorova T. N. A new derivative of acetylsalicylic acid and carnosine: synthesis, physical and chemical properties, biological activity // Daru. 2020. Vol. 28. P. 119-130.

Конъюгат колхицина с фрагментом бициклической изотиомочевины
Алексеев А.А., Елисеев И.А., Боровик А.Н., Нуриева Е.В., Зефирова О.Н.

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Josef393@gmail.com

Алкалоид безвременника осеннего колхицин (**1**) является эффективным противоопухолевым агентом, однако не используется в терапии рака из-за высокой общей токсичности. В литературе описаны многочисленные попытки решения этой проблемы (см., например, в [1]). В частности, было показано, что введение заместителей к С7 колхицина может приводить к производным, таким, как, например, тубулокластин (**2**), с некоторой селективностью по отношению к опухолевым клеткам и улучшенным токсикологическим профилем *in vivo* [2].

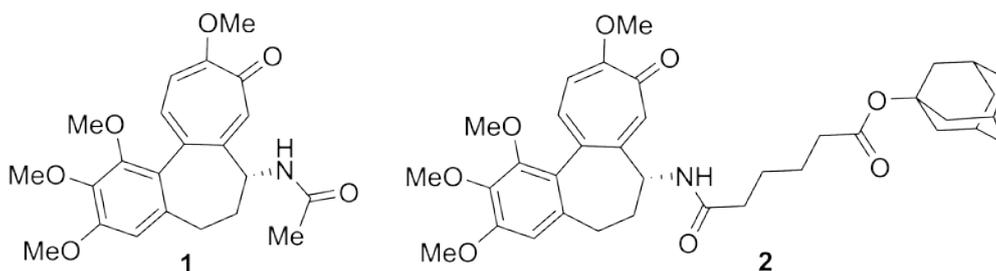
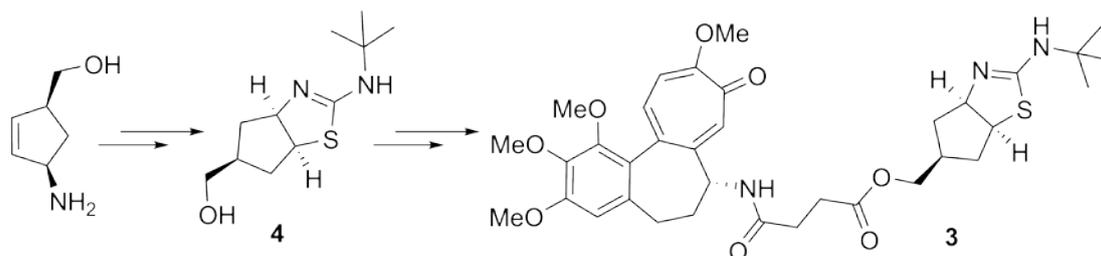


Рисунок 1. Структуры колхицина и тубулокластина.

Такие С7 производные колхицина отличает способность вызывать образование необычных тубулиновых кластеров *in vitro* [2]. Было показано, что для проявления сильной кластеризующей способности группировка при С7 должна быть в целом объемной, неплоской и достаточно липофильной. Такая модификация приводит, однако, к уменьшению водорастворимости получаемого вещества. Чтобы скомпенсировать это уменьшение мы предложили ввести в липофильный С7 заместитель гетероциклический фрагмент с основной группировкой, ионизируемой при физиологическом рН (структура **3**).

Рисунок 2. Синтез конъюгата **3**.

Общая стратегия синтеза конъюгата **3** представлена на схеме и включает в себя в качестве ключевой стадии реакцию амидирования N-деацетилколхицина с моноэфиром янтарной кислоты и спирта **4**. В докладе обсуждаются результаты тестирования конъюгата **3** на различных линиях опухолевых и условно нормальных клеток.

Литература

1. Gracheva I.A., Shchegravina E.S., Schmalz H.-G., Beletskaya I.P., Fedorov A.Yu. Colchicine Alkaloids and Synthetic Analogues: Current Progress and Perspectives // J. Med. Chem. 2020. Vol. 63. P. 10618–10651.
2. Zefirova O.N., Nurieva E.V., Wobith B., Schulz S., Zefirov N.A., Kuznetsov S.A. Novel colchicine conjugate with unusual effect on the microtubules of cancer cells // Pure and Appl. Chem. 2020. Vol. 92. P. 1217–1226.

Синтез β -карболинов из триптаминов, фурил- и тиенилакролеинов и малеинового ангидрида

Алексеева К.А., Федосеева М.А., Меньшикова Д.И.

Аспирант, 2 год обучения

Российский университет Дружбы народов, Факультет Физико-Математических и Естественных наук, Москва, Россия

E-mail: ka_alekseeva@mail.ru

Реакция Пикте-Шпенглера – один из методов получения β -карболинового ядра, в то же время IMDAV реакцию можно использовать для формирования изоиндольного фрагмента [1]. Мы предположили, что, объединив необходимые реакционные центры в одной молекуле, будет возможно синтезировать β -карболиновое ядро, конденсированное с изоиндольным циклом. В серии экспериментов нами было показано, что в течение двух дней после добавления малеинового ангидрида к охлаждённому раствору иминов **1** образуется осадок аддуктов **3** с неароматическим пятичленным циклом. При нагревании аддукты **3** претерпевают перенос протона и превращаются в ароматические продукты **4**.

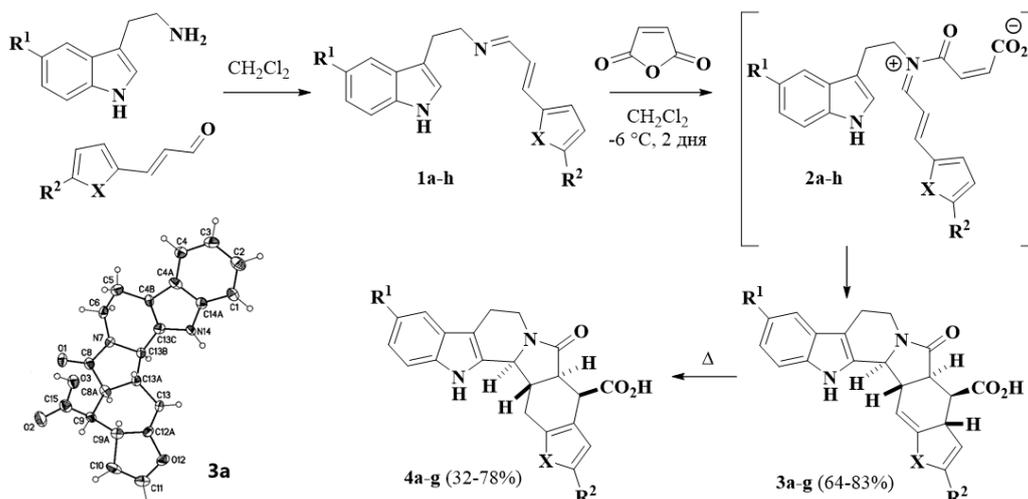


Схема 1. Синтез β -карболинов **3** и **4**.

Таблица 1. Выходы соединений **3** и **4**.

	R ¹	R ²	X	Выход 3 , % ¹	Выход 4 , % ²	Растворитель ³
a	H	H	O	64	57	<i>i</i> -PrOH/DMФА
b	Me	H	O	-	50	<i>i</i> -PrOH/DMФА
c	MeO	H	O	83	-	DMФА
d	F	H	O	71	67	DMФА
e	H	Me	O	53	32	DMФА
f	MeO	Me	O	80	78	DMФА
g	H	H	S	70	51	DMФА
h	MeO	H	S	78	75	DMФА

¹ Выход до перекристаллизации. ² Выход после перекристаллизации. ³ Растворитель для перекристаллизации.

В ходе работы произведена оптимизация синтеза аддуктов **3** и синтезирован ряд конденсированных β -карболинов с различными заместителями.

Литература

- 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.

Синтез пирроло[2,3-с]хинолинов с помощью реакции Фишера

Алиев Ф.Н.

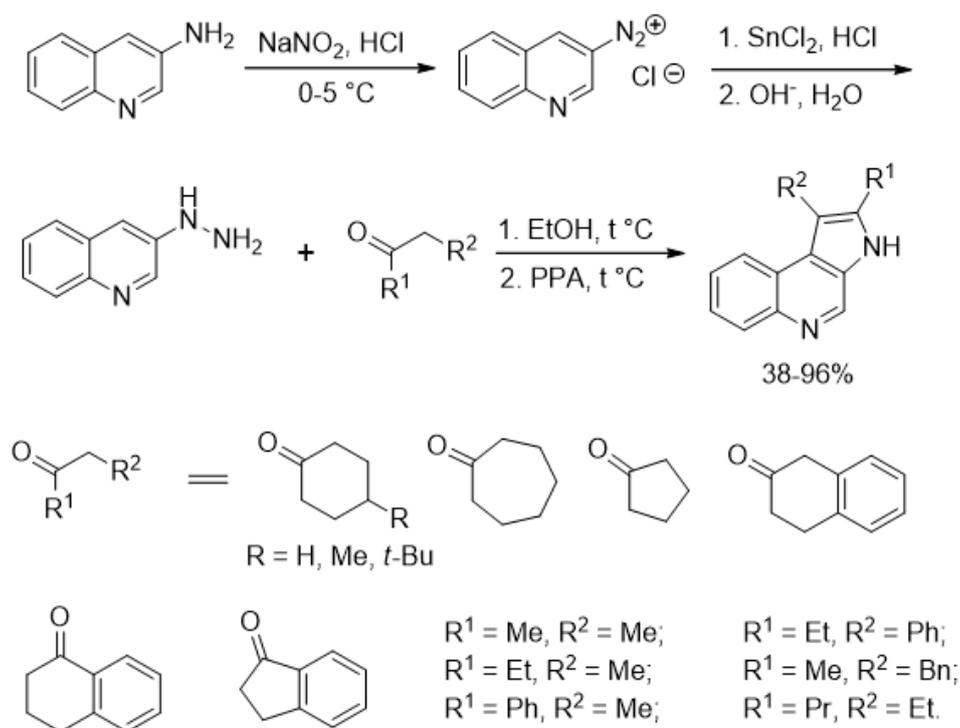
Магистрант 2 г/о

Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку,
г. Баку, Азербайджан

E-mail: tovarish.feyruz.aliyev@gmail.com

Гетероциклические соединения, содержащие пирроло[2,3-с]хинолиновую трициклическую систему, например, маринохинолины, привлекают большое внимание из-за их широкого спектра биологической активности. Методы синтеза 3*H*-пирроло[2,3-с]хинолинов можно условно разделить на три категории в зависимости от того, какой цикл замыкается на финальной стадии, которые были подробно рассмотрены нами в работе [1]. На настоящий момент имеется мало публикаций, описывающих синтез таких соединений с помощью реакции Фишера, поэтому данная работа посвящена получению таких гетероциклов по реакции Фишера циклизацией соответствующих гидразонов в полифосфорной кислоте (PPA) при 180-200 °С в течение 5 минут с выходом 38-96% в зависимости от строения соответствующего карбонильного соединения.

Общая схема синтеза выглядит следующим образом:



В результате проведенных опытов были получены 14 образцов соответствующих пирроло[2,3-с]хинолинов, что демонстрирует возможность получения пирроло[2,3-с]хинолинового скелета с помощью реакции Фишера.

Выражаю особую благодарность своему научному руководителю доц., к.х.н. Алексею Р.С.

Литература

1. Alekseyev, R.S., Aliyev, F.N., Terenin, V.I. Methods for the synthesis of 3*H*-pyrrolo[2,3-с]quinolines. *Chem Heterocycl Comp* **57**, 1155–1163 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10593-021-03036-9>

Синтез пиразоло[1,5-а]пиримидин-содержащих ингибиторов АМФ-активируемой протеинкиназы

Аль Мустафа А.¹, Новикова Д.С.¹

Аспирант, 2 курс

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

E-mail: ammar.almus@hotmail.com

Пиразол представляет собой одно из широко используемых гетероциклических ядер. Соединения на основе пиразола обладают широким спектром биологической активности: среди них ингибиторы ВИЧ-1, анальгетики, антигипертензивные, противораковые средства. В свою очередь, производные пиримидина имеют большое биологическое значение и применяются в качестве антибактериальных, противогрибковых, противоопухолевых, противовирусных, противовоспалительных и антигипертензивных средств. Весьма часто производные пиразола используются для синтеза других конденсированных гетероциклических систем. В последние годы особый интерес для медицинских химиков представляют пиразолопиримидины, которые структурно имитируют биогенные пурины. Многие аналоги пиразоло[1,5-а]пиримидина проявляют разнообразную биологическую активность, в том числе туберкулостатическую, противомикробную, нейролептическую и гипотензивную. Кроме того, пиразолопиримидины обладают полезными свойствами в качестве антиметаболитов в пуриновых биохимических реакциях.

Пиразоло[1,5-а]пиримидин является скаффолдом дорсоморфина, единственного общепризнанного агента, используемого в качестве ингибитора АМФ-активируемой протеинкиназы (АМФК). Его основным недостатком является ингибирование ряда других киназ, в связи с чем его селективность по отношению к АМФК недостаточна [1]. К сожалению, для пиразолопиримидинов в настоящее время отсутствуют устоявшиеся синтетические схемы, что делает синтез данного соединения достаточно творческой задачей. Основной целью исследования стала разработка доступного метода синтеза пиразолопиримидинового остова через промежуточный 5-аминопиразол-4-карбоксилат с целью последующего синтеза дорсоморфина и его производных, а также оригинальных ингибиторов, содержащих пиразолопиримидиновый фрагмент.

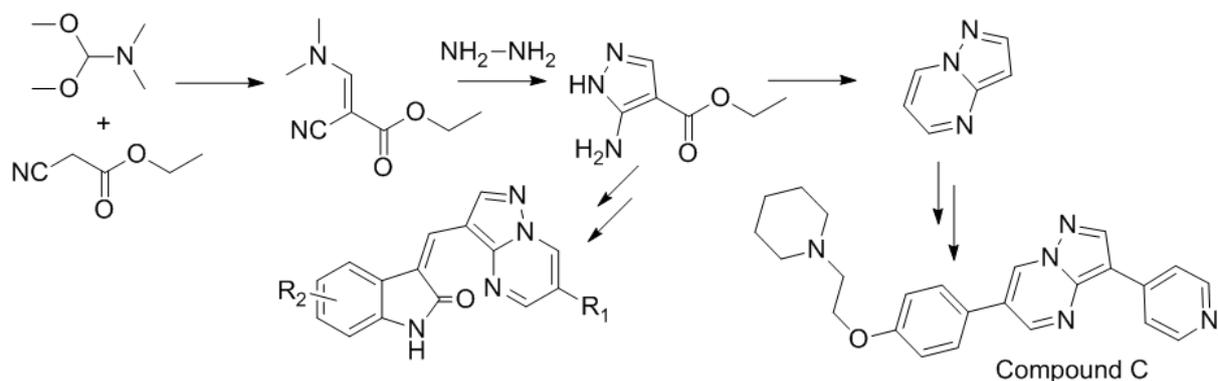


Схема 1. Синтез целевых соединений

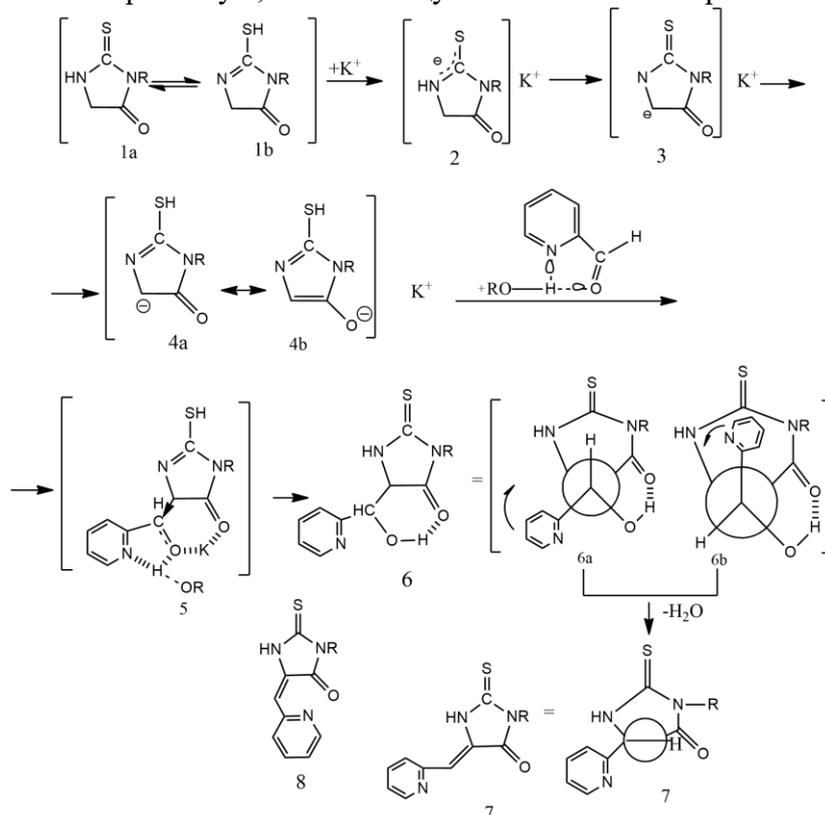
Литература

1. Dite T.A., Langendorf C.G., Hoque A., Galic S., Rebello R.J., Ovens A.J., Lindqvist L.M., Ngoei K.R.W., Ling N.X.Y., Furic L., Kemp B.E., Scott J.W., Oakhill J.S. AMP-activated protein kinase selectively inhibited by the type II inhibitor SBI-0206965 // J. Biol. Chem. 2018. Vol. 293. P. 8874-8885.

**Особенности механизма образования****5-(пиридилметилиденил)-3-алкил(арил)-2-тиогидантоинов***Аль-Хазраджи Ахмед Сухди Хади, Дудкин И.Ю., Коверда М.Н.**Аспирант 5го года обучения**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет химико-фармацевтических технологий.**E-mail: alkhazradzhi@mail.ru*

Рассмотрены особенности второй стадии реакции образования перспективного класса биологически активных соединений 5-(пиридилметилиденил)-3-алкил(арил)-2-тиогидантоинов [1], протекающей через образование реакционного комплекса из реагентов, катализатора (KOH) и сольватной оболочки из молекул протондонорного растворителя, приводящей исключительно к продукту 7, а не 8. Полуэмпирическими методами Хартри-Фока с надстройками, а также методом DFT (базис triple-zeta качества серии def2/J, сетка точности уровня 5, финальный расчет энергии на уровне точности 7 (максимальный)), используя программный пакет ORCA (Neese, F. "The ORCA program system"), просчитаны энергии образования двух стереоизомеров и их поворотных конформеров 5-Z и 5-E, а также тиоенольных форм как исходных, так и промежуточных 1-6, дипольные моменты и моменты инерции вращательного движения J.

Полученные данные позволили предложить нижеприведенную схему образования продукта 7 как наиболее реальную, объясняющую особенности стереохимии процесса.



При рассмотрении ряда промежуточных соединений различного строения встал вопрос об определяющей роли каждого из них на стереохимию продукта. Исходный альдегид может находиться в Z и E конформациях существенно отличающихся по полярности, однако в условиях избытка спирта предпочтительной будет полярная Z-конформация, которая, однако, не оказывает влияния на стереохимию продукта.

Авторы признательны проф. Е.К. Белоглазкиной, проф. Е.Н. Офицерову и доц. А.В. Финько за помощь, поддержку и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Е. К. Beloglazkina, S. Z. Vatsadze, A. G. Majouga and al. Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 12, pp. 2771—2782.





Селективность образования β -против γ - или δ -лактамов в реакции Кастаньоли-Кушмана и родственных процессах

Ананьева А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: ananjewa.anna98@yandex.ru

В классическом виде реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) представляет собой взаимодействие между ангидридами циклических дикарбоновых кислот и имидами (основаниями Шиффа). Данная реакция позволяет получать функционализированные лактамы с карбоксильной группой, которые являются привилегированными соединениями для медицинской химии.

На протяжении долгих лет в РКК в качестве субстратов использовались только циклические ангидриды дикарбоновых кислот, что накладывало серьезные ограничения на структуру получаемых продуктов, а также недостаток в виде низкой синтетической доступности и стабильности самих ангидридов. Недавно в нашей научной группе был продемонстрирован новый подход по замене ангидридных субстратов на примере моноэфиров гомофталевой кислоты [1], который позволил напрямую получать сложные эфиры тетрагидроизохинолина. Реализация этой стратегии имеет огромное значение, поскольку та же реакционная способность могла бы быть перенесена на другие *o*-(EWG-CH₂)-замещенные бензойные кислоты, полностью изменив и резко расширив набор реагентов и соответственно продуктов, получаемых в РКК.

В настоящей работе мы впервые попробовали перенести РКК на похожие субстраты, но без гомофталевого остова. Вопреки ожиданиям, δ -лактамы получить не удалось. Реакция протекала с получением β -лактамов (по типу Штаудингера), что было доказано с помощью 2D спектров и рентгеноструктурного анализа.

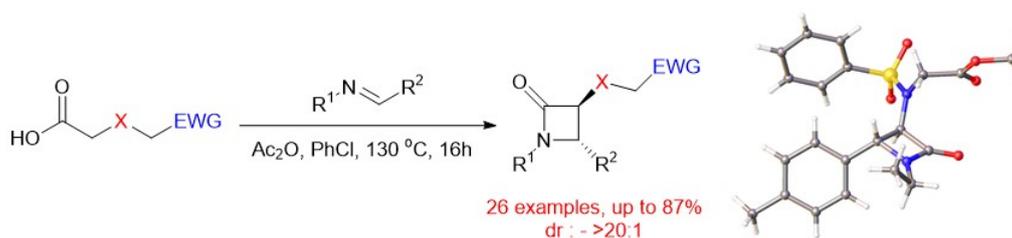


Схема 1. Синтез β -лактамов

Нам удалось осуществить синтез библиотеки новых β -лактамов с большим разнообразием EWG-групп и иминов. С помощью РСА было определено, что реакция диастереоселективна и, преимущественно, образуются *транс*- продукты. В связи с неожиданным путем протекания реакции в сторону образования β -лактамов, возник вопрос о переключении селективности, который был решен введением сильной электроноакцепторной группы в молекулу.

В данной работе мы изучили селективность и определили границы применимости изучаемой стратегии. Кроме того, на сколько известно из литературных источников, β -лактамы с типом замещения, который удалось получить нам, ранее не были синтезированы. Однако, есть похожие примеры с атомом кислорода в боковой цепи и имеющие преимущественно *цис*- конфигурацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-73-10078 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

1. Guranova, N.; Bakulina, O.; Dar'in, D.; Kantin, G.; Krasavin, M. Homophthalic Esters: A New Type of Reagents for the Castagnoli-Cushman Reaction // Eur. J. Org. Chem., accepted 09.02.2022 (10.1002/ejoc.202101281).



Новый подход к созданию связи C – S с использованием диарилиодониевых солей
Андрейчев В.В., Волков А.А., Бугаенко Д.И.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

 E-mail: bugaenko@org.chem.msu.ru

Сераорганические ароматические соединения, в частности арилтиолы, активно применяются в качестве строительных блоков в органическом синтезе. Их использование осложняется неприятным запахом и высокой токсичностью этих соединений, а также их склонностью к окислению. Одними из более удобных в синтетической практике суррогатов арилтиолов стали *O*-этил *S*-арилксантогенаты.

Современные синтетические подходы к *O*-этил *S*-арилксантогенатам основаны на реакциях арилгалогенидов или солей арилдиазония с этилксантогенатом калия. Использование этих субстратов, несмотря на высокую эффективность подобных методов, сопряжено с рядом серьезных недостатков. Для реакций с арилгалогенидами необходимо использовать токсичные и дорогостоящие катализаторы на основе переходных металлов, а соли диазония взрывоопасны в сухом виде. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов синтеза *O*-этил *S*-арилксантогенатов, позволяющих избежать этих недостатков.

Мы разработали новый подход к синтезу *O*-этил *S*-арилксантогенатов, основанный на реакции солей диарилиодония с этилксантогенатом калия. Арирование протекает в мягких условиях и отличается высокой селективностью переноса арильной группы. Метод применим к диарилиодониевым солям, содержащим заместители разной электронной природы, в том числе атомы галогенов и чувствительные к нуклеофилам функциональные группы, а также к стерически нагруженным субстратам.

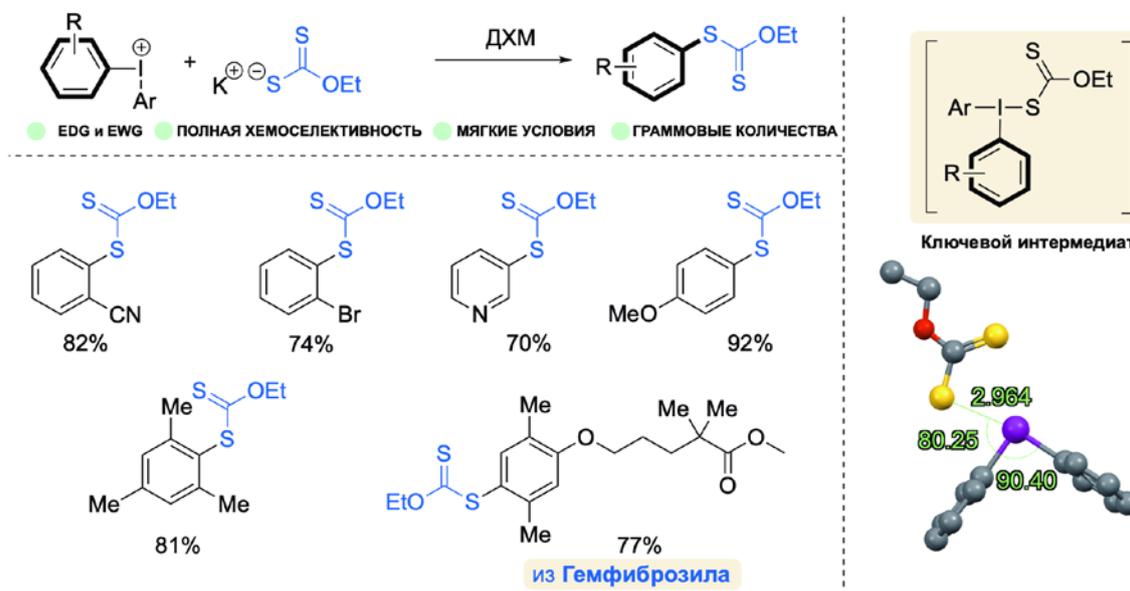


Схема 1. Синтез *O*-этил *S*-арилксантогенатов реакцией солей диарилиодония с этилксантогенатом калия

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00104)

Синтез полизамещенных изоксазолинов из γ -нитромалоновых эфиров в условиях реакции ацилирования

Антонова Ю. А.,^{1,2} Таболин А. А.¹

Студент, 5 курс специалитета

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: julantonova24@gmail.com

Изоксазолиновый фрагмент нередко встречается в структурах природных и биологически активных соединений. Благодаря наличию группы C=N–O–C со слабой связью азот-кислород изоксазолины являются предшественниками γ -аминоспиртов и β -гидроксикетонов. Данная работа посвящена исследованию реакции ацилирования γ -нитромалоновых эфиров с образованием полизамещенных изоксазолинов.

Недавно нами был предложен метод синтеза α -ацилоксиоксимов путем реакции ацилирования/перегруппировки нитросоединений.[1] При введении в стандартные условия превращения γ -нитромалоната **1a** образования ожидаемого продукта, оксима **A**, не наблюдалось (Схема 1). Однако был выделен изоксазолин **2a**, строение которого подтверждено данными спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

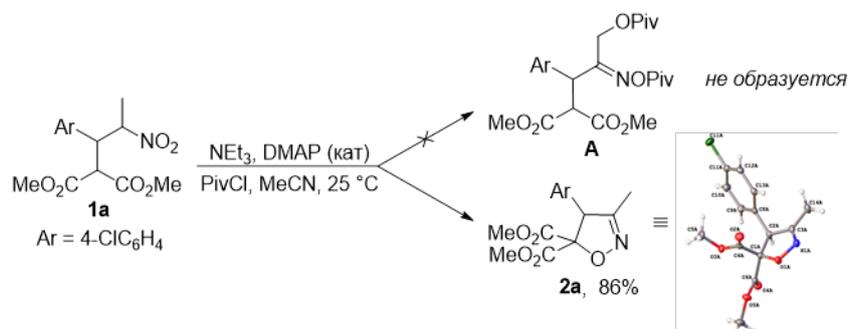


Схема 1. Реакция ацилирования γ -нитромалонного эфира **1a**

Проведена вариация условий превращения и найдены методики для субстратов различного строения. В реакцию успешно введен широкий круг γ -нитромалоновых эфиров **1** и получена серия изоксазолинов **2**, содержащих различные заместители, в том числе диэтилфосфонатный фрагмент (Схема 2). Продемонстрирована возможность эффективного *one-pot* синтеза изоксазолинов **2** из нитроалкенов и диметилмалоната.

Для установления возможного механизма реакции проведены специальные эксперименты, позволяющие предположить, что превращение протекает через образование ацилнитроната **B** (Схема 2). В результате синтетических трансформаций изоксазолинов **2** получены производные пирролидинона **3** и фурана **4**.

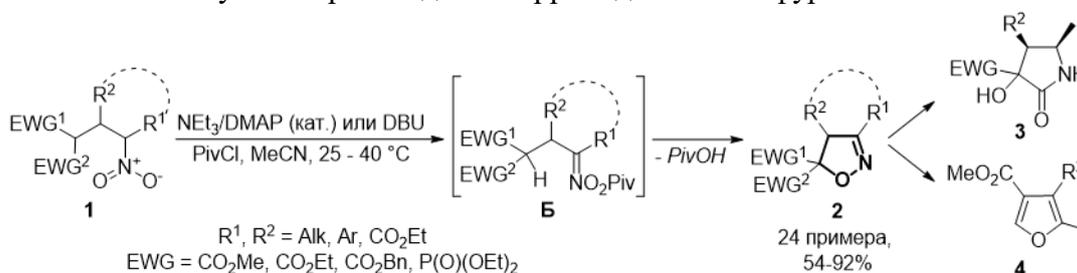


Схема 2. Синтез и синтетическое применение изоксазолинов **2**

Все полученные соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. Antonova Yu.A., Nelybina Yu.V., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L., Tabolin A.A. Tandem double acylation/[3,3]-rearrangement of aliphatic nitro compounds: a route to α -oxygenated oxime derivatives // *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17. P. 5997-6006.



Синтез трикетонов на основе кислоты Мельдрума

Арязмова Е.М.

Аспирант, 4 год обучения

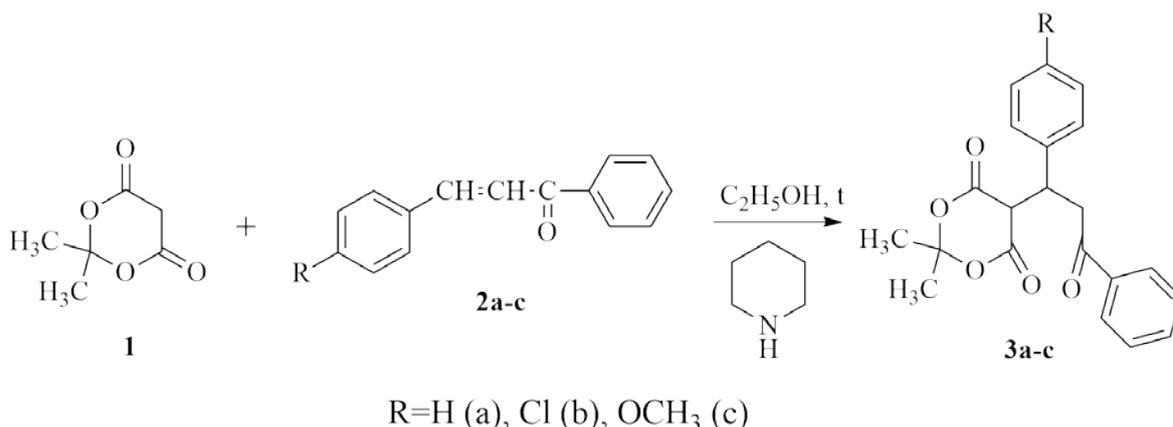
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: katerina285@yandex.ru

Системы, включающие фрагмент 2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксана (кислота Мельдрума) являются субъединицами многих фармацевтических препаратов и находят свое применение в медицине, обладая при этом антиоксидантной [1], антимикробной активностями [2], а также являются ингибиторами агрегации тромбоцитов [3].

Производные кислоты Мельдрума служат универсальными субстратами для различных видов реакций [4]. Они являются удобными интермедиатами для реакций циклоприсоединения и синтеза гетероциклических соединений с потенциальной фармакологической активностью.

Нами предложена методика синтеза трикетонов на основе кислоты Мельдрума (**3a-c**) в результате двухкомпонентной реакции 2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксана (**1**) в качестве метиленовой компоненты с α,β – непредельными кетонами (**2a-c**) в этаноле в присутствии каталитических количеств пиперидина.



Строение полученных трикетонов установлено данными ИК, ЯМР спектроскопии.

На основании данных комплексной ЯМР спектроскопии установлено, что полученные соединения **3a-c** существуют в дикетонной таутомерной форме, что объясняется отсутствием в спектре ЯМР ¹H протона гидроксильной группы.

Литература

1. Sandhu H. S., Sapra S., Gupta M., Nepali K., Gautam R., Yadav S., Kumar R., Jachak S.M., Chugh M., Gupta M.K., Suri O.P., Dhar K.L. Synthesis and biological evaluation of arylidene analogues of Meldrum's acid as a new class of antimalarial and antioxidant agents // *Bioorg Med Chem.* 2010. Vol. 18. P. 5626-5633.
2. Sánchez O., Cairo R. R., Peralta E.D., Lucchese A., Reyes Y. V., Alvarez H., Rojas R., Núñez Y., Habana C. Eco-friendly synthesis of 5-benzylidene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione derivatives and antimicrobial evaluation of hydroxyls derivatives // *SBQ.* 2009. Vol. 5. P. 35-39.
3. Maatougui A. E., Azuaje J., Coelho A., Cano E., Yañez M., López C., Yaziji V., Carbajales C., Sotelo E. Discovery and Preliminary SAR of 5-Arylidene-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxane-4,6-Diones as Platelet Aggregation Inhibitors // *Comb Chem High Throughput Screening.* 2012. Vol. 15. P. 551-554.
4. Chen B. Meldrum's acid in organic synthesis // *Heterocycles.* 1991. Vol. 32(3). P. 529-597.





Макроциклические меротерпеноиды на основе миртенола в качестве ингибиторов холинэстераз

Ахмедов А.А.,¹ Падня П.Л.,¹ Шурник Д.Н.,¹ Петров К.А.,² Стойков И.И.¹

Инженер-проектировщик

¹) КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²) ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: naive2204@gmail.com

Ингибиторы холинэстераз широко используются в медицине для фармакологической коррекции нарушений холинергической нейротрансмиссии при различных состояниях патологической мышечной слабости, а также при болезни Альцгеймера. Эффективность антихолинэстеразных препаратов основана на их способности компенсировать холинергический дефицит, характерный для данных патологий, за счет снижения скорости гидролиза ацетилхолина, катализируемого холинэстеразами.

Меротерпеноиды активно изучаются и применяются (в том числе и в фармацевтике) в последнее десятилетие. Разрабатываются различные синтетические подходы для искусственного внедрения терпеноидных фрагментов в неприродные, синтетические субстраты с целью повышения биологической активности, снижения токсичности различных классов органических соединений. Перспективным направлением является объединение макроциклических платформ с различного рода терпеноидными фрагментами. Макроциклические соединения можно использовать в качестве ингибиторов холинэстераз.

В этой работе *n*-трет-бутилкаликс[4]арены, в конформациях *конус* и *1,3-альтернат*, содержащие аммониевые группы, были функционализированы фрагментами монотерпенового спирта – миртенола. Была изучена способность полученных соединений к самоассоциации методом динамического светорассеяния (ДСР). В водных растворах синтезированных меротерпеноидов наблюдались агрегаты размером 165-300 нм, с индексом полидисперсности 0.15-0.3. Синтезированные соединения были протестированы *in vitro* на их способность ингибировать человеческие ацетилхолинэстеразу и бутирилхолинэстеразу. Концентрация, необходимая для подавления активности бутирилхолинэстеразы на 50% (IC₅₀), составила 3×10^{-7} М для соединения в конформации *1,3-альтернат*. IC₅₀ ацетилхолинэстеразы составила 1.5×10^{-6} М для соединения в конформации *конус*.

В этой работе с высокими выходами синтезированы новые аммонийные производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конформациях *конус* и *1,3-альтернат*, содержащие фрагменты миртенола. Было показано, что синтезированные соединения способны ингибировать ацетилхолинэстеразу и бутирилхолинэстеразу. Эти соединения могут быть использованы при терапии состояний патологической мышечной слабости.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.



Синтез, структура и свойства фторированных бензимидазоллил-замещённых нитронилнитроксилов

Бакулева Н.А.,^{1,2} Федюшин П.А.,¹ Корлюков А.А.,³ Третьяков Е.В.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

²Высший химический колледж РАН,

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

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: NADYA15122000@icloud.com

Синтез комплексов парамагнитных ионов металлов с нитронилнитроксилами, имеющих регулярно-изменяющееся строение [1], позволяет находить пути к материалам с уникальными магнитными свойствами [2,3]. Использование данного подхода применительно к (бенз)имидазол-2-илзамещённым нитронилнитроксилам, образующим при реакции с ионами Mn(II) уникальные магнетики с высокими критическими температурами (до 50 К), сдерживается отсутствием систематических рядов парамагнитных лигандов [4]. С целью создания такого ряда в ходе настоящего исследования найден способ получения нитронилнитроксилов **4** с различным числом и расположением атомов фтора (Схема 1).

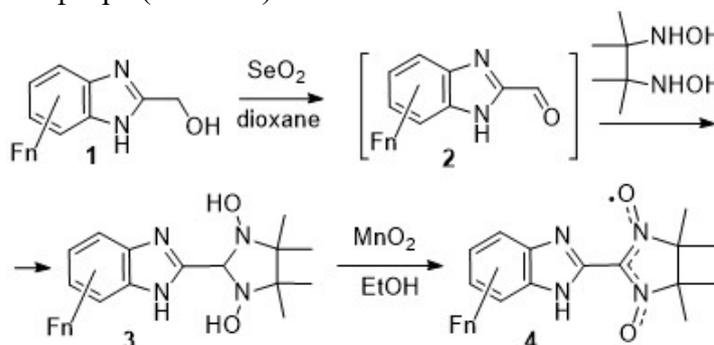


Схема 1. Синтез фторированных бензимидазоллил-замещённых нитронилнитроксилов **4**

Молекулярные и кристаллические структуры парамагнетиков установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов (Рис. 1).



Рис. 1. Молекулярные структуры избранных фторированных нитронилнитроксилов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20079).

Литература

1. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. Conjugated nitroxides // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol. 91. RCR5025.
2. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R. Toward molecular magnets: the metal-radical approach // Acc. Chem. Res. 1989. Vol. 22. P. 392–398.
3. Lemaire M.T. Progress and design challenges for high-spin molecules // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. P. 141–149.
4. Luneau D. Coordination Chemistry of Nitronyl Nitroxide Radicals Has Memory // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 597–604.

Исследование синтетических применений реакций разложения азидов в ряду пиразола Балалаева А.И.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: alexbalalaeva@mail.ru

Производные пиразолов представляют собой широко используемые в синтетической органической и медицинской химии ароматические гетероциклические соединения. Из литературы известно о существовании специфических внутримолекулярных нековалентных взаимодействиях атома азота азидо-группы и атома кислорода $N_{\beta} \cdots O$ [1]. В процессе синтеза изомерных производных азидо-пиразола в работе [2] было обнаружено влияние относительного расположения азидной и карбоксильной групп на ход реакции этерификации (Схема 1).

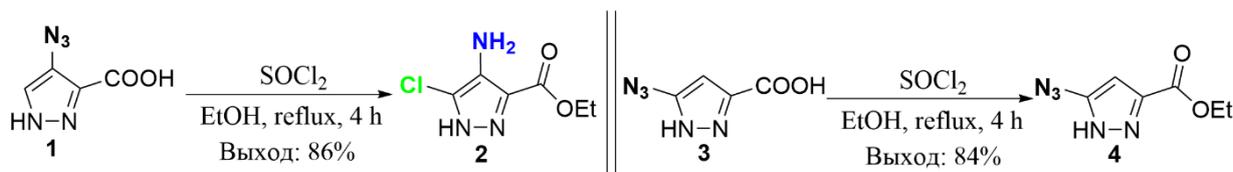


Схема 1.

Синтетическими и квантовохимическими методами было показано, что наличие специфических аттрактивных внутримолекулярных взаимодействий способствует снижению барьера элиминирования молекулы азота.

Применяя аналогичные условия кислотного катализа к замещенным в первом положении региоизомерам **5** и **7**, были зарегистрированы различия в реакционной способности двух систем (Схема 2). Так, в случае изомера **5** был получен ожидаемый продукт **6**, в то же время, изомер **7** претерпевал декарбоксилирование в этих условиях с образованием единственного продукта **8**.

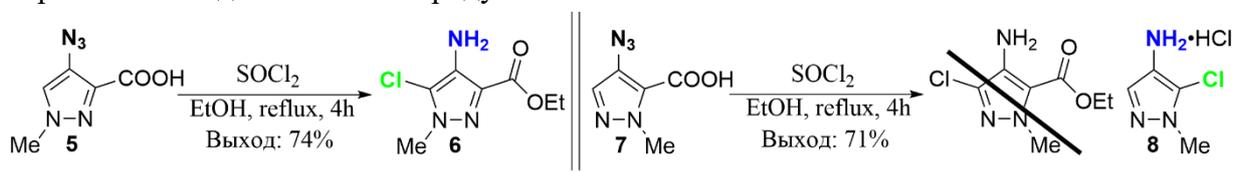


Схема 2.

Поскольку кислотное разложение азидов протекает через образование нитрениевого иона, результаты квантовохимических расчетов показали стабилизацию иона орто-заместителем, было изучено стабилизирующее влияние атома азота (Рис. 1).

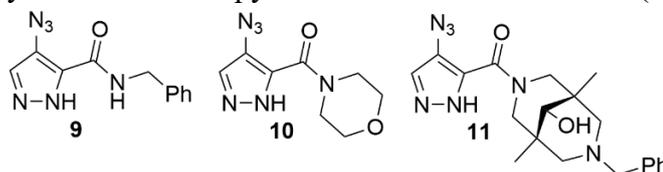


Рис. 1.

Таким образом, методами вычислительной и синтетической химии были установлены и доказаны принципиальные различия в реакционной способности 3- и 4-азидо-1*H*-пиразолкарбоксилатов, замещенных в 1 положении региоизомеров, предложены механизмы протекающих процессов, предложен новый способ функционализации производных пиразолов.

Литература

1. Madhusudhanan M.C. et al. Azide...Oxygen Interaction: A Crystal Engineering Tool for Conformational Locking // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 42. P. 22797–22803.
2. Dalinger A.I. et al. Synthesis of Novel Azides and Triazoles on the Basis of 1*H*-Pyrazole-3(5)-Carboxylic Acids // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. Vol. 56, № 2. P. 180–191.

Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность производных стрептоцида

Балбуцкий Е.А.,¹ Полунина П.В.¹

Студенты 2 курса бакалавриата

¹ Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, естественно-географический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: balbuckijgor@gmail.com

Сульфаниламиды стали первыми лекарственными средствами, позволившими проводить успешную профилактику и лечение разнообразных бактериальных инфекций. Среди таких соединений, пожалуй, самым известным является Стрептоцид – 4-аминобензолсульфаниламид, который был открыт в 1932 г. В настоящее время в медицине широко используются производные Стрептоцида [1]. Все используемые препараты являются продуктами взаимодействия п-аминобензолсульфохлаорида с первичными гетероциклическими аминами. Функционализацию стрептоцида можно провести другим путем – по аминогруппе. В связи с этим **целью** данной работы является синтез и характеристика физико-химических и биологических свойств продуктов алкилирования различных нуклеофилов 2-хлор-N-(4-сульфамойлфенил)-ацетамидом [2], синтез которого осуществляли по схеме (схема 1):

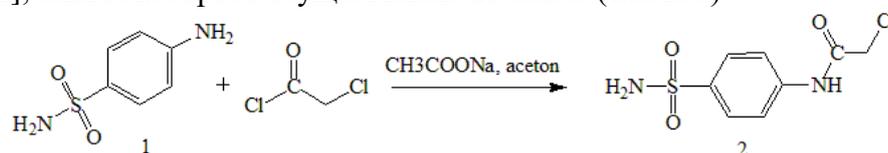


Схема 1. Схема синтеза 2-хлор-N-(4-сульфамойлфенил)-ацетамида

Далее 2-хлор-N-(4-сульфамойлфенил)-ацетамид (2) использовался для алкилирования N-нуклеофилов – замещенных пиперидинов, пиперазинов и морфолина – в системе K_2CO_3 /ацетонитрил, при температуре $50^\circ C$, в течение 4 – 8 часов. Завершение реакции определяли по ТСХ. Структура полученных соединений доказана с привлечением данных ЯМР 1H спектроскопии. Был получен ряд новых соединений, содержащих фрагмент стрептоцида с хорошими и умеренными выходами (рис. 1).

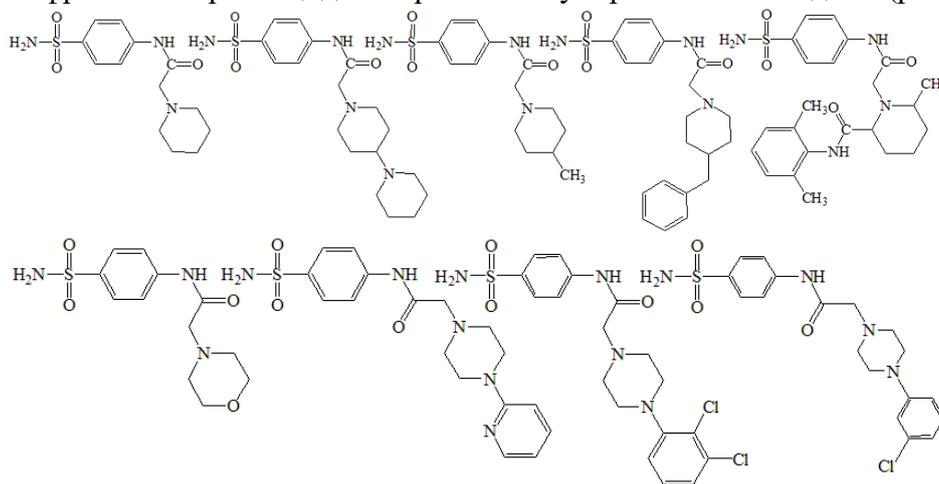


Рис. 1 Структурные формулы продуктов N-алкилирования

Определение потенциальной биологической активности с помощью компьютерной программы PASS показало, что все представленные в работе соединения, являются ингибиторами различных АТФаз.

Литература

1. Регистр лекарственных средств России: сайт. URL: <https://www.rlsnet.ru/> (дата обращения 07.03.22).
2. Alafeefy, Ahmed M.; Ceruso, Mariangela; Al-Tamimi, Abdul-Malek S.; Del Prete, Sonia; Capasso, Clemente; Supuran, Claudiu T.; *Bioorganic and Medicinal Chemistry*; vol. 22; № 19; 2014; p. 5133 - 5140

Синтез β -(4-семикарбазидо)пропановых кислот и их производных

Банищikov П.Э., Шуталев А.Д.

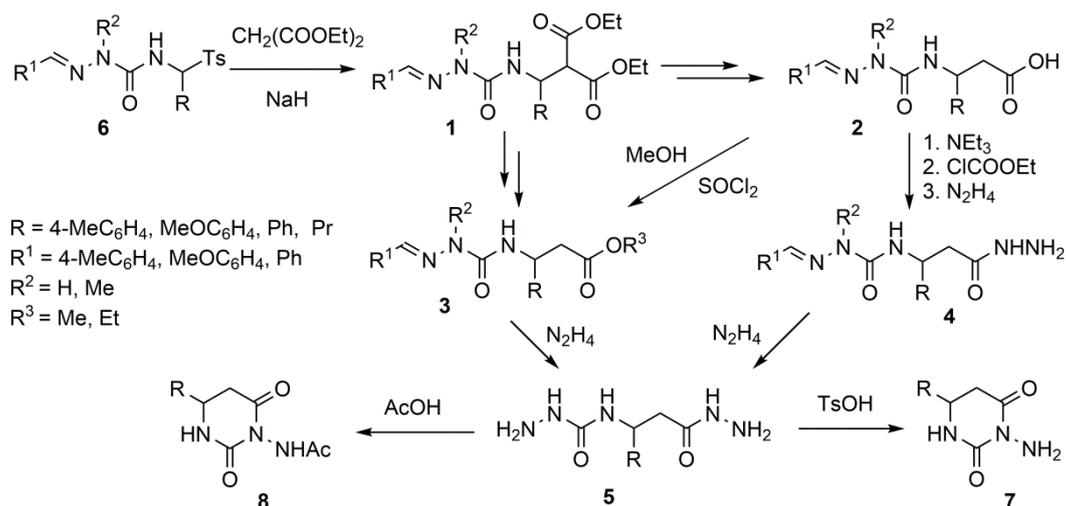
Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: chatrapati2011@bk.ru

β -(4-Семикарбазидо)карбоновые кислоты и их производные до настоящего времени остаются труднодоступными и малоизученными соединениями. В то же время, известно, что некоторые их представители проявляют различные виды биологической активности. Кроме того, указанные соединения имеют несколько электрофильных и нуклеофильных центров, что обуславливает их разностороннюю реакционную способность и предполагает возможность их широкого использования в органическом синтезе, в частности в синтезе различных гетероциклических соединений. В настоящем сообщении мы описываем получение β -(4-семикарбазидо)пропановых кислот и некоторых их производных **1–5**, основанное на реакции амидоалкилирования малонового эфира с помощью 4-(тозилметил)семикарбазонов **6**, а также синтез ранее неизвестных 3-амино-5,6-дигидроурацилов **7** и их ацилированных производных **8**.

Первая стадия синтеза включала реакцию соединений **6** с натриймалоновым эфиром, приводящая с высокими выходами к продуктам замещения тозильной группы, семикарбазонам **1** (Схема 1).

Схема 1. β -(4-Семикарбазидо)пропановые кислоты и их производные

На следующем этапе семикарбазоны **1** в 2-3 стадии были превращены в кислоты **2** и метиловые или этиловые эфиры **3**. При обработке эфиров **3** избытком гидразина в кипящем этаноле были получены гидразиды **5**. Эти же соединения были синтезированы альтернативным методом из кислот **2**. На первой стадии через промежуточное образование смешанных ангидридов получены гидразиды семикарбазонов **4**, которые реакцией с гидразином в более жестких условиях были превращены в гидразиды **5**.

Все полученные соединения **1–5** были тестированы в различных реакциях гетероциклизации. В настоящее время положительные результаты были достигнуты лишь в случае гидразидов **5**. При кипячении этих соединений в ацетонитриле в присутствии TsOH или TFA протекает образование 3-амино-5,6-дигидроурацилов **7**, а кипячение в уксусной кислоте получают 3-ацетиламино-5,6-дигидроурацилы **8**. Интересно отметить, что соединения **8** характеризуется затрудненным внутренним вращением вокруг связи N-N, что проявляется в наличии двух наборов сигналов аналогичных протонов в спектре ¹H ЯМР в ДМСО-*d*₆.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 20-03-00928.



5-Иод-1,2,3-триазолы как предшественники диазосоединений в реакциях циклопропанирования и C-H активации

Барашкова К.А., Котовщиков Ю.Н., Латышев Г.В., Лукашев Н.В., Белецкая И.П.

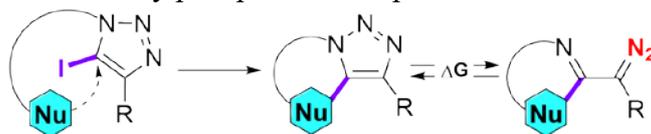
Студент, 3 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

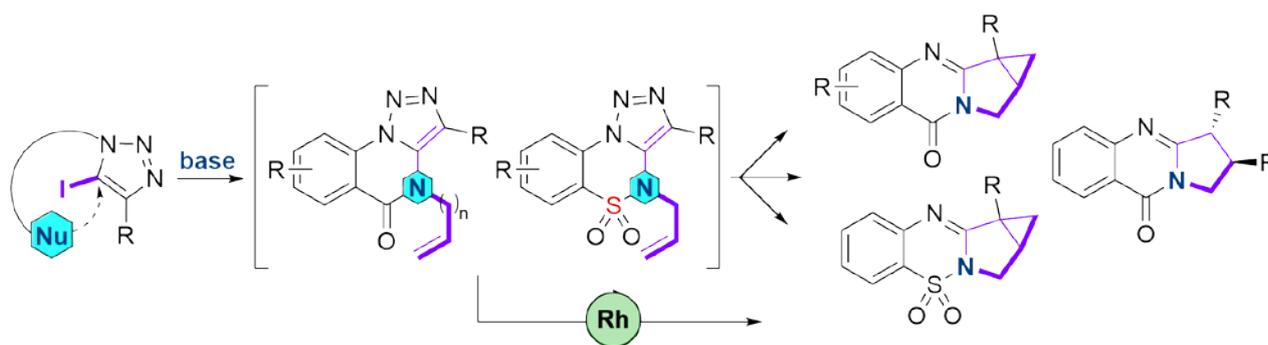
E-mail: BarashkovaXe@yandex.ru

Дiazосоединения являются перспективными субстратами для получения большого разнообразия функционализированных молекул. Однако, несмотря на все достоинства данных соединений, существует ряд недостатков, связанных, в том числе, с их хранением и синтезом. В то же время некоторые типы 1,2,3-триазолов могут служить удобными и легкодоступными предшественниками diaзосоединений за счет электроциклического раскрытия кольца. В частности, таутомерия «триазол-диазоимин» хорошо известна для *N*-сульфонилтриазолов и триазолопиридинов. В присутствии переходных металлов или кислот Льюиса, а также при термической или фотохимической активации эти соединения можно использовать для генерации металлокарбеноидов. На основе этих превращений разработаны подходы к разнообразным структурам, среди которых фармацевтически значимые и природные соединения.

Недавно в нашей научной группе был разработан подход к получению 1,2,3-триазол-конденсированных гетероциклов путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения в 5-иодтриазолах. Некоторые из полученных аннелированных триазолов склонны к электроциклическому раскрытию с образованием диазо-формы.



В настоящей работе данный подход был использован для получения ряда производных хиназолинона и бензотиазин-диоксида, содержащих бицикло[3.1.0]гексановый фрагмент.



Эффективность некаталитического циклопропанирования сильно зависит от размера образующегося цикла и природы нуклеофильной группы: реакция не происходит для гомоаллилзамещенных ($n=2$) хиназолинонов, и с трудом протекает для аллилзамещенных бензотиазин-диоксидов. В последнем случае, использование родиевого катализа позволяет получить целевые продукты. Также было показано, что при катализе Rh(II) стабильные триазолохиназолиноны можно вовлечь во внутримолекулярную реакцию внедрения по связи C-H.

Работа поддержана грантом РФФ № 21-73-00161



Циклопентадиенил-боргидридные комплексы лантанидов с незамещенным циклопентадиеном: широкое структурное разнообразие и высокая каталитическая активность

Бардонов Д. А.^{1,2}, Садртдинова Г. И.^{1,2}, Ройтерштейн Д. М.^{1,2}

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

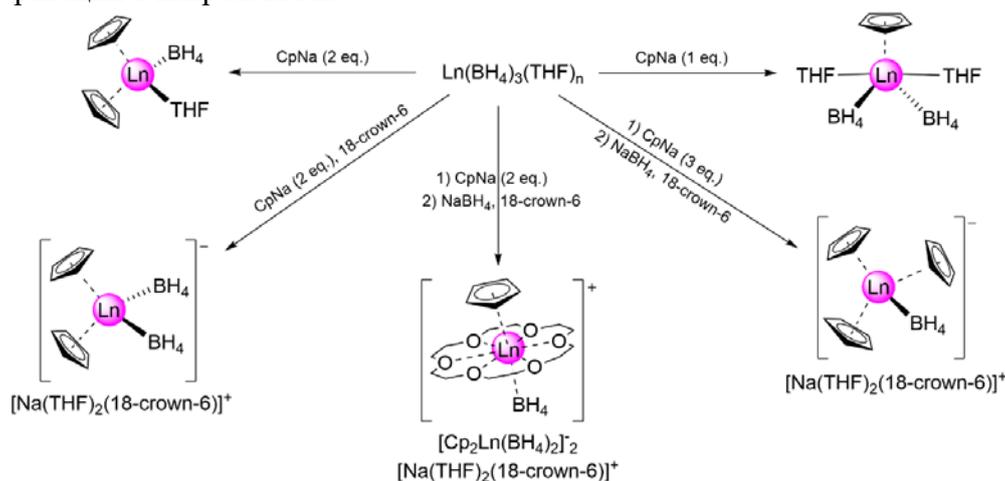
²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

E-mail: daniil.bardonov@yandex.ru

Методы синтеза боргидридов лантанидов $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_x]$ из хлоридов лантанидов и боргидридов щелочных металлов известны с 1970-ых годов. В качестве прекурсоров для синтеза лантанидорганических соединений (ЛОС) эти вещества предпочтительнее хлоридов из-за их лучшей растворимости в органических растворителях. Несмотря на это, число структурно охарактеризованных металлоорганических комплексов лантанидов, содержащих BH_4^- -анион крайне невелико.

Наиболее изученными из всех ЛОС с боргидридным лигандом являются комплексы с алкил- и триметилсилилзамещенными циклопентадиенил-анионами, тогда как комплексы с анионом незамещенного циклопентадиена практически не известны.

Целью данной работы был синтез циклопентадиенил-боргидридных комплексов лантана, неодима, гадолиния, тербия и лютеция, содержащих незамещенный циклопентадиенил-анион, и изучение каталитической активности полученных соединений в полимеризации ϵ -капролактона.



Нами были получены моно-, бис- и трисциклопентадиенил-боргидридные комплексы лантанидов[1]. По данным РСА для циклопентадиенильных комплексов неодима были получены пять различных структурных типов комплексов и комплексных ионов, два из них, а именно $[\text{CpNd}(\text{18-crown-6})(\text{BH}_4)]^-$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) и $[\text{Cp}_3\text{NdBH}_4]^+$, были обнаружены впервые. Кроме того, был получен уникальный комплекс лантана, в элементарной ячейке которого одновременно присутствуют комплексные анионы $[\text{Cp}_3\text{LaBH}_4]^-$, $[\text{Cp}_2\text{La}(\text{BH}_4)_2]^-$ и комплексный катион $[\text{CpLa}(\text{18-crown-6})(\text{BH}_4)]^+$. Было показано, что моно- и бисциклопентадиенильные комплексы неодима показывают высокую активность в полимеризации ϵ -капролактона, а полученные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($1.17 \div 1.38$).

Работа выполнена в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)» в 2021–2022 гг (грант №21-04-034).

Литература

1. Bardonov D. A. *et al.* Cyclopentadienyl lanthanide borohydrides derived from the unsubstituted cyclopentadienyl ligand. Unprecedented structural diversity and ϵ -caprolactone polymerization // *Inorganica Chimica Acta*. 2022, №529. 120638



Неожиданная псевдо-четырёх компонентная реакция для 2-арилиденциклопентанонов в синтезе 2-(орто-гидроксиарил)циклопента[*b*]пиридинов

Баталин С.Д., Хрусталева А.А.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: batalinsd@bk.ru

Пиридиновое гетероциклическое ядро нашло свое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Одним из методов построения этой гетероциклической системы является метод Крёнке, который в классическом варианте представляет собой взаимодействием α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с фенацилпиридиный галогенидами в присутствии донора аммиака[1].

Ранее было показано[2], что использование кросс-сопряженных циклопентанонов в реакции с 2-гидроксифенацилпиридиный иодидом приводит к образованию 7-арилиден-4-арил-2-(2-гидроксифенил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридинов. С целью получения незамещённых по 7 положению 2-(2-орто-гидроксиарил)циклопента[*b*]пиридинов с последующей функционализацией данного положения нами была рассмотрена реакция Крёнке для 2-арилиденциклопентанонов. Было обнаружено необычное поведение 2-арилиденциклопентанонов в данном превращении – вместо ожидаемых 4-арил-2-(орто-гидроксиарил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридинов в качестве продуктов были выделены ранее известные циклопента[*b*]пиридины[2,3], которые имеют в 7 положении арилиденный заместитель.

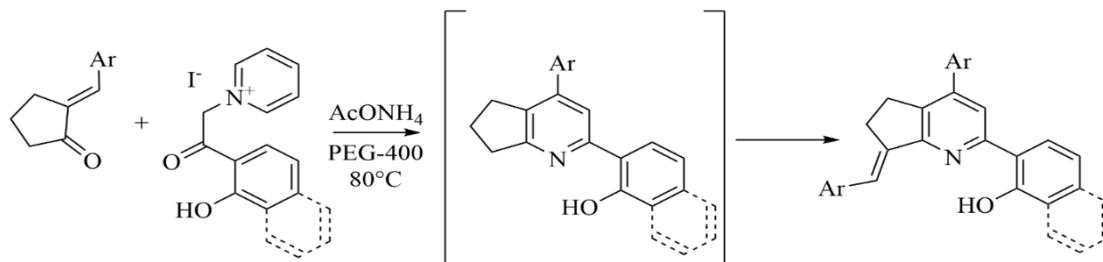


Рис. 1. Реакция Крёнке для 2-арилиденциклопентанонов

На основе выявленных оптимальных соотношений исходных реагентов (2:1) для получения известных систем иным способом и дополнительного исследования по нагреванию 2-арилиденциклопентанонов в ПЭГ-400 в присутствии ацетата аммония без соли пиридиния, предполагается что незамещённые по 7 положению 2-(орто-гидроксиарил)циклопента[*b*]пиридины являются интермедиатами в домино-процессе по получению 7-арилиден-2-(орто-гидроксиарил)циклопента[*b*]пиридинов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90088.

Литература

1. Kröhnke F. The specific synthesis of pyridines and oligopyridines // *Synthesis*, 1976, Vol. 1, P. 21-24.
2. PEG-400 assisted Kröhnke synthesis of 2-(2-hydroxyphenyl)-4-arylpyridines annulated by C₅-C₆ cycles with substituted benzylidene group // Batalin S., Golikova M., Khrustaleva A., Pchelintseva N. *Synth. Commun.* 2020, Vol. 50, P. 659-668.
3. Substituted 2-(ortho-hydroxyaryl)cyclopenta[*b*]pyridines: synthesis, and fluorescent properties under neutral, acidic medium and solid state // Batalin S.D., Golikova M.A., Khrustaleva A.A., Bakal A.A., Ponomareva T.S., Gorycheva I. Yu. *ChemistrySelect*, 2021, Vol. 6, P. 11375-11380.

Синтез и исследование потенциальных фотосенсибилизаторов на основе водорастворимых корролов для фотоинактивации патогеновБаянов Д.Д.,¹ Петрова Д.В.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, РоссияE-mail: danila.bayanov@gmail.com

Одним из наиболее перспективных и изучаемых методов инактивации патогенов является метод фотодинамической инактивации (ФДИ). В его основе лежит способность хромофоров поглощать световую энергию и генерировать различные активные формы кислорода. Порфириновые, фталоцианиновые соединения широко применяются как фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии и ФДИ [1]. Их аналоги – корролы в данном контексте менее изучены. Мы полагаем, что благодаря своим уникальным структурным особенностям (трапециевидное строение координационного центра за счет отсутствия одного метинового мостика) корролы могут оказаться перспективными кандидатами для ФДИ.

Одним из требований, предъявляемых к фотосенсибилизаторам, является их растворимость в водных биологических средах. Поэтому нами было решено сосредоточить свое внимание на синтезе корролов имеющие либо сульфо- либо пиридилные группы, так как, введение данных групп в состав порфириновых макрогетероциклов способствует их растворимости в воде [2]. Таким образом нами в две стадии был осуществлен синтез двух водорастворимых корролов. Сульфо-производные были получены сульфированием трифенилкоррола, при этом была получена смесь соединений, содержащих три и четыре сульфогруппы (схема 1).

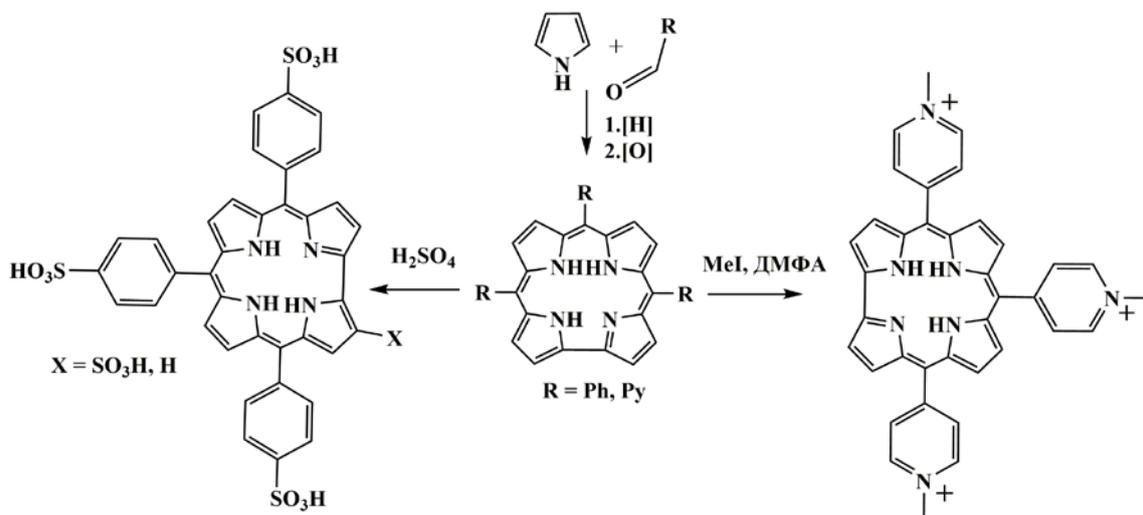


Схема 1. Синтез водорастворимых корролов

Структура всех полученных соединений доказана спектральными методами (¹H ЯМР, ИК, ЭСП и масс-спектрометрии), а их чистота охарактеризована данными ТСХ и элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.

Литература

1. Macdonald, I. J. Basic principles of photodynamic therapy. / I. J. Macdonald, T. J. Dougherty // J. Porphyrins Phthalocyanines. - 2001. - Vol. 5. - P. 105–129.
2. Hambright, P. Chemistry of Water Soluble Porphyrins // In: The Porphyrin handbook / Eds. K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. – Acad. Press: New York. – 2000. - Vol.3. - P.132-208.

Синтез и биологическая активность метилпиридиниевых солей на основе витамина В₆

Белова М.А., Сапожников С.В., Булатова Е.С.

Студент, 4 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Научно-образовательный центр фармацевтики, Казань, Россия

E-mail: MarABelova@stud.kpfu.ru

Возрастающая резистентность микроорганизмов к существующим лекарственным препаратам делает разработку новых антибактериальных средств одной из серьезнейших задач современной медицинской химии.

Ранее в нашей исследовательской группе было показано, что четвертичные аммониевые соединения на основе производных пиридоксина обладают высокой антибактериальной активностью и представляют интерес для разработки новых антисептических средств. В настоящей работе проведено развитие этих исследований с применением концепции "soft drug", которая подразумевает введение биodeградируемых линкеров между гидрофильной и липофильной частями молекулы для снижения токсичности. Для этого были получены метилпиридиниевые соли амидов (6), сложных эфиров (9) ацеталей пиридоксина и шестичленные ацетали пиридоксина (7) с липофильными заместителями (схема 1).

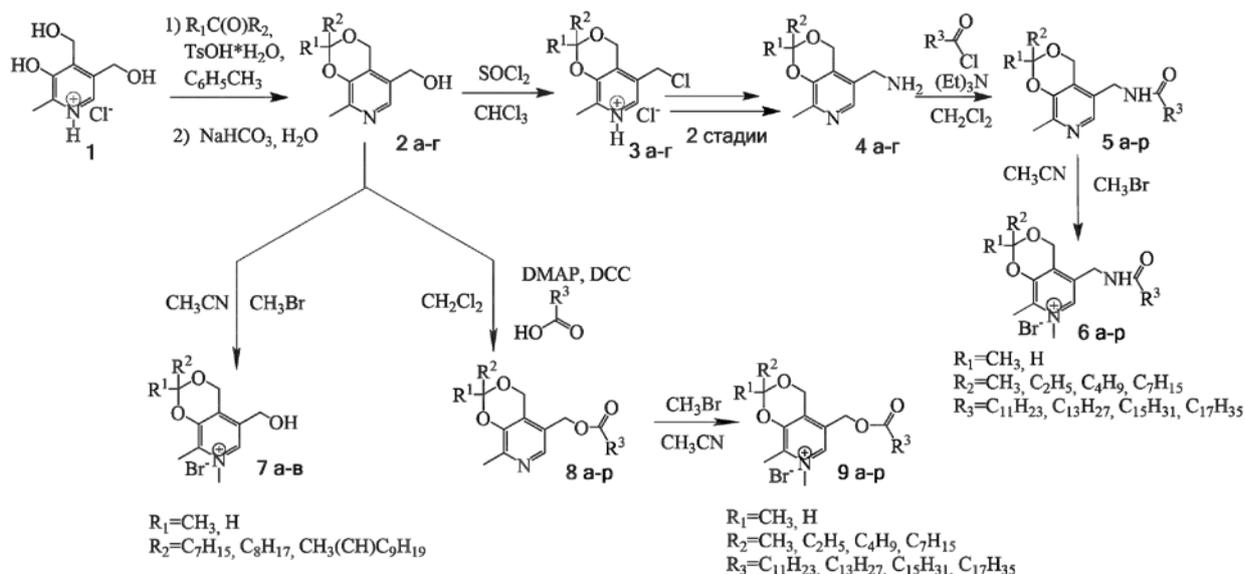


Схема 1. Синтез метилпиридиниевых солей на основе витамина В₆

По результатам первичного скрининга антибактериальной активности *in vitro* на шести музейных штаммах бактерий некоторые из полученных соединений проявили высокую активность. Шесть "соединений-лидеров" были протестированы *in vitro* на клинических штаммах микроорганизмов и проявили активность на уровне современных лекарственных препаратов - мирамистин, хлоргексидин, что подтверждает перспективность этого класса соединений для разработки новых антисептиков.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности №0671-2020-0053.



Синтез и спектральные свойства новых фенилзамещенных фталоцианинов Ho(III)

Белюсов М.С., Воробьев Д.В.

студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Email: dv.vorobyev@mail.ru

Осуществлён синтез фталоцианиновых комплексов лантанидов(III) с фенильными заместителями. Изучены оптические свойства красителей в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Фталоцианины – это гетероциклические соединения, родственные природным порфиринам. Они обладают 18 π -электронной системой сопряжения, что обеспечивает их цвет (сине-зеленый), а также ряд практически значимых свойств, например: сенсорные и полупроводниковые. Фталоцианины могут образовывать комплексы практически со всеми металлами периодической системы Менделеева. Особый интерес представляют комплексы сэндвичевого строения состава лантанид : фталоцианин 1:2 или 2:3. Комплексы состава лантанид : фталоцианин 1:2 (двухпалубные фталоцианины) существуют в виде устойчивых органических радикалов $[\text{Pc}^2\text{-Ln}^3\text{Pc}^{\cdot-}]^{\cdot}$ и обладают поглощением в ближней ИК области. Это позволяет рассматривать данные соединения как перспективные ИК метки.

Для получения фталоцианиновых комплексов нами использовались метод темплатного синтеза из 4,5-дифенил-фталоцианина и метод металлизации фталоцианинового лиганда. Для идентификации целевых соединений использованы MALDI TOF масс-спектрометрия, ЯМР и ИК спектроскопия.

Показано, что для двухпалубного фталоцианина в ближней ИК области наблюдаются полосы поглощения при 925 нм и 1421 нм, которые соответствуют электронным переходам неспаренного электрона.

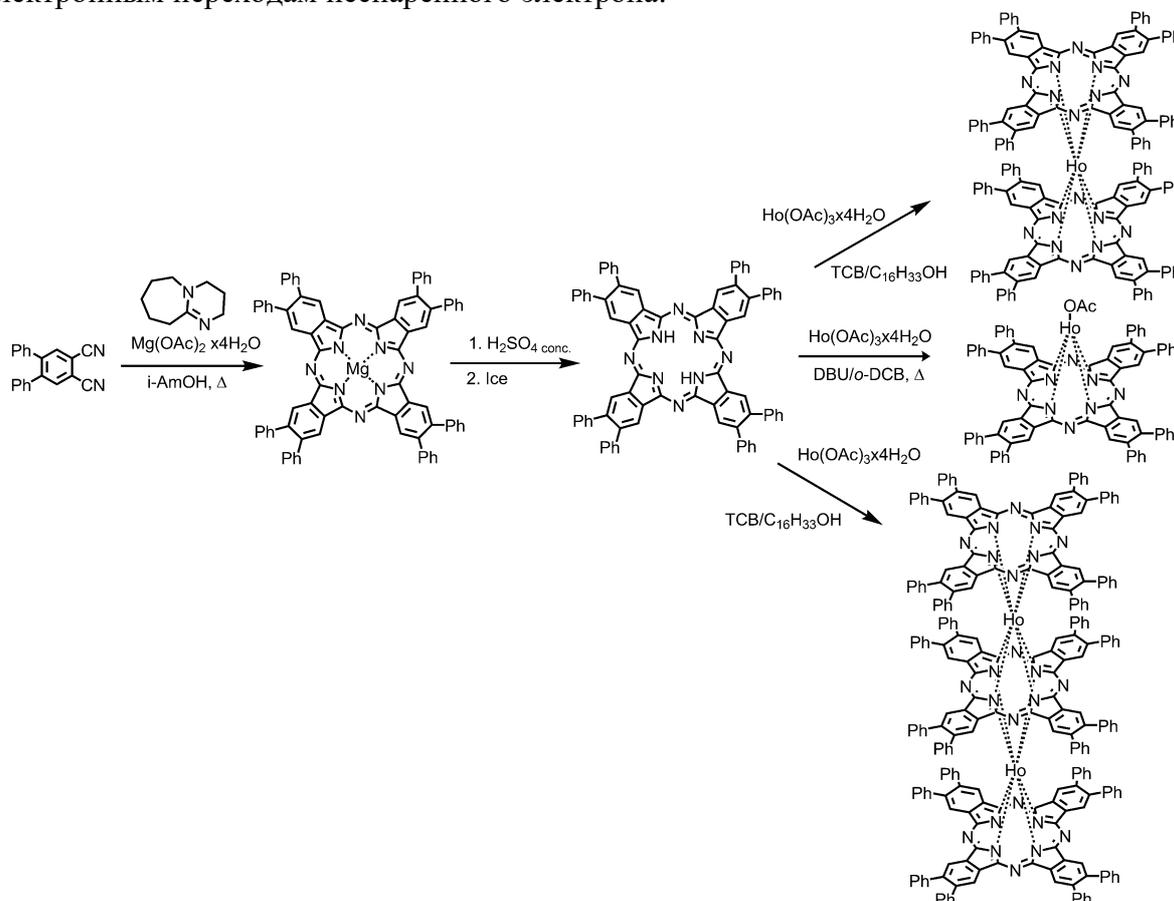


Схема 1.





Синтез фосфорных пептидомиметиков с потенциальными антиоксидантными свойствами

Биль И.В.

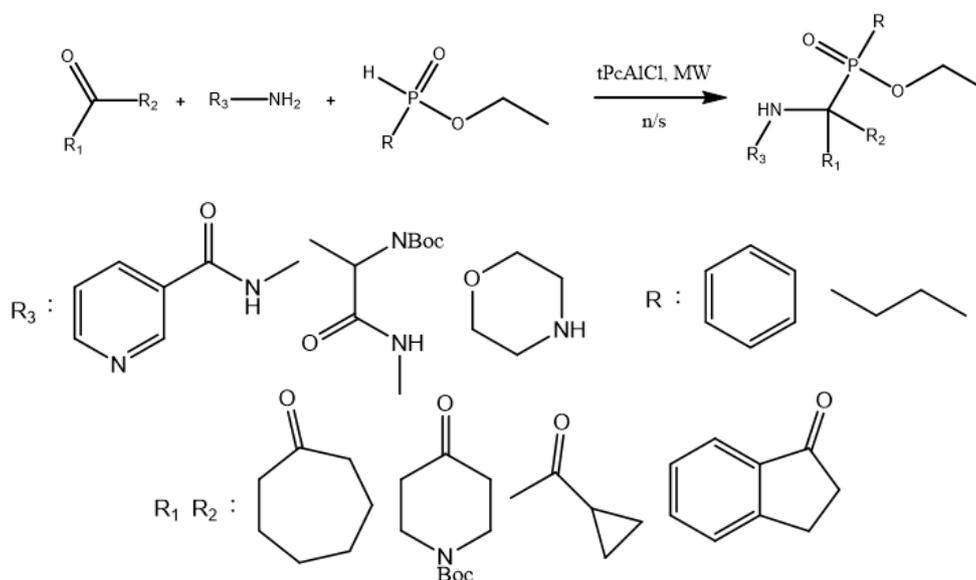
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, Москва, Россия.

E-mail: igor.bil@chemistry.msu.ru

Фосфорсодержащие аналоги аминокислот, в частности α -аминофосфонаты и α -аминофосфинаты, представляют значительный интерес для медицины, поскольку обладают широким спектром биологической активности: противовирусной, противомикробной и противогрибковой, антипаразитарной, пролиферативной и т. д. [1] Известно, что лечение различных заболеваний фармакологическими агентами часто сопровождается окислительным стрессом, из чего следует необходимость в наличии антиоксидантной активности лекарственных препаратов. В связи с чем изучение антиоксидантных свойств α -аминофосфонатов и α -аминофосфинатов является актуальным направлением.

В литературе известно множество биологически активных α -аминофосфонатов разнообразной структуры, но информации об α -аминофосфинатах существенно меньше, а их антиоксидантные свойства практически не изучены.



Ранее в наших исследованиях было показано, что использование тетра-*трет*-бутилфталоцианиналюминий хлорида ($tPcAlCl_3$) в качестве катализатора трехкомпонентной реакции гидрофосфорилирования (реакции Кабачника-Филдса) и двухкомпонентной (реакции Пудовика) является эффективным и универсальным путем в создании α -аминофосфонатов. [2] В рамках данного исследования осуществлен синтез серии α -аминофосфинатов на основе первичных, вторичных аминов, гидразидов аминокислот, кетонов и эфиров фосфиновой кислоты с использованием катализа фталоцианином. Было установлено, что получение фосфинатов в отличие от фосфонатов возможно только в комбинации этого метода с микроволновой активацией без растворителя.

Литература

1. M.M. Abdou, P.M. O'Neill, E. Amigues, M. Matziari, *Drug Discov Today*. **2019**, 24(3)
2. M.V. Shuvalov, S.Yu. Maklakova, E.V. Rudakova, N.V. Kovaleva, G.F. Makhaeva, T.A. Podrugina, *Russian Journal of General Chemistry*. **2018**, 88, 9, 1410-1425





Синтез и оптические свойства 6-стирилпиридин-3,4-дикарбонитрилов и их 2-аминопроизводных

Блинов С.А., Федосеев С.В.

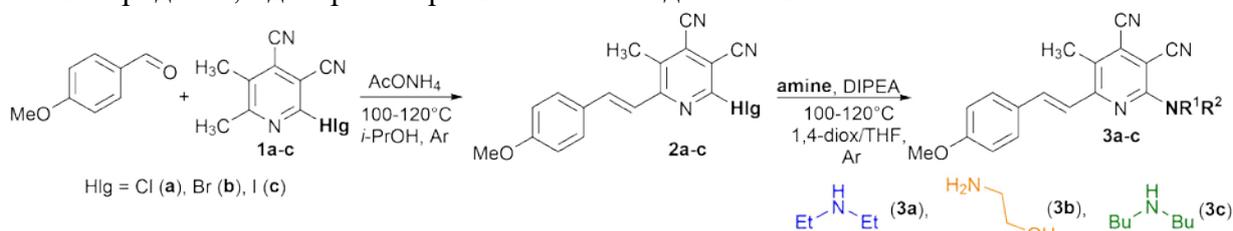
Студент, 3 курс бакалавриата

Чувашский Государственный Университет им. И.Н.Ульянова, Чебоксары, Россия

E-mail: sega2288sega@gmail.com

Производные пиридина находят все большее применение в разных сферах науки и техники. Наличие в молекуле пиридина электроноакцепторных групп открывает новые возможности их использования в качестве красителей, флуорофоров и хемосенсоров. Ранее были показаны методы синтеза, химические и оптические свойства 2-галогенпиридин-3,4-карбонитрилов **1** [1, 2].

Нами обнаружено, что при нагревании соединений **1a-c** с 4-метоксибенальдегидом в присутствии ацетата аммония приводит к 2-галоген-5-метил-6-(4-метоксистирил)пиридин-3,4-дикарбонитрилов **2** с выходом 58-89 % (схема). При взаимодействии 6-стирил-2-хлорпиридина **2a** с аминами в среде 1,4-diox/THF=1/1 в присутствии DIPEA были получены 2-аминопроизводные 6-(4-метоксистирил)-5-метилпиридин-3,4-дикарбонитрилы **3a-c** с выходом 46-82 %.



Строение соединений **2** и **3** установлено комплексом физических методов, таких как ИК, ЯМР ¹H спектроскопия и масс-спектрометрия.

В таблице 1 приведены максимумы поглощения растворов, коэффициенты молярной экстинкции, интенсивность и максимумы поглощения флуоресценции в растворе и твердофазной флуоресценции соединений **2** и **3**.

Таблица 1. Оптические свойства 2-галоген-6-стирилпиридин-3,4-дикарбонитрилов **2a-c** и их 2-аминопроизводных **3a-c**

Соед.	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	ϵ , л/(моль·см)	$\lambda_{\max}^{\text{flu}}$, нм	I, у.е.*	$\lambda_{\max}^{\text{fluo solid}}$, нм	I, у.е.*
2a	406	17293	515	91	606	33
2b	403	15564	516	93	–	–
2c	409	24873	511	73	–	–
3a	367, 431	6416	491	78	531	465
3b	358, 426	20999	495	120	522, 580	526
3c	365, 438	16798	480	421	533	377

* Интенсивность флуоресценции указана в условных единицах (у.е.) флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse.

Таким образом, были синтезированы 2-галоген-6-стирилпиридин-3,4-дикарбонитрилы **2**, на основе которых взаимодействием с аминами были синтезированы 2-аминозамещенные 6-стирилпиридин-3,4-дикарбонитрилы. Исследование оптических свойств 2-галоген и 2-аминозамещенных пиридин-3,4-дикарбонитрилов показало, что замена галогена на аминогруппу приводит к увеличению интенсивности флуоресценции с гипсохромным смещением максимума спектра испускания как в растворе, так и в твердой фазе.

Литература

1. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafeenko V.A. Synthesis and solid-state fluorescence of aryl substituted 2-halogenocinchomeric dinitriles // RSC Advances. 2017. Vol. 7. P. 34886–34891.

2. Ershova A.I., Ievlev M.Yu., Maksimova V.N., Belikov M.Yu., Ershov O.V. Synthesis, Solution and Solid-State Fluorescence of 2-(N-cycloamino)cinchomeric Dinitrile Derivatives // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 7243–7248.



Полимерные ННС-наночастицы на основе амфифильных имидазолиевых производных каликс[4]аренов с оксиэтилазидными/пропаргилными фрагментами

Богданов И.М.,¹ Гарипова Р.И.,¹ Бурилов В.А.,¹ Миронова Д.А.,¹ Володина А.А.,¹ Султанова Э.Д.,¹ Соловьева С.Е.,² Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

*¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Казань, Россия
E-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru*

N-гетероциклические карбеновые лиганды (ННС), выделенные в стабильном виде около 30 лет назад, вызвали революцию в области современного металлокомплексного катализа. Сильные σ -донорные и слабые π -акцепторные свойства лигандов обуславливают образование четко структурированных термодинамически стабильных координационных соединений, и, следовательно, их широкое применение в создании новых эффективных каталитических систем.

Среди азотсодержащих гетероциклических карбенов большого внимания заслуживают полидентатные ННС, поскольку они обеспечивают высокую стабильность комплексов за счет хелатного эффекта, а также уникальный каркас в создании полиядерных гомо- и гетерометаллических координационных соединений [1]. Одним из таких вариантов являются полимерные N-гетероциклические карбены, получаемые путем сополимеризацией ННС-содержащего мономера либо фиксацией ННС-фрагментов на полимерном носителе.

Каликс[4]арены являются превосходными макроциклами для создания подобных полимерных систем благодаря возможности модификации верхнего и нижнего ободов и закрепления сразу нескольких функциональных фрагментов на единой молекулярной платформе. Наличие ННС-содержащих фрагментов с азидными и алкинильными группами на каликсареновой платформе позволяет получать методом клик-химии мицеллоподобные наночастицы, которые могут использоваться в органокатализе, металлокомплексном катализе, сорбции и т.д.

В данной работе получен полимерный ННС-носитель путем последовательной супрамолекулярной самосборки и катализируемой медью реакцией азид-алкинового циклоприсоединения на основе амфифильных имидазолиевых каликс[4]аренов с оксиэтилазидными/алкинильными фрагментами (схема 1). Было показано, что система из полимерного агрегата и ацетата палладия приводит к увеличению степени конверсии и селективности в модельной реакции кросс-сочетания Сузуки.

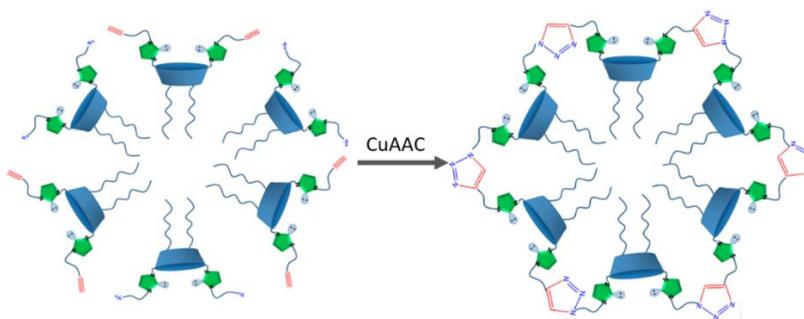


Схема 1. Получение полимерного ННС-носителя

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-73-10062.

Литература

1. De S., Udvardy A., Czégéni C.E., Joó F. Poly-N-heterocyclic carbene complexes with applications in aqueous media // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 400. P. 213038–213069.

**Взаимодействие донорно-акцепторных циклопропанов
с анилинами и бензиламинами:
синтез производных γ -пирролидона и тетрагидробенз[*b*]азепина**

Бойченко М.А.¹, Трушков И.В.², Иванова О.А.¹

Аспирант, 2 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: diopase.96@gmail.com

Фрагмент γ -лактама присутствует в большом числе биологически активных природных и синтетических соединений. В дополнение к этому, производные γ -лактама являются важными интермедиатами в синтезе более сложных полициклических молекул благодаря богатому спектру реакционной способности. И хотя существует множество методов синтеза γ -лактамов, актуальность простых направленных стратегий, обеспечивающих вариативность заместителей, не вызывает сомнений. В данной работе был разработан короткий и эффективный одностадийный подход к функционально замещенным пирролидин-2-онам из доступных 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров и анилинов или бензиламинов. Показано, что взаимодействие протекает эффективно в присутствии таких кислот Льюиса, как $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Y}(\text{OTf})_3$ в дихлорэтане. Полученные ациклические продукты далее превращали в целевые пирролидоны при помощи простых методик, включающих циклизацию при кипячении с уксусной кислотой в толуоле и последующее двухстадийное деалкоксокарбонилирование.

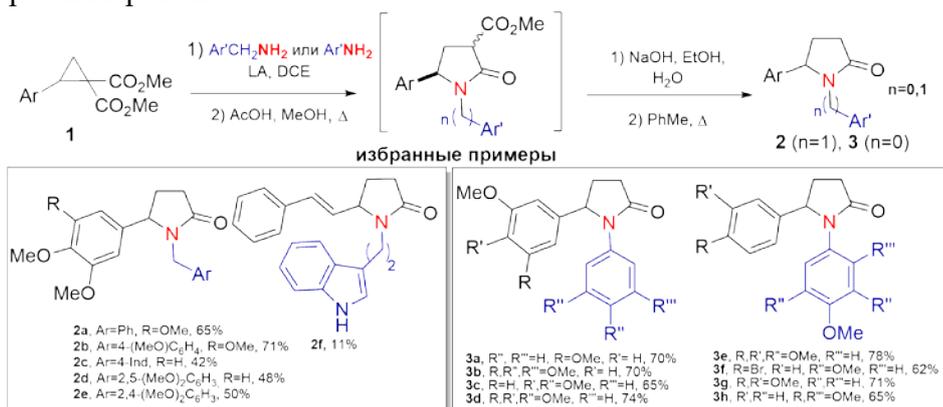


Схема 1. Синтез γ -пирролидонов и тетрагидробенз[*b*]азепинов

Показано, что окислительная циклизация пирролидонов **2**, под действием системы $\text{DDQ}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ приводит к синтезу тетрагидродибензо[*c,e*]пирроло[1,2-*a*]азепинов **4** [1,2].

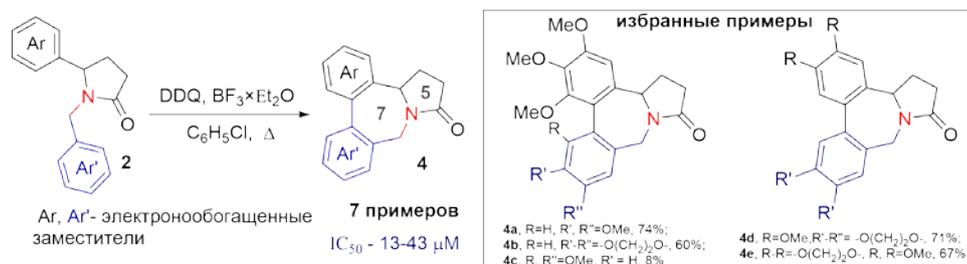


Схема 2. Синтез тетрагидробенз[*b*]азепинов **4**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

Литература

- Boichenko M. A., Ivanova O. A., Andreev I. A., Chagarovskiy A. O., Levina I. I., Rybakov V. B., Skvortsov D. A., Trushkov I. V. *Org. Chem. Front.* 2018, Vol. 5, P. 2829–2834.
- Boichenko M. A., Anisovich K. V., Shad M. S., Zhokhov S. S., Rybakov V. B., Dehaen W., Trushkov I. V., Ivanova O. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021, Vol. 57, P. 817–822.

Синтез и противовирусная активность новых C_1 -симметричных водорастворимых производных фуллерена с тремя различными типами ароматических аддендов

Большакова В.С.,^{1,2} Краевая О.А.¹

Студент, 3 курс специалитета

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: valeriya.bolshakova.01@mail.ru

Фуллерены нашли применение во многих областях науки и жизни, включая медицину, благодаря своим противовирусным, антиоксидантным, нейропротекторным и противоопухолевым свойствам. Однако они не способны растворяться в воде без предварительной функционализации. На данный момент существует множество способов ковалентной функционализации фуллеренового каркаса, а одним из наиболее эффективных среди них является реакция арилирования по Фриделю-Крафтсу хлорфуллерена $C_5-C_{60}Cl_6$ ароматическими сложными эфирами или кислотами. Одним из недостатков этого метода является возможность получения производных фуллерена $C_5-C_{60}Ar_5Cl$ лишь с одним типом аддендов. Недавно нами была разработана новая методика региоселективного получения производных фуллерена с двумя типами ароматических аддендов [1]. Синтез же индивидуальных производных фуллерена с тремя различными типами функциональных аддендов до недавнего времени оставался нерешенной задачей.

В рамках данной работы будет обсуждаться обнаруженная нами реакция присоединения производных тиофена по 5-6 двойной связи соединений с общей формулой $C_5-C_{60}Ar_5Th$, которая приводит к образованию ранее неизвестных несимметричных производных фуллерена с тремя различными типами аддендов $C_1-C_{60}Ar_5ThTh'H$ (схема 1). Состав и строение всех полученных соединений были подтверждены с использованием масс-спектрометрии и ЯМР спектроскопии. Кислотный гидролиз сложноэфирных групп в структуре соединений **1-8** позволил получить соответствующие карбоновые кислоты, калиевые соли которых продемонстрировали высокую растворимость в водных средах. Также некоторые синтезированные нами соединения продемонстрировали выраженную противовирусную активность в отношении вируса гриппа А/Puerto Rico/8/34 (H1N1) и двух типов вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1 NL4.3 и ВИЧ-2 ROD).

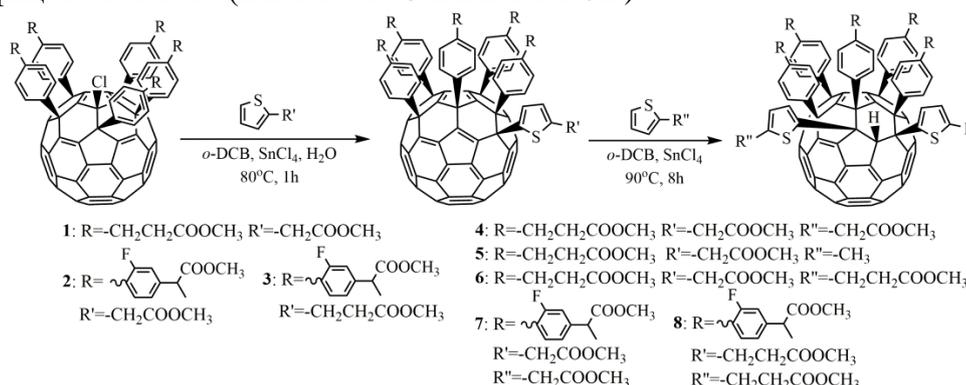


Схема 1. Синтез производных фуллерена с тремя различными типами функциональных аддендов

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №22-43-08005).

Литература

1. Kraevaya O. A., Bolshakova V. S., Peregudov A. S., Chernyak A. V., Slesarenko N. A., Markov V. Yu., Lukonina N. S., Martynenko V. M., Sinegubova E. O., Shestakov A. F., Zarubaev V. V., Schols D., Troshin P. A. Water-promoted reaction of $C_{60}Ar_5Cl$ compounds with thiophenes delivers a family of multifunctional fullerene derivatives with selective antiviral properties // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23. P. 7226–7230.

Синтез амидоэфиров щавелевой кислоты с потенциальной рострегуляторной активностью

Борискина М.В., Ощепков М.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
химико-фармацевтический факультет, Москва, Россия

E-mail: rjyatnrf_8@mail.ru

Регуляторы роста растений – это вещества, которые стимулируют или замедляют процессы развития или метаболизма у высших растений. В связи с неблагоприятными условиями окружающей среды на территории Российской Федерации актуален поиск соединений, обладающих антистрессовой и рострегуляторной активностью. В большой класс регуляторов роста с цитокининподобной активностью входят соединения, в составе которых присутствуют мочевиновые и/или карбаматные фрагменты, разделённые этиленовым мостиком. Рострегуляторной активностью обладают Картолин-2 [1], его предшественник – Оксикарбам [2], а также аналоги Картолина-2 на основе щавелевой кислоты – алкилоксамоилэтилзамещённые карбаматы [3].

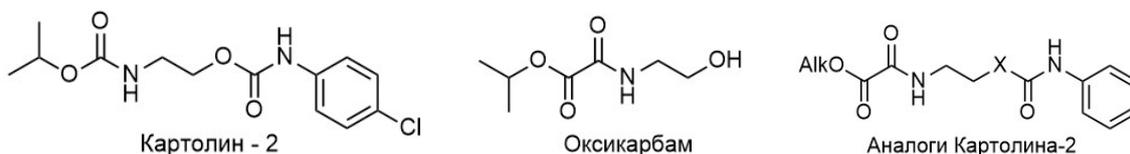


Рис. 1. Регуляторы роста с цитокининподобной активностью

Нами по представленной ниже схеме были синтезированы и выделены в чистом виде с хорошими выходами предшественники аналогов Картолина-2 – гидроксизетилкарбаматы.

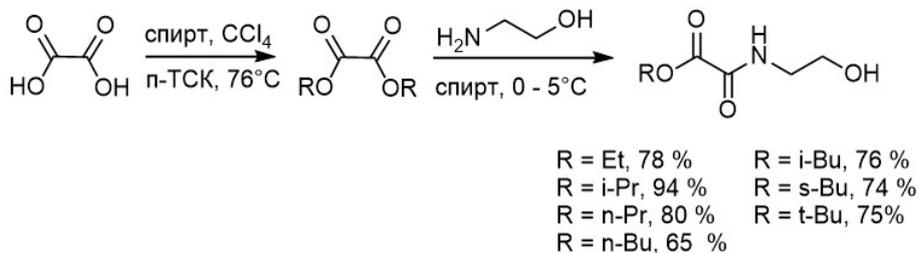


Схема 1. Синтез амидоэфиров щавелевой кислоты с потенциальной
рострегуляторной активностью

Для некоторых из полученных соединений изучена рострегуляторная активность антистрессового действия и мембранотропная активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-03-00492.

Литература

1. Oshchepkov M.S. et al. Natural and synthetic cytokinins and their applications in biotechnology, agrochemistry and medicine // Russian Chemical Reviews. 2020. Vol. 89, № 8. P. 787–810.
2. Monakhova O.F., Chernyad'ev I.I. Protective Role of Kartolin-4 in Wheat Plants Exposed to Soil Draught // Applied Biochemistry and Microbiology. 2002. Vol. 38, № 4. P. 373–380.
3. Kalistratova A. v. et al. Wheat (*Triticum aestivum* L.) Reaction to New Bifunctional Carbamate Compounds // Journal of Agricultural Science. Canadian Center of Science and Education, 2021. Vol. 13, № 9. P. 36.

Радикальное С-нитрование оксидом азота (IV) в среде сверхкритического CO₂

Будкова А.В.^{1,2}, Жарков М.Н.², Иванов Р.Е.², Злотин С.Г.²

Студентка, 2 курс специалитета

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

E-mail: alexa.budkova@mail.ru

Проведены реакции нитрования алканов, алкенов [1-2] и их производных в среде сверхкритического CO₂ и изучены параметры системы, влияющие на количественный и качественный состав нитро-продуктов.

Результаты показали, что октен-1 (**1**) под действием NO₂ в среде сверхкритического CO₂ превращалась в смесь 1-нитрооктанил-2-нитрита (**2**) и 1,2-динитрооктана (**3**) в соотношении 10:9. После прекращения реакции количественный и качественный составы продуктов не менялись. Изменения параметров системы существенно не влияли на результат процесса. С течением времени при стоянии на воздухе образовавшийся нитронитрит (**2**) гидролизовался до соответствующего нитроспирта (**4**).

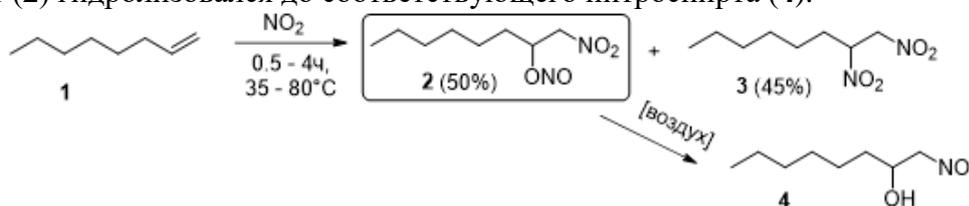


Схема 1. Нитрование октена-1 оксидом азота (IV) в среде ск- CO₂

Возможность нитрования алканов в аналогичных условиях продемонстрирована на примере циклогексана (**5**) и циклооктана (**6**) [3]. При минимальном количестве NO₂ и под действием УФ-облучения основными продуктами реакции стали нитроциклоалканы (**7**) и (**8**) с выходами 24 % и 13 % соответственно.

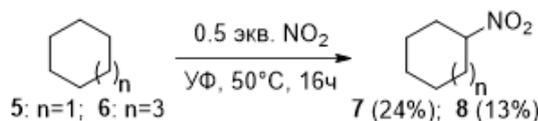


Схема 2. Нитрование циклогексана и циклооктана оксидом азота (IV) в среде ск-CO₂

Радикальное нитрование адамантана (**9**) в данных условиях привело к образованию мононитропроизводного (**10**) [4]. Наилучший выход нитроадамантана (**10**) (90 %) зарегистрирован при использовании 3х эквивалентов NO₂.

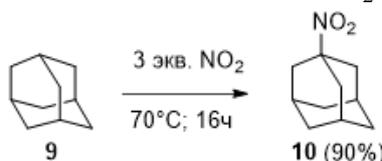


Схема 3. Нитрование адамантана оксидом азота (IV) в среде ск-CO₂

Выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00230).

Литература

1. D. H. Giamalva, G. B. Kenion, D. F. Church, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7059–7063
2. J. L. Powell, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, Appl. Magn. Reson. 1993, 5, 151–160.
3. S. Sakaguchi, Y. Nishiwaki, T. Kitamura, Angew. Chemie - Int. Ed. 2001, 40, 222-224
4. I. Tabushi, Y. Aoyama, S. Kojo, Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1177–1183



4-Нитропиразолин-5-оны – новый легкодоступный структурный класс фунгицидов для защиты растений

Будников А.С.,^{1,2} Лопатьева Е.Р.,¹ Сегидя О.О.,¹ Ластовко А.В.,^{1,3} Крылов И.Б.,^{1,2}
Иловыйский А.И.,^{1,2} Терентьев А.О.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Институт Органической Химии им Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская обл.

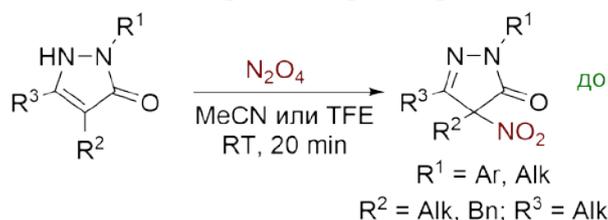
³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alsbudnikov@gmail.com

Разработка новых типов фунгицидов для сельского хозяйства обусловлена развитием грибковой резистентности к широко используемым соединениям. В настоящее время только четыре семейства агрохимических фунгицидов (классифицированных по способу действия) занимают около 80% мирового рынка.[1] Наиболее важными из них являются ингибиторы деметилирования (DMI, например, триазолы), «мультисайтовые» фунгициды, такие как дитиокарбаматы, ингибиторы Qo-сайта комплекса III, такие как производные стробилуринов, и ингибиторы сукцинатдегидрогеназы (SDHI). Из этого следует, что соединения с различными способами действия необходимы для расширения спектра фунгицидного контроля и минимизации риска развития резистентности.

В качестве нового структурного класса фунгицидов нами были предложены 4-нитропиразолин-5-оны. [2] В настоящей работе нами был разработан первый масштабируемый и практически применимый метод синтеза нитропиразолонов, позволяющий получать данные вещества в мультиграммовых количествах без необходимости в дальнейшей очистке. Синтезированные соединения показали высокую фунгицидную активность в отношении широкого спектра фитопатогенных грибов (*Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Sclerotinia sclerotiorum*). Ингибирование роста мицелия сравнимо или превосходит активность крезоксим-метила – широко применимого и коммерчески доступного фунгицидного препарата. Активность *in vitro* в отношении *S. aureus*, *C. albicans* и *A. niger* показала, что нитропиразолоны являются многообещающими кандидатами против патогенов человека. Установлено, что ключевыми факторами для проявления высокой фунгицидной активности являются ароматический заместитель у атома N1 и малые заместители, такие как метильные, в положениях C3 и C4 пиразолонового цикла.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20190.



- масштабируемый синтез до 20 г без хроматографической очистки или перекристаллизации
- широкодоступные реагенты
- высокая фунгицидная активность

Литература

1. Jeschke, P. Progress of Modern Agricultural Chemistry and Future Prospects: Progress of Modern Agricultural Chemistry and Future Prospects. // Pest Manag. Sci. 2016, 72 (3), 433–455.
2. I. B. Krylov, A. S. Budnikov, E. R. Lopat'eva, G. I. Nikishin, A. O. Terent'ev, Mild Nitration of Pyrazolin-5-ones by a Combination of Fe(NO₃)₃ and NaNO₂: Discovery of a New Readily Available Class of Fungicides, 4-Nitropyrazolin-5-ones // Chem. Eur. J., 2019, 25, 5922



**Электрохимическая трансформация алифатических спиртов в нитрилы****Букурова В.С., Войтенко В.Н., Максименко М.В., Антропов Г.П.***Студент, 2 курс бакалавриата**Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: bukurova.varvara2015@yandex.ru*

Окислительные трансформации спиртов в карбонильные соединения и функциональные производные кислот - наиболее значимые синтезы в прикладной органической химии. Нитрильная группа является важным промежуточным звеном в органическом синтезе многих фармацевтических препаратов. Для превращения спиртов используются как химические, так и электрохимические методы. При окислении первичных и вторичных спиртов в соответствующие продукты используются: смесь бихромата калия с серной кислотой, хромовый ангидрид, перманганат калия, диоксид марганца [1]. Однако соединения хрома загрязняют почву и водоемы.

Электрохимические варианты синтеза позволяют избежать этих проблем. В зависимости от рН среды, а также от материала электрода (Pt, Au или Ni) из спиртов получают альдегиды, кислоты, сложные эфиры и другие продукты. В современной органической электрохимии важную роль играют процессы с участием окислителей-переносчиков (медиаторов), поскольку они открывают возможность создания новых, более эффективных и экологичных методов органического синтеза. Использование медиатора, регенерируемого в условиях электролиза, обычно ведет к реализации процесса в мягких условиях, повышает его селективность и экологическую чистоту.

Низкомолекулярные нитроксильные радикалы (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМРО) широко используются в качестве медиатора для процессов трансформации спиртов [2]. В синтетической химии ТЕМРО является очень эффективным катализатором превращений функциональных групп, таких как окисление с образованием связей С-С и С-N и синтез природных продуктов. Радикалы ряда ТЕМРО находят как промышленное, так и лабораторное применение [3]. Нами разработана методика синтеза нитрилов из спиртов по типу «in one pot» с применением НР ряда ТЕМРО в качестве медиатора. В процессе исследований используется электрохимическая ячейка, снабженная водяной рубашкой для охлаждения. Электролит охлаждали до $t=25-30$ °С. В качестве анода применяется стеклоуглерод, катод – платина (соотношение площадей анод:катод – 2:1). Электролит: двухфазная система, состоящая из водного раствора гидрокарбоната натрия и органического растворителя (дихлорметан), окисляемый спирт, йодид аммония, 4-ацетиламино-ТЕМРО, лутидин. Электролит интенсивно перемешивается, пропускается ток, плотностью $0,05$ А/см². Заканчивается синтез после пропускания 4-5 Ф/моль электричества. В результате окисления получаем соответствующие нитрилы с выходом до 95-99 %. Степень превращения спирта и количество целевого продукта определяется методом ГХ-МС.

Таким образом, нами разработан наиболее эффективный метод синтеза нитрилов из алифатических спиртов в сравнении с известными данными по окислительной трансформации спиртов в нитрилы, представленными в литературных источниках. Преимуществами данного метода являются простота в аппаратном оформлении, быстрота превращения субстрата, низкая стоимость исходных соединений и реагентов, отсутствие токсичных окислителей и отходов.

Литература

1. Tojo G., Fernandez M. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, 2006
2. Nutting, J. E., Rafiee, M., & Stahl, S. S. (2018). Tetramethylpiperidine N-oxyl (ТЕМРО), phthalimide N-oxyl (PINO), and related N-oxyl species: electrochemical properties and their use in electrocatalytic reactions. Chemical reviews, vol. 118 (9), p. 4834.
3. Ciriminna R., Pandarus V., Beland F., Xu Y., Pagliaro M. (2015). Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry





Новая тандемная реакция декарбоксилирования-дегидратации оксиминомалонатов

Васильев К.А.^{1,2}, Поспелов Е.В.^{1,2}, Сухоруков А.Ю.^{1,3}

Студент, 5 курс специалитета

¹ Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

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

³ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

E-mail: evpos00@mail.ru

Различные производные β-цианоуксусной кислоты являются исходными веществами в синтезе многих лекарственных препаратов [1]. Однако их синтез, в особенности синтез α-замещенных производных β-цианоуксусной кислоты – сложная методологическая проблема. В нашей лаборатории предложена эффективная тандемная реакция декарбоксилирования-дегидратации оксиминомалонатов, приводящая с приемлемыми выходами к различным замещенным эфирам β-цианоуксусной кислоты. Необходимые 3-оксиминомалонаты были получены по реакции сопряженного присоединения алкилмалонатов к нитрозоалкенам. В качестве удобного источника нестабильных нитрозоалкенов нами избраны их нитрозоацетали – N,N-бис(силокси)енамины – которые позволяют генерировать нитрозоалкены в мягких условиях под действием оснований Льюиса [2].

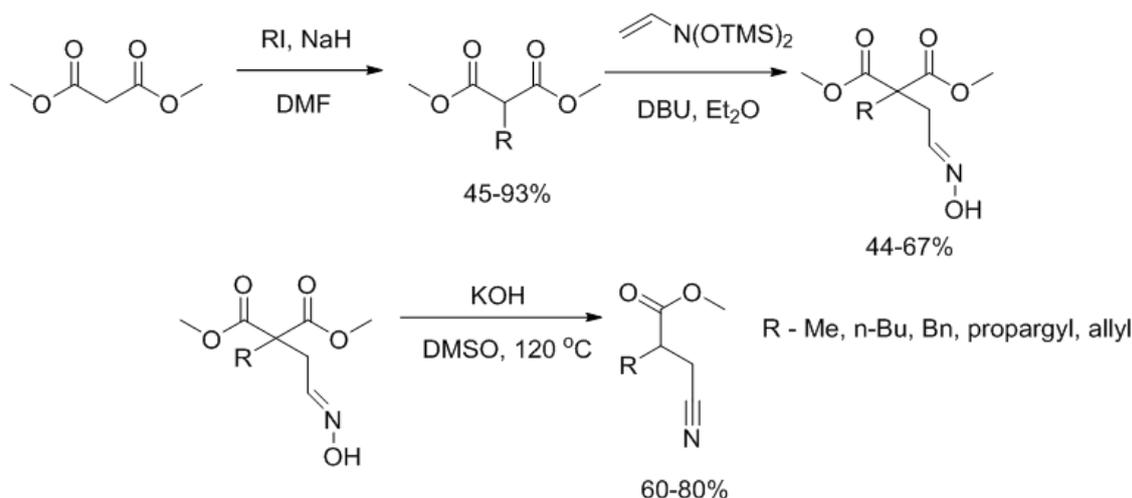


Схема 1. Реакция декарбоксилирования-дегидратации оксиминомалонатов

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

Литература

1. H. Ueno, A. Maruyama, M. Miyake, E. Nakao, K. Nakao, K. Umezu, I. Nitta, J. Med. Chem., 1991, 34, 8, 2468–2473.
2. Y. D. Boyko, V. S. Dorokhov, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, Beilstein J. Org. Chem. 2017, 13, 2214–2234.





Масс-спектрометрическое секвенирование и сравнение пептидомов подмосковной и словенской популяций лягушек *Rana arvalis*

Васильева И.Д.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: idvasilieva@gmail.com

Лягушки — одни из самых древних существ на нашей планете, и, несмотря на их кажущуюся уязвимость, они обладают эффективным механизмом защиты. Это кожный секрет, состоящий из смеси пептидов с широким спектром активностей: фунгицидной, антибиотической, противоопухолевой и др. Эти пептиды интересны для изучения как новые перспективные фармакологические препараты. Для использования их в таких целях необходимо установить первичную структуру пептидов, и в настоящее время наиболее распространенным методом секвенирования является масс-спектрометрия. Анализ кожного секрета осложняется большим количеством содержащихся в нем пептидов и их посттрансляционными модификациями, поэтому дополнительно используют ВЭЖХ-разделение и химическую дериватизацию.

В настоящей работе мы изучили образец кожного секрета остромордой лягушки (*Rana arvalis*) из Словении и сравнили пептидом с ранее установленным для остромордой лягушки из Московской области [1]. Для химической дериватизации использовали восстановление/ацетилирование или окисление -S-S- связей.

Все эксперименты проводились с использованием комбинации ВЭЖХ и МСВР с доступными на масс-спектрометрах Orbitrap методами фрагментации: CID, HCD, ETD и EThcD для идентификации изомерных Leu/Ile. Спектры интерпретировали вручную, результаты *de novo* секвенирования сравнивали с результатами автоматизированных поисковых программ PEAKS Studio X Pro.

В каждом секрете словенской остромордой лягушки идентифицировано 17 пептидов против 20 пептидов в секрете подмосковной лягушки. Однако среди этих 17 пептидов есть 2 новых темпорина, один новый ранатуерин и один новый бревенин 2, один новый мелиттин-родственный пептид (MRP), а также два новых брадикинина. Темпорины известны как перспективные фармакологические агенты из-за их небольшой длины и широкого спектра действия. В каждом секрете *R. arvalis* они зарегистрированы впервые. Установлены структурные особенности новых пептидов. В случае MRP задача усложнялась наличием изобарных соединений с близкими временами удерживания: уже известного и нового MRP.

Для предсказания активности новых пептидов использовали 2D-картирование. Этот метод представляет собой построение графика с нормализованным дефектом масс (NMD) по оси X и нормализованным изотопным сдвигом (NIS) по оси Y [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-20105)

Литература

1. Samgina T.Y. и др. Mass spectrometric study of peptides secreted by the skin glands of the brown frog *Rana arvalis* from the Moscow region // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. Т. 23, № 9. С. 1241–1248.
2. Artemenko K.A. и др. Two dimensional mass mapping as a general method of data representation in comprehensive analysis of complex molecular mixtures // Anal. Chem. 2009. Т. 81, № 10. С. 3738–3745.



Необычная димеризация 3-диазо-2-арилиденсукцинимидов**Вепрева А. С., Кантин Г. П., Дарьин Д. В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nastya_vepreva15@mail.ru

3-Диазо-2-арилиденсукцинимиды (ДАС) **1** представляют собой класс винил-замещенных диазочарбонильных соединений, обладающий большим синтетическим потенциалом и уникальными химическими свойствами, обусловленными сближенным расположением арильного заместителя и диазогруппы. [1, 2] При взаимодействии ДАС с кетонами [3] в некоторых случаях наряду с целевым продуктом реакции – 2-бензоксепином, наблюдалось образование необычного соединения типа **2**, получающегося при взаимодействии двух молекул ДАС.

Настоящая работа посвящена изучению этого интересного превращения. Димеризация ДАС протекает при их каталитическом разложении комплексом Rh(II). В большинстве случаев димеры **2** были получены в виде единственного диастереомера с высокими выходами для широкого круга ДАС (схема 1). В отдельных случаях реакция сопровождалась образованием побочного продукта – индена **3**. Полученные димеры **2** в настоящий момент проходят тестирование на антипролиферативную активность – способность останавливать рост раковых клеток.

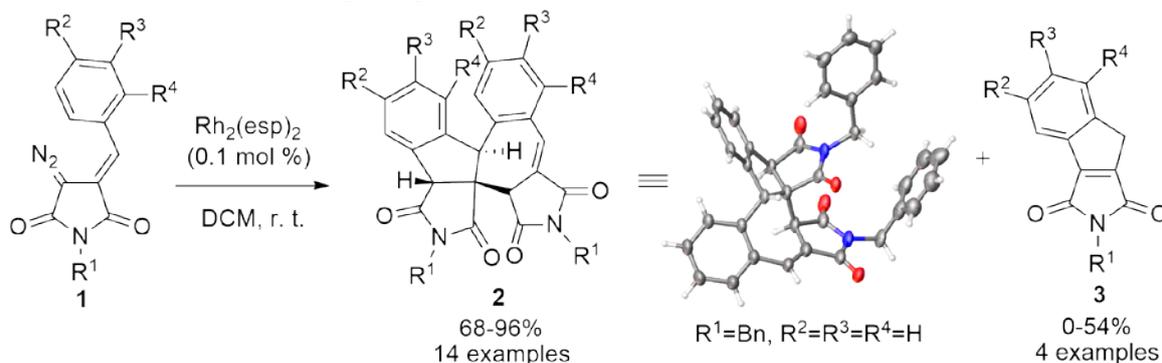


Схема 1. Димеризация 3-диазо-2-арилиденсукцинимидов.

Литература

1. Anna Inyutina, Dmitry Dar'in, Grigory Kantin and Mikhail Krasavin. Tricyclic 2-benzazepines obtained via an unexpected cyclization involving nitrilium ylides. *Org. Biomol. Chem.*, 2021, 19, 5068.
2. Anna Inyutina, Grigory Kantin, Dmitry Dar'in, and Mikhail Krasavin. Diastereoselective Formal [5+2] Cycloaddition of Diazo Arylidene Succinimides-Derived Rhodium Carbenes and Aldehydes: A Route to 2-Benzoxepines. *J. Org. Chem.* 2021, 86(19), 13673-13683.
3. Anastasia Vepreva, Grigory Kantin, Mikhail Krasavin and Dmitry Dar'in. A General Way to Spiro-Annulated 2-Benzoxepines via Rh₂(esp)₂-Catalyzed [5+2] Cycloaddition of Diazo Arylidene Succinimides to Ketones. *Synthesis*, 2022, published on-line, DOI: 10.1055/s-0037-1610790.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проектный грант 20-13-00024). Авторы благодарны Научно-исследовательскому центру магнитного резонанса, Центру химического анализа и материаловедения и Центру рентгеноструктурных методов Научного парка СПбГУ за получение аналитических данных.

Нетривиальное присоединение литийорганических реагентов к пиридинам в условиях стерического контроля

Верхов В.А.,¹ Антонов А.С.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valeriiverhov@mail.ru

Шестичленные азотистые гетероциклы, такие как пиридин и хинолин, обычно присоединяют литийорганические реагенты в соседние с гетероатомом положения благодаря локализации наиболее положительного заряда в положениях 2(6) гетерокольца. Введение электронодонорных групп, таких как NMe₂, существенно не изменяет распределение электронной плотности, оставляя позиции 2(6) наиболее реакционноспособными (Рис. 1а). В данной работе мы провели исследование влияния *N*-триметилсилилирования на реакцию нуклеофильного присоединения в пиридине и 4-диметиламинопиридине (DMAP). С помощью квантово-химических расчетов было установлено, что *N*-силилирование DMAP значительно увеличивает положительный заряд на всех атомах гетерокольца, в наибольшей степени на атомах углерода в положениях 2, 4 и 6 (Рис. 1б).

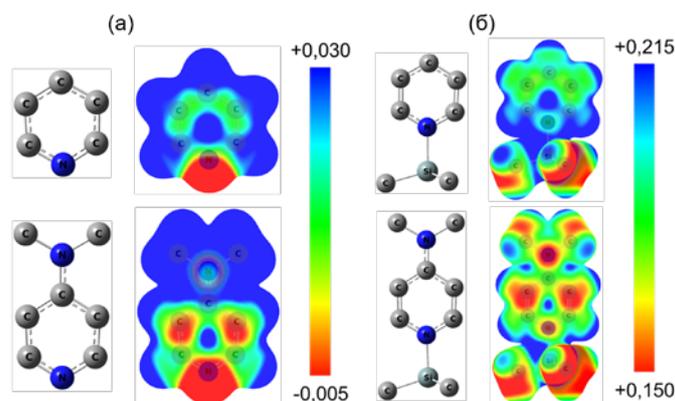


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала в пиридине и DMAP до (а) и после (б) *N*-триметилсилилирования

Мы обнаружили, что *N*-силилирование "переворачивает" реакционную способность DMAP: обработка **1** литий- и магнийорганическими реагентами удивительным образом приводит к образованию 4-дизамещенных дигидропиридинов **2** (схема 1). Мы объясняем этот беспрецедентный результат двумя эффектами SiMe₃ группы. Во-первых, она стерически затрудняет присоединение в положения 2(6). Во-вторых, упомянутое выше увеличение положительного заряда облегчает нуклеофильную атаку в положение 4. Мы нашли, что эффективное образование **2** требует сочетания высокой нуклеофильности и низкой основности реагента.

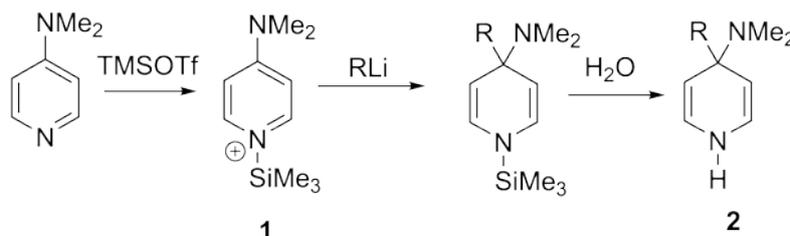


Схема 1. Взаимодействие DMAP с литийорганическими реагентами

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-73-10040).



Пути направленного аннелирования 3-тиоксоимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазинов в их реакциях с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты

Виноградов Д.Б., Измestьев А.Н., Газиева Г.А.

Аспирант 2 г/о

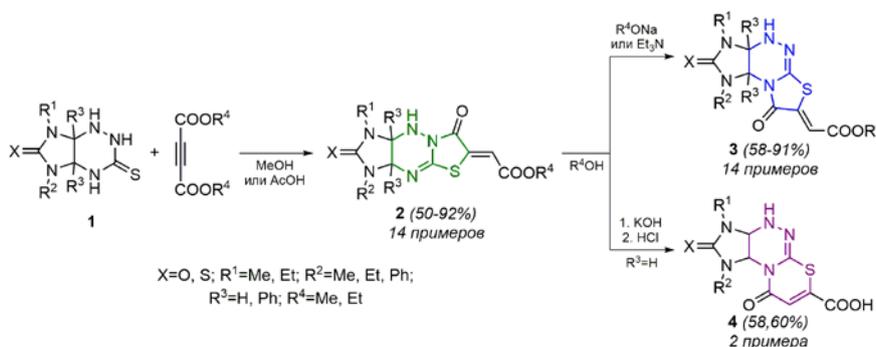
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: vinogradovdima14@gmail.com

Несмотря на продолжающееся развитие методов синтеза гетероциклических систем, их взаимопревращения и трансформации изучены недостаточно. Трансформации гетероциклических систем могут служить мощным драйвером развития гетероциклической химии для получения часто иначе недоступных соединений.

Для открытия новых трансформаций [1] необходимо использовать субстраты, содержащие в своём составе реакционные центры разной природы для протекания реакции в то или иное направление. Такими субстратами являются имидазотриазины [2]. Данные соединения, имея в структуре нуклеофильные центры с разной реакционной способностью, легко вступают в реакции с диэлектрофильными реагентами.

Так, данная работа посвящена изучению регионарности реакций различных имидазотриазин **1** с диалкилацетилендикарбоксилатами и возможности основно-индуцируемых превращений получаемых имидазотиазолотриазин (схема).



В результате проведенного исследования подобраны условия региоселективного синтеза имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов **2** линейного строения. Изучив возможность основно-индуцируемых трансформаций полученных соединений, установлена возможность протекания двух типов перестройки, протекающих путем разрыва амидной связи тиазольного цикла с последующими рециклизациями.

Трансформации полученных соединений в ангулярные изомеры **3** протекали при их кипячении в соответствующих спиртах в присутствии небольших добавок алкоголятов натрия либо эквимольных количеств триэтиламина. Длительное действие избытка КОН в метаноле приводило не только к гидролизу сложноэфирной группы, но и к расширению тиазольного цикла до тиазинового. Соответственно, полученные после подкисления тиазиновые продукты **4** являются первым примером новой гетероциклической системы — имидазо[4,5-*e*][1,3]тиазино[2,3-*c*][1,2,4]триазина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук МК-2375.2022.1.3

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.





Синтез производных имидазотиазолотриазинов с эндо- и экзоциклической двойной связью в тиазольном цикле

Виноградова Е.Е.,¹ Плазониц Д.,² Газиева Г.А.¹

Аспирант, 2 года обучения

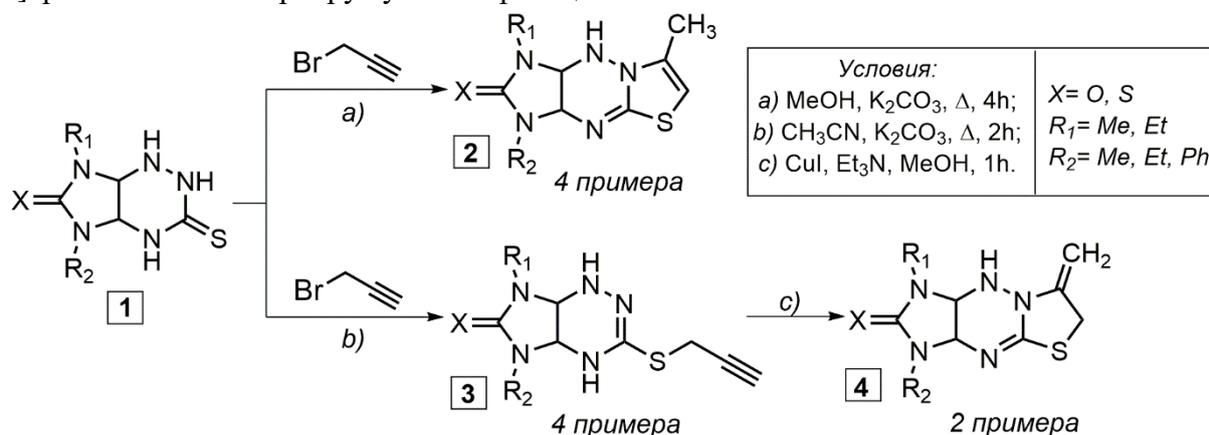
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

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

На протяжении многих лет отмечалось, что различные типы биологической активности, такие как противораковая, анальгетическая, связаны с тиазольным фрагментом и с его аннелированными производными¹. Поэтому перспективным направлением исследований является создание нового ряда имидазотиазолотриазинов с потенциальной биологической активностью.

На первом этапе исследований изучено взаимодействие имидазотриазинтионов **1** с пропаргилбромидом. Найдены условия получения изомерных имидазотиазоло[3,2-*b*]триазинов **2** и **4** варьируя условия реакции.



При оптимизации условий реакции неожиданно было обнаружено, что в условиях *a*) образуются имидазотиазолотриазины **2** с эндоциклической двойной связью вместо ожидаемых *S*-алкилированных имидазотриазинов. Однако в этих условиях в качестве побочных продуктов в малых количествах образовывались продукты **4** с экзоциклической двойной связью. Вероятно, происходит последовательность реакций алкилирования-внутримолекулярной циклизации. И лишь при замене растворителя (условия *b*) образуются только продукты *S*-алкилирования **3**. При действии на них Et₃N с добавлением каталитических количеств CuI (условия *c*) удастся получить имидазотиазолотриазины только с экзоциклической двойной связью **4**. Стоит отметить, что продукты **4** не удастся получить напрямую из имидазотриазинов.

Таким образом, подобраны условия реакций, позволяющие получать соединения как циклического, так и ациклического строения. В дальнейшем предполагается использование замещенных пропаргилбромидов, подбор условий для получения региоизомерных соединений, а также изучение биологической активности полученных соединений.

Литература

1. Mishra R., Sharma P. K., Verma P. K., et al. Biological potential of thiazole derivatives of synthetic origin // J. Heterocycl. Chem. 2017. V. 54. P. 2103-2116.





Иницируемая видимым светом тиоэтерификация арилгалогенидов тиокарбоксилатами калия

Волков А.А., Бугаенко Д.И.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: volkov.aa@mail.ru

Ароматические сераорганические соединения широко применяются в качестве лекарственных средств, пестицидов, органических материалов и реагентов органического синтеза. Универсальными исходными соединениями для синтеза органических соединений, содержащих атом серы в различных степенях окисления, служат арилтиолы, однако их практическое использование осложнено свойственными им токсичностью и легкостью окисления. Решение этих проблем связано с применением более устойчивых *S*-арилтиоацетатов.

Современные методы синтеза *S*-арилтиоацетатов основаны на катализируемом переходными металлами арилировании тиоацетата калия арилгалогенидами. Хотя эти методы высокоэффективны, их применение сопряжено с жесткими условиями реакции и необходимостью использования дорогостоящих и токсичных катализаторов. В связи с этим разработка альтернативных методов синтеза *S*-арилтиоацетатов без использования переходных металлов представляет собой актуальную задачу.

Мы разработали новый общий подход к синтезу *S*-арилтиокарбоксилатов, основанный на иницируемой видимым светом реакции арилгалогенидов с тиокарбоксилатами калия. Процесс реализуется в мягких условиях в отсутствие катализаторов. Мы предполагаем, что на ключевой стадии образуется донорно-акцепторный комплекс (ДАК), облучение которого видимым светом приводит к образованию арильного и тиольного радикалов в результате внутрисистемного одноэлектронного переноса в ДАК. Последующая рекомбинация радикалов ведет к образованию новой связи C-S. аработанный метод представляет экологически безопасный и экономически выгодный путь к ароматическим сераорганическим соединениям.

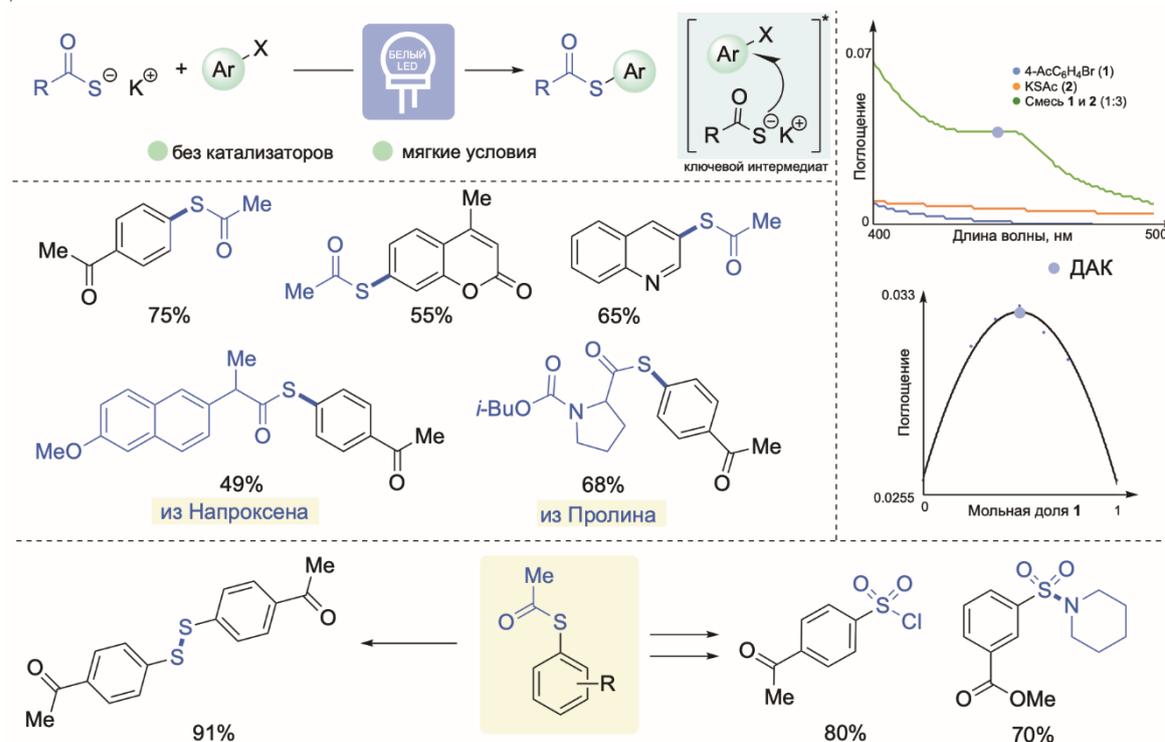


Схема 1. Иницируемая видимым светом тиоэтерификация арилгалогенидов
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00456)



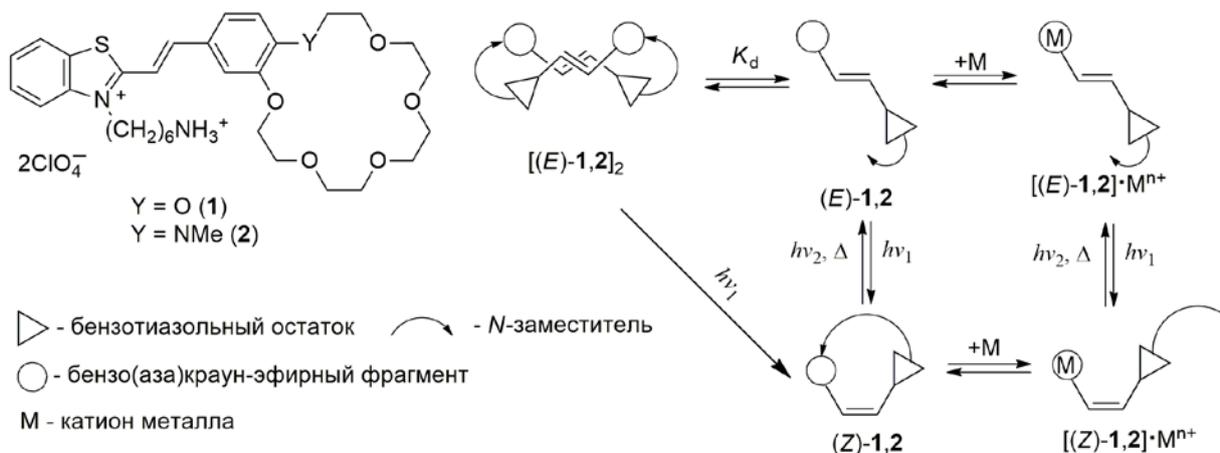
Фотоперключаемое комплексообразование краунсодержащих стириловых красителей с *N*-аммониексылем заместителем с катионами металлов**Ворожцов А.П.¹, Мартыанов Т.П.^{2,3}**

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, РоссияE-mail: artem2001qaz@gmail.com

Фотоперключаемые ионофоры – соединения, способные под воздействием света подвергаться структурным изменениям, влияющим на селективность и эффективность связывания ионов. Возможные сферы применения этих соединений включают фотоуправляемый ионный транспорт, фоторегулируемую экстракцию и разделение ионов [1], а также создание фотоперключаемых молекулярных устройств для нанoeлектроники [2].

В рамках данной работы было показано, что в MeCN (*E*)-изомеры (аза)краунсодержащих стириловых красителей **1** и **2** способны к самосборке в димерные комплексы благодаря межмолекулярному взаимодействию «катион аммония – краун-эфир», и определены константы димеризации K_d . Константы устойчивости комплексов (*E*)-**1,2** и (*Z*)-**1,2** с катионами металлов, а также квантовые выходы обратимой *E-Z*-фотоизомеризации (*E*)-**1,2** и их комплексов с катионами Ba^{2+} были измерены с использованием спектрофотометрии. Образующиеся *Z*-изомеры соединений **1,2** имеют псевдоциклическое строение, что приводит к различиям в константах устойчивости комплексов разных изомеров этих красителей с катионами металлов.



Красители такого строения могут быть применены для создания систем оптической записи информации, молекулярных устройств и машин, использующих свет как источник энергии.

Авторы выражают благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН С. П. Громову. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 19-13-00020 и № 22-13-00064).

Литература

1. Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 4010–4029.
2. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров на основе краун-эфиров // Усп. хим. 2008. Т. 77. С. 39–59.

Противоопухолевые соединения Pt(IV) с лигандами фенольного типа**Ворошилкина К.М.¹, Иорданский В.Л.², Антонец А.А.¹, Назаров А.А.¹**

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²ГБОУ школа №1553, Москва, РоссияE-mail: kseniia.voroshilkina@chemistry.msu.ru

Противоопухолевые соединения Pt(IV) широко применяются в химиотерапии. Они демонстрируют высокую эффективность, однако их клиническое использование ограничивается серьезными побочными эффектами.

Данная работа была направлена на получение соединений платины, которые могли бы проявлять селективность по отношению к опухолевым клеткам. Комплексы Pt(IV) химически более инертны по сравнению комплексами Pt(II), что способствует снижению их общей токсичности. Наличие двух дополнительных координационных возможностей, по сравнению с комплексами Pt(II), позволило ввести в структуру соединений антиоксидантные фрагменты. Идея получения подобных соединений основывается на прооксидантном действии комплексов платины. Разница антиоксидантной активности фенольных лигандов в здоровых и опухолевых клетках может позволить обеспечить понижение токсичности соединений по отношению к здоровым клеткам.

На основе аналогов цисплатина и оксалиплатина были получены 3 комплекса Pt(IV), которые содержат один или два антиоксидантных фрагмента. В качестве такого фрагмента использовался пространственно-затрудненный фенол, являющийся известным лекарственным препаратом.

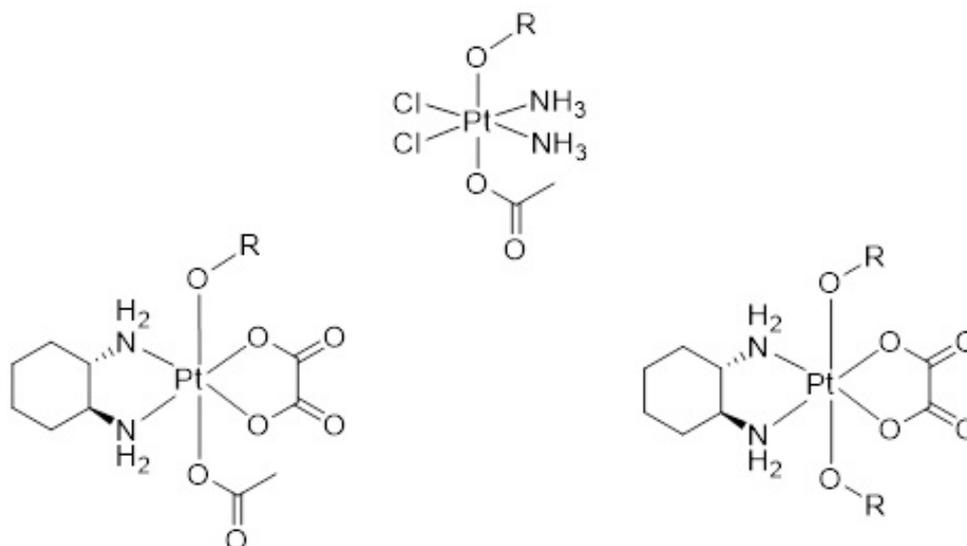


Рисунок 1. Структурные формулы полученных комплексов Pt(IV).

Чистота и строение всех полученных соединений были подтверждены с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Биологическая активность комплексов была исследована с помощью МТТ-теста на трех раковых клеточных линиях. Полученные значения концентраций полунгибирования (IC_{50}) лежат в диапазоне низких микромолярных концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00084.

Синтез и изучение структуры 2-арилгидразонов и 2-арилметилендиазоло[3,2-*a*]пиримидинов с электронодонорными заместителями
Габитова Э.Р.¹, Азарков А.С.^{1,2}, Нефедова А.А.¹, Литвинов Д.Р.², Овсянников А.С.^{1,2}, Соловьёва С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

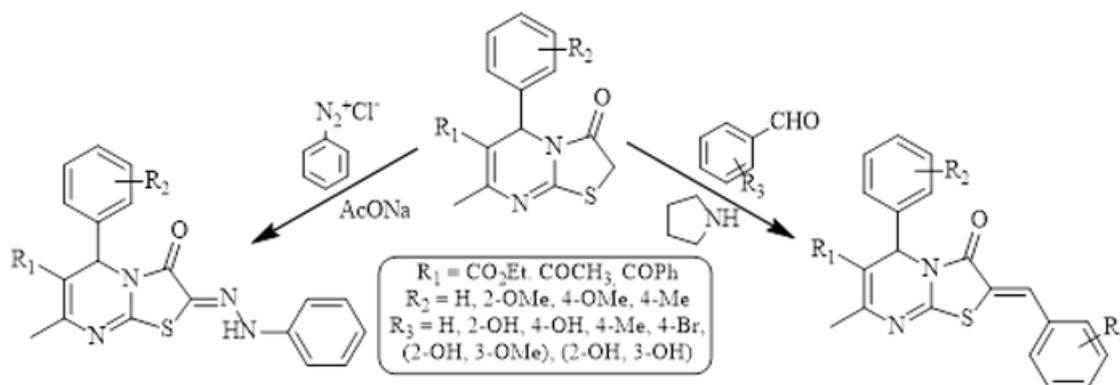
¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

²*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия*

E-mail: elina81100@gmail.com

Тиазоло[3,2-*a*]пиримидины являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных препаратов, в том числе противораковых веществ[1]. В молекуле тиазоло[3,2-*a*]пиримидина основным реакционным центром является метиленовая группа во втором положении тиазолидинового фрагмента, обладающая повышенным С-кислотными свойствами, что позволяет проводить различные реакции [2].

Данная работа посвящена синтезу, характеристике и изучению структуры производных 2-арилгидразонов и 2-арилметилендиазоло[3,2-*a*]пиримидина с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце при пятом атоме углерода тиазоолпиримидинового остова (Схема 1). 2-Арилметиленовые производные были получены путем взаимодействия производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств пирролидина. Установлена зависимость структура – кристаллическая упаковка синтезированных 2-гидроксибензалиденовых производных от положения донорного заместителя в ароматическом кольце при пятом атоме углерода гетероциклического остова. 2-Фенилгидразоновые производные были получены реакцией тиазолопиримидиновых производных с арилдиазоний хлоридом. Для них характерна азо-гидразонная таутомерия и геометрическая изомерия относительно С=N или N=N связей, т.е. возможно образование двух таутомеров и двух геометрических изомеров. Установлено, что для синтезированных производных характерна гидразонная форма и *Z*-конфигурация относительно С=N связи и в кристаллической фазе присутствует только один таутомер – гидразон.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, MALDI TOF масс-спектрометрии, PCA) анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90124.

Литература

1. Kashyap S. J., Sharma P. K., Garg V. K., et al. // J. Adv. Sci. Res. 2011. V.2. P.18-24
2. Sherif S. M., Youssef M. M., Mobarak K. M., Abdel-Fattah A. S. M. Tetrahedron, 1993, V. 49(42), P. 9561-9572



Синтез 1,2,3,4-тетразолил-производных олеаноловой и бетулиновой кислот

Газизова Э.В.,¹ Петрова А.В.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Бакирский государственный университет,
инженерный факультет, Уфа, Россия²ФГБНУ Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии Наук, Уфа,
РоссияE-mail: gazizova20.04@gmail.com

Природные тритерпеноиды проявляют важные фармакологические свойства, в связи с чем модификации данных соединений с целью создания лекарственных препаратов на их основе является актуальным направлением в органической и медицинской химии. Одним из популярных направлений является введение азотсодержащих заместителей, что улучшает биологический профиль молекулы: повышает базовую активность и фармакокинетические параметры. К таким трансформациям относится и введение гетероциклического фрагмента. Например, тетразольный цикл является фрагментом многих лекарственных средств нового поколения, таких как противоаллергенные, гипотензивные и другие. В данной работе представлен синтез новых производных тритерпенов ряда лупана и олеанана путем введения тетразольного фрагмента через карбоксильную группу.

В качестве стартовых соединений использовали 2,3-индолоолеаноловую (**1**) и 2,3-индолобетулиновую (**2**) кислоты, полученные путем взаимодействия соответствующих 3-оксокислот с фенилгидразином в уксусной кислоте (реакция Фишера). Далее, полученные соединения **1** и **2** вводили в реакцию с хлорацетонитрилом в присутствии поташа с получением цианометильных эфиров **3** и **4**. Тетразолил-производные **5** и **6** получали 1,3-диполярным циклоприсоединением нитрилов к азиду в ДМФ в присутствии хлорида аммония с выходом 80-85 %.

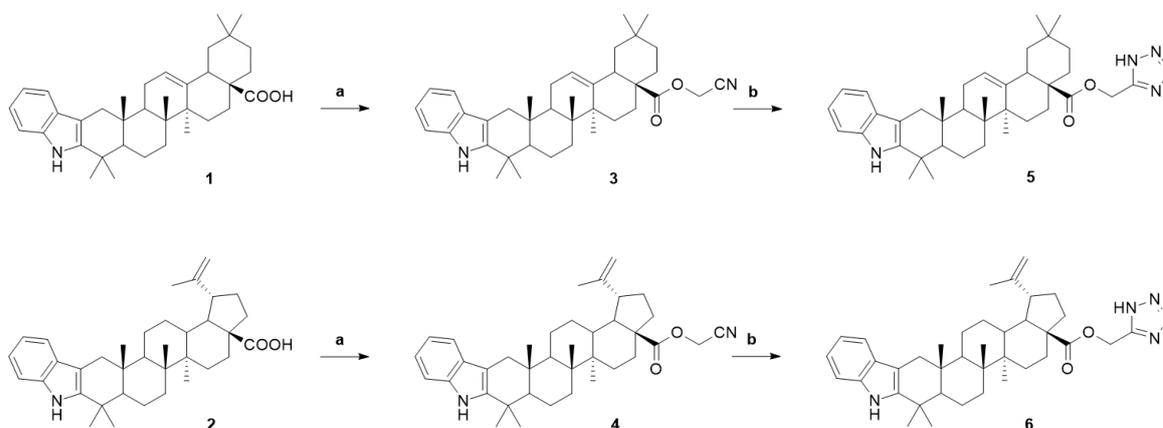


Схема 1. Синтез 1,2,3,4-тетразолил-производных олеаноловой и бетулиновой кислот

Реагенты и условия: **a.** ClCH₂CN, K₂CO₃, ДМФ, 2 ч, Δ; **b.** NaN₃, NH₄Cl, ДМФ, 8 ч, Δ.

Синтез макрогетероциклов на основе биспидина

Гайсен С.В

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: savelii.gaisen@chemistry.msu.ru

Макроциклические соединения способны образовывать стабильные комплексы с различными ионами металлов. Особенно это характерно в том случае, если макроциклическая система имеет жесткий каркас [1]. Комбинация биспидина и ферроцена с хиральными линкерами в одну макроциклическую систему позволяет создать хиральные молекулы-рецепторы.

Целью данного исследования была разработка новых методов и сравнение различных путей синтеза макроциклических молекул на основе биспидина. Макроциклические системы, имеющие в своем составе фрагменты ферроцена и хирального производного биспидина, были получены по следующей схеме:

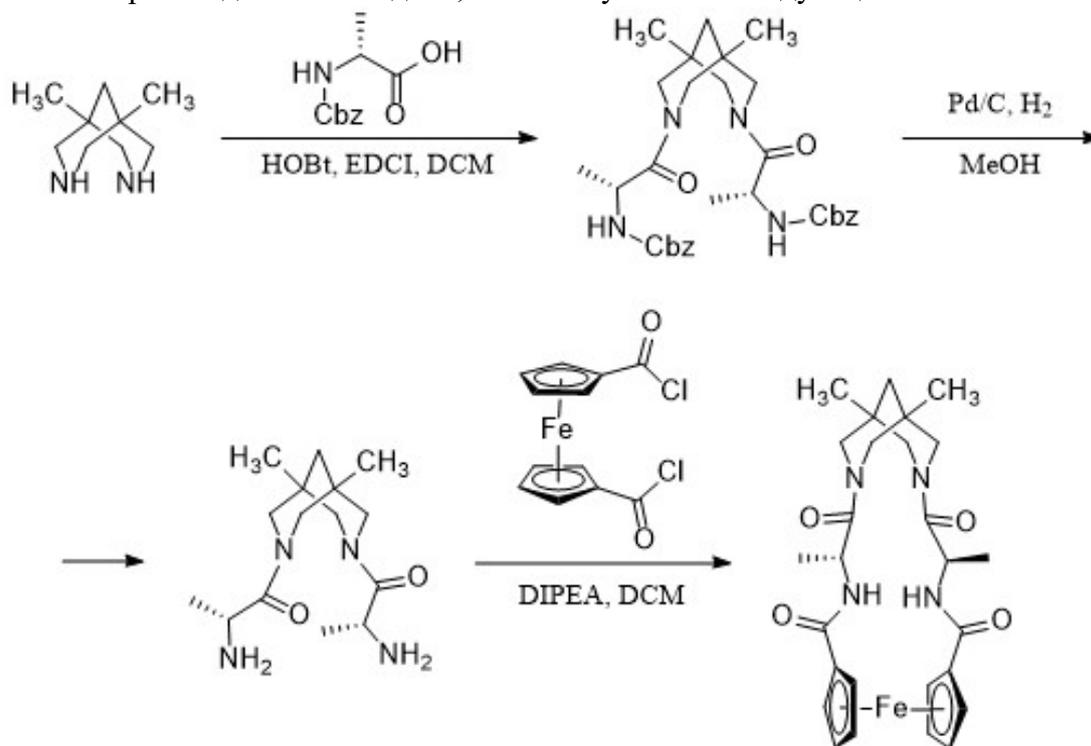


Схема 1. Синтез хирального макрогетероцикла

Работа поддержана грантом РФФИ 21-53-53027

Литература

1. Medved'ko A. V. et al. First examples of bispidine-ferrocene cyclophanes // J. Organomet. Chem. 2021. Vol. 949. P. 121945.

**Макроциклические амфифилы на платформе деказамещенного пиллар[5]арена, содержащего терпеноидные фрагменты****Гамиров Р.Р., Ахмедов А.А., Шурник Д.Н., Стойков И.И.***Студент, 3 курса специалитета.**Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия**E-mail: gamirov_21@mail.ru*

При лечении некоторых заболеваний используются плохо растворимые в воде органические соединения, из-за этого значительно снижается скорость их усваивания организмом. Это зачастую приводит к снижению эффективности применяемого лекарственного вещества. Для решения этой проблемы используются различные подходы адресной доставки лекарственных препаратов: липосомальная доставка, трансдермальная доставка, инкапсулирование и т.д. Для реализации инкапсулирования лекарственных препаратов особый интерес представляют макроциклические амфифилы: их уникальная структура обладает рядом особенностей, таких как способность как к молекулярному распознаванию, так и к самосборке, что оказывают значительное влияние на исследования в области медицины [1].

Сравнительно новый класс макроциклов – пиллар[n]арены представляют собой перспективную платформу для создания на их основе макроциклических амфифилов. Как известно [1] катионные макроциклические амфифилы имеют тенденцию быстро выводиться из кровотока, но вместе с тем имеют более высокую степень поглощения клетками. Поэтому для создания амфифильных макроциклов оптимальным подходом будет введение природных, нетоксичных липофильных фрагментов терпеноидов. Введение терпеновых фрагментов позволяет увеличить биосовместимость и биodeградируемость конечной структуры.

В этой работе в качестве основы макроциклической амфифильной структуры был использован деказамещенный пиллар[5]арен. В качестве липофильных терпеновых фрагментов в платформу были введены десять геранильных или фарнезильных фрагментов. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов – ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения (HRMS). После чего методом лазерной корреляционной спектроскопии динамического светорассеяния была оценена способность полученных соединений образовывать ассоциаты путём самосборки в водных растворах. Эксперимент показал наличие в водных растворах наноразмерных агрегатов с диаметром 120-140 нм (PDI 0.18-0.23), которые сохраняют свою структуру в диапазоне концентраций от $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$ до $(1 \times 10^{-6} \text{ M})$. В дальнейшем в этой работе будет изучена способность к инкапсуляции лекарственных препаратов и биологическая активность макроциклических амфифилов на платформе пиллар[5]арена.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Литература

1. Z. Zheng, W.C. Geng, Z. Xu, D.S. Guo Macrocylic Amphiphiles for Drug Delivery // *Isr. J. Chem.* 2019. V. 59. P. 913-927.



Синтез и биологические исследования конъюгата аторвастатина с лигандом асиалогликопротеинового рецептора разветвлённого строения с тремя остатками *N*-ацетил-*D*-галактозамина

Гибадуллина К.Р., Маклакова С.Ю.

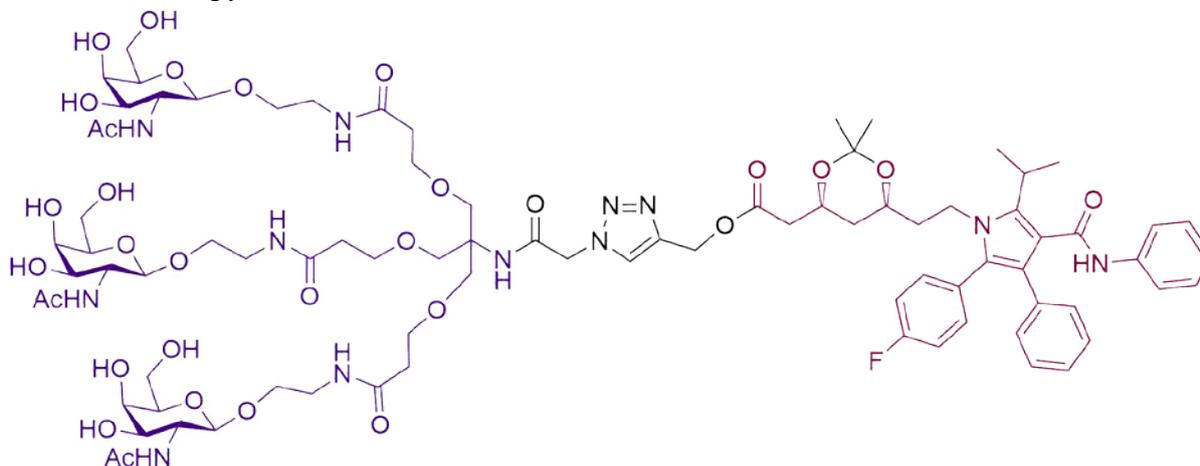
Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: karingib22@gmail.com

Аторвастатин - наиболее часто назначаемый препарат из класса статинов, эффективный ингибитор редуцтазы 3-гидрокси-3-метилглутарил кофермента А, ключевого фермента синтеза эндогенного холестерина. Хотя аторвастатин и применяется повсеместно для профилактики и терапии сердечно-сосудистых заболеваний, все же он не лишен ряда недостатков, основными из которых являются низкая биодоступность при пероральном приеме (только 12 % [1]), плохая растворимость в воде (около 20 мкг/мл [2]), риск развития серьезных побочных эффектов (миалгии, головной боли, боли в животе, бессонницы и т.д.) [3]. Направленный транспорт действующего вещества в клетки печени позволил бы снизить негативное воздействие на организм в целом и улучшить его фармакокинетические показатели.

На поверхности гепатоцитов в больших количествах содержится асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR), который селективно связывается и переносит внутрь клеток соединения с терминальными остатками *D*-галактозы (Gal) и *N*-ацетил-*D*-галактозамина (GalNAc), при этом наибольшую аффинность по отношению к ASGPR проявляют лиганды разветвленного строения с тремя остатками Gal или GalNAc [4]. В данной работе был получен конъюгат аторвастатина с одним из таких эффективных лигандов ASGPR, измерена растворимость синтезированного соединения в воде и ингибирующая активность.



Исследование выполнено при поддержке 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 // *Int. J. Pharm.* 2008. V. 359. P. 211–219.
2. Shaker M.A. Dissolution and bioavailability enhancement of Atorvastatin: Gelucire semi-solid binary system // *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 2018. V. 43. P. 178–184.
3. Roth B.D., et al. Relationship between tissue selectivity and lipophilicity for inhibitors of HMG-CoA reductase // *J. Med. Chem.* 1991. V. 34. P. 463–466.
4. D'Souza A.A., Devarajan P.V. Asialoglycoprotein receptor mediated hepatocyte targeting - strategies and applications // *J. Control. Release.* 2015. V. 203. P. 126–139.

**Синтез и изучение флуоресцентных свойств 4,5-диэтинил-1H-1,2,3-триазолов****Гигиадзе Е.К., Говди А.И.**

Студент, 4 курса бакалавриата

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

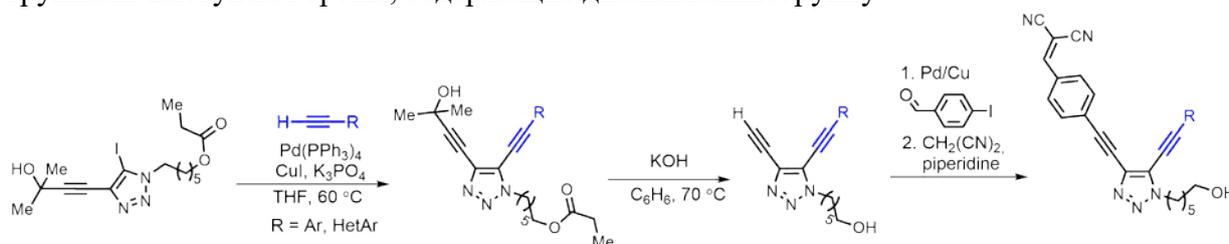
E-mail: eli.gigi.lilit.55@gmail.com

Междисциплинарные исследования на стыке химии и биологии породили революционные технологии для исследования биологических систем, инновационные диагностические платформы для улучшения здоровья человека и позволили синтетической биологии удовлетворить потребности как медицины, так и окружающей среды. Эти достижения основываются на методах визуализации на основе флуоресценции, которые могут обнаруживать, визуализировать и характеризовать морфологические и динамические явления биологии на молекулярном уровне. Таким образом, флуоресцентные зонды стали незаменимыми инструментами в области молекулярных исследований в биологии и медицине [1].

1,2,3-Триазолы занимают лидирующее место в различных областях фундаментальных и прикладных исследований благодаря синтетической доступности, возможности варьировать структуру по трем положениям гетероцикла, и широкому спектру биологических свойств, присущих соединениям, содержащим триазольный фрагмент [2].

С момента открытия азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью, в начале 2000-х, были предприняты усилия, которые были направлены на расширение области применения данных соединений. За эти годы был синтезирован ряд потенциальных красителей, содержащие триазольные фрагменты. Такие красители обладают следующими преимуществами – возможность точной настройки фотофизических свойств, легкость структурного скрининга для оптимизации оптических свойств или термической стабильности триазольного фрагмента, всё это повлияло на популярность синтеза данных соединений.

Нами был проведен синтез замещенных 1,2,3-триазолов с «push-pull» системой. В качестве акцепторной группы был выбран бензилиденмалонитрил, а донорными группами выступают арены, содержащие диалкиламиногруппу.



Синтезированные соединения обладают интересными и перспективными флуоресцентными свойствами, более подробно будет обсуждено в докладе.

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. М. Е. А., «Классификация флуоресцентных органических соединений,» *International scientific review*, 2016.
2. A. Sahu, «Advance Synthetic Approaches to 1,2,3-triazole Derived Compounds:,» *Current Organocatalysis*, 2021.



**Получение 2-изоцианатофенил ацетата и его необычные превращения****Гладких Б.П.¹, Дьяченко В.С.¹, Бурмистров В.В.¹, Бутов Г.М.^{1,2}**

Аспирант, 4 года обучения

¹ ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» ВолгГТУ,
Россия, 400005 Волгоград, просп. Ленина, 28² ФГБОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ,
Россия, 404121 Волжский, ул. Энгельса, 42аE-mail: gladkih-boris@mail.ru

Синтез биологически активных соединений на основе известных лекарственных препаратов, где они используются как полупродукты, является перспективным направлением в медицинской химии. Таким примером может служить N-(адамант-1-ил)-2-(2-(диметиламино)этокс)ацетамид (тромантадин) – противовирусное средство против вируса *Herpes zoster* [1], являющееся производным адамантан-1-амина (амантадина) – другого противовирусного и одновременно антипаркинсонического средства. В связи с этим, нами были предприняты попытки синтеза мочевин, содержащих в своей структуре фрагмент молекулы аспирина.

Ранее, мы сообщали о синтезе мочевин, содержащих фрагмент другого известного лекарственного препарата-2-(4-изобутилфенил)пропионовой кислоты (ибупрофен) [2]. По аналогичной методике из ацетилсалициловой кислоты **1** был получен 2-изоцианатофенил ацетат **2** (Схема 1).

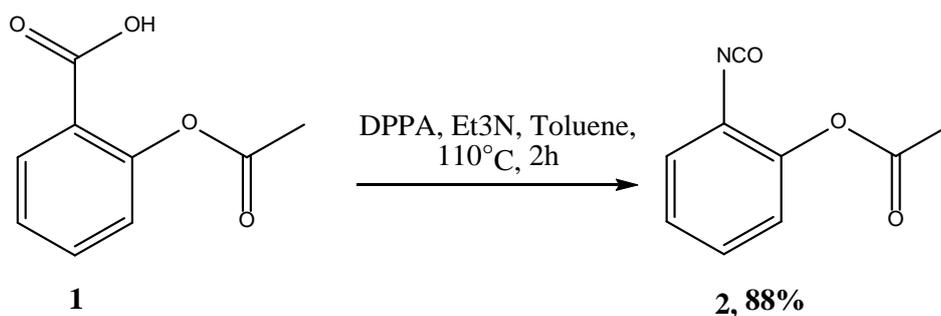


Схема 1.

Для получения 1,3-дизамещенных мочевин соединение **2** было вовлечено в реакцию с ароматическими (Ph-NH₂; 4-F-Ph-NH₂) и адамантилсодержащими аминами (2-Ad-NH₂; Ad-CH₂-NH₂; Ad-CH(CH₃)-NH₂).

При попытке синтеза 1,3-дизамещенных мочевин из 2-изоцианатофенил ацетата и аминов была обнаружена необычная реакция. Анализ реакционных масс соединений методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии показал, что вместо 1,3-дизамещенных мочевин происходит образование ацетамидов, а также 2-бензоксазолинона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации №МК-2490.2022.1.3

Литература

1. S. Borelli, H. Gehrken, *Schweiz Rundsch Med Prax*, 1976, 65, 4, 108-10
2. Gladkikh B.P., D'yachenko V.S., Burmistrov V.V., Butov G.M., *Russ. J. Org. Chem.*, 2021, 57, 784-792.





Новые модифицированные конформационно закреплённые трикарбоцианины для селективного определения альдегидов и ионов металлов

Говтвань А.О., Дорошенко И.А.

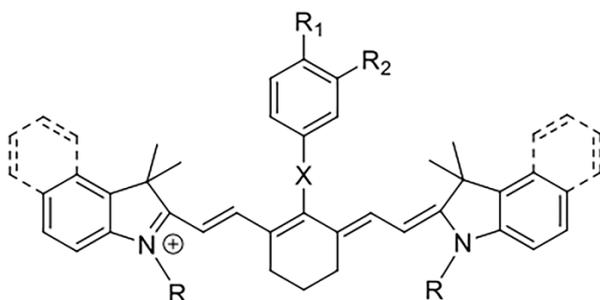
Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kemketalisa@mail.ru

Актуальной задачей в аналитике является селективное определение неорганических и органических молекул и ионов. Для решения этой задачи удобно использовать флуоресцентные методы анализа, поскольку они являются высокоточными и экспрессными. В качестве флуорофоров для таких методов хорошо подходят трикарбоцианиновые красители [1]. Конформационно закреплённые трикарбоцианины достаточно легко модифицировать по мезо-положению, получив флуорофор с центром взаимодействия с аналитом. Такие трикарбоцианины имеют максимум поглощения в ближней инфракрасной области, что потенциально позволяет использовать его не только в аналитических системах, но и в биологических.

В данной работе были синтезированы новые функционализированные по мезо-положению трикарбоцианины для определения альдегидов (Схема 1, X = O), оценивая разгорание флуоресценции и ионов Cu^{2+} (Схема 1. X = NH) за счет тушения флуоресценции.



$R_1 = \text{O}, R_1 = \text{C}=\text{NNH}_2, \text{C}=\text{NPhNH}_2, R_2 = \text{H}$

$R_1 = \text{NH}, R_1 = \text{COOH}, R_2 = \text{COOH}, \text{OH}$

$R = (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-, (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

Схема 1.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-53-26002

Литература

1. Wen Sun, Shigang Guo, Chong Hu, Jiangli Fan, and Xiaojun Peng. Recent Development of Chemosensors Based on Cyanine Platforms // Chem. Rev. 2016, 116, 7768–7817

Новые аллостерические модуляторы AMPA-рецептора

Голубева Е.А., Лавров М.И.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: elena.a.golubeva@gmail.com

В настоящее время одна из основных задач современной органической химии заключается в создании новых структур с заданной физиологической активностью.

Весьма перспективным направлением в области *drug design* является разработка новых нейропротекторных препаратов, основной биологической мишенью которых служит глутаматергическая система. Наиболее интересным классом физиологически активных соединений, действующих на глутаматергическую систему, являются аллостерические модуляторы AMPA-рецептора. Соединения такого рода принимают активное участие в регуляции процессов формирования памяти и восстановления нервных клеток, что позволяет рассматривать их как основу для создания лекарственных препаратов для борьбы с нейродегенеративными расстройствами различного генеза.

Ранее было показано, что трициклические производные 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 таких соединений.

В настоящей работе были синтезированы новые трициклические производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (рис. 1А).

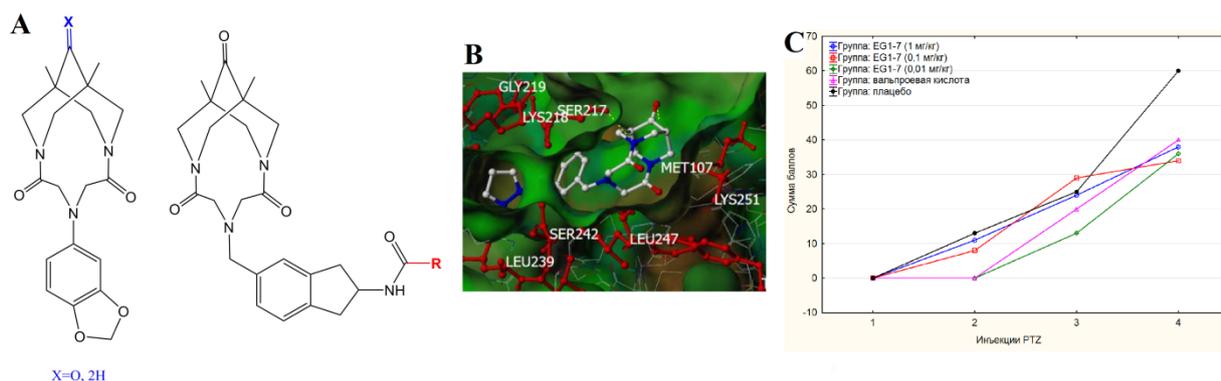


Рис. 1. А Структуры новых трициклических производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана
В Докинг связывания трициклического производного с рецептором GluA2;
С Результаты испытаний *in vivo* для отрицательного модулятора AMPA-рецептора

Для полученных соединений были проведены исследования *in vitro* электрофизиологическим методом *patch clamp*, продемонстрировавшие их выраженную активность к глутаматергической системе в широком диапазоне концентраций (0,01 нМ – 10 нМ). Показано, что удаление карбонильной группы полностью инвертирует характер модуляции лиганда.

Для отрицательного модулятора AMPA-рецептора были проведены исследования *in vivo*, в ходе которых была выявлена противозепилептическая активность на уровне известного противозепилептического препарата – вальпроевой кислоты (рис. 1С).

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., Хромова Т.Д.**

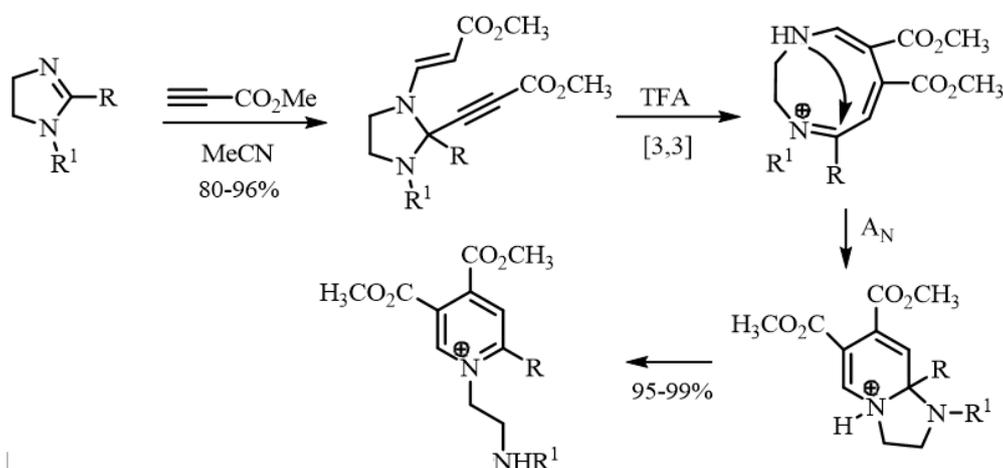
Аспирант, 2 год обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: aleksandra.golubenkova@mail.ru

Соли пиридиния, содержащие различные функциональные группы как на пиридиновом кольце, так и на атоме азота, являются довольно известными химическими структурами и уже достаточно давно применяются в различных отраслях промышленности и в быту. Если изначально они рассматривались только в качестве бактерицидов, то позднее пиридиниевые соли были обнаружены во многих природных веществах и начали применяться в составе биоактивных фармацевтических препаратов.

Настоящая работа раскрывает наши последние результаты, касающиеся псевдотрехкомпонентной реакции циклических амидинов и электронодефицитных терминальных алкинов с образованием тетразамещенных имидазолидинов, способных претерпевать дальнейшие превращения [1,2]. В качестве удобных исходных соединений мы рассматриваем 1,2-дизамещенные 2-имидазолины, легко доступные благодаря открытым в последнее время препаративным методам синтеза.



Полученные аддукты содержат в своей структуре 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 в присутствии протонных кислот аддукты могут подвергаться [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием 9-членного циклического аллена с последующей нуклеофильной атакой и раскрытием имидазопиридиновой системы.

Литература

1. Golantsov N.E., Golubenkova A.S., Festa A.A., Varlamov A.V., Voskressensky L.G. A Domino Route toward Polysubstituted Pyrroles from 2-Imidazolines and Electron-Deficient Alkynes // *Org. Lett.* 2020. Vol. 22 (12). P. 4726-4731.
2. Golantsov N.E., Golubenkova A.S., Festa A.A., Varlamov A.V., Voskressensky L.G. Assembly of 1,2,3,4-Tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyridines via the Domino Reaction of 2-Imidazolines and Terminal Electron-Deficient Alkynes // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87 (5). P. 3242-3253.





Галогензамещенные фталоцианины: перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии онкологических заболеваний

Горбунова Е.А.

Аспирант, 4 г/о

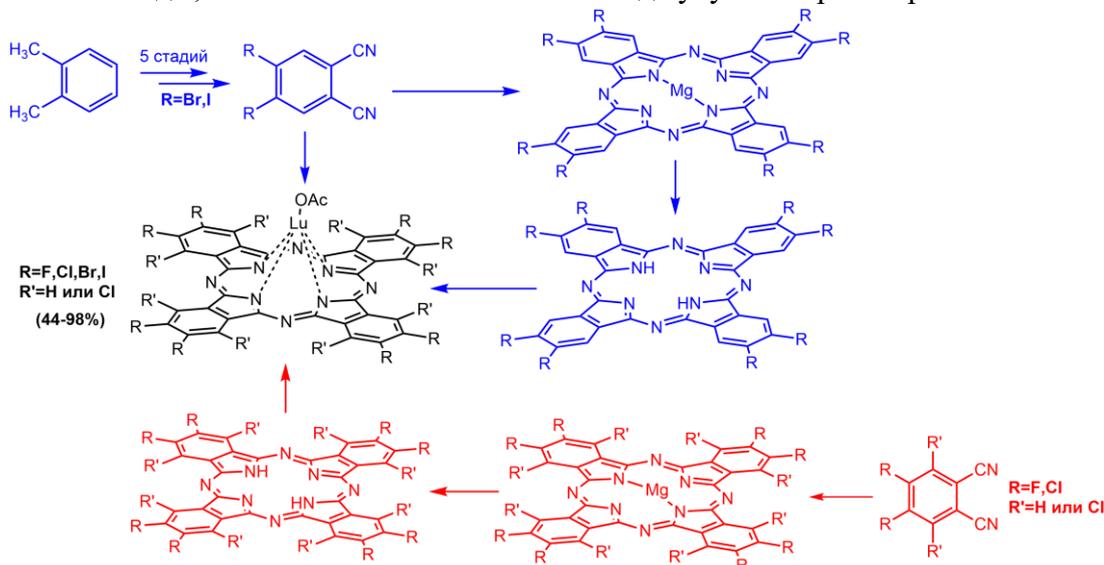
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: lena.kuzmina94@gmail.com

Фталоцианины - перспективные скаффолды для создания фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Две основные проблемы, которые требуется решить для получения ФС с оптимальными характеристиками: стабильность, растворимость, интенсивное поглощение при 600-700 нм (область прозрачности биологических тканей). Галогензамещенные фталоцианины устойчивы к окислению и гидролизу, кроме того, введение заместителей в α положение макрокольца способствует смещению поглощения на 700 нм. Однако, их растворимость достаточно низкая. Целями данного исследования являлись разработка путей синтеза новых галогензамещенных фталоцианинов и их солюбилизация. В качестве заместителей вводились галогены от F до I. Фтор и хлорзамещенные фталонитрилы коммерчески доступны. Однако, необходимо было разработать эффективные подходы для получения 4,5-дибром и 4,5-диодфталонитрилов. Они были получены в 5 стадий исходя из *o*-ксилола. Наиболее эффективен синтез 4,5-дибромфталонитрила, основанный на последовательных реакциях галогенирования/окисления CH_3 групп/преобразование $-\text{COOH}$ в $-\text{CN}$. Подход, основанный на галогенировании и Pd(0) катализируемом цианировании приводит к большому количеству побочных продуктов.

Для получения фталоцианинов использовали два подхода: темплатный синтез из *o*-фталонитрилов и синтез на основе лиганда. Кроме термической активации использовалась активация микроволновым излучением. В качестве центральных ионов выбраны лантаниды, т.к. наличие аксиального лиганда улучшает растворимость.



Для галогензамещенных фталоцианинов лютеция продемонстрирована возможность образования двух активных форм кислорода ($^1\text{O}_2$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$). Выходы генерации синглетного кислорода достигали $\Phi_{\Delta}=0.45$ для йодзамещенного комплекса.

С целью повышения растворимости целевых комплексов осуществлена солюбилизация путем инкапсулирования фталоцианиновых комплексов в полилактидные мицеллы. Полилактидные мицеллы с хлорзамещенными фталоцианинами лютеция, продемонстрировали выраженное фотоцитотоксическое действие на раковые клетки линии *HeLa* ($\text{IC}_{50}=0.22 \pm 0.09$). Это в несколько раз эффективнее, чем для производного хлорина e_6 ($\text{IC}_{50}=0.7 \pm 0.13$), используемого в ФДТ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ Аспиранты № 20-33-90157.





***O*-бензилглицидиловый эфир как предшественник оптически активных алкильных глицеролипидов**

Греков К.А., Ничуговский А. И.

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА — Российский технологический университет, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, кафедра ХТБАСМуОХ, Москва, Россия

E-mail: grekov.kirill2018@yandex.ru

Получение оптически активных форм глицеролипидов до недавнего времени представляло сложную синтетическую задачу, поскольку образование хиральных продуктов требует последовательной многостадийной модификации промежуточных соединений, начиная с доступного хирального пула, что делает этот подход экономически невыгодным, поскольку каждая стадия приводит к снижению выхода. Успешным решением данной задачи является использование энантиоселективного катализа. Суть метода состоит в том, что энантиомеры реагируют с различной скоростью с хиральным катализатором. В результате образуются 2 оптически активных продукта: один из них исходное соединение, а второй – продукт разрешения, которые без особого труда можно разделить доступными методами.

В своей работе мы используем эпоксиды в качестве предшественника глицерина, поэтому мы выбрали энантиоселективный катализатор Якобсена [1] R,R -(salen)Co^{II}, который катализирует эффективное гидролитическое кинетическое разрешение (HKR) различных терминальных эпоксидов. *O*-бензилглицидиловый эфир является удобным синтоном в органическом синтезе благодаря легкости удаления бензильной защиты гидрогенолизом и наличию оксиранового цикла, который легко раскрывается нуклеофилами по наименее замещенному атому углерода, что позволяет вводить заместители региоселективно.

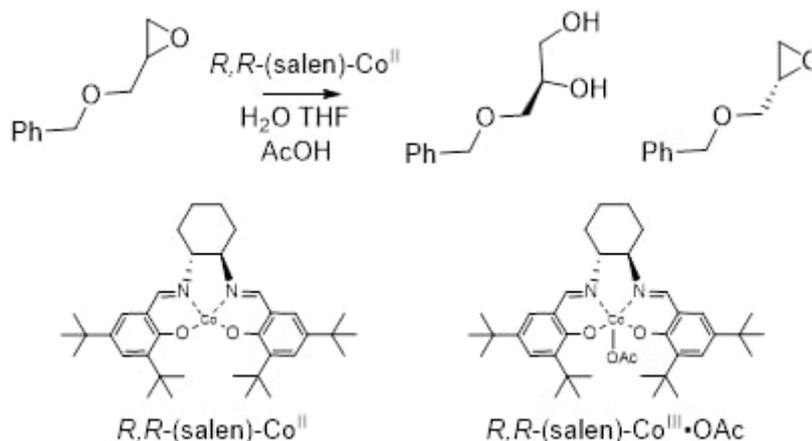


Схема 1. Гидролитическое кинетическое разрешение (HKR) *O*-бензилглицидилового эфира

Стандартный протокол реакции предполагает окисление кислородом воздуха в присутствии уксусной кислоты в течение 30 минут при 0 °С комплексообразователя кобальта (II) до кобальта (III), тем самым активируя катализатор, т. к. коммерчески доступен неактивный прекализатор (схема 1). Расщепление рацемата без активации катализатора происходит с низкой энантиоселективностью. Активированный катализатор расщепляет рацемический эпоксид в течение 16 часов и приводит к образованию *S*-*O*-бензилглицидилового эфира с выходом 86 % (97 % ee). Продукт раскрытия цикла *R*-*O*-бензилглицерин так же был получен с выходом 82 %.

Литература

1.Schaus S.E. и др. Highly selective hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxides catalyzed by chiral (salen)CoIII complexes. Practical synthesis of enantioenriched terminal epoxides and 1,2-diols // J. Am. Chem. Soc. 2002. Т. 124, № 7. С. 1307–1315.





Линейные и макроциклические производные трис(3-аминопропил)амин для создания флуоресцентных сенсоров на катионы металлов

Гусев Д.И.¹, Кулюхина Д.С.²

Студент, 3 курс специалитета

¹Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, ВХК-РАН, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3

E-mail: danya.gusev@gmail.com

Одной из актуальных задач современной химии является поиск высокочувствительных и надежных способов детектирования различных заряженных и нейтральных аналитов, таких как катионы металлов, анионы, полярные органические молекулы. Один из наиболее эффективных методов использует координирующие способности соединений с флуоресцентными свойствами, что приводит к изменению спектров поглощения и испускания при комплексообразовании. Данный подход активно развивается в лаборатории элементоорганических соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

В настоящей работе были синтезированы новые производные трис(3-аминопропил)амин, содержащие (гетеро)арильные заместители, а также макроциклические производные, с использованием реакций аминирования, в том числе, с использованием палладиевого катализа по Бухвальду-Хартвигу (Схема 1). Изучены закономерности протекания каталитических реакций в зависимости от природы исходных соединений, исследована возможность протекания Pd(0)-катализируемых реакций макроциклизации с участием бромфенил- и дансилзамещенных тетрааминов. Целевые соединения содержат флуорофорные группы (дансиламид, аминохинолин), что делает их перспективными для флуоресцентного детектирования. С использованием спектроскопии УФ и флуоресценции была оценена возможность полученных соединений выступать в качестве флуоресцентных хемосенсоров или молекулярных проб на катионы металлов.

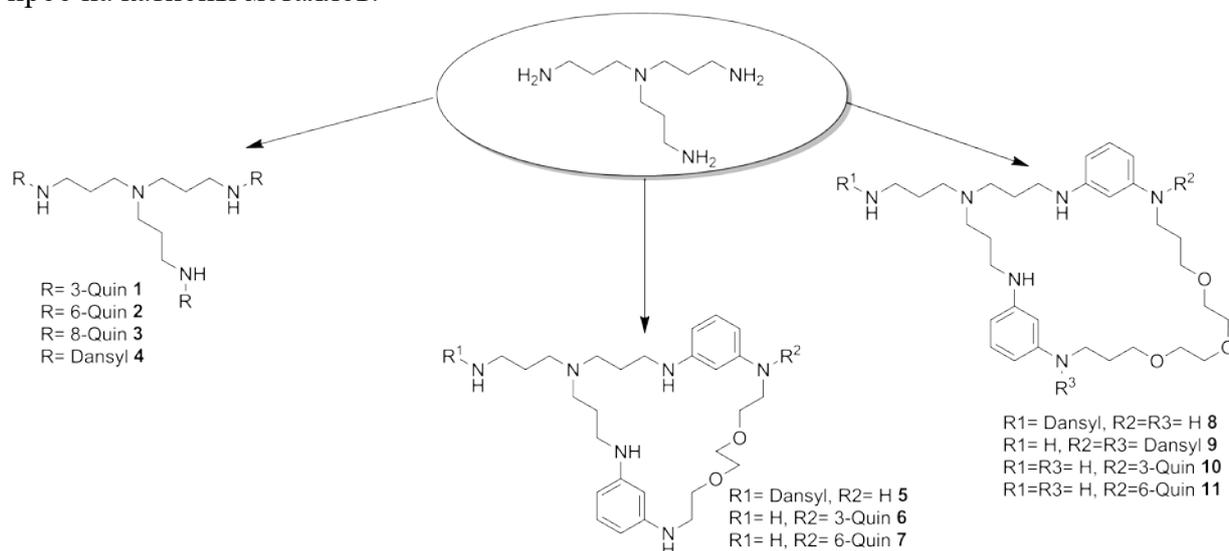


Схема 1.



Получение нового класса индолино-2-нов спирокоњурированных с β -лактамным циклом

Дагаев Н.Д.,¹ Филатов В.Е.²

Студент, 3 курс специалитета

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

² МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической
химии, НИЛ БАОС

E-mail: nikolas.dagaev@yandex.ru

Таргетная терапия – направление терапии опухолевых заболеваний, приобретающее всё большую актуальность в последние десятилетия [1]. Таргетные препараты имеют меньшие побочные эффекты за счет воздействия на специфические молекулярные мишени, свойственные опухолевым клеткам и необходимые для их роста и развития. Одной из таких мишеней является клеточный белок MDM2. Так как MDM2 регулирует активность «стража генома» – клеточного белка p53, эффективное блокирование MDM2 позволяет активировать p53 опосредованный механизм запуска апоптоза, тем самым подавляя развитие опухоли.

К настоящему моменту в клинической практике отсутствуют эффективные ингибиторы MDM2, что делает дизайн и синтез таких ингибиторов актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных классов ингибиторов MDM2 являются спироиндолин-2-оны [2]. Таким образом, целью данной работы является синтез нового класса индолин-2-онов, спирокоњурированных с β -лактамным циклом, и их физико-химический анализ.

В ходе данной работы был осуществлен многостадийный синтез соединений нового класса спироиндолин-2-онов с применением на ключевой стадии одnoreакторного синтеза бета-лактамов по Штаудингеру. Для подтверждения структуры полученные соединения были охарактеризованы необходимым набором физико-химических методов анализа.

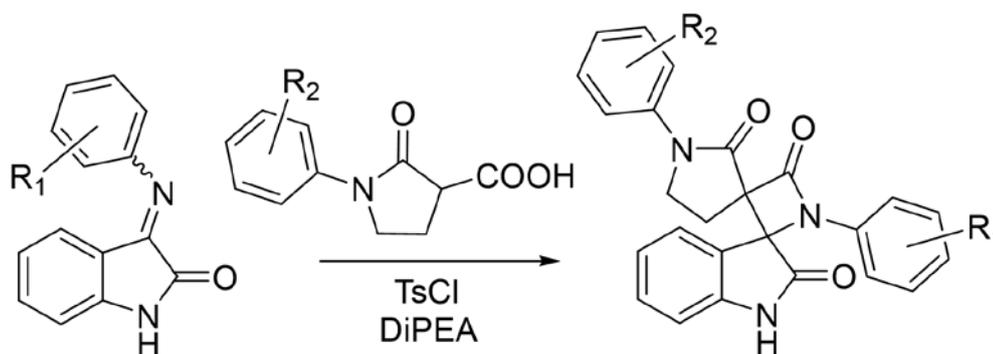


Схема 1. Синтез нового класса спироиндолин-2-онов

На следующем этапе работы планируется тестирование антипролиферативной активности и селективности полученных спироиндолинонов. На основании полученных данных будут сделаны выводы о зависимости биологической активности от структуры.

Литература

1. Deng G. L., Zeng S., Shen H. Chemotherapy and target therapy for hepatocellular carcinoma: New advances and challenges // World journal of hepat. 2015. Vol. 7. №. 5. P. 787.
2. Кукушкин, М. Е. Синтез спиропроизводных индолинонов и имидазолонов реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения: дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия М., 2019. 196 с.

Оптимизация схемы получения соединений на основе пиразоло[1,5-а]пиримидинового скаффолда

Дарвиш Ф.,¹ Новикова Д.С.¹

Аспирант, 2 курс

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

E-mail: futoun.darwish@gmail.com

Compound C, также известный в литературе как дорсоморфин (6-(4-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)фенил)-3-(пиридин-4-ил)пиразоло[1,5-а]пиримидин), является незаменимым инструментом при исследовании функционирования АМФ-активируемой протеинкиназы (АМФК). Было установлено, что сайтом связывания Compound C является высококонсервативный среди киназ АТФ-связывающий карман [1], в связи с чем данное соединение успешно ингибирует ряд других киназ и, как следствие, оказывается неселективным по отношению к АМФК. Несмотря на это, на сегодняшний день Compound C остается единственным широко используемым ингибитором АМФК.

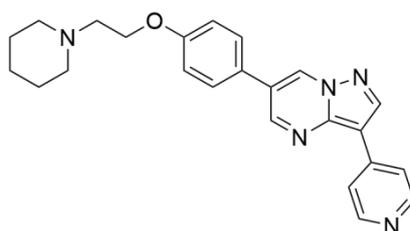


Рисунок 1. Структура соединения Compound C

Основной целью данной работы стала разработка и оптимизация методов синтеза пиразоло[1,5-а]пиримидинового скаффолда, замещенного пиридиновым фрагментом по третьему положению. Представленные в литературе методы синтеза Compound C и его аналогов показывают плохую воспроизводимость и зачастую малодостоверны. В результате анализа возможных методов синтеза целевого соединения была предложена схема, включающая в себя семь стадий, исходя из изоникотиновой кислоты (Схема 1). Проведена оптимизация ключевых этапов синтетической схемы, выявлены интересные особенности проводимых реакций и получаемых субстратов, разработаны эффективные методы очистки промежуточных продуктов. Методики, полученные в ходе оптимизационных исследований, позволяют получать целевой продукт высокой степени чистоты в препаративных количествах. Полученный в ходе исследования пиридин-замещенный пиразоло[1,5-а]пиримидин будет в дальнейшем использован для синтеза Compound C и его новых аналогов.

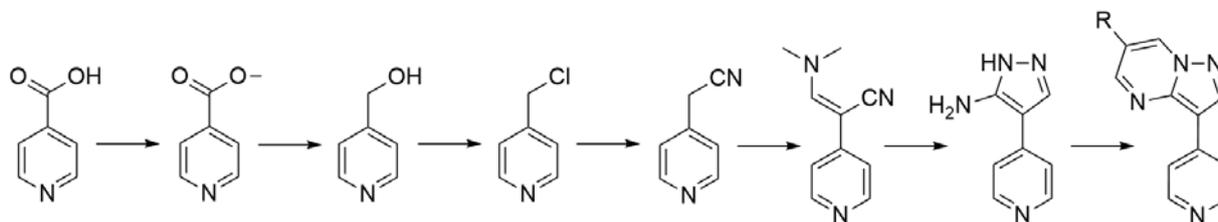


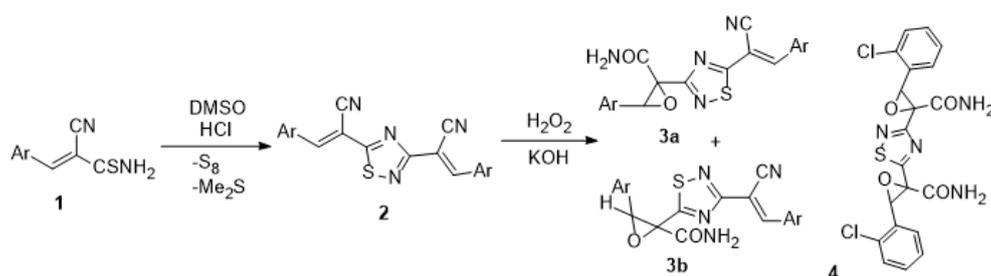
Схема 1. Синтез целевого соединения

Литература

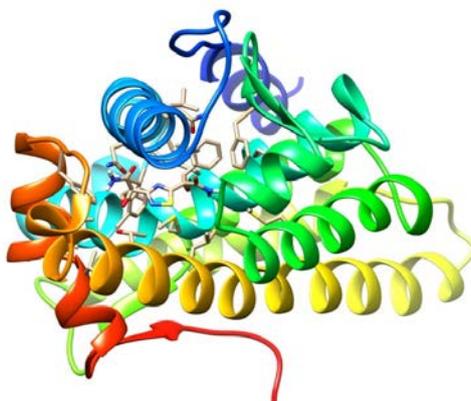
1. Handa N., Takagi T., Saijo S., Kishishita S., Takaya D., Toyama M., Terada T., Shirouzu M., Suzuki A., Lee S., Yamauchi T., Okada-Iwabu M., Iwabu M., Kadowaki T., Minokoshi Y., Yokoyama S. Structural basis for compound C inhibition of the human AMP-activated protein kinase $\alpha 2$ subunit kinase domain // Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr. 2011. Vol. 67. P. 480-487.

2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-(2-хлорфенил)оксиран-2-карбоксамид) : синтез и молекулярный докинг**Дахно П.Г.,¹ Левченко А.Г.,¹ Доценко В.В.,¹***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Кубанский государственный университет,**Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия**E-mail: p.dahno@yandex.ru*

Функциональные производные 1,2,4-тиадиазола **2** содержат высокореакционноспособные акрилонитрильные фрагменты и широко применяются для получения многих гетероциклических продуктов [1]. Соединения **2** были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2 , KOH) (схема 1) с вовлечением одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием эпоксиамидов **3a** и **3b** с умеренными выходами (до 50%). Установлено, что реакция протекает неселективно, и дает смесь продуктов региоизомерного окисления. Лишь в одном из случаев удалось выделить продукт двойного эпоксицирования **4**.

Схема 1. Синтез эпоксиамидов **3a** и **3b**

Для прогнозирования возможной биологической активности полученного соединения **4** был использован сервис Pass Online. Эпоксиамид **4** ожидается обнаруживает противоопухолевые свойства (51.8 %) и в меньшей степени – противовирусные (37.1 %) и антилейкемические (40.5 %). Молекулярный докинг с целью поиска протеиновых мишеней проводили с использованием сервиса GalaxyWeb Sagittarius. По результатам докинга, минимальное значение скоринговой функции для соединения **4** найдено для андрогенного рецептора (PDB ID 4OK1) (рис. 1).

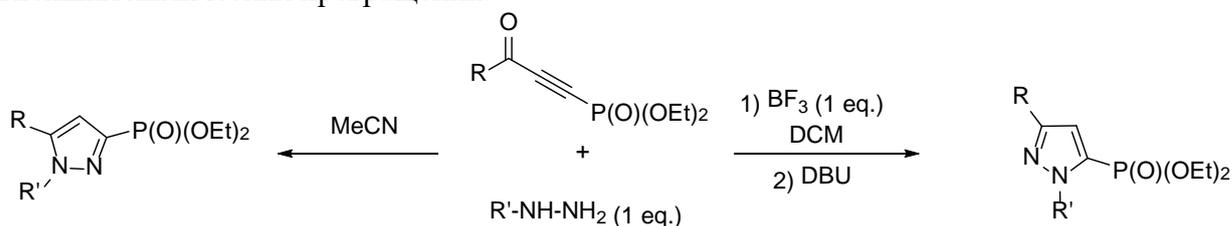
Рис. 1. Прогнозируемая структура протеин-лигандного комплекса для соединения **4** и андрогенного рецептора (PDB ID 4OK1)**Литература**

1. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. The Radziszewski oxidation of cycloalkylidene-a-(thiazol-2-yl)acetonitriles: A New Approach Toward Spirooxiranes // J. Heterocyclic Chem. 2011. Vol. 48. N 1. P. 162-167.

**Региодивергентный синтез замещенных пиразолил-3- и пиразолил-5-фосфонатов***Девнозашвили Д.Н., Митрофанов А.Ю.**Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: david.devnozashvili@chemistry.msu.ru*

Сопряженные иноны известны в качестве прекурсоров для получения различных гетероциклических соединений, в частности, пиразолов. Производные пиразолов, содержащие фосфорильную группу, представляют особый интерес с медицинской точки зрения. Во-первых, соединения с пиразольными кольцами в своем составе проявляют спектр биологически значимых свойств, например, противораковую активность [1]. Во-вторых, фосфорильная группа включена в структуры бесчисленного количества биологически активных веществ, метаболитов и т.п. [2]. В связи с этим возникает необходимость создавать методы получения различных замещенных пиразолов, содержащих фосфорильную группу. Ранее нами был разработан удобный синтез пиразол-3-илфосфонатов в две стадии из диэтил этинилфосфоната, через промежуточное образование диэтил 3-арил-3-оксобут-1-ин-1-илфосфонатов [3].

В рамках данного исследования изучалась региоселективность присоединения различных монозамещенных гидразинов к диэтил 3-арил-3-оксобут-1-ин-1-илфосфонатам (1). Была проведена оптимизация условий селективного получения пиразолил-3 и пиразолил-5-фосфонатов. В ходе работы выяснилось, что при проведении реакций в ацетонитриле наблюдается селективное образование пиразолил-3-фосфонатов (2). Пиразолил-5-фосфонаты (3) получают при циклизации из соответствующих гидразонов в присутствии оснований (например, DBU). Также имеется возможность ввести галоген в пиразольный фрагмент при циклизации, например, йод, с целью дальнейших химических превращений.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ, проект № 21-73-00147).

Литература

1. Ardiansah B. Recent reports on pyrazole-based bioactive compounds as candidate for anticancer agents // Asian J. Pharm. Clin. Res. 2017 Vol. 10(12). P. 45.
2. Horsman G. P., Zechel D. L. Phosphonate Biochemistry // Chem. Rev. 2016. Vol. 117(8). P 5704–5783.
3. Mitrofanov A. Yu., Beletskaya I. P. A convenient one-pot two-step synthesis of pyrazolylphosphonates from ethynylphosphonate // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31(4), P. 536–537.



Трис- и бистрифенилциклопентадиенильные комплексы лантанидов
Дегтярева С. С.^{1,2}, Бардонов Д. А.^{1,2}, Ройтерштейн Д. М.^{1,2}

Студент, 1 курс бакалавриата

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

E-mail: ssdegyareva@edu.hse.ru

Соединения лантанидов привлекательны для создания новых материалов в различных областях науки. Они находят применение в биологии и медицине, оптике и катализе. Большинство ионов Ln^{3+} способно к люминесценции, которая может быть усилена за счет передачи возбуждения с координированных лигандов на ионы Ln^{3+} . Обычно в качестве таких лигандов используются ароматические или гетероароматические соединения, координированные к катиону лантанида с помощью гетероатомов (O, N), их называют σ -связанными «антеннами». Недавно было показано, что анионы полифенилзамещенных циклопентадиенов могут служить в качестве π -связанных «антенн» [1].

Хорошо изучены (моно)-, и (бис)полифенилциклопентадиенильные комплексы лантанидов, тогда как из класса (трис)полифенилциклопентадиенильных комплексов структурно охарактеризовано только одно соединение. Поэтому в данной работе нашей целью был синтез (трис)трифенилциклопентадиенильных комплексов лантанидов.

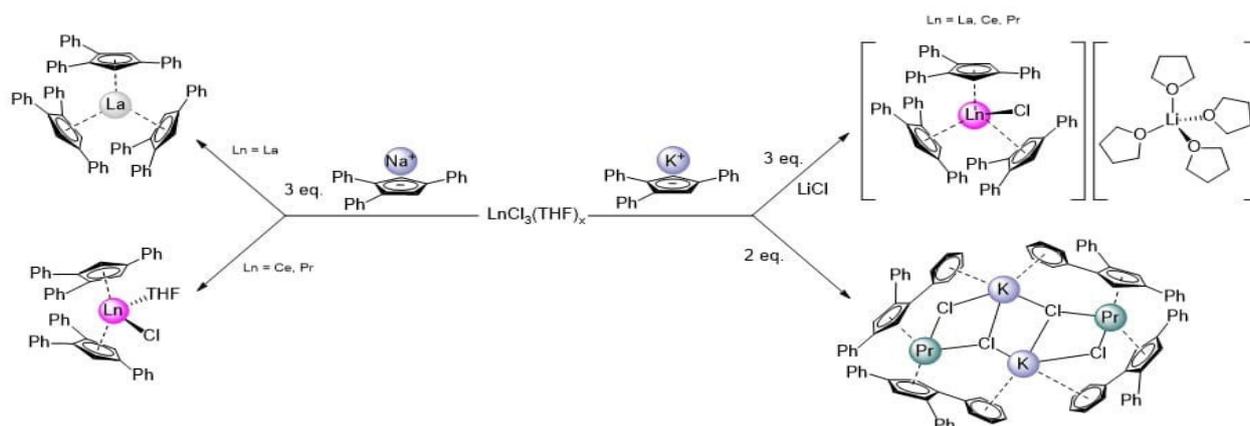


Рис. 1. Схема синтеза трифенилциклопентадиенильных комплексов лантанидов

Действие трифенилциклопентадиенида натрия на хлориды церия и лантана приводит к моноядерным комплексам типа $\text{Cp}'_2\text{LnCl}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) и $\text{Cp}'_3\text{La}$ в случае лантана.

Аналогичная реакция с использованием трифенилциклопентадиенида калия в случае празеодима приводит к полиядерному комплексу. Действие трех эквивалентов трифенилциклопентадиенида калия в присутствии хлорида лития на хлориды лантана, церия и празеодима приводит к трис трифенилциклопентадиенильным *at*-комплексам.

Литература

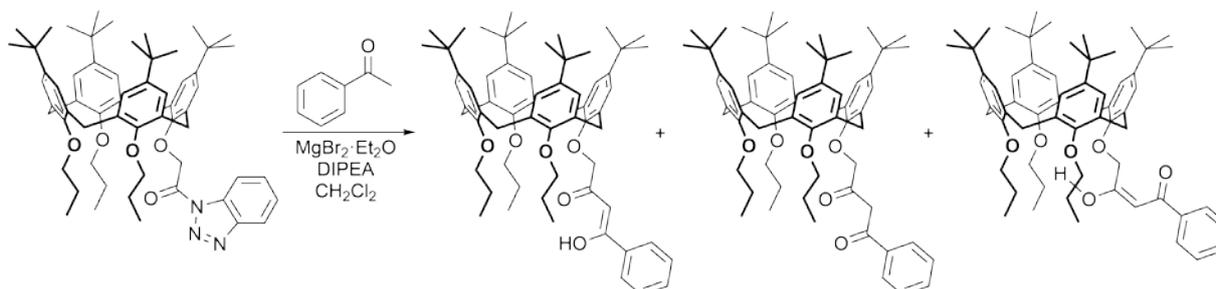
1. Roitershtein D. M.; Puntus, L. N.; Vinogradov, A. A.; Lyssenko, K. A.; Minyaev, M. E.; Dobrokhodov, M. D.; Taidakov, I. V.; Varaksina, E. A.; Churakov, A. V.; Nifant'ev, I. E. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (16), 10199.

**Таутомерные формы каликс[4]ареновых 1,3-дикетонов****Дельцов И.Д., Алексеев И.С., Вацура И.М.**

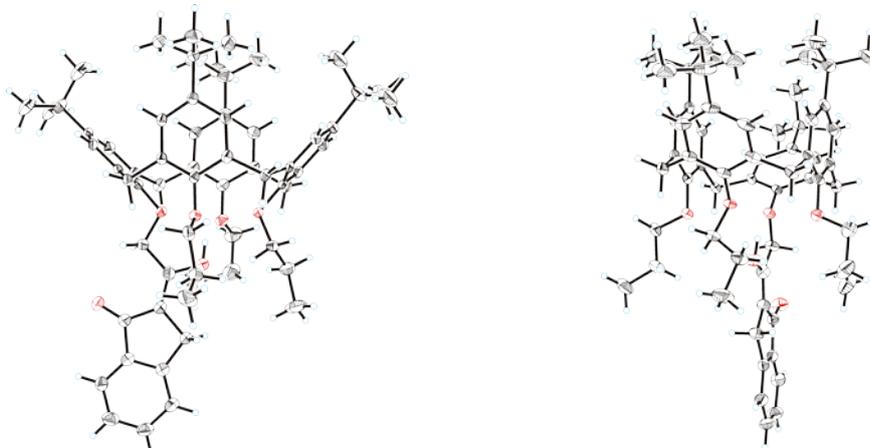
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: deltsovia@yandex.ru

Дикетоны известны и широко востребованы во многих областях химии в качестве лигандов для переходных и редкоземельных элементов, реагентов для синтеза гетероциклических соединений и т.д. Благодаря наличию кислого протона при атоме углерода, расположенном между двумя карбонильными группами, 1,3-дикетоны могут существовать в двух таутомерных формах – дикетона и кето-енола. Последняя форма, за счет внутренней водородной связи, обычно оказывается значительно стабильнее. В нашей работе был проведен синтез ряда каликс[4]аренов, содержащих фрагменты 1,3-дикетонов на нижнем ободе.



В спектре ЯМР ^1H дикетона, полученного ацилированием магниевго енолята ацетофенона ацилбензотриазольным производным каликс[4]арена, были обнаружены сигналы, соответствующие кето-енольной форме, дикетонной форме и сигналы малой интенсивности, вероятно, соответствующие неканонической *транс*-кето-енольной форме. Такая форма может оказаться устойчивой за счет внутренней водородной связи между енольной гидроксильной группой и фенольными атомами кислорода каликсарена. Наиболее ярко данное явление удалось пронаблюдать при замене ацетофенона 1-инданоном, для которого за счет искажения валентных углов длина водородной связи в канонической кето-енольной форме становится больше, вследствие чего *транс*-кето-енольная форма становится более устойчивой. Образование именно *транс*-кето-енольной формы дикетона в качестве основного таутомера подтверждено данными ЯМР и рентгеноструктурного анализа, и обосновано квантово-химическими расчетами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00115).



Электрохимическое окисление серосодержащих α -аминокислот до хиральных сульфоксидов в составе Шиффовых комплексов Ni (II)

Дмитриева А.В., Левицкий О.А., Магдесиева Т.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: a056@yandex.ru

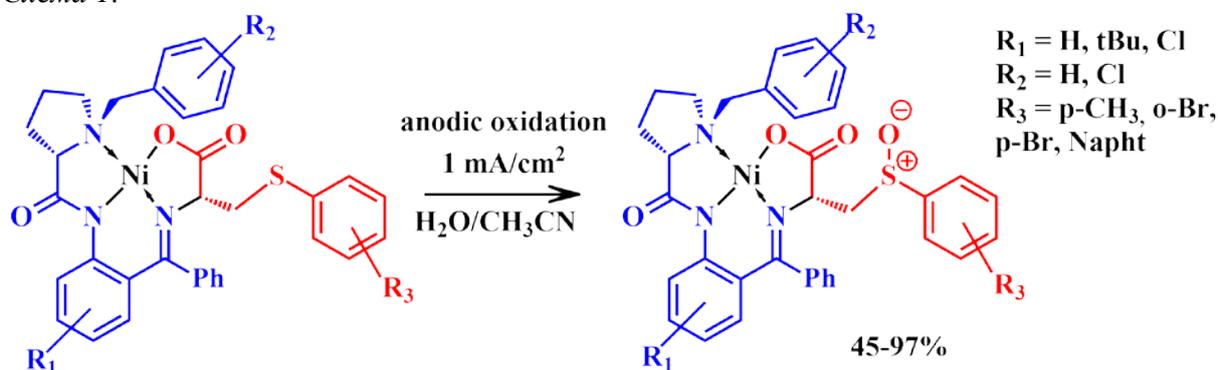
Получение неприродных аминокислот, содержащих различные функциональные группы, является одним из наиболее актуальных направлений в области медицинской химии и дизайна лекарственных препаратов. В последние десятилетия для решения данной задачи используют Шиффовы комплексы никеля (II), позволяющие проводить функционализацию аминокислот с высокими выходами и стереоселективностью. При этом стоит отметить, что введение сульфоксидного фрагмента в структуру аминокислоты представляет особый интерес, так как данная функциональная группа присутствует в составе многих биологически активных соединений.

В рамках представленной работы предложен новый способ окисления производных цистеина в составе Шиффовых комплексов никеля (II) электрохимическим путем, благодаря которому получают хиральные сульфоксиды (схема 1). Это позволило синтезировать Шиффовы комплексы-прекурсоры ранее неизвестных аминокислот, содержащих сульфоксидный фрагмент. Важно отметить, что на данный момент в литературе нет примеров электрохимического стереоселективного окисления тиолов, и разработанный подход является новым.

Проведена оптимизация условий реакции окисления тиолов и способов выделения и идентификации хиральных сульфоксидов в составе комплексов, изучено влияние структурных фрагментов комплексов, растворителя, строения ячейки и других условий реакции на выход и стереоселективность окисления. Оптимизация методики окисления была проведена на комплексах никеля (II) с тремя различными стереоиндукторами, в том числе на ранее не описанном стереоиндукторе, который содержит трет-бутильный фрагмент в фениленовом кольце (см. схему 1). Наличие объемного заместителя позволяет исключить протекание побочной реакции окислительной димеризации комплексов и таким образом улучшить выход целевого продукта.

Таким образом, разработанный синтетический подход к окислению сульфидной группы позволяет получать неприродные аминокислоты, содержащие сульфоксидный фрагмент, в составе комплексов никеля (II) с основанием Шиффа с высокими выходами.

Схема 1.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №19-29-08012)





Исследование динамического равновесия Z,E-изомеризации фосфониевых и фосфониево-иодониевых илидов на основе 10-фенилфенотиафосфина

Доспехов Д.А., Ненашев А.С.

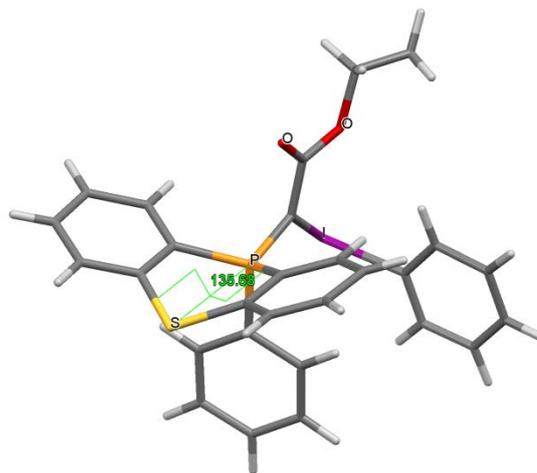
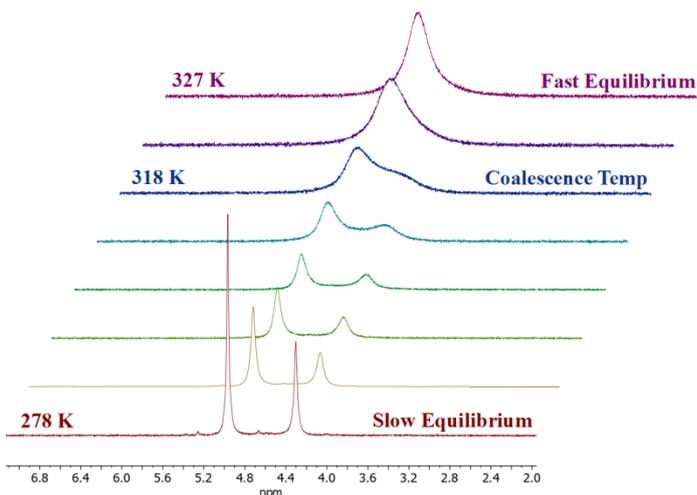
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: dosmit99@yandex.ru

Ранее наша исследовательская группа показала, что смешанные фосфониево-иодониевые илиды эффективно участвуют в процессах образования сложных гетероциклических систем, содержащих атом фосфора [1].

Недавно нами был разработан подход к синтезу нового класса фосфониевых и фосфониево-иодониевых илидов, содержащих конформационно-закреплённый фосфониевый фрагмент [2,3]. Объектом данной работы стало изучение динамического равновесия между Z,E-изомерами фосфониевых илидов и фосфониево-иодониевых илидов на основе 10-фенилфенотиафосфина. Анализ спектров ЯМР, зарегистрированных на ядрах ^{31}P при разных температурах, показал, что температура коалесценции сигналов Z- и E-изомера исследуемой модели выше, чем для аналогичных ациклических моделей, а также моделей на основе 10-фенилфеноксафосфина. Это может свидетельствовать о более высоком барьере изомеризации.



Работа выполнена в рамках государственного задания № 121021000105-7.

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. Ненашев А. С., Виноградов Д. С., Миронов А. В., Подругина Т. А. // *Известия Академии наук, Серия химическая.* 2020, **12**, p. 2333.
3. Nenashev A. S., Dospekhov D. A., Podrugina T. A. // *Mendeleev Communications.* 2021, **31**, p. 618-619.





5-Азидоизоксазолы в реакциях медь катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Дронов С. Э., Василенко Д. А., Аверина Е. Б.

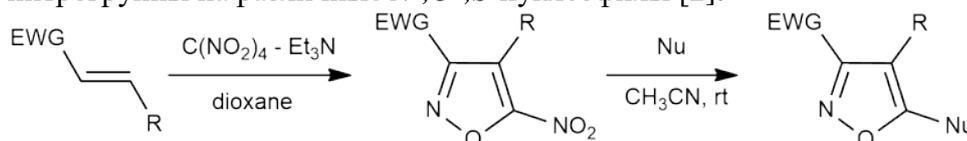
Студент 6-го курса специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: drsevastyan@yandex.ru

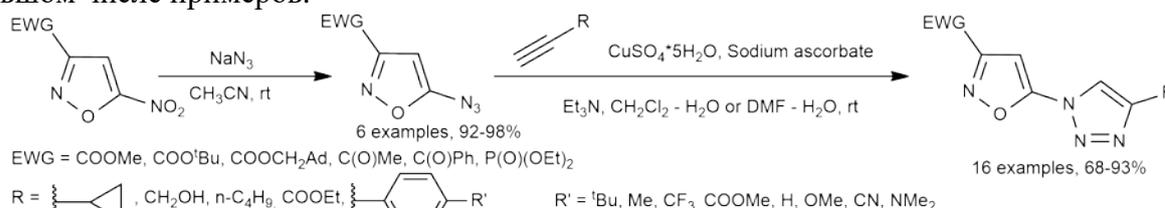
Ранее в нашей лаборатории была найдена новая реакция гетероциклизации электрофильных алкенов под действием тетранитрометана, активированного триэтиламино, на основе которой был разработан препаративный метод синтеза 5-нитроизоксазолов с различными функциональными группами в положении 3 гетероцикла [1]. Было также найдено, что 5-нитро-3-EWG-изоксазолы являются высокорекционноспособными субстратами в реакциях ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы на различные *N*-, *O*-, *S*-нуклеофилы [2].



EWG = C(O)Me, C(O)Ph, COOMe, COO^tBu, COOCH₂Ad, P(O)(OEt)₂, NO₂; R = H, Me

Схема 1. Синтез 5-нитроизоксазолов и их реакционная способность

В рамках данного исследования разработан новый препаративный метод синтеза неизвестных ранее функционализированных 5-азидоизоксазолов на основе реакции *S_NAr* нитрогруппы на азид-анион. Метод позволяет в мягких условиях с высокими выходами получать 5-азидоизоксазолы различного строения. Также было показано, что 5-азидоизоксазолы вступают в реакцию медь-катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными арил- и алкилацетиленами, в том числе, содержащими функциональные группы. На основе этой реакции разработан метод синтеза новых 5-(триазилил)изоксазолов, его общий характер продемонстрирован на большом числе примеров.



EWG = COOMe, COO^tBu, COOCH₂Ad, C(O)Me, C(O)Ph, P(O)(OEt)₂

R = , CH₂OH, n-C₄H₉, COOEt, R' = ^tBu, Me, CF₃, COOMe, H, OMe, CN, NMe₂

Схема 2. Синтез 5-азидоизоксазолов и их участие в реакциях медь-катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения

Таким образом, разработаны новые синтетические подходы к получению практически значимых 5-азидо- и 5-триазилизоксазолов, что значительно расширяет библиотеку изоксазолсодержащих соединений с потенциальной биологической активностью.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Литература

1. Volkova Y.A., Averina E.B., Vasilenko D.A. Unexpected Heterocyclization of Electrophilic Alkenes by Tetranitromethane in the Presence of Triethylamine. Synthesis of 5-Nitroisoxazoles // J. Org. Chem., 2019, Vol. 84, N. 6, P. 3192-3200.

2. Vasilenko D.A., Dronov S.E., Parfiryev D.U. 5-Nitroisoxazoles in *S_NAr* reactions: access to polysubstituted isoxazole derivatives // Org. Biomol. Chem., 2021, Vol. 19, P. 6447-6454.



Новые производные подофиллотоксина и эпи-подофиллотоксина с N,S-содержащими гетероциклическими фрагментами
Елисеев И.А., Боровик А.Н., Алексеев А.А., Нуриева Е.В., Зефирова О.Н.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: ilya20031999@mail.ru

Природные лигнаны подофиллотоксин и эпи-подофиллотоксин обладают противоопухолевой активностью за счет воздействия на разные молекулярные мишени. Первый связывается с колхициновым сайтом клеточного белка тубулина, что приводит к прекращению его сборки до микротрубочек, играющих ключевую роль в процессах клеточного деления. Эпи-подофиллотоксин ингибирует топоизомеразу II – фермент, расщепляющий сверхспирализованную молекулу ДНК. К настоящему моменту получено большое число аналогов подофиллотоксина, однако, ни один из них не одобрен для клинического применения в качестве противоопухолевого агента. В то же время такие производные эпи-подофиллотоксина, как этопозид и тенипозид, используются в противораковой терапии [1]. С целью оптимизации некоторых фармакокинетических характеристик природных молекул мы получили их C4-сложные эфиры с 4-тиазолидинкарбоновой кислотой – соединения **3–5**.

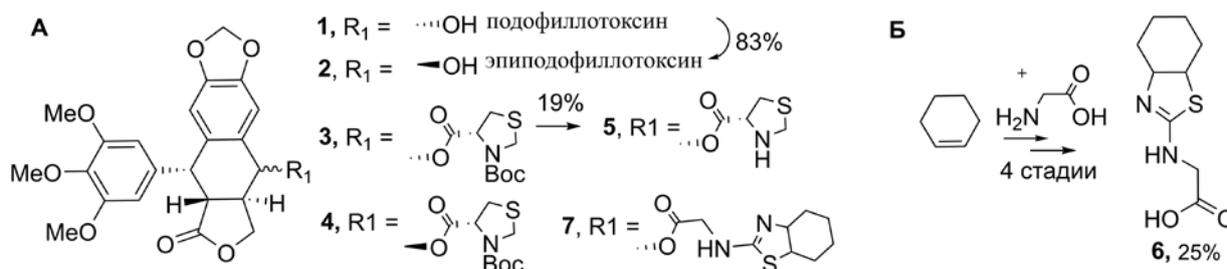


Рисунок 1. А) Структуры природных лигнанов и их производных; Б) синтез кислоты **6**.

Эпи-подофиллотоксин (**2**) был синтезирован с высоким выходом из подофиллотоксина (**1**) в одну стадию последовательной обработкой иодидом натрия в присутствии эфира трифторида бора. Целевые соединения **3**, **4** получали по стандартной методике этерификации N-Вос-4-тиазолидинкарбоновой кислоты спиртами **1** и **2**. Удаление защитной Вос-группы от аминокислотного фрагмента в полученных соединениях потребовало больших количеств трифторуксусной кислоты и протекало параллельно с гидролизом сложного эфира. Поэтому выход целевого дебокированного производного **5** после колоночной хроматографии составил 19%.

Нами также реализована четырехстадийная схема синтеза гетероциклической кислоты **6** из циклогексена. Однако, получение из нее целевого сложного эфира **7** встретило синтетические трудности. Строение всех полученных в работе веществ доказано с помощью данных ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, а строение кислоты **6** – методом рентгеноструктурного анализа. Соединения **3–5** получены в количествах, достаточных для проведения их биотестирования на опухолевых и условно нормальных клетках в экспериментах *in vitro*.

Литература

1. Jiaqi X., Meixiang G., Zhou S., Qiang D., Peng W., Feng G. Recent advances of podophyllotoxin/epipodophyllotoxin hybrids in anticancer activity, mode of action, and structure-activity relationship: An update (2010–2020) // Eur. J. Med. Chem. 2020. Vol. 208. P. 112830.

Функционализация циклооктана: синтез гетероциклов ряда изоксазолина

Еременко М.Г., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: eremenkomg@gmail.com

Циклооктановый фрагмент входит в состав ряда природных соединений, лекарственных препаратов и соединений с подтверждённой биологической активностью [1]. В связи с этим представляет интерес разработка новых структур, сочетающих циклооктановый и гетероциклические фрагменты.

В настоящей работе были разработаны препаративные методы синтеза 3-замещенных изоксазолинов **II-V**, содержащих циклооктановый фрагмент (схема 1). Гетероциклизация алкенов **I** под действием 4-гидрокси-3-нитроизоксазолин *N*-оксида позволила получить 3-нитроизоксазолины **II**. Восстановление изоксазолинов **II** в мягких условиях привело к 3-аминоизоксазолинам **III**, взаимодействие которых с различными сульфонилхлоридами позволило получить большую серию сульфонамидов **IV** и бис(сульфонамидов) **V**.

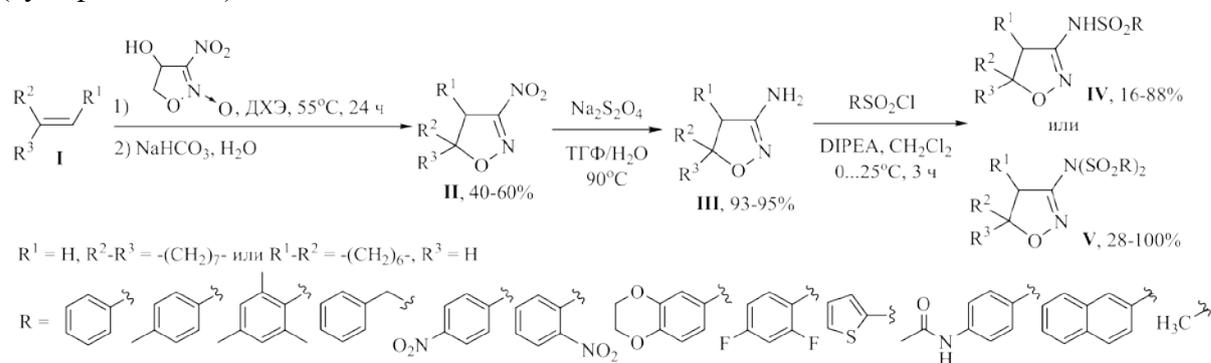


Схема 1. Синтез 3-нитро-, 3-амино- и 3-сульфониламиноизоксазолинов

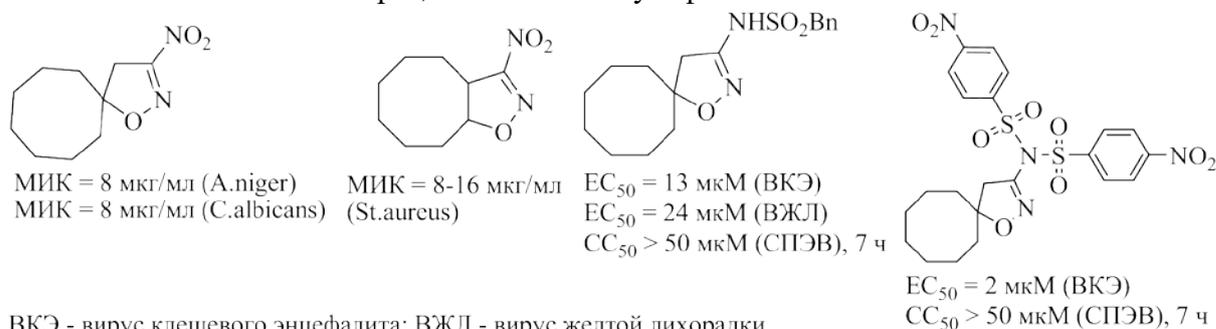


Рисунок 1. Примеры полученных биологически активных изоксазолинов

Был проведён скрининг антибактериальной, противогрибковой, противораковой и противовирусной активности новых 3-замещенных изоксазолинов, и выявлены соединения, проявляющие указанные типы активности в микромолярном диапазоне концентраций (рис. 1).

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Литература

- a) Bilodeau D.A., Margison K.D., Serhan M., Pezacki J.P. Bioorthogonal Reactions Utilizing Nitrones as Versatile Dipoles in Cycloaddition Reactions // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. P. 6699–6717; b) Tang M.-C., Zou Y., Watanabe K., Walsh C.T., Tang Y. Oxidative Cyclization in Natural Product Biosynthesis // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 5226–5333.

Синтез и изучение фотофизических свойств производных 6-стирил-4-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилата

Ершова А. И., Блинов С. А.

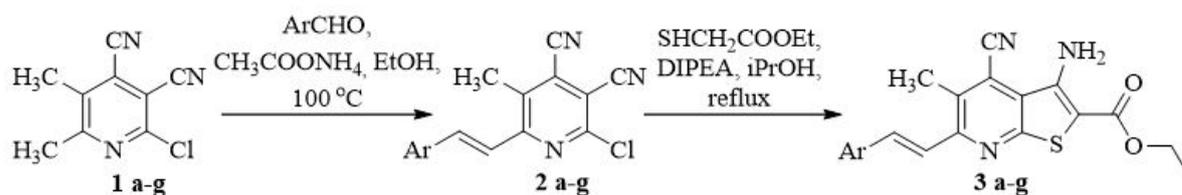
Аспирант, 2 год обучения

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

E-mail: ershova.chemist@gmail.com

Разнообразие производных 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов играет большую роль в синтезе ряда лекарственных средств и биологически активных соединений [1], а также в получении красителей, применяемых в OLED-технологиях и производстве ячеек Гретцеля для солнечных батарей [2]. Ранее нашей научной группой было выявлено, что производные 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрила **1** флуоресцируют в виде твёрдых соединений и в растворах с квантовым выходом, достигающим 80 % [3].

Обнаружено, что при реакции 2-хлор-5,6-диметилпиридин-3,4-дикарбонитрила **1** с ароматическими альдегидами в присутствии ацетата аммония в среде этанола при нагревании (100 °C) образуются производные стирилпиридина **2** с выходами 78-85 %. Дальнейшая реакция соединений **2** с меркаптоуксусным эфиром и N,N-DIPEA при кипячении в изопропиловом спирте приводит к соединениям **3**. Выходы полученных продуктов составляют 76-84 %.



Ar: a) C₆H₅; b) 4-MeOC₆H₄; c) 3,4-diMeOC₆H₃;
d) 2,3,4-triMeOC₆H₂; e) 4-Me₂NC₆H₄; f) 4-Ph₂NC₆H₄; g) 4-NO₂C₆H₄

Схема 1. Синтез производных 4-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилата

При изучении оптических свойств соединения **3b** в различных растворителях было обнаружено, что в бензоле максимум испускания смещается гипсохромно, пик которого приходится на длину волны 565 нм. В то время как в этаноле кривая испускания смещается батохромно и максимум находится на длине волны 590 нм. В полярных растворителях при испускании соединение **3b** имеет низкую интенсивность. Максимальную интенсивность в спектре испускания имеют неполярные растворители.

Работа выполняется при поддержке Госзадания Минобрнауки на проведение фундаментальных научных исследований №0849-2020-0003.

Литература

1. A. Lauria, I. Abbate, C. Patella, A. Martorana, G. Dattolo, A. M. Almerico. New annelated thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines, with potent anticancer activity, designed through VLAК protocol // European Journal of Medicinal Chem. 2013. Vol. 68. P. 416-424.
2. V. K. Vasilin, E. A. Kanishcheva, T. A. Stroganova, V. A. Volynkin, A. V. Gizhinskaya, P. M. Vassiliev, G. D. Krapivin. 3-Amino(azido)-4,6-aryl(hetaryl)thieno[2,3-*b*]pyridines and benzo(furo,thieno)[*c*]thieno[2,3,4-*i,j*]-2,7-naphthyridines on their basis: synthesis, spectral properties, and prediction of biological activity // Chemistry of Heterocyclic Comp. 2020. Vol. 56(8). P. 1078–1091.
3. A. I. Ershova, M. Yu. Ievlev, V. N. Maksimova, M. Yu. Belikov, and O. V. Ershov. Synthesis, Solution and Solid-State Fluorescence of 2-(N-cycloamino)cinchomeric Dinitrile Derivatives // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 7243 – 7248.

Разработка конъюгата для SNAP-меток на основе пиридинсодержащего моностирилового красителя

Ефимова А.С.,^{1,2} Устимова М.А.²

Студентка, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: annkramskaya@gmail.com

SNAP-метка – разновидность самомаркирующегося белка, применяемого для флуоресцентной визуализации белковых процессов *in vivo* и *in vitro*. Чтобы использовать SNAP-метку для визуализации, к одному из его цистеиновых остатков ковалентно «привязывают» зонд, снабженный активными группами, среди которых могут быть флуорофоры, квантовые точки и даже наночастицы золота [1]. Активные группы обычно связаны алкильным линкером с молекулой бензилгуанина (Схема 1).

Целью нашего исследования была разработка конъюгата производного бензилгуанина и моностирилового красителя, подходящего для SNAP-мечения.

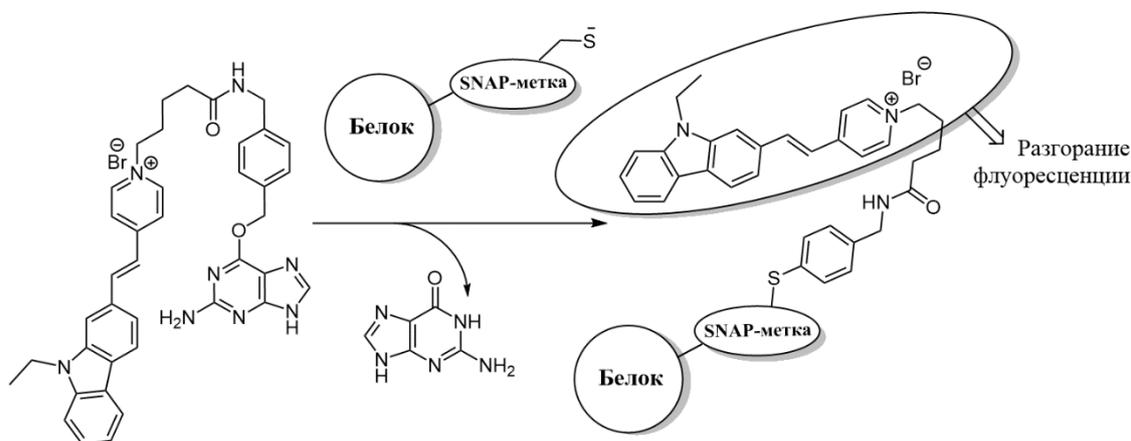


Схема 1

В данной работе был получен и охарактеризован ряд моностириловых красителей и изучены их фотофизические свойства. Наиболее подходящими оптическими свойствами для ковалентного мечения обладал моностирил, в котором в качестве акцепторного фрагмента выбран пиридин, а в качестве донорного – производное карбазола. При взаимодействии такого красителя с белком (альбумин) наблюдалось многократное увеличение интенсивности флуоресценции.

Синтез конъюгата осуществлялся в три этапа: на первом были оптимизированы условия получения О₆-[4-(аминометил)бензил]гуанина. Далее было получено моностириловое производное содержащее активную группу сукцинимидного эфира. На заключительном этапе была проведена конъюгация полученных бензилгуанина и красителя с активной группой. Таким образом, был получен субстрат для SNAP-мечения на основе моностирилового красителя.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-20158).

Литература

1. Keppler A., *et al.* A general method for the covalent labeling of fusion proteins with small molecules *in vivo* // Nat Biotechnol, 2003. Vol. 21. P. 86-89.



Синтез производных 5-сульфонамид-2-оксиндола и исследование их биологической активности

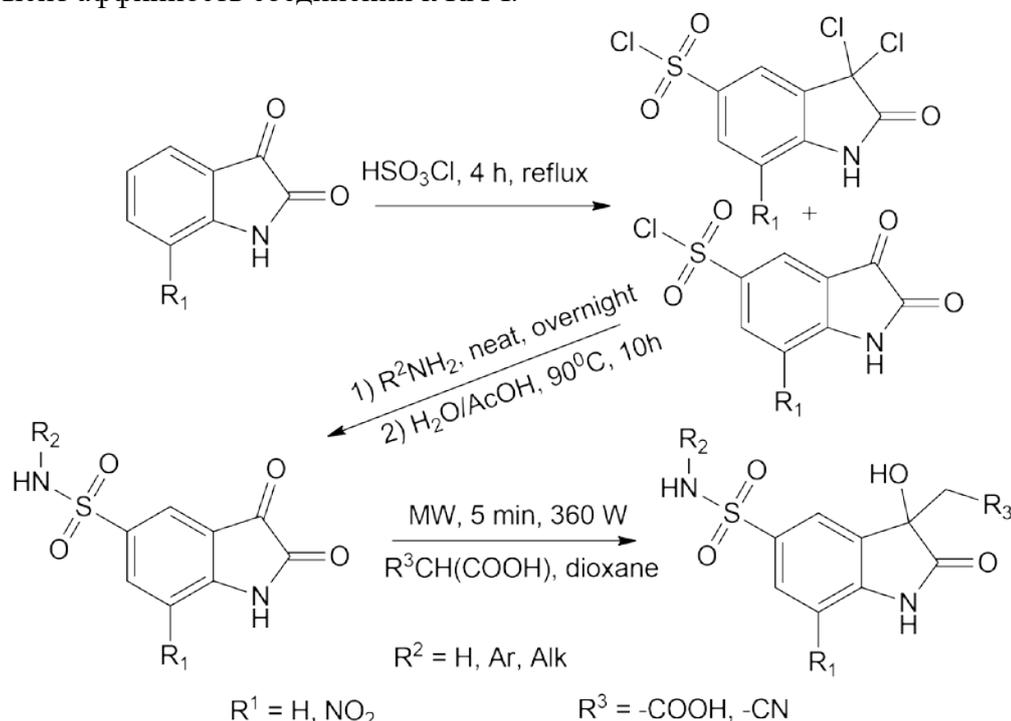
Ефремов А.М., Еремеев Р.О., Безсонова Е.Н.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: sash-ka.e@yandex.ru

Глаукома это нейродегенеративное заболевание, основным фактором риска которого является повышение внутриглазного давления (ВГД). В большинстве случаев повышение ВГД происходит вследствие нарушения оттока водянистой влаги камер глаза и/или вследствие её излишнего производства. Таким образом, регулирование ВГД – единственный известный медикаментозный способ терапии глаукомы. Существующих на рынке препаратов (тимолол, броминидин и др.) недостаточно для длительной поддерживающей терапии глаукомы ввиду возникновения у пациентов привыкания или индивидуальной непереносимости компонентов лекарственных средств. Таким образом, поиск соединений, снижающих ВГД, благодаря действию на новую оригинальную молекулярную мишень, является крайне актуальным. Ранее нами получена серия соединений на основе оксиндольного скелета, понижающих внутриглазное давление (ВГД) на значения вплоть до 5,6 мм. рт. ст. [1]. Для повышения эффективности соединения-лидера была предложена стратегия мультитаргетности – в качестве основных биологических мишеней выбраны мелатониновый рецептор MT₃ (фермент хинонредуктаза-2) и КАЧ-2,4 (карбоангидраза человека). Так как производные 2-оксиндола являются лигандами MT₃-рецептора, введение в структуру сульфамидной группы не только увеличит растворимость в воде и, следовательно, биодоступность, но и резко повысит аффинность соединений к КАЧ.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 20-03-00915\20).

Литература

1. Zaryanova E V., Lozinskaya NA, Beznos O V., Volkova MS, Chesnokova NB, Zefirov NS. Oxindole-based intraocular pressure reducing agents // Bioorg Med Chem Lett. 2017; Vol. 27(16), P:3787-3793.





Синтез пространственно-экранированной *o*-хинонпротокатеховой кислоты и ее производных

Жеребцов М. А.^{1,2}, Арсеньев М. В.¹, Чесноков С. А.¹, Черкасов В. К.^{1,2}

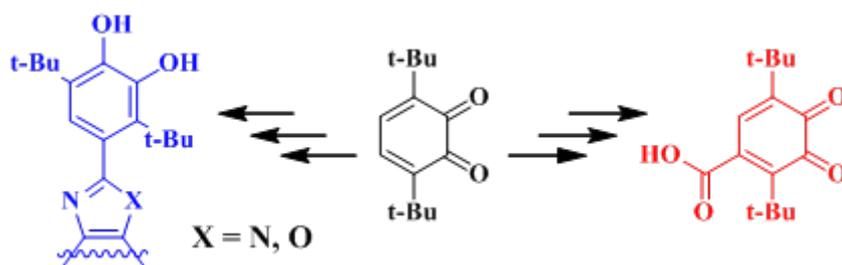
Аспирант, 4 год обучения

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. К классу пирокатехинов относятся катехолкарбоновые кислоты и производные на их основе. Подобные соединения представляют особый интерес для исследователей в качестве стартовых субстратов в органическом синтезе [1], лигандов в супрамолекулярной и координационной химии [2], а также биологически активных соединений [3]. К настоящему времени основная часть работ содержит исследования на основе катехолкарбоновых кислот, не имеющих стерических затруднений в бензольном кольце. Известно, что наличие объемных заместителей стабилизирует окисленную форму пирокатехинов и позволяет получать устойчивые соединения. В данной работе описан синтез пространственно-экранированной *o*-хинонпротокатеховой кислоты и ее гетероциклических производных, которые могут выступать в качестве редокс-активных лигандов при синтезе комплексных соединений с переходными и непременными металлами.



Стартовым соединением для синтеза кислоты являлся ранее полученный 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90062.

Литература

1. Nguyen M., Meunier B., Robert A. Catechol-Based Ligands as Potential Metal Chelators Inhibiting Redox Activity in Alzheimer's Disease // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 25, 3198-3204.
2. Albrecht M., Baumert M., Winkler H. D. F., Schalley C. A., Frohlich R. Hierarchical self-assembly of metallo-dendrimers // *Dalton Trans.* 2010, 39, 7220-7222.
3. Reis B., Martins M., Barreto B., Milhazes N., Garrido E. M., Silva P., Garrido J., Borges F. Structure–property–activity relationship of phenolic acids and derivatives. Protocatechuic acid alkyl esters. // *J. Agric. Food. Chem.* 2010, 58, 6986-6993.





Феноксафосфониевые смешанные илиды в реакциях гетероциклизации

Заваруев М.В., Ненашев А.С.

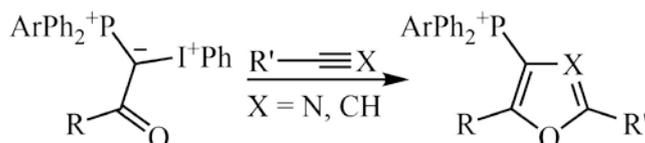
Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

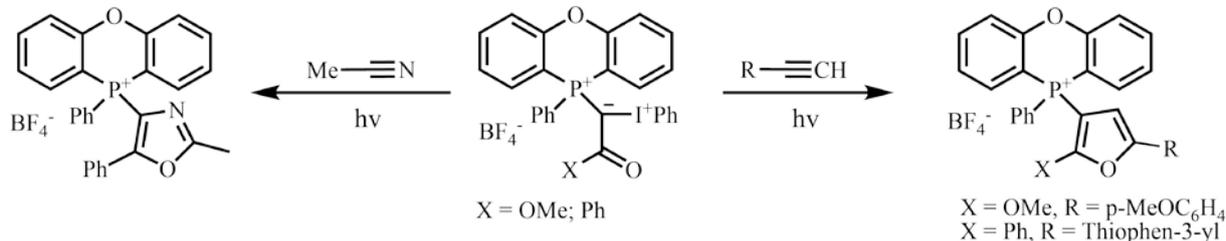
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikhail.zavaruev@chemistry.msu.ru

Смешанные илиды являются уникальной платформой для создания новых типов гетероциклических систем. Ранее нашей научной группой была открыта и исследована реакция смешанных илидов с различными нитрилами и алкинами, как в термических, так и фотохимических условиях, приводящая к тетраарилфосфониевым солям, содержащим оксазольный или фурановый фрагмент. Этот процесс формально можно представить как [3+2]-циклоприсоединение [1–2].



В рамках данной работы мы распространили этот процесс на феноксафосфониевые смешанные илиды, содержащие циклический фосфониевый фрагмент [3]. Было установлено, что в фотохимических условиях реакции с соединениями, содержащими тройные связи C≡C и C≡N, происходит образование новых структурных типов гетарилфосфонийзамещённых фуранов и оксазолов. Нами установлено, что в зависимости от заместителей в алкинах наблюдаются различия в реакционной способности данного типа смешанных илидов.



Работа выполнена в рамках государственного задания №121021000105-7.

Литература

1. Matveeva, E. D.; Podrugina, T. A.; Pavlova, A. S.; Mironov, A. V.; Gleiter, R.; Zefirov, N. S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 14, 2323–2327.
2. Matveeva, E. D.; Podrugina, T. A.; Taranova, M.A.; Borisenko, A.A.; Mironov, A. V.; Gleiter, R.; Zefirov, N. S. // *J. Org. Chem.* 2011, 76, 566-572
3. Nenashev, A. S.; Vinogradov, D. S.; Mironov, A. V.; Podrugina, T. A. // *Russian Chemical Bulletin.* 2020, volume 69, 2333–2339.



**Производные ципрофлоксацина с искусственными рибонуклеазами на основе
1,4-дизабицикло[2.2.2]октана: синтез и биоактивность
Задворных Д.А.**

*Студент, 5 курс специалитета
Новосибирский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия
Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск,
Россия
E-mail: d.zadvornyykh@g.nsu.ru*

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

Ранее в Институте химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН были получены поликатионные амфифилы на основе 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (DABCO), которые показали высокую противомикробную активность путем воздействия на две мишени: расщепление РНК и нарушение целостности бактериальных мембран [1–3]. Широко используемый антибиотик ципрофлоксацин подавляет репликацию ДНК бактерий путем ингибирования каталитической активности ДНК-гиразы и топоизомеразы IV. Для снижения вероятности возникновения резистентности в рамках данной работы предлагается синтезировать серию конъюгатов поликатионных амфифилов с ципрофлоксацином, способных воздействовать на три принципиально разные мишени одновременно.

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



Рис. 1. Общая структура целевых соединений

Литература

1. Burakova E. et al. Structure-activity relationships in new polycationic molecules based on two 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanes as artificial ribonucleases // *Bioorg. Chem.* 2014. Vol. 57. P. 127–131.
2. Yarinich L.A. et al. Synthesis and structure-activity relationship of novel 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivatives as potent antimicrobial agents // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 95. P. 563–573.
3. Burakova E.A. et al. Biological evaluation of tetracationic compounds based on two 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane moieties connected by different linkers // *Bioorg. Med. Chem.* 2016. Vol. 24, № 22. P. 6012–6020.



Разработка и синтез нового структурного класса антибактериальных препаратов на основе 4-гидроксихинолин-2-онов

Заитова К. И., Гришин Д. А., Петров Р. А.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: goroshen@yandex.ru

В современном мире остро стоит проблема резистентности к антибактериальным препаратам: со временем бактерии развивают устойчивость к антибиотикам. Следствием этой устойчивости к антибиотикам является рост медицинских расходов, более продолжительные госпитализации и лечение, рост смертности. Общее положение ухудшается в связи с бессистемным использованием антибактериальных препаратов [1].

Решением этой проблемы может стать разработка новых антибактериальных препаратов, блокирующих механизмы жизнедеятельности бактерий. Методом молекулярного моделирования могут быть получены расчётные структуры, которые предположительно выступают в качестве антибактериальных средств.

Одним из таких классов потенциальных антибактериальных препаратов являются производные 4-гидроксихинолин-2-онов и кумаринов показанной на Рисунке 1 структуры. Согласно расчетным данным, они способны нарушить универсальный механизм создания антитерминационного комплекса, необходимого для стабильной транскрипции РНК, путём блокировки белок-белкового взаимодействия NusB-NusE [2].

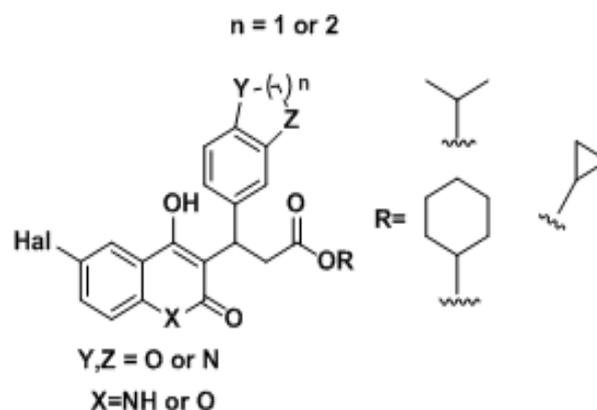


Рис.1. Структура синтезируемых соединений.

В рамках данной работы предложены синтетические подходы к указанным соединениям путем 3-5-стадийного синтеза исходя из 4-галогенанилина, малонового эфира и 1,4-бензодиоксан-6-карбальдегида.

Литература

1. Дьяченко А. Г. Устойчивость бактерий к антибиотикам и ее эволюция //Редакционная коллегия. – 2006. – С. 32.
2. Cossar P. J. et al. Identification and validation of small molecule modulators of the NusB-NusE interaction //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2017. – Т. 27. – №. 2. – С. 162-167.





О новых методах восстановления кратных связей углерод-углерод с помощью борогидрида натрия

Зайцев А.К.^{1,2}, Саликов Р.Ф.²

Студент, 3 курс специалитета

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

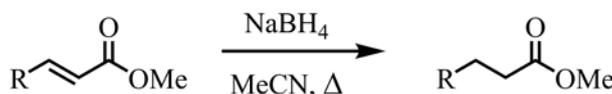
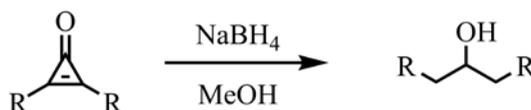
²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

Борогидрид натрия имеет давнюю историю применения в реакциях восстановления органических соединений. Наиболее широкое применение данных реагентов нашёл для восстановления карбонильных соединений до спиртов. Известно, что реакция борогидрида натрия с α,β -непредельными кетонами в общем случае протекает неселективно с образованием как продукта восстановления двойной связи углерод-углерод и карбонильной группы, так и продукта восстановления только карбонильной группы. Известны реакции восстановления двойной связи углерод-углерод в α,β -непредельных сложных эфирах до одинарной, но в общем случае они требуют использования дополнительных катализаторов, таких как соли никеля, кобальта и других металлов [1–2]. Также описаны отдельные примеры реакций, протекающих без использования переходных металлов [3].

В данной работе мы предлагаем две новые реакции восстановления двойных связей углерод-углерод борогидридом натрия. Первая из этих реакций представляет собой восстановительное расщепление двойной связи в циклопропенонах с образованием ациклического вторичного спирта. Предполагается, что механизм реакции включает в себя восстановление двойной связи до одинарной с последующим раскрытием циклопропанона гидридным нуклеофилом. Продукт этой стадии также восстанавливается до ациклического спирта.

Также мы разработали метод восстановления двойной связи углерод-углерод в α,β -непредельных сложных эфирах до одинарной, не требующий использования переходных металлов. При этом ключевым условием препаративности данной реакции является использование ацетонитрила в качестве растворителя.



Литература

1. Erdélyi M. et al. Chemistry and folding of photomodulable peptides - Stilbene and thioaurone-type candidates for conformational switches // *Org. Biomol. Chem.* Royal Society of Chemistry, 2008. Vol. 6, № 23. P. 4356–4373.
2. Sengmany S. et al. A direct route to polythiophenes displaying lateral substituents: Easy one-step synthesis and polymerization of thiophene monomers substituted by a dimethylenecarboxylate ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$) appendage on the 3-position // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 50, № 5. P. 900–911.
3. Lee J. et al. Conformationally Constrained Analogues of Diacylglycerol. 12. Ultrapotent Protein Kinase C Ligands Based on a Chiral 4,4-Disubstituted Heptono-1,4-lactone Template // *J. Med. Chem.* 1996. Vol. 39, № 1. P. 36–45.



Синтез и оптические свойства замещенных 2-амино-4-(4-арил-1-цианобута-1,3-диен-1-ил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов

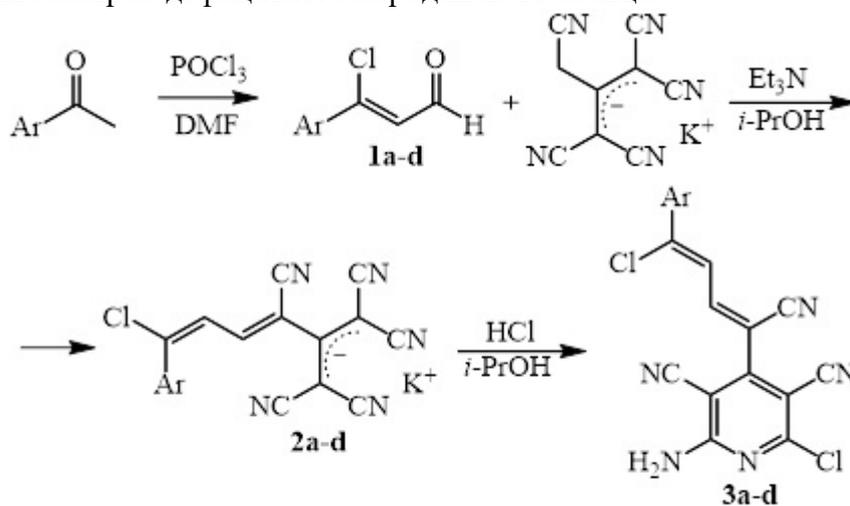
Зайцева И.И., Сизова Т.С., Алексеева А.Ю.

Студент 3 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: Ilena.zaytseva@inbox.ru

Донорно-акцепторные хромофоры с длинной сопряженной π -системой представляют собой интересные объекты для изучения нелинейно оптических свойств (НЛО), прежде всего из-за их молекулярной гиперполяризуемости [1]. Большая гиперполяризуемость обычно возникает из-за комбинации сильного донора и акцептора электронов, расположенных на противоположных концах подходящего пути сопряжения. Цианогруппа является одним из самых сильных акцепторов, в связи с чем полинитрилы занимают особое место в синтезе НЛО-материалов. Как правило, синтез НЛО-активных производных 1,4-диарилбутadiенов базируется на взаимодействии коричневых альдегидов с производными бензонитрила. В данной работе нами предлагается новый подход, основанный на получении производных тримера малонитрила и последующем формировании электрон-дефицитного пиридинового кольца.



Ar=Ph (a), 3-MeOC₆H₄ (b), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (c), 4-NO₂C₆H₄ (d).

Рисунок 1 – схема синтеза соединений 3a-d.

Полученные по реакции Вильсмейера-Хаака альдегиды **1** вводились нами в конденсацию с тримером малонитрила. Последующая гетероциклизация производных **2** производилась под действием раствора хлороводорода в изопропиловом спирте с выделением соединений **3** с выходом 77-86%.

Спектры соединений **3** характеризуются широкими полосами поглощения с максимумами в области 353-400 нм. В растворах соединения **3** практически не флуоресцируют, при этом испускают в твердой фазе с максимумами при 537-615 нм.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-115.2021.1.3 (соглашение № 075-15-2021-081).

Литература

- 10.1016/j.molstruc.2011.03.060



Синтез тиохроманов посредством циклизации, запускаемой [1,5]-гидридным сдвигом

Зайцева Э.Р.,^{1,2} Смирнов А.Ю.²

Студентка, 5 курс специалитета

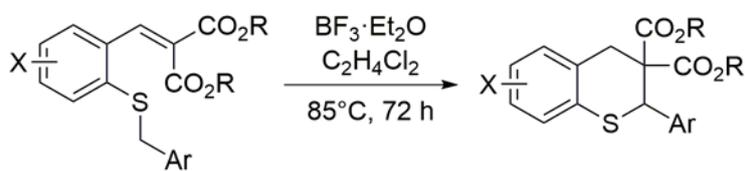
¹Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: elvira19999@mail.ru

Одним из главных многообещающих направлений создания новых органических соединений является C-H-активация. Особенно интересны реакции, в которые вовлекаются инертные насыщенные C-(sp³)-H связи, вступающие в реакцию благодаря особому окружению или специальным реагентам. Особый интерес представляют реакции [1,5]-гидридного сдвига с последующей циклизацией, в которых происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс. Благодаря этому превращению возможно не только уменьшение количества стадий синтеза, но также и уменьшается количество исходных компонентов и нецелевых продуктов.

В ходе своей работы мы обнаружили, что при обработке бензилиденмалонатов с бензилтиольным заместителем в положении 2 эфиром трифторида бора при длительном нагреве в дихлорэтане в инертной атмосфере происходит образование соответствующих тиохроманов с выходами вплоть до количественных. Данное превращение протекает в результате [1,5]-гидридного сдвига с последующей циклизацией. В литературе описано большое число работ, посвященных аналогичным превращениям с участием аминопроизводных, немало – с участием кислородных производных, однако данная реакция для производных серы в литературе не представлена.



R = Me, Et

X = Me, Ph, Cl, Br, OMe, CF₃

Ar = Ph, C₆H₄Me, C₆H₄Ph, C₆H₄F, C₆H₄Cl, C₆H₄Br, C₆H₄I

Рис.1. Схема синтеза тиохроманов.

Выяснив оптимальные условия, мы изучили данную реакцию на серии субстратов с различными бензильными и арильными заместителями. Как оказалось, реакция протекает с хорошими выходами в большинстве случаев, хотя наличие сильных акцепторных групп способно ее сильно замедлить. В результате нами была синтезирована серия новых тиохромановых соединений, которые были охарактеризованы методами спектроскопии ¹H и ¹³C ЯМР и масс-спектрометрией высокого разрешения.

Открытое нами превращение открывает доступ к простому синтезу тиохроманов – важным структурным фрагментам биологически активных молекул, например, таких как тетратолол, тезаротен или метикран.



Новый подход к синтезу 3-алкиламинопроизводных 1,2,4-триазола**Захарова М. А.**

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт Тонких Химических
Технологий им. М.В. Ломоносова,
пр-т. Вернадского, 78, 119454, Москва, Россия

E-mail: matildafox@mail.ru

Целью нашей работы является поиск новых путей синтеза труднодоступных 3-алкиламинопроизводных 1,2,4-триазола, потенциальных ингибиторов имидазоглицерофосфат дегидратазы – новой цели антимикробной терапии [1]. Непосредственное введение заместителей в экзоциклическую группу 3-амино-1,2,4-триазола осложняется преимущественным протеканием реакций по атому азота гетероцикла. Для селективного синтеза целевых производных мы разработали следующую схему (рис.1):

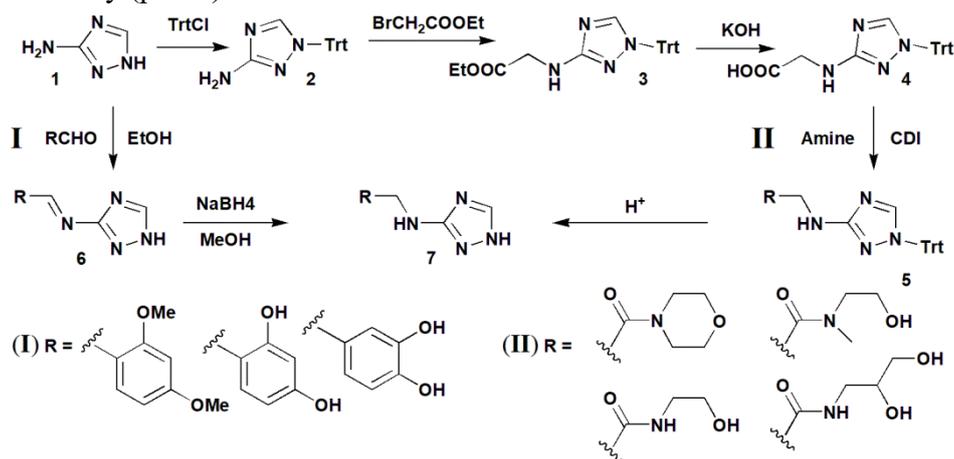


Рис. 1. Схема синтеза 3-алкиламино-1,2,4-триазолов.

Реакция бензальдегидов с 3-аминотриазолом **1** с высокими выходами даёт Шиффовы основания **6** [2], которые легко восстанавливаются NaBH_4 до соответствующих бензиламинопроизводных (рис. 1, I). Введение тритильной защитной группы по N1(2)-положению 1,2,4-триазольного кольца позволяет селективно проалкилировать экзоциклическую аминогруппу и далее стандартным методом получить набор целевых производных (рис. 1, II). 3-Алкиламинопроизводные 1,2,4-триазола **7** были получены с выходами 60-70% (путь I) или 40-50% (путь II), охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C -ЯМР и масс-спектрометрически. Исследование ингибиторной активности полученных соединений ведётся 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.

Литература

1. Chen A.Y., Adamek R.N., Dick B.L., Credille C.V., Morrison C.N., Cohen S.M. Targeting Metalloenzymes for Therapeutic Intervention. *Chem Rev.* 2019;119(2):1323-455.
2. Kołodziej B., Morawiak M., Schilf W., Kamiński B. Structure investigations of Schiff bases derived from 3-amino-1H-1,2,4-triazole. *J Mol Struct.* 2019;1184:207-18.

Синтез бисазакраунсодержащего диенона и исследование супрамолекулярных комплексов с переносом заряда на его основе

Здоровенко И.П.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

E-mail: ilia.zdorovenko@gmail.com

Комплексы с переносом заряда на основе азапроизводных краун-эфиров представляют интерес в качестве перспективных материалов для создания фотоактивных супрамолекулярных переключателей, устройств преобразования солнечной энергии, а также в качестве оптических супрамолекулярных сенсоров.

Целью работы был синтез бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона **1** — донорной компоненты, диаммониопропильных производных виологена **2** и дипиридилэтилена **3**, выступающих в качестве акцепторных компонентов в комплексах с переносом заряда **1·2** и **1·3**, исследование особенностей их самосборки в супрамолекулярные комплексы и изучение спектральных свойств полученных систем.

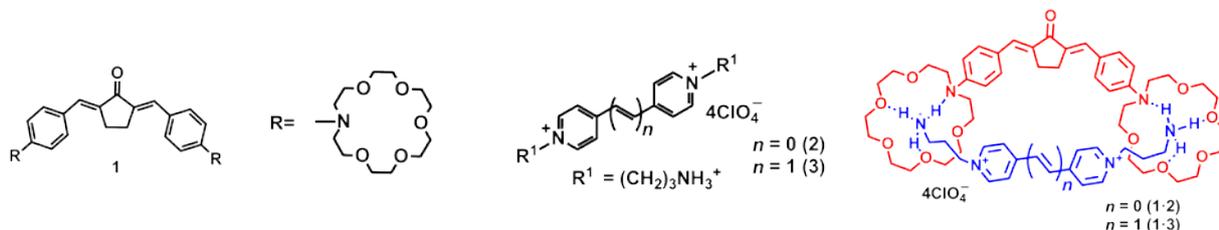


Рис. 1. Структуры диенона **1**, акцепторов **2** и **3**, псевдоциклических комплексов **1·2**, **1·3**

Были синтезированы исходные соединения: донор **1**, акцепторы **2** и **3**. Строение соединений было установлено с помощью ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа.

Самосборка супрамолекулярных комплексов **1·2** и **1·3** изучена методами электронной и ЯМР-спектроскопии. Было показано, что диенон **1** образует с диаммониопропильными производными дипиридилэтилена и дипиридила супрамолекулярные комплексы псевдоциклического строения стехиометрии 1:1.

Показано, что при образовании комплексов **1·2** и **1·3** наблюдается тушение флуоресценции как донора, так и акцептора, что является свидетельством образования комплексов с переносом заряда.

При добавлении к ним катионов Ca²⁺ наблюдается разгорание флуоресценции, а также батохромный сдвиг максимума полосы поглощения диенона **1**, что указывает на разрушение комплексов **1·2** и **1·3**. Методами спектроскопического и флуоресцентного титрования были определены константы устойчивости комплексов **1·2** и **1·3**.

Бисазакраунсодержащие диеноны и супрамолекулярные комплексы на их основе могут быть использованы в аналитических целях в качестве флуоресцентных супрамолекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проекты № 19-13-00020 и №22-13-00064).



Синтез дифтор- и трифторметилкетонов 4,5-эпоксиморфинанового ряда

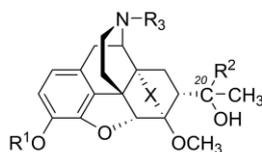
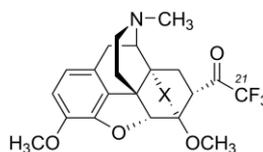
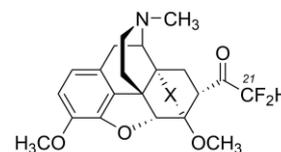
Зеленцова М.В., Сандуленко И.В.

Аспирант, 2 год обучения

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

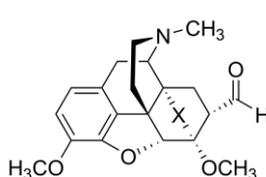
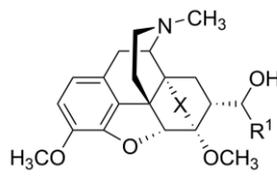
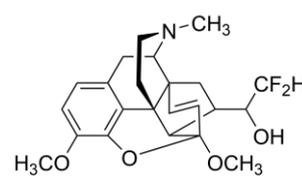
E-mail: zelentsova.maria@gmail.com

Замена атомов водорода на фтор в физиологически активных соединениях влияет на профиль их активности и выраженность эффекта за счет изменений в липофильности и биодоступности молекул [1]. Тевинолы (**1a**) и орвинолы (**1b**), представители 4,5-эпоксиморфинановых алкалоидов, относятся к важнейшему типу лигандов опиоидных рецепторов и являются основой ряда лекарственных средств, однако они могут вызывать ряд нежелательных побочных эффектов [2]. В связи с этим, целью данной работы было получение C(21)-фторсодержащих производных такого типа для последующего изучения эффекта фторирования на взаимосвязь структура-активность в ряду этих соединений.

**1a:** R¹ = CH₃**1b:** R¹ = HX: CH=CH, CH₂CH₂R² = Alk, Ar; R³ = Alk**2a:** X = CH=CH**2b:** X = CH₂CH₂**3a:** X = CH=CH**3b:** X = CH₂CH₂

Ранее нами был получен трифтортевинон **2a** [3] – потенциальный прекурсор для синтеза трифторзамещенных тевинолов и орвинолов. В данной работе исследовалась возможность получения трифтордигидротевинона **2b** и дифторсодержащих кетонов **3a** и **3b** – предшественников дифтор- и трифторзамещенных аналогов соединений **1a,b**.

Исходным соединением для получения целевых продуктов являлись альдегиды **4** и **5**.

**4:** X = CH=CH**5:** X = CH₂CH₂**6:** X = CH₂CH₂, R = CF₃**7:** X = CH=CH, R = CF₂H**9:** X = CH₂CH₂, R = CF₂H**8**

Взаимодействие альдегида **5** с Me₃SiCF₃ привело к образованию спирта **6** в виде смеси изомеров, окисление которых по Дессу-Мартину дало необходимый кетон **2b**. В случае дифторметильных производных оказалось, что при взаимодействии альдегида **4** с Me₃SiCF₂H наряду с ожидаемым спиртом **7** также образуется продукт перегруппировки **8**. При получении фторированных спиртов из соединения **5** основным продуктом был спирт **9**. Окисление спиртов **7** и **9** по Дессу-Мартину привело к получению целевых кетонов **3a** и **3b**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01140).

Литература

1. Purser S., Moore P. R., Swallow S., Gouverneur V. Fluorine in medicinal chemistry // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 320-330.
2. Opiates. / ed. Lenz G. R., Academic Press Inc., 1986.
3. Sandulenko I. V., Kovaleva E. S., Peregudov A. S., Kalinin V. N., Moiseev S. K. 21,21,21-Trifluorothevinone: the Straightest Way to Fluorinated Thevinols and Orvinols // ChemistrySelect. 2016. Vol. 5. P. 1004-1005.



Синтез моно- и полифункциональных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов

Зубова В.Ю.^{1,2}, Миняйло Е. О.², Анисимов А.А.², Зайцев А.В.², Ольшевская В.А.²,
Музафаров А.М.^{2,3}

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, РФ,
Москва, Миусская пл., д. 9

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
119334, РФ, Москва, ул. Вавилова, д. 28

³ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, 117373, РФ, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов
E-mail: valera.zubova.2002@mail.ru

Полиорганосилоксаны – важнейшие кремнийорганические полимеры, обладающие полезными свойствами [1]. Характеристики этих полимеров можно улучшить путем введения в их структуру различных модифицирующих агентов, например производных полиэдрических карборанов. В представленной работе были изучены особенности протекания реакции гидросилилирования полиэдрических аллил-карборанов гидрид-содержащими кремнийорганическими субстратами.

Сначала путем модификации 9-аллил-*m*-карборана [2] были получены соединения **1–3** (рис. 1). Далее были получены новые полифункциональные кремнийорганические производные 1,2,9,12-тетрааллил-*o*-карборана [2]. По реакции гидросилилирования триэтоксисиланом (соед. **4**) и диметилхлорсиланом (соед. **5**) были получены додекаэтокси и тетрачлорсилильные производные соответственно (рис. 2). Все полученные соединения были полностью охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа.

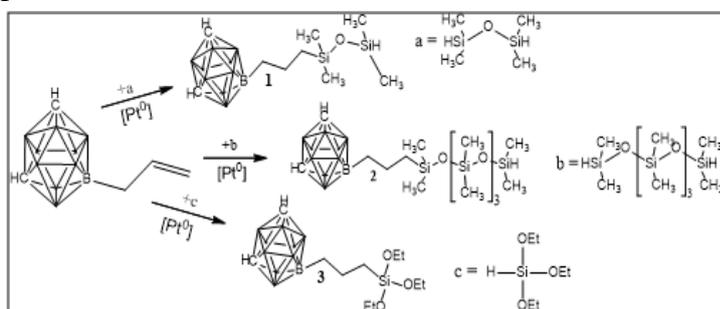


Рис. 1. Общая схема синтеза соединений **1-3**

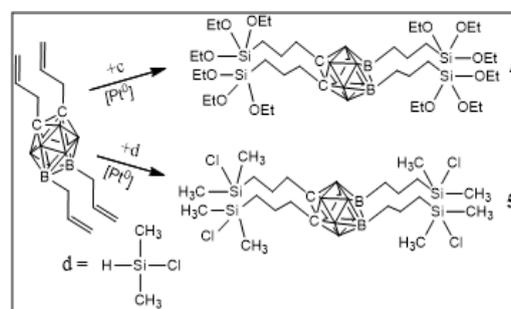


Рис.2. Общая схема синтеза соединений **4-5**

Синтезированные соединения можно применять для модификации различных полимерных систем, а также в золь-гель процессах для получения высокопористых сорбентов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант «РНФ № 21-73-10178»).

Литература

1. Mark JE. 2000; pp 1–10.
2. Teixidor F, Pepiol A, Viñas C. *Chem - A Eur J.* 2015; 21: 10650–10653.

Оптимизация структуры лигандов простатического специфического мембранного антигена для адресной доставки препаратов в клетки рака предстательной железы и исследование их аффинности

Зык Н.Ю., Мачулкин А.Э.

Аспирант, 1 год обучения

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: Zyknikola@gmail.com

Рак предстательной железы (РПЖ) является вторым по распространённости видом онкологических заболеваний среди мужчин во всём мире (14.1 % среди всех выявленных случаев в 2020 году) [1].

Существующие на данный момент времени методы диагностики и терапии РПЖ обладают рядом недостатков. Одним из перспективных методов решения данной проблемой является создание препаратов, направленно доставляющих диагностический/терапевтический агент в клетки опухоли.

В случае РПЖ одной из наиболее перспективных биологических мишеней для направленной доставки является простатический специфический мембранный антиген (ПСМА). Высокий потенциал данного трансмембранного белка обосновывается его гиперэкспрессией в клетках опухолевых тканей [2]. На данный момент одними из наиболее перспективных лигандов ПСМА являются соединения на основе производных мочевины с комбинацией алифатического и пептидного фрагментов в структуре линкера (Рис. 1). Также, значительное влияние на аффинность данных соединений оказывает замещённый бензильный фрагмент при ε -атоме азота остатка лизина. Оптимизация структуры линкера и варьирование заместителей в бензильном фрагменте позволяет значительно повысить эффективность связывания с мишенью [3].

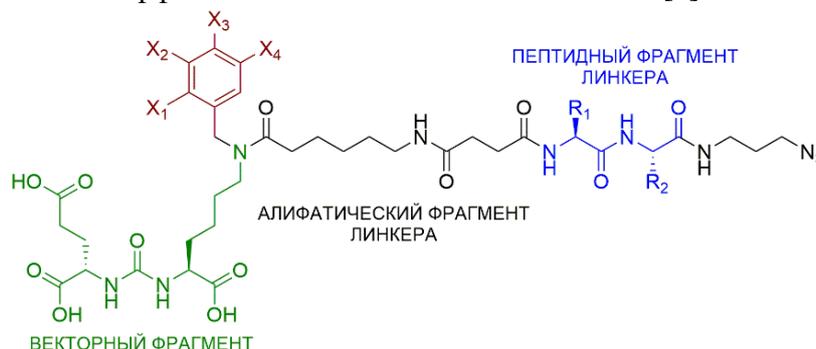


Рис. 1. Общая структура лиганда ПСМА на основе производной мочевины.

В рамках настоящей работы была проведена оптимизация структуры лигандов и методов их синтеза. Получена серия новых лигандов ПСМА и была проведена оценка их аффинности при помощи анализа ингибирования реакции расщепления N-ацетил-L-аспартил-L-глутамата. Для соединения лидера были получены значения $IC_{50} = 7 \pm 2$ нМ. В дальнейшем, на основе полученных соединений возможно создание конъюгатов с терапевтическими или диагностическими агентами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (Грант № МК-29.2022.1.3).

Литература

1. Wild, C.P. Weiderpass, E. Stewart, B. W. (eds.). World Cancer Report: cancer research for cancer prevention // International Agency for Research on Cancer, WHO. 2020.
2. Lapidus R.G. et al. Prostate-specific membrane antigen (PSMA) enzyme activity is elevated in prostate cancer cells // Prostate. 2000; Vol. 45(4). P. 350-354.
3. Machulkin A.E. et al., Synthesis and Biological Evaluation of PSMA Ligands with Aromatic Residues and Fluorescent Conjugates Based on Them // J Med Chem. 2021. Vol. 64(8) P. 4532-4552.

Хемодивергентная спироциклизация (аминобензилиден)имидазолонов**Иванов Д.С.,¹ Смирнов А.Ю.²**

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: d-ivanov.dmitry@yandex.ru

Одним из новых направлений современной медицинской химии является использование соединений, содержащих в своей структуре спиросочленённые циклические фрагменты. В частности, всё большее применение находят спироциклические имидазолы, некоторые из которых уже используются в качестве лекарств. Для введения в молекулу спироциклического фрагмента востребованными становятся одностадийные реакции, происходящие с высокой «экономией атомов». Примером такой реакции может служить ранее описанный нашей группой процесс спироциклизации бензилиденимидазолонов с диалкиламиногруппой под действием $TiCl_4$, движущей силой которого служит проявление «трет-аминоэффекта». Однако для поиска новых синтетических возможностей требуется развитие альтернативных способов одностадийного внутримолекулярного синтеза спироциклических структур.

В ходе своей работы мы решили изучить бензилиденимидазолы со вторичной орто-аминогруппой. Как выяснилось, использование таких кислот Льюиса, как $TiCl_4$ и $SnCl_4$, обеспечивает прохождение реакции по механизму 1,5-гидридного сдвига и приводит к образованию спиропроизводных тетрагидрохинолина. Данный процесс представляет собой проявление гидридного сдвига от вторичного атома азота, ранее не описанного в литературе.

В то же время, под действием кислот Брёнстеда, для этих же веществ реализуется внутримолекулярное гидроаминирование, приводящее к спиропроизводным индолина. Подобные реакции с образованием спироиндолинов в литературе ранее не описаны.

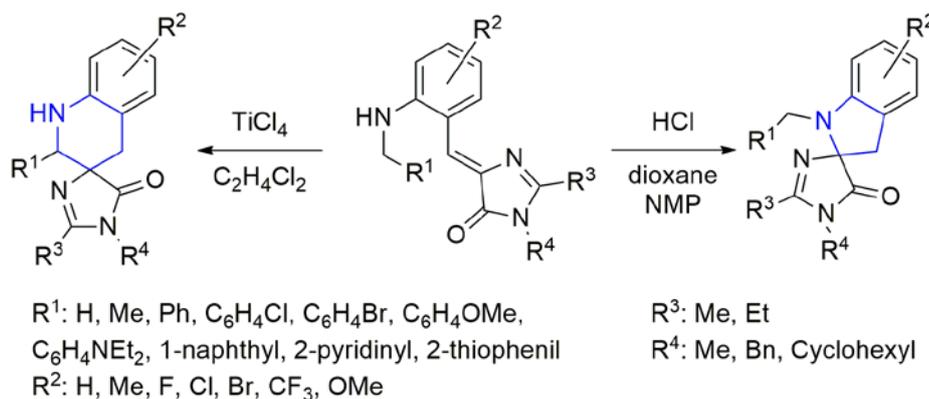


Схема 1. Хемодивергентная спироциклизация (аминобензилиден)имидазолонов.

В результате мы исследовали большую группу субстратов с различными заместителями. Как оказалось, целевые спироциклические тетрагидрохинолины и индолины могут быть получены с хорошими выходами, зачастую близкими к количественным. Все синтезированные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии 1H и ^{13}C ЯМР, а также масс-спектрометрией высокого разрешения. Таким образом, нам удалось разработать селективный метод получения индолиновых и тетрагидрохинолиновых спиропроизводных посредством хемодивергентной внутримолекулярной спироциклизации с использованием легкодоступных кислотных катализаторов различной природы. Представленные процессы позволяют расширить возможности применения бензилиденимидазолонов в качестве субстратов в реакциях получения спироциклов.

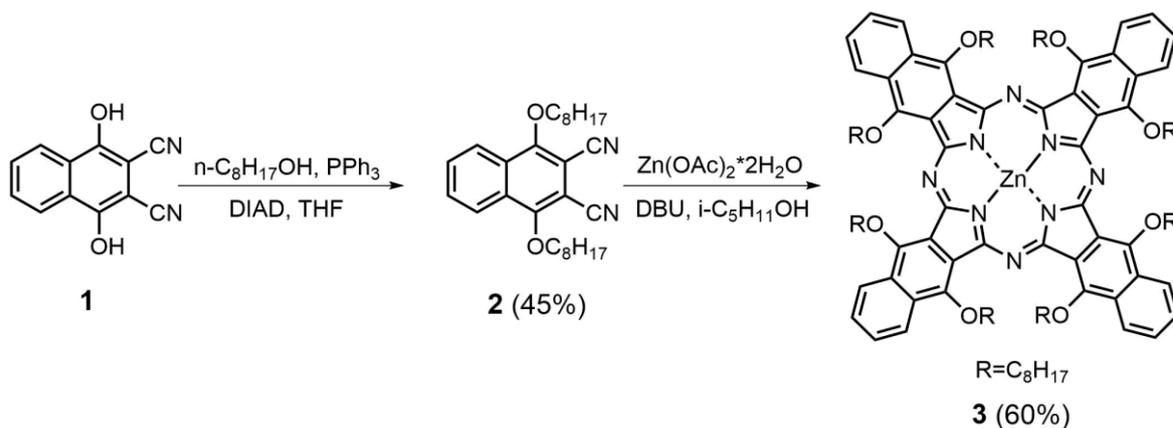
Синтез α -октил замещенного нафталоцианина цинкаИванова М.М.¹

Студент, 1 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: mianovam00@mail.ru

2,3-Нафталоцианины – это аналоги фталоцианинов с расширенной π -системой. Расширение π -системы приводит к смещению максимума поглощения почти на 100 нм относительно фталоцианиновых аналогов. В связи с этим нафталоцианины рассматриваются как перспективные материалы для органической электроники, работающей в ближнем ИК диапазоне и ИК-меток. Дополнительное смещение поглощения в ближнюю ИК область может быть достигнуто путем введения заместителей в α -положения нафталинового цикла. Кроме того, это способствует улучшению растворимости данных соединений в органических растворителях.

В настоящей работе получен новый нафталоцианиновый комплекс, содержащий длинноцепочечные алкильные заместители в α -положениях. В качестве заместителей были выбраны октильные группы, которые вводились на стадии получения исходного 2,3-дицианонафталина. Соединение **2** получено по реакции Мицунобу, которая проводилась в тетрагидрофуране при 0°C в присутствии PPh_3 и диизопропилазодикарбоксилат (DIAD). Полученный нитрил вводили в реакцию темплатного синтеза с ацетатом цинка в присутствии диазабициклоундецен (DBU) в качестве основания. Целевой комплекс **3** обладает максимумом поглощения в ближней ИК области при 834 нм. Если сравнивать с нафталоцианинами, полученными ранее на основе 6,7-дизамещенных 2,3-дицианонафталинов, то максимум поглощения смещен в ближнюю ИК область на 62 нм. Это обуславливает изменение окраски нового нафталоцианинового комплекса относительно описанных ранее от зеленой до оливковой.





Генерация фтор-арилтиокарбенов из [дифтор(арилтио)метил]триметилсиланов ArSCF_2TMS и их реакция с алкенами

Ильин Е.А.^{1,2}, Смирнов В.О.¹, Дильман А.Д.¹

Студент, 4 курс специалитета

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

²Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Ранее [дифтор(арилтио)метил]триметилсиланы **1** были востребованы лишь как источники нуклеофильного арилтиодиформетильного аниона, который генерировался в результате десилилирования силана **1**. В данной работе мы предложили использование соединения **1** в качестве источника фтор(арилтио)карбена, полагаясь на последовательные реакции десилилирования и элиминирования фторид-аниона в силане **1**. (Схема 1)

При обработке **1** метилат-ионом происходит образование карбена, образование которого, по аналогии с дифторкарбеном, удалось подтвердить его реакцией с **4**. В результате получен кристаллический продукт **5a**, строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа. Данные карбены реагируют с 1,1-дифенилэтиленом с образованием циклопропанов **3a-c** (Схема 1).

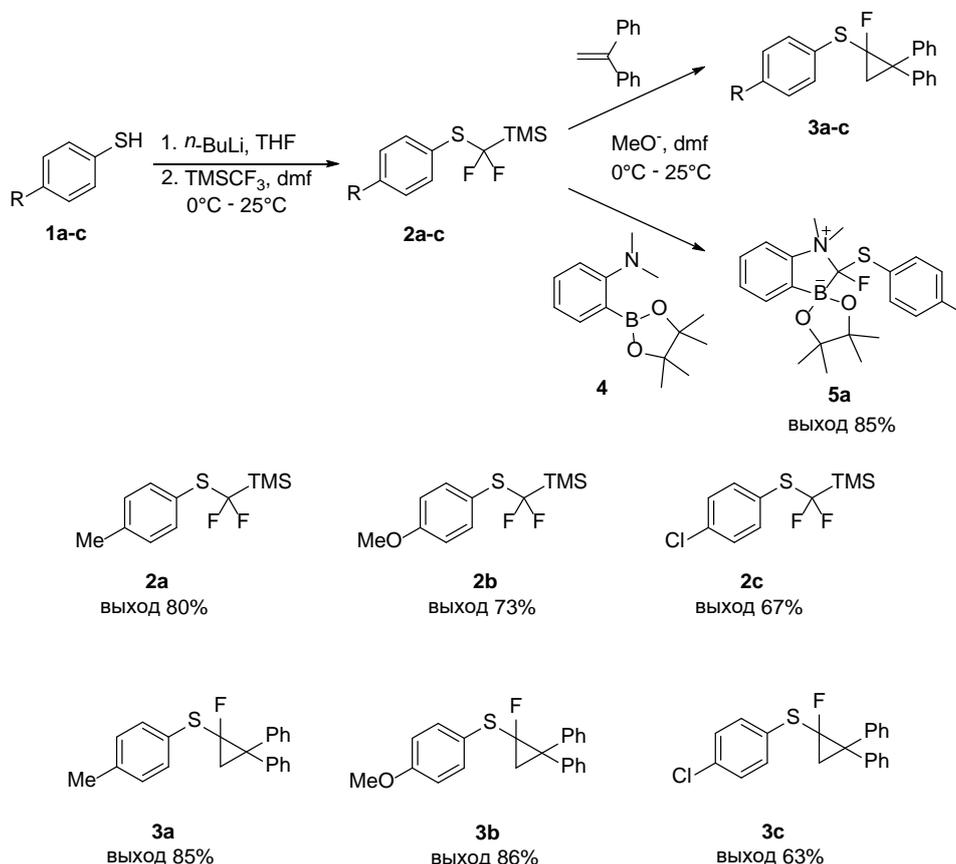


Схема 1. Генерация тиофторкарбенов и их превращение.

В настоящий момент по этой работе готовится публикация в зарубежном журнале.



Сборка электронодефицитных циклогептатриенов путем каскадных реакций с участием СН-кислот

Ильющенко М. К.,^{1,2} Саликов Р. Ф.²

Студент, 4 курс специалитета

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: motissyat@gmail.com

Гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен, или ГМЦГ (Схема 1), демонстрирует уникальную реакционную способность, а также является предшественником самых разнообразных соединений. Нашей задачей стал поиск новой более универсальной стратегии синтеза циклогептатриенов с семью акцепторными группами.

Один из способов синтеза непредельных семичленных систем заключается в проведении каскадной реакции между различными СН-кислотами и генерируемым *in situ* 1,2-(метоксикарбонил)винилпиридинием. Проблема данного подхода заключается в чувствительности реакции к кислотности исходного субстрата. Например, наши попытки провести реакцию с малонитрилом закончились лишь выделением устойчивого цвиттер-ионного полупродукта **1**.

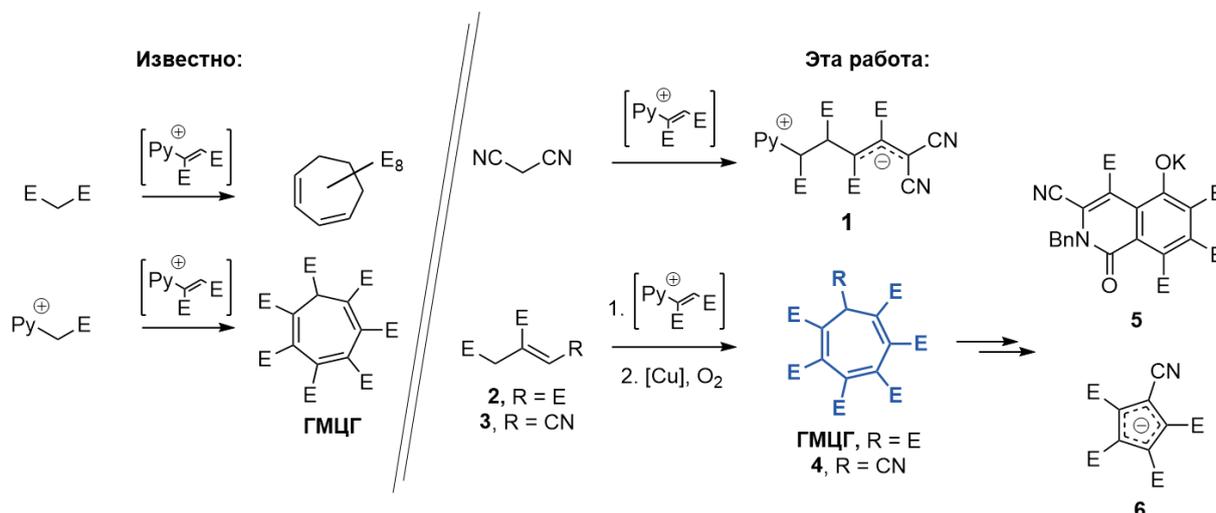


Схема 1. Каскадные реакции с СН-кислотами

Решением данной проблемы стал переход к аллильным СН-кислотам, нуклеофильность которых оказалась оптимальной для протекания продуктивной каскадной реакции. Такой подход также позволяет внедрять в протокол субстраты с заместителями, отличными от сложноэфирных групп. Нами был разработан двухстадийный синтез целевых циклогептатриенов, который основан на последовательности из каскадной реакции с соединениями **2** и **3** и окислением продуктов солями меди в присутствии кислорода воздуха. В результате был получен новый электронодефицитный циклогептатриен **4**, а также разработан встречный синтез ГМЦГ из соединения **2** с выходом 81%.

Данное исследование дополнено проведением спектрофотометрического титрования, в ходе которого были получены значения рКа для растворов в ДМСО, равные 7.4 и 5.1, для ГМЦГ и **4** соответственно. Также была изучена реакционная способность полученных соединений. Обнаружено, что анион циклогептатриена **4**, так же, как и ГМЦГ, способен образовывать замещенный изохинолон **5** в реакции с бензиламином. Промежуточный продукт каскадной реакции с нитрильной СН-кислотой **3** в основных условиях претерпевает ретро-[2+2]-циклоприсоединение с образованием циклопентадиенильного аниона **6**.

Каталитическое аминирование галогензамещенных 1,10-фенантролинов в синтезе дитопных лигандов на основе бис(гетероарил)аминов

Ионова В.А., Абель А.С., Рознятовский В.А., Аверин А.Д., Белецкая И.П

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: y-ionova@mail.ru

1,10-Фенантролин обладает высокой хелатирующей способностью по отношению к катионам металлов за счет фиксированного расположения двух атомов азота, входящих в сопряженную ароматическую систему. В связи с этим, производные данного гетероцикла находят широкое применение в качестве компонентов каталитических систем, хемосенсоров, строительных блоков супрамолекулярных ансамблей и т.д. [1]

Целью данной работы является синтез новых дитопных лигандов на основе аминокпроизводных 1,10-фенантролина. Исследовано медь-катализируемое аминирование 3-, 4- и 5-бром-1,10-фенантролинов *N,N*-бис(2-пиридил)амином (Схема 1). На основе полученных соединений синтезированы биядерные комплексы Ru(II)-Pd(II), фотокалитическая активность которых исследована в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы.

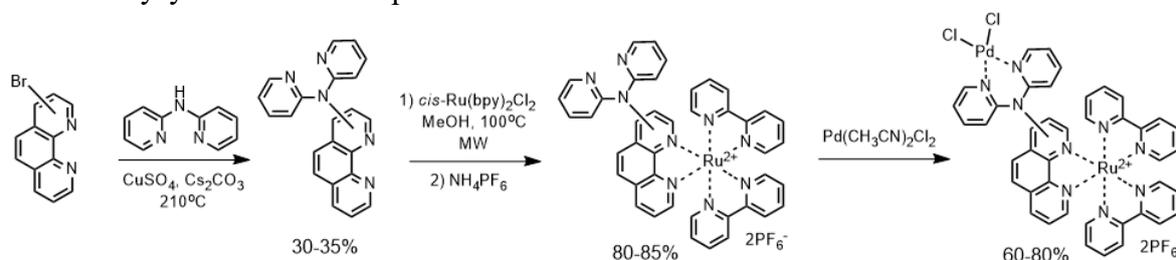


Схема 1.

Исследовано Pd-катализируемое и некаталитическое (S_NAr) аминирование 2-хлор-1,10-фенантролина различными ди- и полиаминами (Схема 2). Продемонстрирована возможность селективного получения *N,N'*-ди-, *N,N*-ди- и *N,N,N',N'*-тетра-(1,10-фенантролин-2-ил) производных в зависимости от выбранных условий реакции.

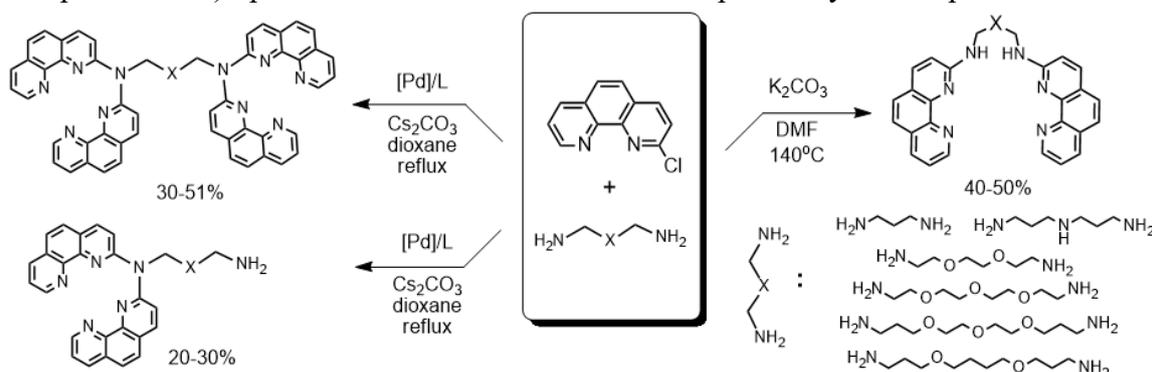


Схема 2.

Показана возможность функционализации свободной аминогруппы несимметричных *N,N*-бис(1,10-фенантролин-2-ил)диаминов на примере каталитического и некаталитического введения флуорофорных групп. Изучено комплексообразование полученных лигандов с катионами металлов методами УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Строение всех полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Литература

- Accorsi G., Listorti A., Yoosaf K., Armaroli N. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, p. 1690–1700.



Синтез новых фосфорилированных триазол-3-онов и –тионов на основе производных фосфорилуксусных кислот и различных изоцианатов и тиоцианатов

Исаева А.О., Комунарова Д.К., Бурангулова Р.Н., Крутов И.А., Гаврилова Е.Л.

Аспирант, 2 год обучения

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

E-mail: tasaisaeva@gmail.com

Ранее был разработан препаративный метод синтеза новых фосфорсодержащих 1,2,4-триазол-3-тионов **3** гетероциклизацией соответствующих фосфорилированных тиосемикарбазидов, полученных на основе гидразида дифенилфосфорилуксусной кислоты (схема 1) [1]. Исследование тиосемикарбазидов и 1,2,4-триазол-3-тионов дифенилфосфорилуксусной кислоты показало, что ряд соединений обладают нейротропной активностью в низких дозах и малой токсичностью. Наличие двух нуклеофильных центров в структуре триазолтионов позволяет осуществлять функционализацию по атому серы и азоту.

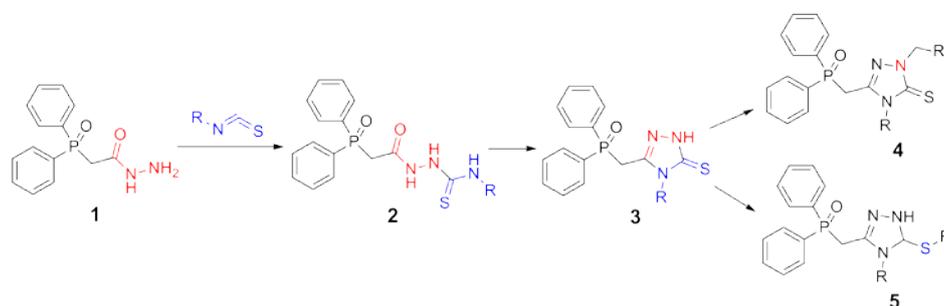


Схема 1. Синтез тиосемикарбазидов и 1,2,4-триазол-3-тионов

С целью исследования влияния гетероатома в одном из нуклеофильных центров в структуре гетероцикла на реакцию способность и фармакологический потенциал нами разработан метод синтеза новых фосфорсодержащих семикарбазидов **7**, последующая гетероциклизация которых приводит к образованию 1,2,4-триазол-3-онов **8** (схема 2).

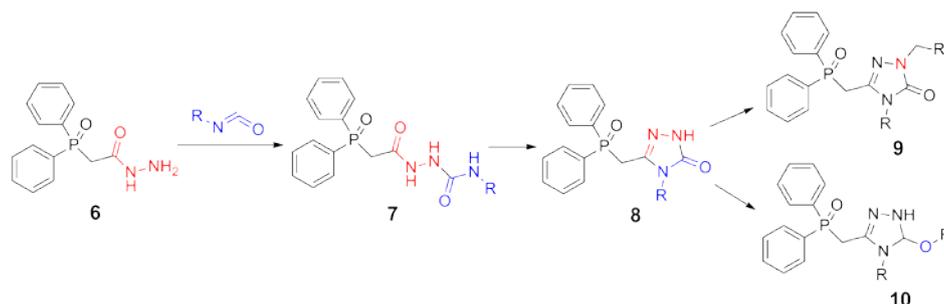


Схема 2. Синтез семикарбазидов и 1,2,4-триазол-3-онов

Литература

1. Гаврилова Е.Л., Крутов И.А., Валиева А.А., Хаяров Х.Р., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Шаталова Н.И., Бурангулова Р.Н., Синяшин О.Г. Синтез новых фосфорилированных 1,2,4-триазол-3-тионов. Методы N,S-функционализации // ЖОХ. 2018. Т. 11. С. 1789-1796.





Необычное превращение гомофталевого ангидрида в условиях реакции диазопереноса

Казанцев А. С.¹ Дарьин Д. В.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alekaz.2018@gmail.com

На сегодняшний день химия диазокарбонильных соединений является одной из наиболее бурно развивающихся областей органической химии. С целью получения первого представителя класса перспективных диазо-субстратов – циклических альфа-диазоангидридов, было решено осуществить прямой диазоперенос при взаимодействии гомофталевого ангидрида (**1**, R'=H) с сульфоилазидом в присутствии основания. Неожиданно в качестве единственного продукта реакции было получено соединение типа **8** (Схема 1). Вдохновлённые этим результатом, мы обратились к исследованию этого нового необычного превращения.

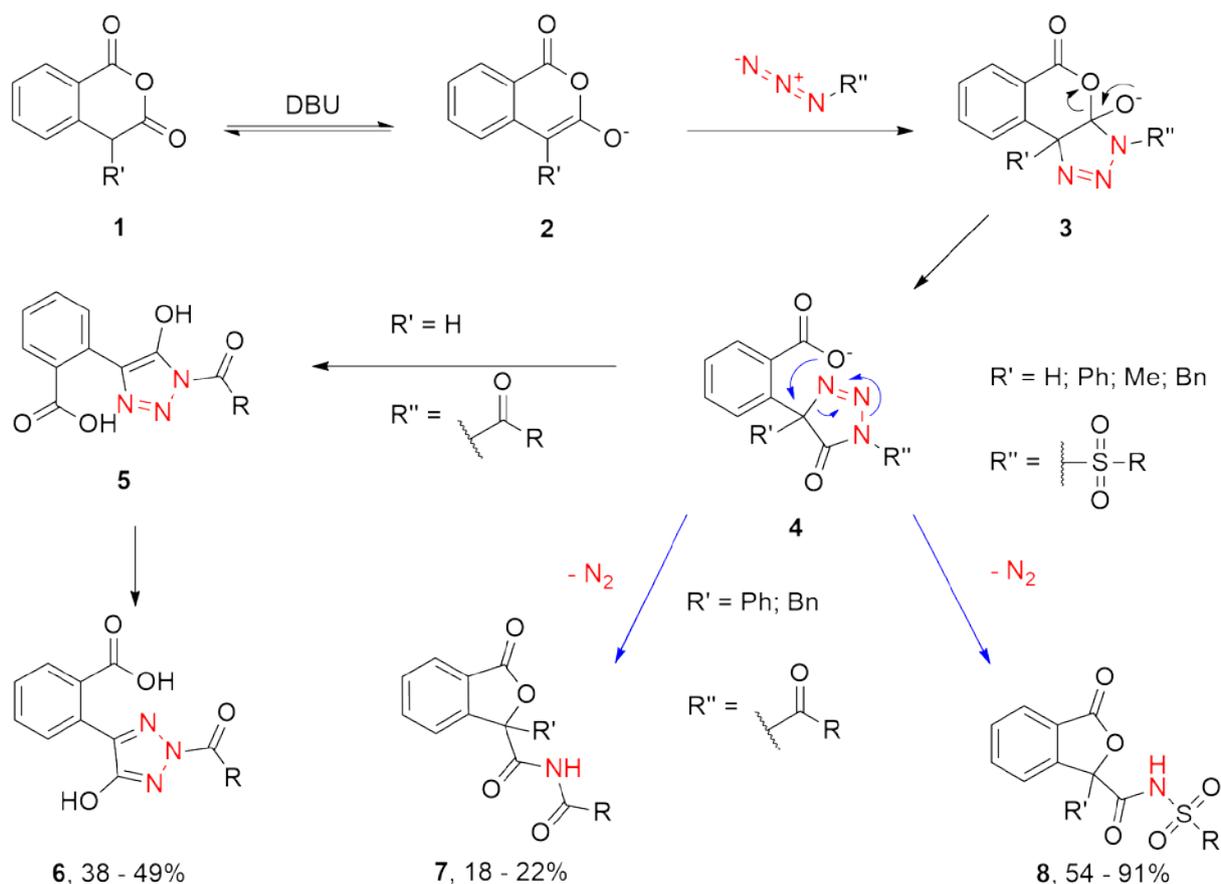


Схема 1. Превращения гомофталевых ангидридов **1** в условиях реакции диазопереноса.

Скрининг ацил- и сульфоилазидных реагентов подтвердил общий характер реакции, а также позволил выявить важные закономерности влияния заместителей на ее протекание. Была получена обширная серия новых гетероциклических производных **6**, **7** и **8**, и предложен возможный механизм наблюдаемых превращений. На основе проведенных исследований разработана методика, открывающая доступ к синтетически труднодоступным соединениям, перспективным для применения в медицинской химии.

Авторы благодарны Научно-исследовательскому центру магнитного резонанса, Центру химического анализа и материаловедения и Центру рентгенодифракционных методов Научного парка СПбГУ за предоставление аналитических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-13-00024.



**«Мультикомпонентный синтез 6'-амино-5,7-дибром-2-окс-3'-(трифторметил)-1'H-спиро[индол-3,4'-пирано[2,3-с]пиразол]-5'-карбонитрила»****Калашикова В.М.^{1,2}, Рыжкова Ю.Е.², Элинсон М.Н.²**

Студент, 3 курс специалитета

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, Россия

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Спирооксиндолы являются важными скаффолдами, содержащимися во многих природных алкалоидах, таких как спиротрипростатин А, стрихнофолин и птероподин, а также в синтетических фармацевтических препаратах, таких как NTD609 [1].

Дигидропирано[2,3-с]пиразольный фрагмент проявляет широкий спектр биологической активности, включая противовоспалительную, противомикробную, противоопухолевую и моллюскоцидную активности [2].

Также известно, что фторсодержащие гетероциклические соединения имеют модифицированные физические, химические и биологические свойства. В частности, трифторметильная группа является ключевой структурной единицей во многих фторсодержащих соединениях, имеющих биологическое и фармацевтическое значение [3].

Исходя из этого, получение новых производных спирооксиндола с трифторметильной группой представляет интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

В настоящей работе был исследован и проведен мультикомпонентный синтез 6'-амино-5,7-дибром-2-окс-3'-(трифторметил)-1'H-спиро[индол-3,4'-пирано[2,3-с]пиразол]-5'-карбонитрила (Схема 1).

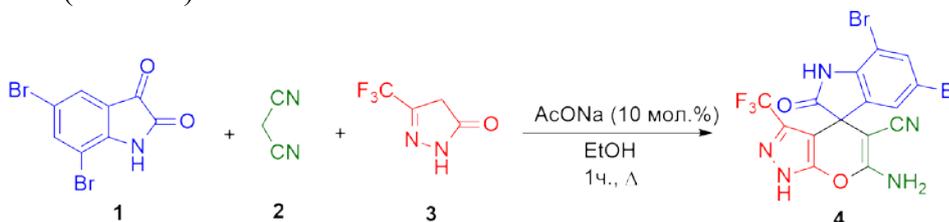


Схема 1. Мультикомпонентная сборка 3,5-дибромизатина (1), малонитрила (2) и 5-(трифторметил)-2,4-дигидро-3H-пиразолона-3 (3)

Установлено, что мультикомпонентная трансформация 3,5-дибромизатина (1), малонитрила (2) и 5-(трифторметил)-2,4-дигидро-3H-пиразолона-3 (3) в этаноле, в присутствии ацетата натрия в качестве катализатора приводит к образованию ранее неизвестного 6'-амино-5,7-дибром-2-окс-3'-(трифторметил)-1'H-спиро[индол-3,4'-пирано[2,3-с]пиразол]-5'-карбонитрила (4) с выходом 90%. Этот процесс не сложен в реализации, полученное соединение кристаллизуется непосредственно из реакционной смеси и выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию. Таким образом, этот простой и эффективный метод перспективен для использования в промышленности.

Литература

1. Cui C., Kakeya H., Osada H. Novel mammalian cell cycle inhibitors, spirotryprostatins A and B, produced by *Aspergillus fumigatus*, which inhibit mammalian cell cycle at G2/M phase // *Tetrahedron*, 1996, Vol. 52, pp. 12651-12666
2. Zaki M., Soliman H., Hiekal O., Rashad A. Pyrazolopyranopyrimidines as a class of anti-inflammatory agents // *Naturforsch*, 2006, Vol. 61, pp. 1-5.
3. Smart B. Fluorine substituent effects (on bioactivity) // *J. Fluorine Chem.*, 2001, Vol. 109, pp.3-11.





Арил-, гетероарил-, ферроценилзамещённые α -гидроксиметильные производные сиднониминов и их биологическая активность

Калганова Н.В., Шевалдина Е.В., Черепанов И.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: kalganova-n@mail.ru

Мезоионные соединения привлекают пристальное внимание исследователей ввиду проявляемой ими биологической активности [1]. Такие соединения вызывают интерес с точки зрения применения в растениеводстве, поскольку известно, что они способны влиять на физиологические процессы, протекающие в растениях. Изучение таких представителей мезоионных соединений как сиднонимин в качестве безопасных средств защиты растений не проводилось, несмотря на то, что они являются перспективными молекулами для исследования возможности их использования в сельском хозяйстве.

Ранее в вегетационных опытах нами было показано, что α -арилзамещённые 4-гидроксиметильные производные сиднонимин проявляют ростостимулирующую активность. В частности, при обработке семян кукурузы соединениями **1**, **2** (Схема 1) в концентрации 0,25 – 5 г на тонну семян увеличение массы проростков по сравнению с контрольными образцами достигло 64 % [2,3].

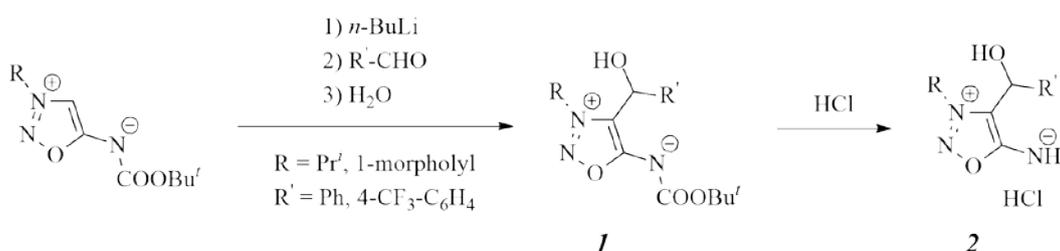


Схема 1. Синтез арилзамещённых α -гидроксиметильных производных сиднонимин

В настоящей работе были синтезированы различные арил-, гетероарил-, α -гидроксиметильные производные сиднонимин. Впервые были получены α -ферроценсодержащие 4-гидроксиметильные производные мезоионных гетероциклов. Известно, что введение ферроценового фрагмента в биологически активные соединения оказывает положительное влияние на их свойства: повышает их устойчивость в биологических средах, улучшает проницаемость через мембраны и снижает токсичность.

Проведённые на базе нашей лаборатории испытания позволили судить о концентрационно-зависимом биологическом действии полученных производных мезоионных соединений. Было показано, что мезоионные 4-гидрокси(ферроцен)-метильные гетероциклы проявляют гербицидные свойства, в то время как α -тиазолсодержащие сиднонимин стимулируют рост и развитие проростков.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 22-23-00726)

Литература

1. П'я А. С., Moiseev S. K. Recent developments in the chemistry of sydnone and sydnone imines // Adv. Heterocycl. Chem.. – 2020. – Т. 131. – С. 49-164.
2. Черепанов И. А. и др. Ростостимулирующая активность производных сиднонимина // Агрехимия. – 2018. – №. 9. – С. 50-55.
3. Cherepanov I. A. et al. 4-Lithiosydnone imines: Generation and stability. Plant growth regulating activity of 4-hydroxymethyl derivatives of sydnone imines // J. Organomet. Chem. – 2021. – Т. 943. – С. 121841.



Новые карборановые комплексы рутения (II), (III) с дифосфиновыми и трифосфиновыми лигандом: синтез, реакционная способность

Кальтенберг А.А., Башилова А.Д., Гришин И.Д.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: a.a.kaltenberg@yandex.ru

Химия металакарборановых кластеров переходных металлов интересна благодаря наличию неклассических многоцентровых электронодефицитных связей, обуславливающих их необычную геометрию, а также за счет широких перспектив их практического применения в катализе различных процессов.

В данной работе представлен синтез новых карборановых комплексов рутения, содержащих в своей структуре качестве лигандов, стабилизирующих атом металла, хелатные ди- и трифосфины.

В качестве исходного соединения для синтеза комплексов Ru(II) был использован известный *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈. Показано, что взаимодействие указанного *экзо-нидо*-комплекса с бис(дифенилфосфино)метаном в ацетонитриле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре или с трис(дифенилфосфино)метаном, в толуоле при 110 °С, приводит к образованию целевых продуктов **1** и **2** соответственно (схема 1).

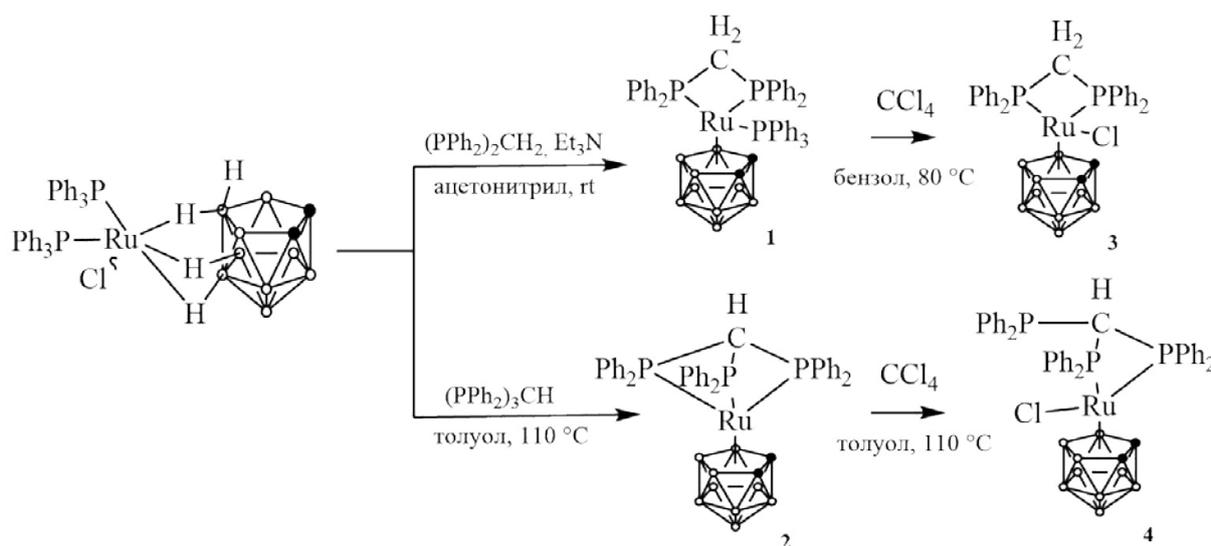


Схема 1

Для оценки реакционной способности впервые полученных соединений были проведены реакции с тетрахлорметаном. В бензоле при 80 °С образуются новые соединения карборановых комплексов рутения (III) **3** и **4**. Данная реакция свидетельствует о потенциальной способности комплексов **1** и **2** выступать в роли катализаторов процессов Atom Transfer Radical Polymerization.

Стоит отметить, что комплекс **2** по сравнению с комплексом **1** является более устойчивым на воздухе, но при этом менее реакционноспособным по отношению к тетрахлорметану.

Впервые полученные комплексы охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования: МАЛДИ масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ЯМР, и РСА.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МД-1474.2022.1.3).



Фторирование метильных групп путем окисления дигалогентетраметилбензолов в системе PbO_2 -HF-Py

Каляев М.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

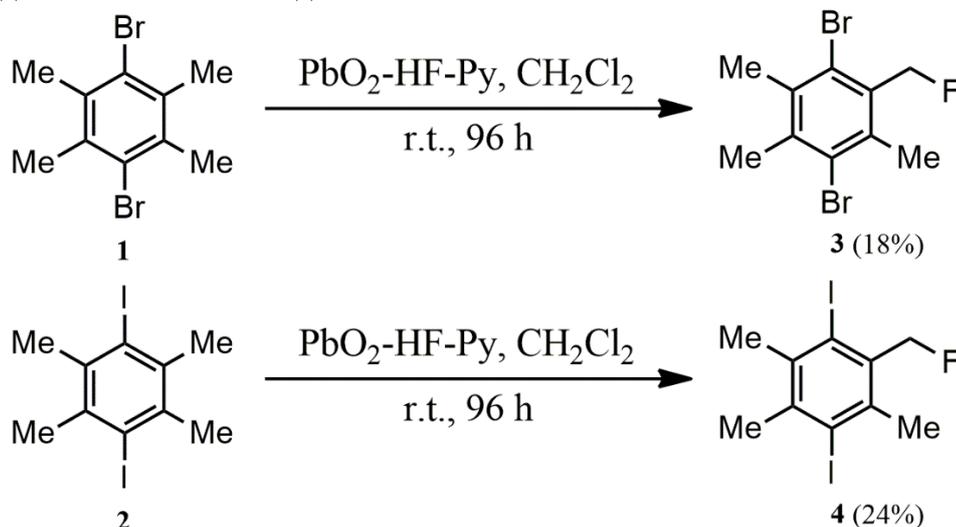
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,

Санкт-Петербург, Россия

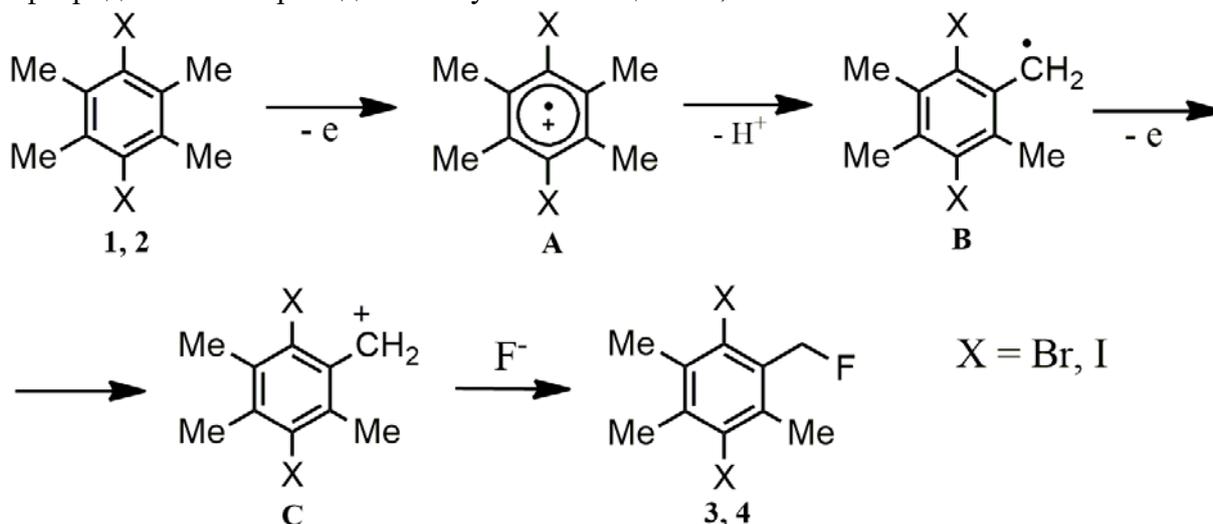
E-mail: kalyaev2017@yandex.ru

Фторорганические соединения активно применяются в медицине, сельском хозяйстве, фармацевтике, а также входят в состав полимерных материалов. Широкий спектр использования и большой спрос на фторпроизводные делает актуальной задачей разработку синтеза новых фторированных веществ.

В данной работе исследовано окисление дибромтетраметилбензола **1** и диодтетраметилбензола **2** в системе PbO_2 -HF-пиридин. В результате данных реакций при комнатной температуре за 96 ч получены продукты монофторирования метильных групп – соединения **3** и **4** с выходами 18 и 24% соответственно.



Механизм реакции включает в себя первичное образование катион-радикала **A**, который в результате депротонирования переходит в бензильный радикал **B**. Одноэлектронное окисление этого радикала до катиона **C** и взаимодействие последнего с фторид-анионом приводит к получению веществ **3, 4**.



Изученные реакции открывают новые направления в синтезе фторорганических соединений.



**Синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов на основе фотохимической
6π-электроциклизации 2-арилбензофуранов, содержащих
циннамонитрильный фрагмент**

Карибов Т.Т., Личицкий Б.В., Мелехина В.Г., Комогорцев А.Н., Краюшкин М.М.

Аспирант, 2 год обучения

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

E-mail: turan.k9657@gmail.com

Разработан фотохимический метод синтеза нафто[1,2-*b*]бензофуранов из акрилонитрилов, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент в составе 1,3,5-гексатриеновой системы (схема 1).

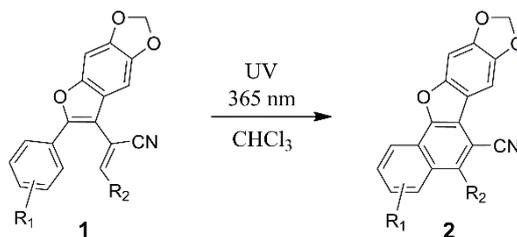


Схема 1. Фотохимический метод синтеза нафто[1,2-*b*]бензофуранов

Рассматриваемая реакция протекает через начальную 6π-электроциклизацию с последующим [1,9]-H-сдвигом и окислительной ароматизацией центрального бензольного кольца (схема 2). Было показано, что 5,6-дигидронафто[1,2-*b*]бензофураны **3** являются ключевыми интермедиатами исследуемого процесса.

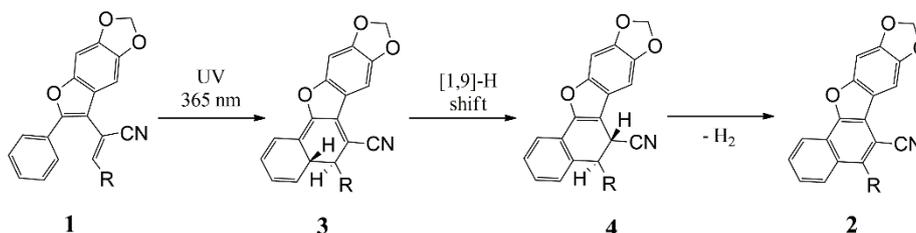


Схема 2. Предполагаемый механизм фотореакции

Следует отметить, что наиболее эффективными условиями для рассматриваемой фотореакции является УФ-облучение в течение 48 ч с использованием хлороформа в качестве растворителя.

Структуры полученных промежуточного дигидропродукта **4** и одного из целевых нафто[1,2-*b*]бензофуранов **2** подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

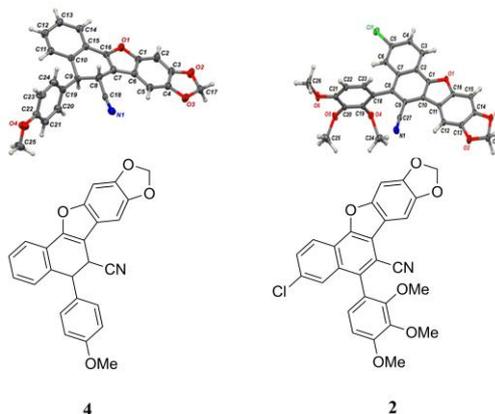


Рис. 1. РСА промежуточного соединения **4** и одного из конечных продуктов **2**

Синтез полигетероциклических соединений на основе 1,2,3-триазолов

Кимеле К.В., Говди А.И.

Студент, 2 курса магистратуры

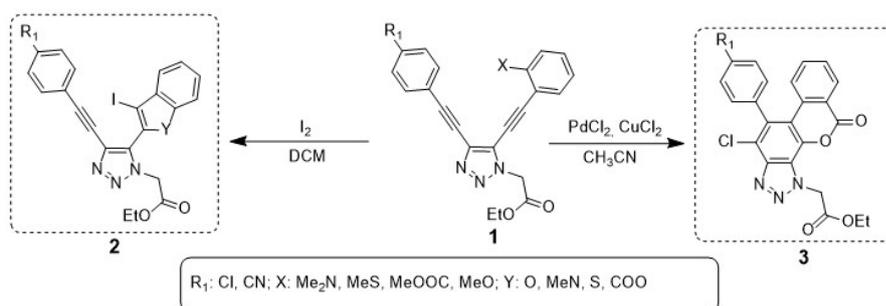
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kimele98@mail.ru

Поликонденсированные гетероциклические соединения занимают особое место в органической химии, синтез которых является перспективным направлением, в том числе для синтеза соединений с ценными оптическими свойствами. [1, 2] 4,5-Диэтинил-1*H*-1,2,3-триазолы являются отличными субстратами для получения таких систем [3], содержащих триазольный цикл, заведомо известный фармакофорный фрагмент и флуорофор. Использование электрофил промотируемых циклизаций под действием комплексов переходных металлов (Au, Pd) для 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов, имеющих функциональные группы в *орто*-положениях арильного кольца по отношению к тройной связи, позволит синтезировать принципиально новые полигетероциклические соединения, содержащие триазольные фрагменты, с потенциальной биологической активностью и флуоресцентными свойствами.

Нами было показано, что эндины конденсированные с триазолом вступают в циклизацию в мягких условиях под действием иода с образованием только одного продукта – иодгетероинденов **2**. Использование же системы PdCl₂/CuCl₂ при циклизации 4,5-диэтинилтриазолов **1** позволило синтезировать поликонденсированные гетероциклические структуры, содержащие изокумариновый цикл **3**.



Таким образом, нами продемонстрировано, что в зависимости от выбранных условий можно синтезировать как продукты моноциклизации с образованием соответствующих иодгетероинденов, так и продукты циклизации с вовлечением обеих тройных связей, давая поликонденсированные гетероциклические соединения, содержащие триазольное кольцо.

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».

Литература

1. W. Yang, R. Bam, V.J. Catalano, W.A. Chalifoux. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 14773;
2. Patil D.V., Shin S. *Asian J. Org. Chem.*, 2019, 8, 63;
3. A.I. Govdi, N.A. Danilkina, A.V. Ponomarev, I.A. Balova. *J. Org. Chem.*, 2019, 84 (4), 1925.

Новые производные тиено[2,3-*b*]пиридина и тиено[2,3-*b*]хинолина: синтез, структура и молекулярный докинг

Киндон В.К.

Аспирант, 2 год обучения

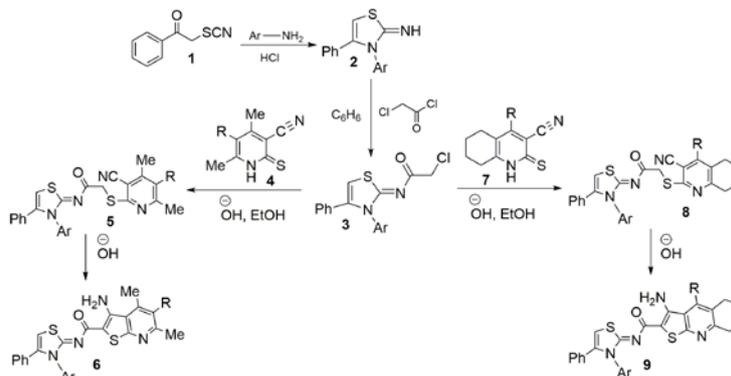
Кубанский государственный университет

Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: Slavakindop@mail.ru

Исходя из легкодоступного альфа-роданокетона **1**, нами были синтезированы 2-иминотиазолины **2** и новые N-(хлорацетил)иминотиазолины **3**, которые представляют интерес как реагенты для тонкого органического синтеза. Хлорацетамиды **3** 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 с образованием 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**).



Для полученных соединений нами были спрогнозированы возможные протеиновые мишени (рис.1). Для данной цели нами был использован новый протокол протеин-лигандного докинга GalaxyWeb Sagittarius.

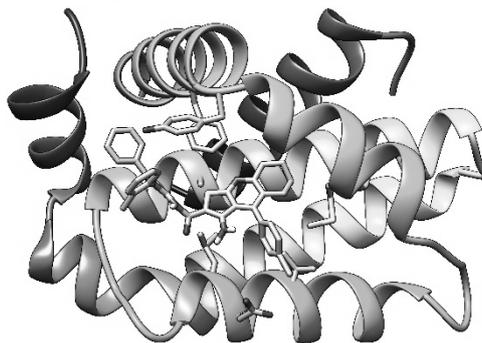


Рисунок 1. Прогнозируемая структура протеин-лигандного комплекса соединения 9b и регулятора апоптоза Bcl-2 (PDB ID 7LHB, UniProt ID P10415).

Литература

- Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005, №4 (54). p. 864–904.
- Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. The chemistry of thienopyridines // Advances in heterocyclic chemistry. 2007, №93. p. 117–178.



Синтез 2',3'-изопропилиден-5-фенилэтинилуридин-5'-карбоновой кислоты – прекурсора для получения физиологически активных препаратов

Кириллова В.А., Платонова Я.Б.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: valeriia.kirillova@chemistry.msu.ru

Уридин – один из пяти нуклеозидов, образующих основу РНК. Поскольку организм производит его самостоятельно, он не является необходимой добавкой, однако уридин и его производные обладают широким спектром биологической активности. Среди них можно отметить препараты, обладающие антибактериальной и противораковой активностью, а также способные купировать симптомы психических расстройств, таких как биполярное расстройство, депрессия, посттравматический синдром. Некоторые производные уридина показали эффективность в лечении сердечной недостаточности, а также были выявлены ускоренные темпы роста нервных волокон под действием уридина и его производных [1,2].

В данной работе представлен новый метод синтеза неописанной ранее 2',3'-изопропилиден-5-фенилэтинилуридин 5'-карбоновой кислоты.

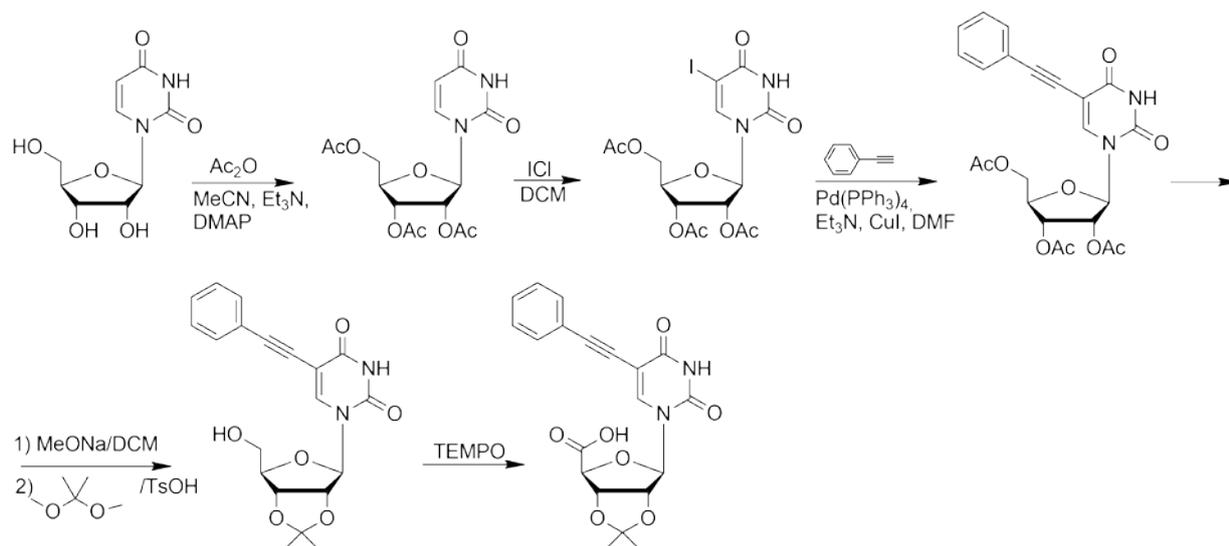


Схема 1. Синтез 2',3'-изопропилиден-5-фенилэтинилуридин 5'-карбоновой кислоты

Синтезы проводились в мягких условиях, что позволило избежать протекания побочных процессов.

Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами: ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-1003.2022.1.3.

Литература

1. Volov A. N., Volov N. A., Platonova Y. B. Design and synthesis of novel 5-alkynyl pyrimidine nucleosides derivatives: influence of c-6-substituent on antituberculosis activity // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2021. Vol. 48. P. 128261.
2. Pałasz A., Cież D. In search of uracil derivatives as bioactive agents. Uracils and fused uracils: Synthesis, biological activity and applications // European Journal of Medicinal Chemistry. 2015. Vol. 97. P. 582-611.





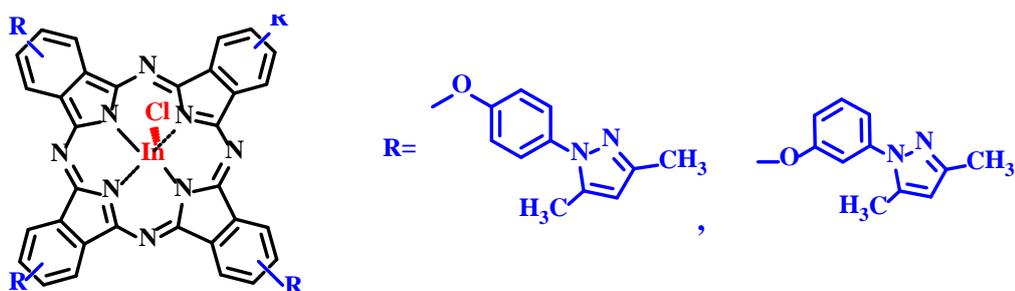
Сравнение фото-физико-химических свойств комплексов замещенных фталоцианинов индия, полученных при помощи микроволновой активации Киселева А.Ю.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: arina281299@gmail.com

Комплексы фталоцианинов с металлами обладают уникальными физико-химическими свойствами и находят применение в качестве красителей, фотокатализаторов, фотополупроводников, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака. На сегодняшний день все больший интерес вызывают металлофталоцианины, содержащие биологически активные гетероциклические заместители, поскольку такие фталоцианины могут являться высокоэффективными фотосенсибилизаторам [1]. Для индиевых комплексов фталоцианинов характерны высокие выходы синглетного кислорода, что делает их потенциальными кандидатами в качестве фотосенсибилизаторов. Известно, что микроволновая активация значительно сокращает время проведения реакции и увеличивает выход продукта [2]. В связи с этим, представляется актуальным изучение и анализ свойств таких комплексов фталоцианинов, полученных при помощи микроволновой активации.



В докладе будет обсуждаться методология синтеза целевого индиевого комплексафталоцианина, строение будет подтверждено современными методами анализа. Будут предоставлены его спектральные характеристики (квантовый выход синглетного кислорода, ЯМР, масс спектр) и оценено влияние микроволновой активации.

Литература

1. Зиминов, А. В. Синтез 4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила и фталонитрилов на его основе, содержащих N-гетероциклы / А. В. Зиминов, Д. И. Пудова, А. И. Колганова, М. А. Стретович, М. А. Фурман, С. М. Рамш // Макрогетероциклы, 2015. – Т. 8, № 1. – С. 26-31.
2. Селиванова, Г. А. Синтез с микроволновым содействием цинковых комплексов фталоцианинов из азосоединений на основе аминотрициандифенила / Г. А. Селиванова, Е. В. Амосов, В. Г. Васильев, Е. А. Лукьянец, Е. В. Третьяков, В. Д. Штейнгарца // Макрогетероциклы, 2016. – Т. 9, № 1. – С. 80-88.



Синтез, структура и химические свойства 2-арилиденовых производных тиазоло[3,2-а]пиримидинов

Кожихов А.А.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Нефедова А.А.¹, Литвинов Д.Р.², Овсянников А.С.^{1,2}, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: andreykozhikhov2000@gmail.com

Химия гетероциклических соединений – очень важное направление органической химии. К подобным структурам относятся производные 5*H*-тиазоло[3,2-а]пиримидина, среди которых найдены соединения, проявляющие антивирусную, противовоспалительную, антипсихотическую, антипаркинсоническую, а также противоопухолевую активность [1-3]. Таким образом тиазолопиримидины являются одним из перспективных структурных фрагментов для разработки лекарственных веществ. Также достоверно известно, что комплексы гетероциклических лигандов с различными катионами металлов проявляют внушительно более высокие биологические свойства [4]. Данная работа посвящена получению производных тиазоло[3,2-а]пиримидинов, изучению структуры полученных соединений, а также их взаимодействию с катионами d-металлов.

Установлено, что 2-гидроксидбензилиденовые производные тиазоло[3,2-а]пиримидинов при взаимодействии с катионами металлов в присутствии каталитических количеств основания при комнатной температуре соответствующие комплексы не образуются, а протекают незапланированные реакции. С хлоридом железа (III) образуется димер тиазоло[3,2-а]пиримидина **2**, а при взаимодействии с хлоридом кобальта (II) дисульфид кумарина **3** (Схема 1). Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, MALDI TOF масс-спектрометрии, PCA) анализа.

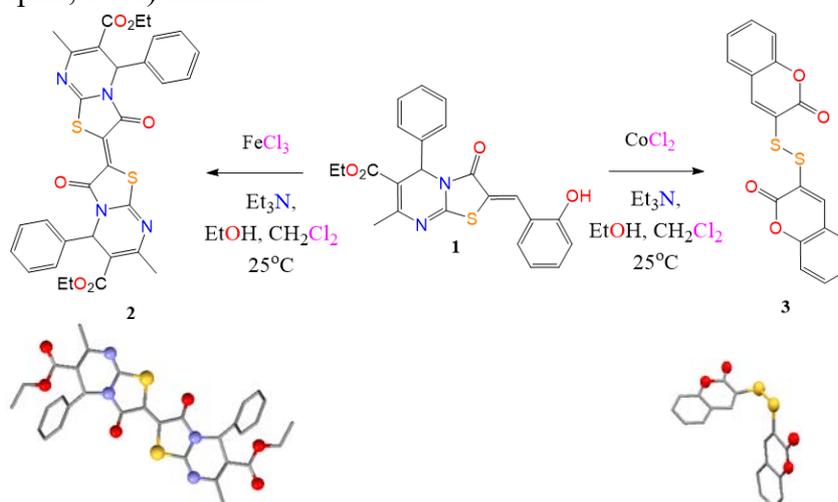


Схема 1. Взаимодействие 2-гидроксидбензилиденовых производных тиазоло[3,2-а]пиримидинов с катионами d-металлов и кристаллические структуры полученных соединений согласно методу PCA

Литература

1. Lashmanova E.A., Agarkov A.S., Shiryaev A.K. et al. Chem. Heterocycl. Comp., 2019, 55, 1217-1221.
2. Ghorab M. M. Ragab F. A., Heiba H. I., Nissan Y. M., Ghorab W. M. Archives Of Pharmacal Research. 2012. №35. С. 1335–1346.
3. Feng Y., Ding X., Chen T., Chen L., Liu F., Jia X., Wang H. J. Med. Chem., 2010, 53(9), 3465-3479
4. Parshina L. N., Trofimov B. A. Russ. Chem. Bull., 2011, 60, 4, 601-614.



Направленное литиирование 3-амино- и 3-йодпиразолов

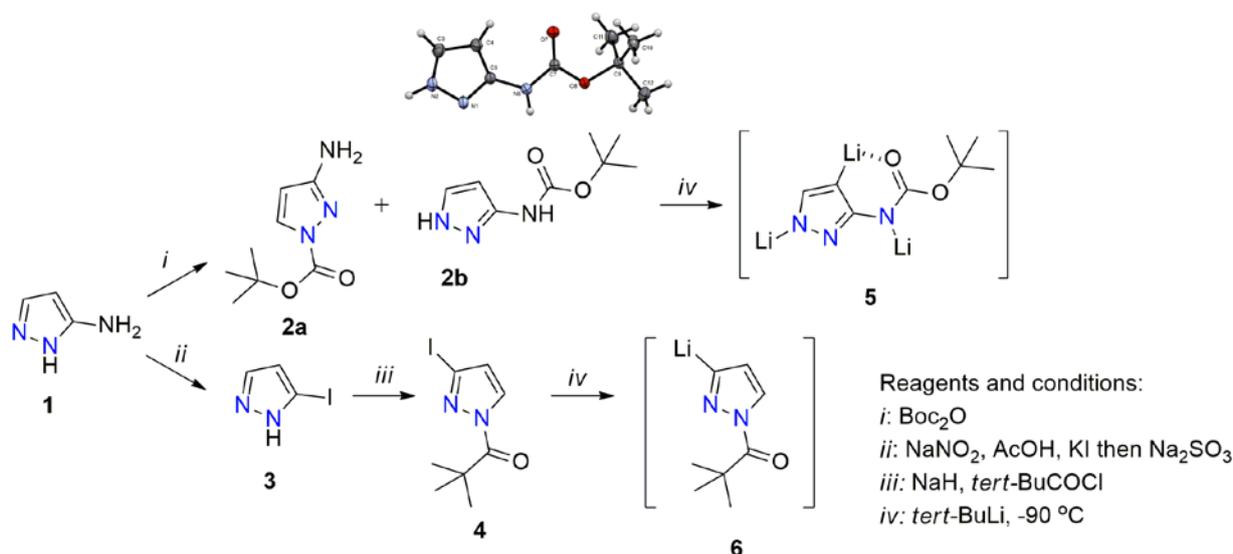
Колтун Д.С., Иванов С.М.

Аспирант

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

E-mail: deniscoltun@yandex.ru

Пиразолы и их производные представляют собой класс азотсодержащих гетероциклов, которые известны благодаря своей разнообразной биологической активности [1,2]. Соединения данного ряда обладают антимикробными, обезболивающими, противоопухолевыми, противотуберкулезными, противовоспалительными, и другими полезными свойствами [3]. Ранее нами изучено направленное *орто*-металлирование в ряду пиразолотриазинов [4]. В настоящей работе осуществлено литиирование функционально замещённых моноциклических пиразолов, полученных исходя из 3-аминопиразола в несколько синтетических стадий.



Обработка гетероцикла **1** Boc_2O приводит к образованию смеси соединений **2a** и **2b**, соотношение которых варьируется в зависимости от условий реакции. Строение изомера **2b** удалось впервые доказать с помощью метода РСА. При диазотировании аминопиразола **1** в присутствии KI с хорошим выходом выделен йодпиразол **3**. Обработка последнего гидридом натрия и пивалоил хлоридом приводит к образованию N-замещённого 3-йодпиразола **4**. Обработка соединений **2b** и **4** бутиллитием при пониженной температуре ведёт к селективному металлированию атомов углерода гетероцикла. Генерированные таким образом 3- и 4-литопиразолы могут быть использованы в синтезе ряда гетерофункциональных соединений, обладающих практически важными характеристиками.

Литература

- Schmidt A., Dreger A. Recent Advances in the Chemistry of Pyrazoles. Properties, Biological Activities, and Syntheses: *Curr. Org. Chem.*, 2011, 15(9), 1423–1463.
- Anand B.P., Dhaval G.P., Saurabh S.P. Synthesis of novel Naphthalene COX inhibitors for anti-inflammatory activity: *J. App. Pharm. Sci.* 2012, 2(08), 226-232.
- Nitulescu G.M., Paunescu H., Draghici C., Missir A-V, Coman O.A., Ion F. Synthesis and pharmacological evaluation of some new pyrazole derivatives. *Farmacia* 2010, 58(2) 190-197.
- Ivanov S.M., Mironovich L.M., Daeva E.D., Minyaev M.E. Lithiation and silylation of 7-amino-3-*tert*-butyl-4-oxopyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazines: *Russ. Chem. Bull.*, 2020, 69(5), 1009–1021.





Бром- и йод-замещенные фталоцианины лютеция: синтез и генерация активных форм кислорода

Кононенко Н.Е., Горбунова Е.А.

Студент, 4 курс специалитета

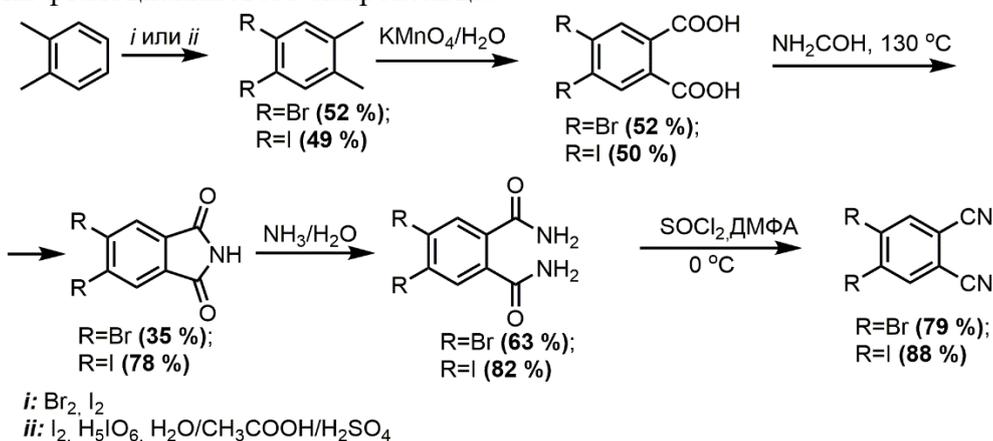
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

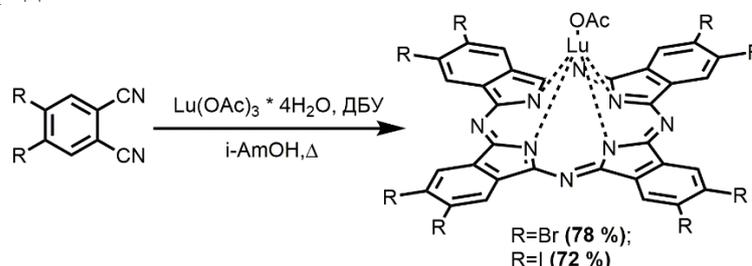
E-mail: nikita.kononenko@chemistry.msu.ru

Благодаря устойчивости к фотоокислению, а также способности генерировать активные формы кислорода галогензамещенные фталоцианиновые комплексы лантанидов (III) являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии рака. Ранее нашей научной группой получены хлорзамещенные фталоцианиновые комплексы элементов начала, середины и конца ряда лантанидов (III). Настоящее исследование посвящено синтезу бром- и йод-замещенных аналогов.

Исходные 4,5-дибром- и 4,5-дийодфталонитрилы получены в несколько стадий. Первая стадия представляла собой галогенирование *o*-ксилола. Далее осуществлялось окисление перманганатом калия метильных групп до карбоксильных. Следующие стадии позволили преобразовать карбоксильные группы в цианогруппы, необходимые для сборки фталоцианинового макрокольца.



Темплатным методом получены бром- и йод-замещенные фталоцианиновые комплексы лютеция (III). В качестве центрального иона металла выбран лютеций, т.к. присутствие аксиального лиганда препятствует агрегации и способствует повышению растворимости. Более того, фталоцианиновые комплексы элементов конца ряда лантанидов более устойчивы к деметаллированию в сравнении с их аналогами элементов начала ряда.



Исследованы фотохимические свойства целевых комплексов. Определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода, которые увеличивались в ряду: $^{18}\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.23) < ^{\text{Br}8}\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.32) < ^{18}\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.45)$. Это связано с эффектом тяжелого атома. Показана способность полученных комплексов к генерации супероксид анион-радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ Аспиранты № 20-33-90157.



Электрокаталитические реакции амидирования (гетеро)ароматических субстратов с участием солей и комплексов переходных металлов**Кононов А.И.,^{1,2} Стрекалова С.О.,¹ Будникова Ю.Г.^{1,2}**

Аспирант 2-го года обучения

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РоссияE-mail: kononovsnz97@gmail.com

Ароматические соединения, содержащие в своем составе амидные фрагменты или фрагменты аминоксилот, широко используются в качестве агрохимикатов, красителей, фармацевтических препаратов, лигандов для катализаторов [1]. Поиск новых способов формирования С-N связи, несомненно, актуален. Одним из таких подходов является органический электросинтез, обладающий рядом преимуществ по сравнению с классическими реакциями. Так, например, можно получать целевые продукты без использования дополнительных реагентов (окислителей и восстановителей) в мягких условиях (комнатная температура и т.д.) [2].

Целью данной работы является разработка подхода к прямой функционализации С-Н связей (гетеро)ароматических соединений в электрохимических мягких условиях с использованием солей и комплексов переходных металлов (Co, Cu) в качестве катализаторов, а также установление закономерностей протекающих процессов [3-4].

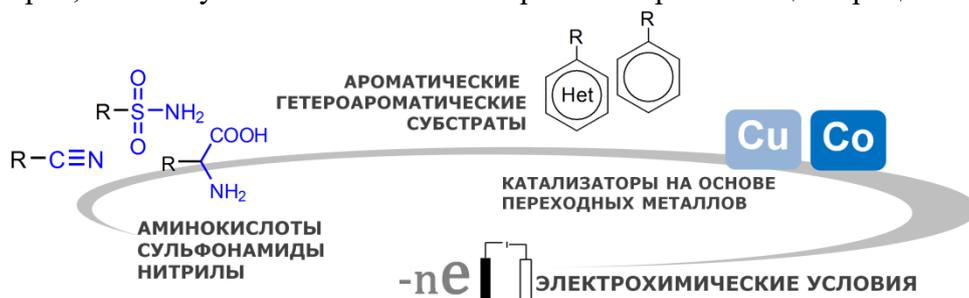


Рис. 1. Электрокаталитическое сочетание (гетеро)ароматических субстратов с амидирующими реагентами при участии переходных металлов

В результате были получены продукты амидирования с хорошими выходами (до 90 %), предложены механизмы протекающих процессов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1453.2021.1.3.

Литература

1. Jiang S., Dong X., Qiu Y., Chen D., Wu X., Jiang S. A new ligand for copper-catalyzed amination of aryl halides to primary (hetero) aryl amines // *Tetrahedron Lett.* 2020. Vol. 61 P. 151683.
2. Budnikova Y.H. Electrochemical Insight into Mechanisms and Metallocyclic Intermediates of C-H Functionalization // *Chem. Rec.* 2021. T. 21. P. 2148-2163
3. Budnikova Y., Bochkova O., Khrizanforov M., Nizameev I., Kholin K., Gryaznova T., Laskin A., Dudkina Y., Strekalova S., Fedorenko S., Kononov A., Mustafina A. Selective C(sp²)-H Amination Catalyzed by High-Valent Cobalt (III)/(IV)-bpy Complex Immobilized on Silica Nanoparticles // *ChemCatChem.* 2019. Vol. 11. P. 5615-5624.
4. Strekalova S., Kononov A., Rizvanov I., Budnikova Y. Acetonitrile and benzonitrile as versatile amino sources in copper-catalyzed mild electrochemical C-H amidation reactions // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 37540-37543.

3-Нитро-4*H*-хромены как ценные билдинг-блоки в синтезе новых гетероциклических структур

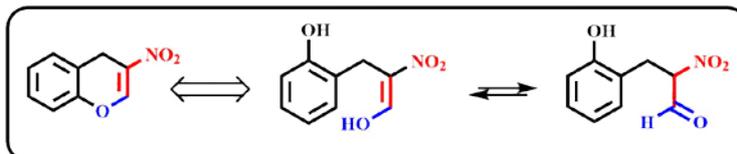
Корженко К.С.

Аспирант, 2 года обучения

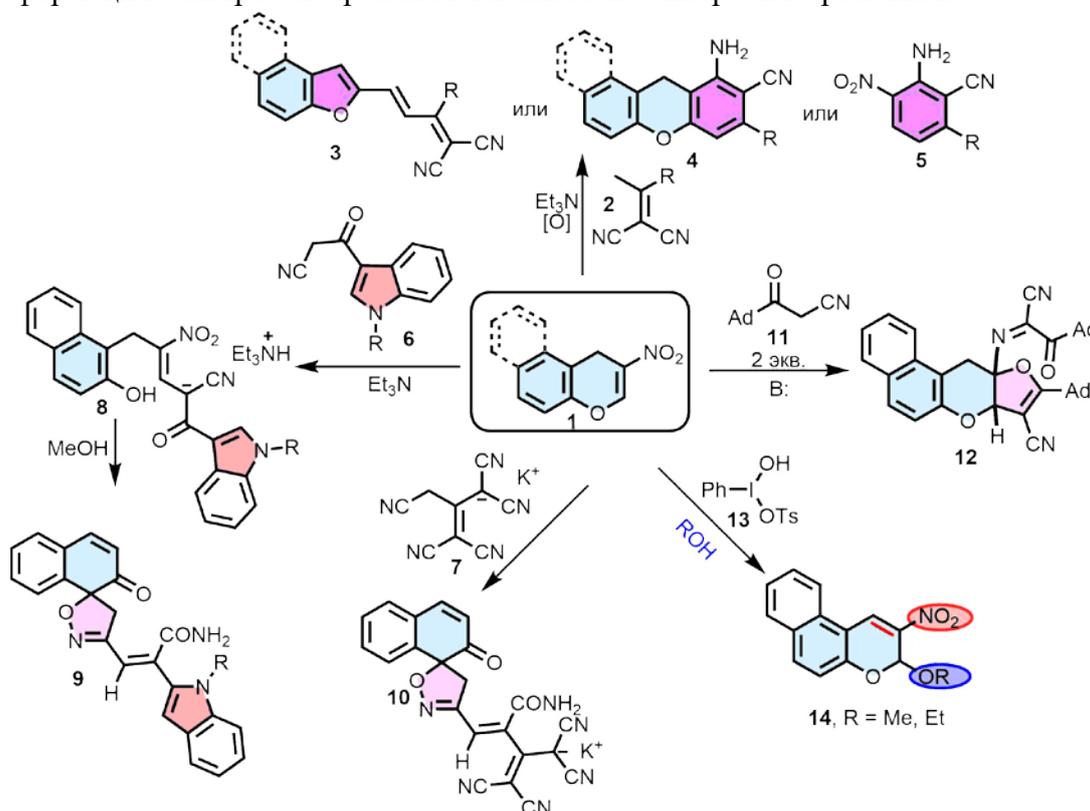
¹Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия

E-mail: kirill.korzhencko@yandex.ru

β -Нитрозамещенные 4*H*-хромены являются перспективными исходными соединениями для синтеза самых разнообразных гетероциклических систем, что обусловлено наличием нескольких реакционных центров в их структуре. Присутствие оксивинильного фрагмента, сопряженного с электроноакцепторной группой, делает их "скрытыми" эквивалентами высокоэлектрофильных α -нитроальдегидов.



Нами показано, что β -нитрозамещенные 4*H*-хромены **1** способны вступать в каскадные реакции, включающие 1,4- и 1,2-присоединения, с образованием новых гетероциклических систем. При использовании в качестве С-нуклеофилов этилиденмалонитрилов **2** в зависимости от условий наблюдается образование нафтофуранов **3**, ксантенов **4** или продуктов ретро-реакции Дильса-Альдера **5**. В случае 3-(адамantan-1-ил)-3-оксопропаннитрила были выделены фуро[3,2-*b*]хромены **12**. Неожиданный результат был получен при введении в реакцию 3-(1*H*-индол-3-ил)-3-оксопропаннитрила **6** и тримера малонитрила **7**, в качестве основного продукта был выделен спиро[изоксазол-5,1'-нафталин] **9**, **10**. Кроме того, при окислении нитрохроменов соединениями поливалентного йода **13** в спиртовой среде происходит трансформация 3-нитро-4*H*-хроменов в 2-алкокси-3-нитро-2*H*-хромены **14**.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-10109).

Синтез новых противоопухолевых агентов на основе конъюгатов стероидов с пиррофеофорбидом а Корольчук А.М.^{1,2}

Аспирант, 1 курс аспирантуры

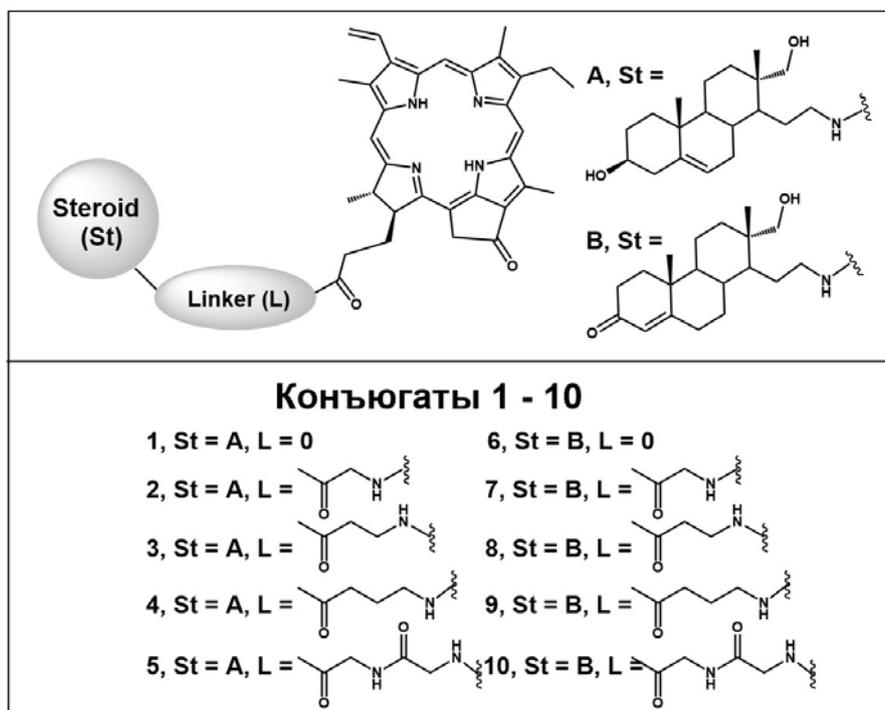
¹МИРЭА - Российский технологический университет, Кафедра химии и технологии биологически активных соединений имени Н.А. Преображенского, Москва, Россия

²Институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, Россия

E-mail: and.korolchuk@gmail.com

Тетрапиррольные макроциклы, такие как порфирины и хлорины, благодаря своим уникальным фотохимическим и фотофизическим свойствам, имеют широкий спектр биомедицинских применений, таких как оптическая визуализация, флуоресцентное маркирование, фотодинамическая инактивация микробных инфекций и фотодинамическая терапия (ФДТ) опухолей, где данные соединения выступают в роли фотосенсибилизаторов (ФС). Однако применение фотодинамической терапии ограничено низкой эффективностью накопления большинства фотосенсибилизаторов в злокачественных клетках, а также их пониженной селективностью, что требует более высоких доз и сопровождается сопутствующей фототоксичностью. Направленная химическая модификация макроцикла, а также конъюгация макроцикла с лекарственными препаратами или с некоторыми биологически активными молекулами - широко используемые подходы для улучшения доставки и распределения данных соединений, специфического нацеливания в определенное место внутри клетки, облегчения переноса через рецептор, а также улучшения фотодинамических свойств и расширения области их применения в биомедицине.

Целью настоящей работы является синтез новых конъюгатов стероидов с пиррофеофорбидом а, различающихся структурой стероидного фрагмента молекулы, длиной и характером линкера, связывающего две функциональные области конъюгата, а также исследование полученных соединений в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии опухолей и средств диагностики онкологических заболеваний.



В ходе работы были синтезированы 10 новых секо-стероидных конъюгатов пиррофеофорбида а. В качестве линкеров использовались глицин, γ -аминомасляная кислота, β -аланин и диглицин. Также были получены конъюгаты, где секо-стероидный фрагмент связан с пиррофеофорбидом а посредством амидной связи.

Новые гибридные молекулы на основе тиогликольурилов и изатинов – синтез, строение и биологическая активность.

Косолапова К. А.,^{1,2} Галочкин А. А.,¹ Баранов В. В.,¹ Кравченко А. Н.¹

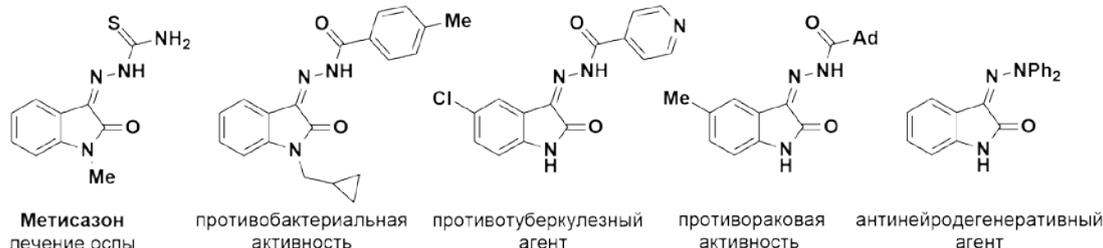
Студент, 2 курс магистратуры

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

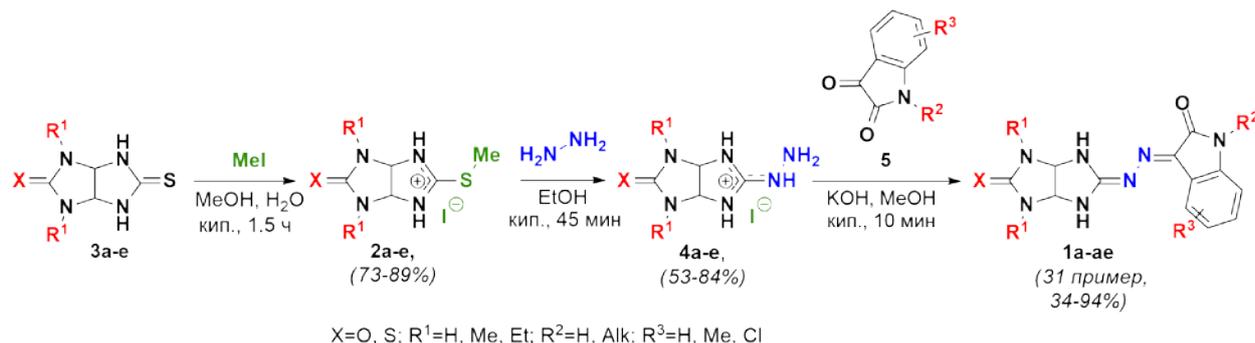
E-mail: kseniya.kosolapova.kk@gmail.com

Производные оксидола являются одним из наиболее значимых классов гетероциклических соединений. На их основе получен широкий круг биологически активных соединений, в том числе гидразинилов. Противоопухолевый препарат метисазон – наиболее известный среди них. Другие производные обладают противобактериальной, противотуберкулезной и противораковой активностями, а также антинейродегенеративными свойствами. Разнообразие практически важных свойств делает такие гибридные молекулы, включающие фрагменты оксидола и гидразинила, привлекательными объектами для изучения.



Целью настоящей работы стал синтез и изучение строения фармакологически ориентированных гибридных молекул на основе тиогликольурилов и изатинов.

Целевые гидразинилы **1a-ae** были сформированы с использованием трехстадийного подхода. Метилтиуриониевые соли **2a-e** были получены S-метилированием соответствующих семитио- и дитиогликольурилов **3a-e**. Далее соли **2a-e** вводили в реакции с гидразином. Взаимодействие образовавшиеся солей **4a-e** с изатинами **5** привело к образованию целевых гидразинилов **1a-ae**. Поскольку реакции проводились в спиртовом растворе щёлочи, продукты реакции представляли собой свободные основания.



Полученные соединения **1a-ae** будут направлены в Национальный институт рака (США) и в Университет Квинсленда (Австралия) для выявления противоопухолевой и противомикробной активностей. Для гидразинила **1i** (X=O, R¹=Et, R²=Am, R³=5-Me) обнаружено наличие антипролиферативных свойств в отношении линий клеток MOLT-4, SR, SK-MEL-5 (процент ингибирования 57%, 65%, 60%), обработанных исследуемым веществом в концентрации 10 мкмоль/л. Для соединения **1a** (X=O, R¹=Me, R²=Bu, R³=H) была обнаружена фунгицидная активность в отношении гриба-патогена *Bipolaris sorokiniana* – возбудителя корневых гнилей. Процент ингибирования составил 48%, для препарата сравнения – триадимефона – он составил 44% в концентрации 30 мкг/мл.

Фотокатализируемые реакции радикального присоединения с переносом атома органических галогенидов к алкенам

Костромитин В.С.,^{1,2} Левин В.В.,² Земцов А.А.,² Дильман А.Д.²

Студент, 3 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: kochka109@gmail.com

Реакции радикального присоединения с переносом атома (АТРА) – важный метод дифункционализации алкенов, позволяющий сохранять в продукте все функциональные группы, которые содержались в реагентах до создания новой С-С-связи.

Целью данной работы было разработать общий метод радикального присоединения с переносом атома перфторалкилбромидов и хлоридов к алкенам. Для достижения этой цели была использована концепция двойного катализа - фотокатализатор способствует генерации радикала, и комплекс меди способствует образованию связи С-Х в конечном продукте.

В результате был разработан метод присоединения перфторалкилбромидов [1] (Рисунок 1, А) к алкенам и метод присоединения активированных хлоридов [2] (Рисунок 1, Б) к алкенам. Оба процесса протекают в мягких условиях и затрагивают широкий круг субстратов, включая алкены с разным числом заместителей при двойной связи и с различными функциональными группами.

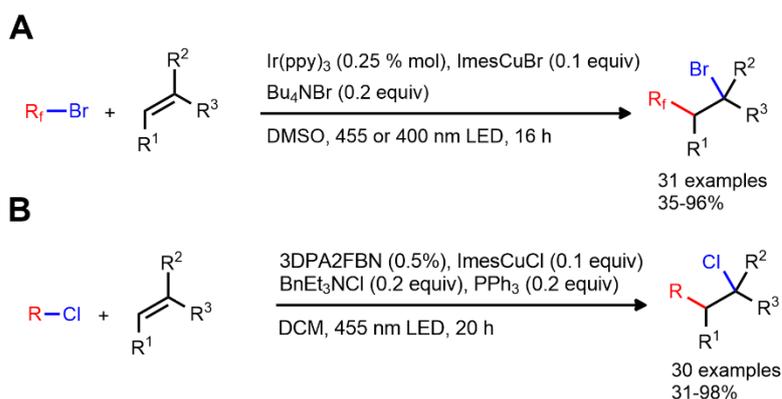


Рис. 1. Схема исследованных реакций

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00112.

Литература

1. Kostromitin V.S., Zemtsov A.A., Kokorekin V.A., Levin V.V., Dilman A.D. Atom-transfer radical addition of fluoroalkyl bromides to alkenes *via* a photoredox/copper catalytic system // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57, № 42. – P. 5219–5222. – DOI: 10.1039/D1CC01609A.
2. Kostromitin V.S., Zemtsov A.A., Levin V.V., Dilman A.D. Photocatalytic Atom-Transfer Radical Addition of Activated Chlorides to Alkenes // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2021. – Vol. 363, № 23. – P. 5336–5340. – DOI: 10.1002/adsc.202101047.

Диазометансульфонамиды как новые билдинг-блоки для создания первичных гетероциклических сульфонамидов

Кривовичева В.С., Бубырев А.И., Дарьин Д.В., Калинин С.А.

Студент, 1 курса магистратуры

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vkrivovicheva@mail.ru

α -Диазометансульфонамиды являются новым классом терминальных диазосоединений. Их большой потенциал обусловлен синтетической универсальностью диазофункции, а также большим значением сульфонамидной группы в медицинской химии.

Ранее в нашей научной группе был разработан метод синтеза терминальных α -диазометансульфонамидов и изучены некоторые их химические превращения [1]. Вместе с тем, несмотря на широкий синтетический потенциал, данные реагенты не лишены ряда ограничений. Так, их использование не позволяло получать первичные сульфонамиды и круг получаемых продуктов был ограничен только дизамещёнными по атому азота молекулами. Таким образом, существующие ограничения не позволяли создавать библиотеки первичных сульфонамидов, представляющих большой интерес в контексте ингибирования терапевтических значимых металлоферментов, таких, как карбоангидраза человека.

Для создания возможности синтеза первичных сульфонамидов было решено получить защищённое производное α -диазометансульфонамида. В качестве защитной группы была выбрана пара-метоксибензильная (PMB) группа, удаляемая в сильно кислых условиях. Синтез целевого диазосоединения был осуществлён по представленной ниже схеме. Ключевыми стадиями являются ацилирование под действием сильного ненуклеофильного основания (LiHMDS), а также реакция переноса диазогруппы, которая проводилась по недавно разработанной в нашей научной группе методике ("SAFE" протокол).

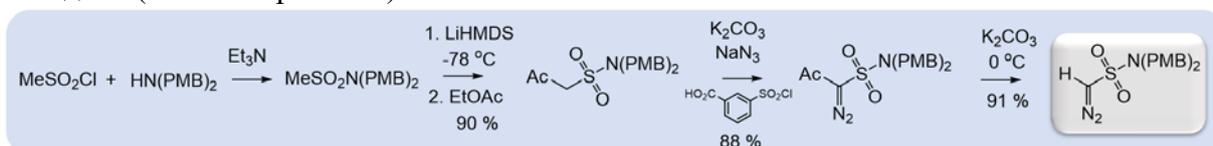


Схема 1. Синтез защищённого билдинг-блока

Полученный терминальный диазометансульфонамид может быть вовлечён в различные реакции циклоприсоединения, что позволяет получать различные первичные гетероциклические сульфонамиды. Спектр превращений представлен ниже.

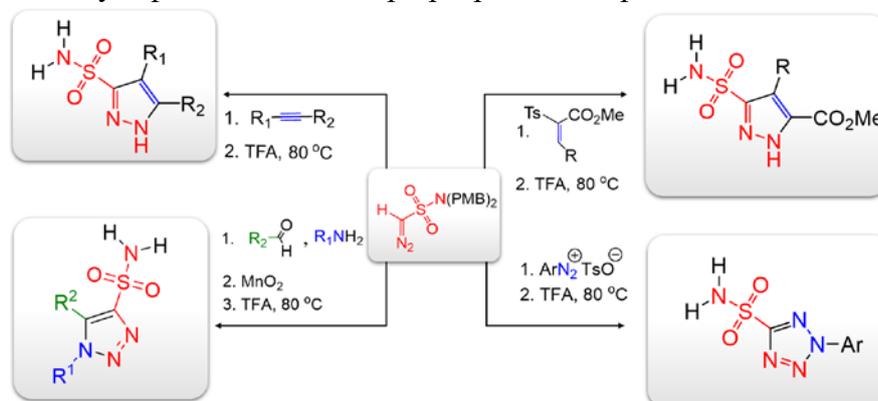


Схема 2. Построение пиразолов, триазолов и тетразолов из терминального диазометансульфонамида

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 21-13-00316

Литература

1. Bubyrev A., Kantin G., Krasavin M. Synthetic Studies towards CH-DiazomethaneSulfonamides: a Novel Type of Diazo Reagents // EurJOC 2020. P. 4112–4115.

**Реакция 4-арилбут-3-ен-2-онов с тиоциановой кислотой:
синтез новых β-изотиоцианатокетонов****Кувакин А.С., Шуталев А.Д., Фесенко А.А.**

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

Благодаря наличию активных электрофильных центров, β-изотиоцианатоальдегиды и -кетоны находят широкое применение в органическом синтезе, в частности, в синтезе разнообразных гетероциклов. Основным методом получения указанных изотиоцианатов является присоединение HNCS к α,β-непредельным альдегидам и кетонам. Однако, эта реакция обратима и очень чувствительна к структуре исходных соединений. Так, в литературе практически отсутствуют данные по использованию в этой реакции 4-арилбут-3-ен-2-онов, в том числе содержащих функциональные группы при атоме С3. Настоящая работа имела целью восполнить этот пробел, а также использовать полученные β-изотиоцианатокетоны в синтезе полиазамакроциклов.

Нами показано, что бензальацетон и его аналоги **1** реагируют в воде при комнатной температуре с HNCS, генерируемой *in situ* действием серной кислоты (3 эквивалента) на роданид аммония (6 эквивалентов), с образованием соответствующих изотиоцианатов **2** (Схема 1).

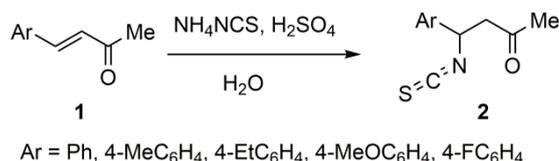


Схема 1. Синтез β-изотиоцианатокетонов из производных бензальацетона

Следует отметить, что степень конверсии исходных соединений **1** в продукты **2** являлась не полной. В результате проведенной оптимизации условий превращения нам удалось достичь степеней конверсии 73–94%, что позволило получить конечные изотиоцианаты **2** с хорошими выходами после очистки колоночной хроматографией. Эти изотиоцианаты далее были использованы в двухстадийном синтезе 14-членных циклических бис-тиосемикарбазонов.

Нами также изучено взаимодействие HNCS с продуктами конденсации Кнёвенагеля **4a-d**, полученными при реакции ацетилацетона (**3a**), ацетоуксусного эфира (**3b**), фенилтиоацетона (**3c**) или тозиллацетона (**3d**) с бензальдегидом (Схема 2).

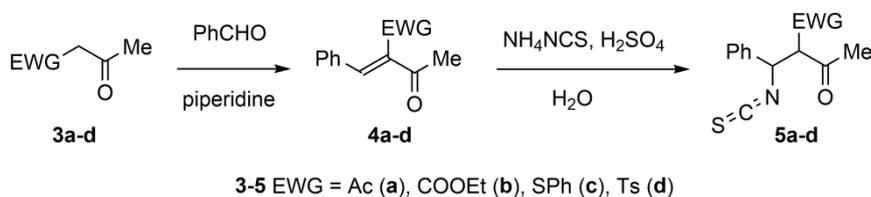


Схема 2. Синтез β-изотиоцианатокетонов из продуктов реакции Кнёвенагеля

Конверсия соединений **4a-d** в реакции с HNCS была ниже, чем в случае соединений **1**, и в оптимизированных условиях составляла 72, 84, 86 и 37%, соответственно. Очевидно, это связано с более высокой степенью сопряжения в кетонах **4** по сравнению с кетонами **1**. Два изотиоцианата, а именно **5a** и **5c**, были выделены методом колоночной хроматографии в аналитически чистом виде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект АНФ_а 20-53-14002.





Синтез циклических и полициклических карборанорганосилоксанов
**Кудрявцева А.И.^{1,2}, Миняйло Е.О.², Анисимов А.А.², Зайцев А.В.², Ольшевская В.А.²,
Щеголихина О.И.², Музафаров А.М.^{2,3}**

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, РФ, Москва.

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

³ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, РФ, Москва.

E-mail: anskudrsten@yandex.ru

Органосилсесквиоксаны – кремнийорганические соединения различного строения с эмпирической формулой $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ [1]. Введение карборанильных фрагментов в структуру силсесквиоксанов обеспечивает высокие термическую, термоокислительную и радиационную стабильности за счет уникальных свойств полиэдрических карборанов [2].

В данной работе полиэдрические карборансилсесквиоксаны были получены тремя способами. Первый подход заключается в использовании реакции гидротииолирования T_8Vin 9-меркапто-*m*-карбораном. T_8 с карборанильными заместителями был получен по реакции гидросилилирования 9-аллил-*m*-карборана трихлорсиланом с последующей гидролитической поликонденсацией. Кубан с карборанильными заместителями и силоксановой развязкой был получен по реакции гидросилилирования силикатного кубана, содержащего гидридную группу при атоме кремния, $((\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12})$ 9-аллил-*m*-карбораном.

Макроциклические карборансилсесквиоксаны были получены по реакции гидросилилирования стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксановых гидрид-содержащих прекурсоров [3] 9-аллил-*m*-карбораном в присутствии катализатора Карстеда.

Структура, чистота и свойства полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{29}Si , ^{13}C , ^{11}B ЯМР, ИК – спектроскопии, ГПХ, элементного микроанализа.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант «РНФ № № 21-73-10178»)

Литература

- [1] Anisimov, Anton & Zaitsev, A. & Olshevskaya, V. & Buzin, Mikhail & Vasil'ev, V. & Shchegolikhina, Olga & Muzafarov, Aziz. *INEOS OPEN*, 2018, 1, 71-84.
- [2] M.N. Temnikov, A.M. Muzafarov. *RSC Adv.*, 2020, 10, 43129-43152
- [3] A. A. Anisimov, Yu. N. Kononevich, M. I. Buzin, A. S. Peregudov, O. I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov, *Macroheterocycles*, 2016, 9(4), 442-452



Получение нового люминесцентного красителя типа D–π–A–π–D на основе [1,2,5]тиадиазола[3,4-d]пиридазина для органических светодиодов ближнего ИК-диапазона

Кудряшев Т.А.,^{1,2} Чмовж Т.Н.,² Кориунов В. М.,³ Тайдаков И.В.,³ Ракитин О.А.²
студент, 4 курс специалитета

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

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

³ Институт физики им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53
E-mail: tp12345678@yandex.ru

Органические светоизлучающие диоды (OLED), излучающие свет в ближней инфракрасной области спектра (БИК), широко применяются во многих областях жизнедеятельности. Перспективным направлением на пути разработки эффективных инфракрасных люминесцентных материалов является использование малых органических молекул, содержащие донорные (D) и акцепторные (A) билдинг-блоки. Ранее нами показано, что введение в молекулу сопряженного полимера ярко-выраженного электроноакцепторного [1,2,5]тиадиазола[3,4-d]пиридазинового фрагмента приводит к уменьшению энергетической щели до 1.5 эВ и сдвигу спектра поглощения в длинноволновую область по сравнению с соединениями на основе бензо- и пиридо-тиадиазолов [1].

С целью синтеза соединения типа D–π–A–π–D нами была осуществлена реакция бромирования 4,7-ди(тиофен-2-ил)[1,2,5]тиадиазола[3,4-d]пиридазина **1** под действием диоксанбромидов с образованием дибромидов **2** с последующим проведением реакции Сузуки с двумя эквивалентами карбазольной бороновой кислоты **3**, в результате был выделен продукт **4** с высоким выходом.

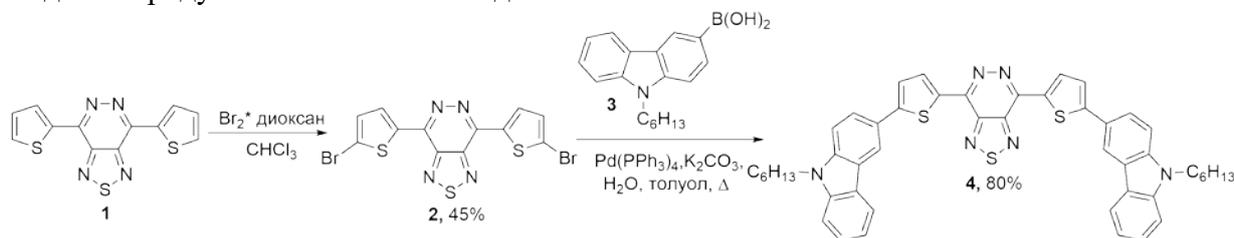


Схема 1. Синтез целевого красителя **4**

Показано, что целевое соединение типа D–π–A–π–D **4** излучает свет в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\max} = 760-840$ нм) в зависимости от полярности растворителя. Квантовый выход фотолюминесценции, померенный абсолютным методом в CHCl_3 , составил 10%. Таким образом, показано, что краситель D–π–A–π–D **4** на основе 1,2,5-тиадиазола[3,4-d]пиридазинового ядра, содержащий молекулы карбазола в качестве донора и тиофена в качестве π-спейсера, проявляет флуоресценцию в ближней инфракрасной области спектра, что делает его перспективным материалом для использования в качестве активного излучающего слоя в ИК-ОЛЕДах, а также для других возможных применениях в качестве ИК-люминофора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-00220.

Литература

1. Leventis A., Chmovzh T.N., Knyazeva E.A., Han Y., Heeney M., Rakitin O.A., Bronstein H. A novel low-bandgap pyridazine thiadiazole-based conjugated polymer with deep molecular orbital levels // Polym. Chem. **2020**. Vol. 11. P. 581.

Изменение оптических свойств в ряду арилгидразоноциклопентадиеновых хромофоров

Кузнецова А.Н.,^{1,2} Трайнов К.П.², Томилов Ю.В.²

Студент, 3 курс специалитета

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

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

E-mail: kuznetsovaan@my.msu.ru

На сегодняшний день донорно-π-акцепторные (D-π-A) красители – интересная и перспективная платформа для создания новых функциональных материалов. Широкий пласт D-π-A хромофоров представляют гидразинилиденные красители, содержащие в качестве акцепторного фрагмента проароматические циклы – циклы, способствующие стабилизации отрицательного заряда за счет приобретения ароматичности. Особенно интересными в этом классе соединений представляются арилгидразоноциклопентадиены, поскольку, в отличие от других гидразинилиденов, их структура может быть легко модифицирована, а при депротонировании такие красители стабилизируют отрицательный заряд лучше аналогов. Тем не менее, оптические свойства этих красителей изучены скудно, а некоторые сведения не согласуются между собой.

В связи с этим целью настоящей работы стали синтез ряда арилгидразоноциклопентадиенов, исследование их оптических свойств и нахождение корреляции между направлением сдвига спектра поглощения при повышении pH и природой заместителей в донорных и акцепторных фрагментах. Ряд красителей **1a-c**, **2a-c** и **3a-c** был получен тремя разными путями по литературным методикам; методика получения **1a-c** была модифицирована и дала лучшие выходы [1,2].

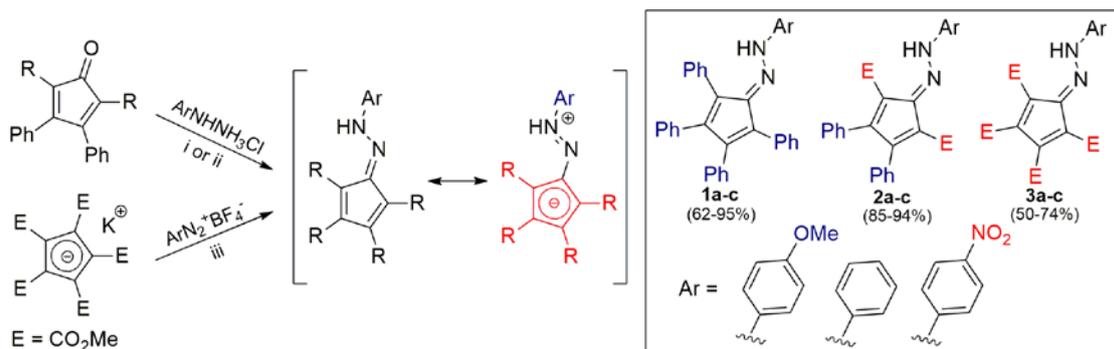


Схема 1. Синтез арилгидразоноциклопентадиеновых красителей. (i) EtOH, H₂SO₄, reflux, 24h, R=Ph. (ii) MeOH, reflux, 1h, R=E. (iii) CH₃CN, TFA, reflux, 4h

Для полученных соединений были зарегистрированы спектры поглощения их растворов в метаноле при добавлении кислоты (TFA) и основания (t-BuOK). Было показано, что направление и величина сдвигов спектров поглощения при депротонировании, а также кислотность соединений зависит от природы заместителей как в донорных, так и в акцепторных фрагментах молекул. Предполагается, что введение электронодонорных заместителей в пятичленное кольцо и электроноакцепторных в арильный цикл может изменить полярность соединений с D-π-A на A-π-D.

Литература

- Hearn M.J., Lebold S.A., Sinha A., Sy K. Preparation and absorption spectra of arylhydrazones from α,β-unsaturated carbonyl compounds // J. Org. Chem. 1989. Vol. 54. P. 4188–4193.
- Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S., Gerasimov I.S., Tomilov Y.V. Synthesis and TD-DFT investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes // Dyes Pigm. 2018. Vol. 161. P. 500–509.



**Сульфобетаиновые производные на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена:
синтез и самосборка с биополимерами**

Кунафина А.Ф., Якимова Л.С., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.

Инженер

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

E-mail: ais.kunaf@yandex.ru

Сульфобетаиновые производные за счет своих уникальных свойств широко применяются в биомедицине. Такой интерес к сульфобетаиновым поверхностно активным веществам обусловлен тем, что они, как правило, не являются опасными для кожи и глаз, проявляют низкую токсичность, имеют хорошую водорастворимость и пенообразующие свойства. Их макроциклические аналоги – производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арены, тетразамещенные по нижнему ободу сульфобетаиновыми фрагментами, проявляют аналогичные свойства, что и немакроциклические поверхностно активные вещества. Интерес к этим макроциклам обусловлен наличием нескольких центров связывания: макроциклическая полость, амидные и бетаиновые фрагменты, при этом оставаясь электронейтральными в физиологической среде.

Образование комплексов лекарств с белками один из важных факторов эффективности и целенаправленного действия лекарственного средства на организм в течение многих лет. Известно также, что распределение лекарства, метаболизм и действенность препарата зависит от степени связывания медикаментов с сывороточными альбуминами. В качестве альбумина был взят широко охарактеризованный транспортный белок бычий сывороточный альбумин, а в качестве лекарственного препарата – ципрофлоксацин, один из наиболее эффективных антибиотиков широкого спектра действия, который находит свое применение в клинической практике. В связи с этим возникает интерес к рассмотрению взаимодействия ципрофлоксацина с каликсаренами и белком, и изучению влияния полученных макроциклов к связыванию антибиотика с БСА.

Целью данной работы являлось получение новых полифункциональных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, функционализированных по нижнему ободу сложноэфирными, амино- и алкилсульфонатными фрагментами, а также изучение их агрегационной способности по отношению к модельному белку и лекарственному препарату, а именно бычьему сывороточному альбумину и ципрофлоксацину.

В ходе работы были синтезированы производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенные по нижнему ободу сульфобетаиновыми фрагментами, отличающимися пропилиденовым и бутилиденовым линкерами в конфигурации конус. Изучена супрамолекулярная самосборка в различных условиях, а именно двух- и трехкомпонентные системы. При исследовании агрегационных способностей системы каликсарен/БСА было выявлено, что оба каликсарена образуют монодисперсные системы с белком при разных мольных соотношениях компонентов: 1:1 для каликсарена с пропилиденовым хвостом и 1:10 у каликсарена с бутилиденовым хвостом. Методом флуоресценции было обнаружено, что такие стабильные монодисперсные системы каликсарен/белок оказались более эффективны в связывании ципрофлоксацина, чем каждый компонент в отдельности, что было подтверждено константами связывания.

Полученные результаты открывают новые возможности для создания новых систем адресной доставки в биомедицине.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.



Роль карбонильной компоненты в *N*-разделенной реакции Уги**Курницкий Г.А., Маслов М.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,
кафедра ХТБАСМуОХ им. Н.А. Преображенского, Москва, Россия
gleb.kurnickii@gmail.com

Многокомпонентная реакция Уги позволяет в одну стадию получать сложные каркасы органических соединений. Данная реакция используется в синтезе α -ациламиноамидов, продукты последующего восстановления амидных групп которых могут выступать в качестве противоопухолевых агентов [1].

В многокомпонентную реакцию Уги входит 4 компоненты: карбонильная, изонитрильная, карбоновая кислота и амин. В качестве изонитрильной компоненты нами были использованы различные изонитрилы с длинноцепными алкильными заместителями, в том числе изонитрилы диглицеридов, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}$. Кислотными компонентами выступают *N*-ацетилзамещенные аминокислоты: глицин. В качестве аминокомпоненты – пиперазин [2].

В литературе наиболее часто встречается использование параформальдегида и бензальдегида в качестве карбонильной компоненты [2]. Мы решили изучить влияние карбонильной компоненты на протекание реакции и сравнить выходы целевых продуктов. В качестве карбонильной компоненты были взяты 3-пиридинкарбальдегид, 2-фторбензальдегид и циклогексанон.

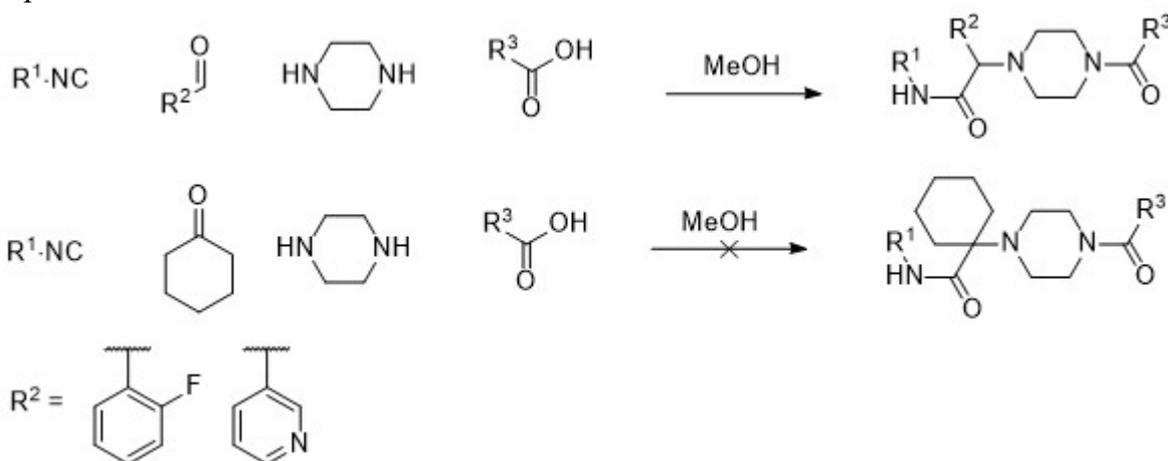


Схема 1. Реакция Уги с использованием различных карбонильных компонент

Результат нашего исследования показал, что реакция не протекает с использованием циклогексанона, из-за наличия стерического затруднения со стороны пиперазинового домена. Наибольший выход реакции наблюдался при использовании 2-фторбензальдегида 21 %, а при использовании пиридинкарбальдегида выход составил 13 %. Несмотря на это, в литературе упоминается [3], что реакция Уги не чувствительна к стерическим факторам.

Литература

1. Nichugovskiy A., Tron G. C., Maslov M. Recent Advances in the Synthesis of Polyamine Derivatives and Their Applications //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 21. – С. 6579.
2. Pirali T. et al. A concise entry into nonsymmetrical alkyl polyamines //Organic letters. – 2008. – Т. 10. – №. 19. – С. 4199-4202.
3. Dömling A., Ugi I. Multicomponent reactions with isocyanides //Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – Т. 39. – №. 18. – С. 3168-3210.

Особенности взаимодействия дифуриланилинов с малеиновым ангидридом**Лазарева Н.А., Зайцев В.П.**

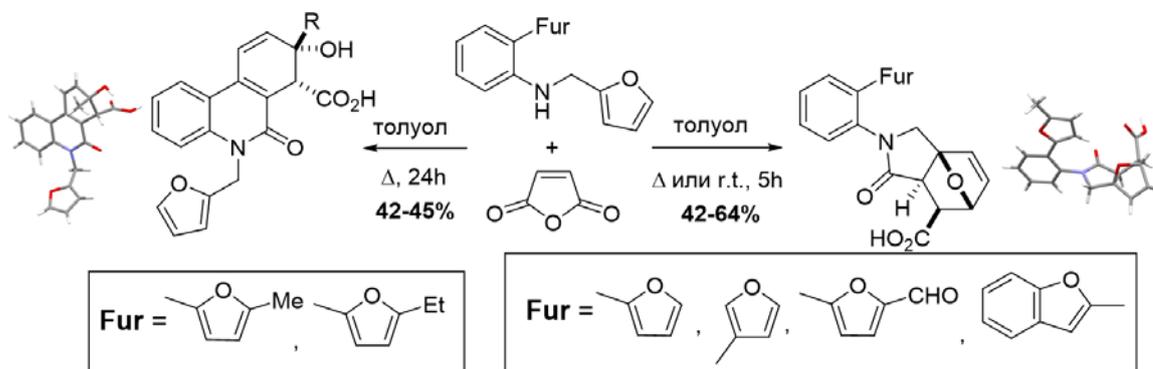
Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: keysik14@mail.ru

На протяжении нескольких лет на кафедре органической химии РУДН интенсивно изучаются реакции циклоприсоединения бис-фурфуриламинов с малеиновым ангидридом и его производными; осуществлено исследование подобных реакций в условиях кинетического и термодинамического контроля, изучена кинетика и селективность процесса. Целью настоящей работы является продолжение исследования реакции тандемного внутримолекулярного циклоприсоединения в ряду бис-фуриланилинов. Наличие в аминах, показанных на схеме, фурфуриламинового фрагмента способствует протеканию тандемной реакции ацилирования / [4+2]-внутримолекулярного присоединения с производными α,β -непредельных кислот. Так, при взаимодействии бис-фуриланилинов с малеиновым ангидридом в толуоле при комнатной температуре или непродолжительном кипячении образуются соответствующие эпоксиизоиндолкарбоновые кислоты. Проведение же реакции в кипящем толуоле в течение суток дает продукт раскрытия 5-алкилфуранового фрагмента. Предположительно, первоначально образующаяся эпоксиизоиндолкарбоновая кислота при длительном нагревании последовательно вступает в реакцию *ретро*-Дильса-Альдера, происходит циклизация второго фурильного фрагмента на малеинамидный остаток с последующим раскрытием кислородного мостика в оксабициклогептеновом фрагменте.



Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00179)

Литература

- 1 Borisova, K. // Chem. Commun. 2018, №54. P. 2850–2853.
2. Borisova, K. // J. Org. Chem. 2018, №83. P. 4840 —4850

Новый синтетический подход к получению 3-фтор-3-пирролин-2-онов из β-фтор-β-нитростирола

Ларкович Р.В.,¹ Шамбалова В.Э.,¹ Алдошин А.С.,¹ Ненайденко В.Г.¹

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: pushamal555@gmail.com

Структурный фрагмент 3-пирролин-2-она широко распространён среди большого количества природных соединений, в том числе среди олигопиррольных пигментов растений, метаболитов гема, терпеноидов и пептидов [1]. Производные 3-пирролин-2-онов обладают широким спектром биологической активности и зарекомендовали себя в качестве антибактериальных [2] и противоопухолевых средств [3].

Общеизвестно, что введение атома фтора в структуру может существенно улучшить ряд важных фармакокинетических и физико-химических параметров молекулы [4]. В этой связи, фторсодержащие 3-пирролин-2-оны, и, в частности, 3-фтор-3-пирролин-2-оны, могут служить важными структурными фрагментами новых биологически активных соединений. Однако, несмотря на то, что существует множество подходов к нефторированным 3-пирролин-2-онам, получение 3-фтор-3-пирролин-2-онов ограничено лишь несколькими стратегиями [5].

Данная работа посвящена разработке нового удобного метода получения 3-фтор-3-пирролин-2-онов, основанного на окислительной деароматизации фторированных пирролов, полученных по реакции Бартон-Зарда из β-фтор-β-нитростирола **1** (Схема 1):

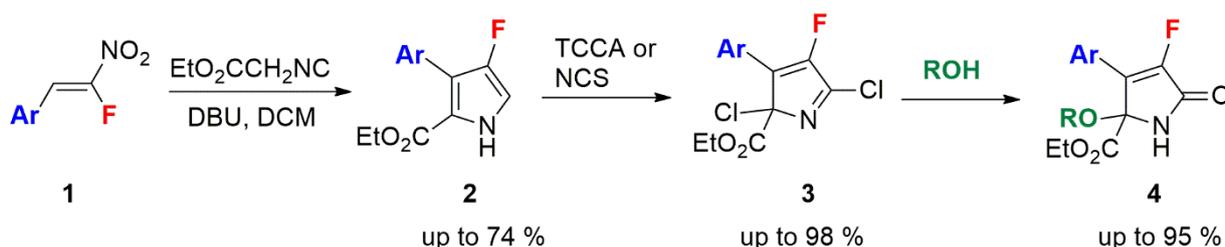


Схема 1. Получение новых 3-фтор-3-пирролин-2-онов

Показано, что новые фторированные α,β-ненасыщенные γ-лактамы **4** могут быть получены с выходами до 95 % из легко доступных фторзамещенных пирролов **2** при действии на них трихлоризоциануровой кислоты (ТССА) или *N*-хлорсукцинимидом (NCS) с последующим добавлением соответствующего спирта (Схема 1). При этом промежуточные 2,5-дихлорзамещенные 2*H*-пирролы **3** являются эффективными строительными блоками для новых классов монофторированных соединений и могут быть выделены с выходами, близкими к количественным (Схема 1).

Литература

1. Pelkey E.T., Pelkey S.J., Greger J.G. // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2015. Vol. 115, P. 151–285.
2. Pereira U.A., Barbosa L.C.A., Maltha C.R.A., Demuner A.J., Masood M.A., Pimenta A.L. // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. Vol. 82. P. 127–138.
3. Liu H.X., Huang G.R., Zhang H.M., Wu J.R., Yao Z.J. // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2007. Vol. 17, № 12. P. 3426–3430.
4. Gillis E.P., Eastman K.J., Hill M.D., Donnelly D.J., Meanwell N.A. // *J. Med. Chem.* 2015. Vol. 58, № 21. P. 8315–8359.
5. Ye Z.P., Hu Y.Z., Guan J.P., Chen K., Liu F., Gao J., Xiao J.A., Xiang H.Y., Chen X.Q., Yang H. // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23. P. 4754–4758.



Синтез и исследование потенциальных фотосенсибилизаторов на основе водорастворимых порфиринов для фотоинактивации патогенов

Лебедев М.А.^{1,2}, Киселев А.Н.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: mishael1993@ya.ru

Лекарственная устойчивость болезнетворных микроорганизмов – одна из злободневных проблем, стоящих перед человечеством. Считается, что фотодинамическая инактивация патогенов является наиболее перспективным методом для борьбы с патогенами. В основе метода лежит опосредованное действие лекарственного препарата, при фотооблучении генерирующего активные формы кислорода, взаимодействие с которыми приводит к гибели микроорганизмов. Известно, что гидрофильных порфириновых фотосенсибилизаторов наибольшую эффективность в антимикробной фотодинамической терапии проявляют катионные молекулы. Поэтому в данной работе было акцентировано внимание на синтезе пиридилзамещенных порфиринов. Наличие несимметричного гидрофобного заместителя, содержащего остатки бензоксазола, N-метилбензимидазола и бензотиазола, будет способствовать проникновению через липофильную клеточную мембрану, и возможно, позволит селективность /аффинность связывания с тем или иным биосубстратом. Поэтому целью настоящей работы являлось: (1) введение в порфириновую молекулу остатков бензоксазола, N-метилбензимидазола и бензотиазола с использованием метода C-H-активации; (2) исследование влияния гетероциклического заместителя на квантовый выход синглетного кислорода.

Синтез водорастворимых трийодидов 5-[4'-(1,3-гетероцикл-2-ил)]фенил]-10,15,20-трис(3'-N-метил-пиридил)порфиринов проводился с использованием стратегии палладий катализируемой функционализации связей C-H в гетероцикле и его сочетанием с бромпорфирином. Исходный 5-(4'-бромфенил)-10,15,20-трис(3'-пиридил)порфин получали смешано-альдегидной конденсацией 3-пиридалдегида и 4-бромбензальдегида с пирролом в пропионовой кислоте. Образующаяся смесь порфиринов была разделена с помощью колоночной хроматографии. Для последующей стадии гетарилирования получали цинковый комплекс. Реакция гетарилирования протекает в среднем в течение 48 часов с образованием гетарилпорфиринов. После хроматографического разделения реакционной смеси продуктов и выделения гетероциклзамещенных порфиринов атомом цинка. Реакция кватернизации проходила в ДМФА при кипячении в течение часа.

Квантовый выход синглетного кислорода рассчитывался из соотношения:

$$\Phi(^1O_2) = \Phi(^1O_2)^{Std} \frac{m}{m^{Std}} \frac{I_{Abs}^{Std}}{I_{Abs}},$$
 где m и m^{Std} – углы наклона графика изменения

оптической плотности 1,3-дифенилизобензофурана в растворах синтезированных порфиринов и стандарта, в качестве которого был взят тетрафенилпорфирин. $\Phi(^1O_2)^{Std}$ – квантовые выходы H_2TRP в ДМФА ($\Phi(^1O_2)^{Std} = 0.6$), I_{Abs}^{Std} и I_{Abs} – количество поглощенного света растворами H_2TRP и раствора синтезированного порфирина. Количество поглощенного света определялось радиометрически в диапазоне 450-600 нм. Установлено, что введение в состав порфириновой молекулы остатков бензотиазола и N-метилбензимидазола существенно увеличивает квантовый выход синглетного кислорода (0.86 и 0.83, соответственно), в то время $\Phi(^1O_2)$ для порфирина с остатком бензоксазола равен 0.61.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140



Синтез производных 6-оксо-4-замещенных-1,2,5,6-тетрагидропиридин-3-карбоновых кислот по реакции Кастаньоли-Кушмана

Левашова Е.Ю.,¹ Бакулина О.Ю.¹

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: st055679@student.spbu.ru

На сегодняшний день известно большое число лекарственных малых молекул с противораковой, противомикробной и т.д. активностью, содержащих в своей структуре δ -лактамно ядро. Мощным инструментом, открывающим доступ к подобным важным соединениям, является реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК). В ее основе лежит взаимодействие енолизуемых циклических ангидридов карбоновых кислот с имидами, приводящее к образованию различного рода лактамкарбоновых кислот. Однако при введении в РКК ангидридов 3-арилглутаконовых кислот вместо ожидаемых кислот **1** наблюдалось образование δ -лактамов **2** (Рис. 1) [1]. Лактамкарбоновые кислоты **1** оказались крайне лабильными, в результате чего не только их выделение, но и дальнейшая функционализация карбоксильной группы оказались крайне затруднительными. Целью настоящей работы было исследование применимости моноэфиров 3-арилглутаконовых кислот в качестве синтетических эквивалентов соответствующих ангидридов в синтезе ранее недоступных сложных эфиров **3** (Рис. 1).

В ходе данной работы был проведен подбор оптимальных условий реакции, в результате которого удалось добиться ее протекания с высоким выходом **3** в мягких условиях. В сравнении с классическим вариантом РКК, зачастую требующим нагревания в высококипящих растворителях, данный подход представляется более выигрышным. Весомым достоинствами являются также диастереоселективность и достижение большего структурного разнообразия получаемых продуктов в отличие от ранних работ [1]. С использованием подобранных условий впоследствии была синтезирована широкая библиотека δ -лактамов **3** со средними и высокими выходами, изучено влияние заместителей на выход **3**. В дополнение для полученных соединений был проведен ряд пост-модификаций, а также исследованы ограничения метода.

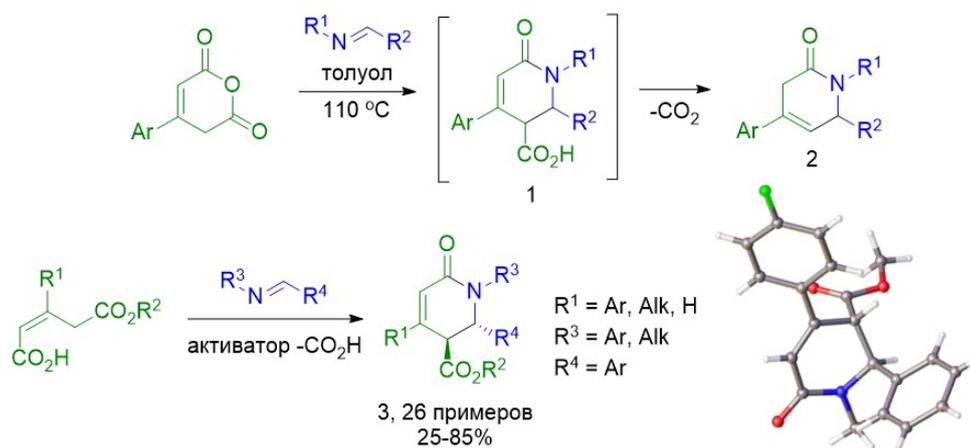


Рис. 1. Классический и новый варианты РКК

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-73-10078 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ.

Литература

1. Firsov A., Bakulina O., Dar'in D., Guranova N., Krasavin M. Further insight into the Castagnoli-Cushman-type synthesis of 1,4,6-trisubstituted 1,6-dihydropyridin-2-(3H)-ones from 3-arylglutaconic acid anhydrides // J. Org. Chem. 2020. Vol. 85. P. 6822-6829.

N-(гидроксиметил)тиоакриламиды : синтез, реакции и молекулярный докингЛевченко А.Г.,¹ Дахно П.Г.,¹ Доценко В.В.,¹

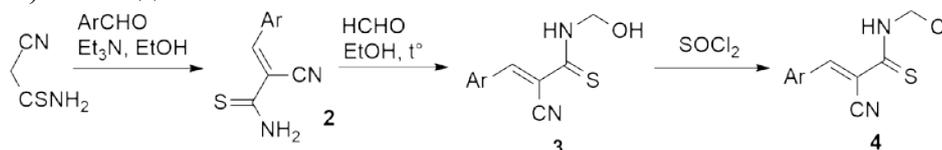
Студент, 4 курс бакалавриата

¹Кубанский государственный университет,

Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: levchenko.arin@yandex.ru

В основе нашей работы лежит изучение N-(гидроксиметил)тиоакриламидов и их возможной биологической активности *in silico*. Производные цианотиоацетамида **1** тиоакриламиды **2** были введены в реакцию с 37%-ным HCHO в водно-спиртовой среде [1]. Выход составил в среднем 55-65%. Полученные продукты **3** отличаются повышенной растворимостью в водном этаноле, в сравнении с исходными соединениями. Для подтверждения строения полученных соединений **3** были использованы методы ИК- и ¹H/¹³C ЯМР-спектроскопии. Для оценки реакционной способности соединений **3** была проведена реакция с SOCl₂, в ходе которой образуются N-(хлорметил)тиоамиды **4**.



Для прогнозирования возможной биологической активности полученных соединений **3** и **4** был использован сервис Pass Online. Соединения **3** с большей вероятностью проявляют свойства ингибиторов тирозинкиназ (87,4%) и S-метилтрансферазы гомоцистеина (78,2%), также они могут проявлять противоопухолевые свойства (78,8%) и в меньшей степени – антипсориазные свойства (57,3%). К нежелательным эффектам прогноз относит гипоплазию коры надпочечников (67,9%) и анемию (53,8%). Для N-(хлорметил)тиоамидов **4** PASS Online предсказывает уменьшение вероятности ингибирующих свойств тирозинкиназы (78,3%) и протеинкиназы (67,5%). Вероятность антипсориазных свойств – наоборот, увеличивается (58,6%), так же как и вероятность гипоплазии коры надпочечников (78,3%). Дополнительно возникают риски развития нейтрофильного дерматоза - синдрома Свита (66,3%).

Молекулярный докинг с целью поиска возможных протеиновых мишеней для полученных соединений **3** проведен с использованием нового протокола протеин-лигандного докинга GalaxySagittarius на базе веб-сервера GalaxyWeb. На Рис. 1 показана визуализация комплекса соединения **3** (Ar = 4-ClC₆H₄) с урокиназой. В целом соединения **3** представляют интерес как потенциальные противоопухолевые агенты.

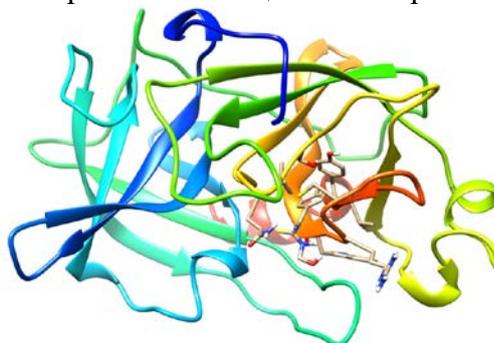


Рис. 1. Протеин-лигандный комплекс соединения **3** (Ar = 4-ClC₆H₄) с сериновой протеазой uPA –урокиназным активатором плазминогена (PDB ID 1C5Z, Uniprot ID P00749)

Литература

1. Доценко В.В., Чигорина Е.А., Кривоколыско С.Г. N-гидроксиметилирование 3-арил-2-цианопроп-2-энттиоамидов // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. № 8. – с. 1199- 1206.

Синтез и противораковая активность 4-аминозамещенных производных пириимидина

Лешуков Д. Н., Седенкова К. Н., Аверина Е. Б.

Студент, 6 курса специалитета

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

E-mail: denis.leshchukov@chemistry.msu.ru

Соединения ряда пириимидина обладают широким спектром фармакологической активности и находят применение в медицинской химии в качестве ключевых фрагментов при разработке лекарственных препаратов различного действия. В связи с этим настоящая работа посвящена дизайну и синтезу новых производных пириимидина с ожидаемой противораковой активностью.

Поиск новых соединений противоопухолевого действия осуществлялся путем оптимизации структуры известного ингибитора белка тубулина – производного пириимидина **A**, проявляющего активность по отношению к серии раковых клеточных линий в наномолярном диапазоне концентраций [1]. Для получения аналогов соединения **A** нами был разработан метод синтеза 4-аминопириимидинов **1** с использованием реакции S_NAr 4-хлорпириимидинов **2** со вторичными аминами. В найденных оптимальных условиях была получена большая серия целевых соединений **1** с хорошими выходами (схема 1).

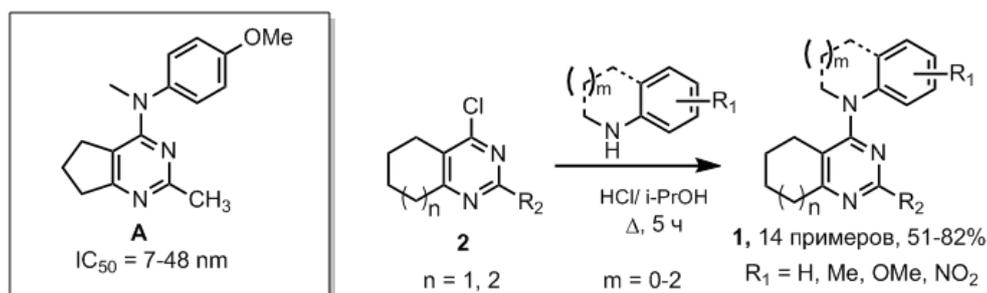


Схема 1. Синтез 4-аминопириимидинов

Для получения исходных 4-хлорпириимидинов **2** была предложена синтетическая схема, включающая гетероциклизацию эфиров β -оксоциклоалканкарбоновых кислот **3** под действием амидинов или мочевины и последующее хлорирование образующихся тетрагидрохиназолонов **4** с использованием $POCl_3$ (схема 2).

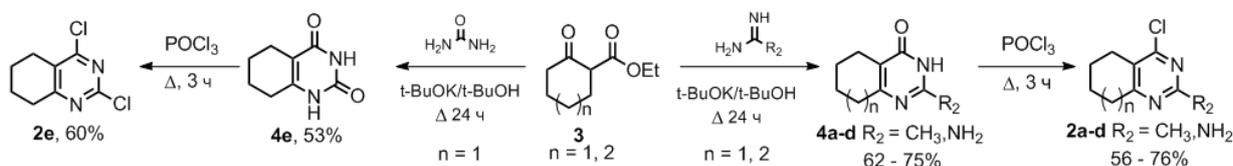


Схема 2. Синтез исходных соединений

Для серии 4-аминопириимидинов **1** был проведен скрининг противоопухолевой активности на различных раковых клеточных линиях, для наиболее активных соединений было изучено действие на белок тубулин.

Литература

1. Gangjee A., Zhao Y., Raghavan S., Rohena C., Mooberry S., Hamel E. Structure–Activity Relationship and in Vitro and in Vivo Evaluation of the Potent Cytotoxic Antimicrotubule Agent N-(4-Methoxyphenyl)-N,2,6-trimethyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[d]-pyrimidin-4-aminium Chloride and Its Analogues As Antitumor Agents // J. Med. Chem. 2013, Vol. 56, № 17, P. 6829–6844

Система NHPI/TiO₂: синергизм гетерогенного и гомогенного фотокатализа для осуществления селективных радикальных процессовЛопатьева Е.Р.,¹ Крылов И.Б.,¹ Терентьев А.О.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского,
Москва, РоссияE-mail: elena.lopatyeva@gmail.com

В современном мире большое внимание уделяют «зеленым» технологиям в органическом синтезе. В их числе набирают популярность гетерогенный катализ и фотохимические методы. Одной из задач современного гетерогенного фотокатализа является решение проблемы эффективности катализатора. В разработанной нами системе NHPI/TiO₂ эффективность катализа увеличивается за счет синергизма компонентов: на одну стадию генерации фталимд-N-оксильного радикала на поверхности TiO₂ в объеме реакционной смеси зарождается радикальный цепной процесс [1]. Другой чертой системы NHPI/TiO₂ является ее способность поглощения видимого света (450 нм).

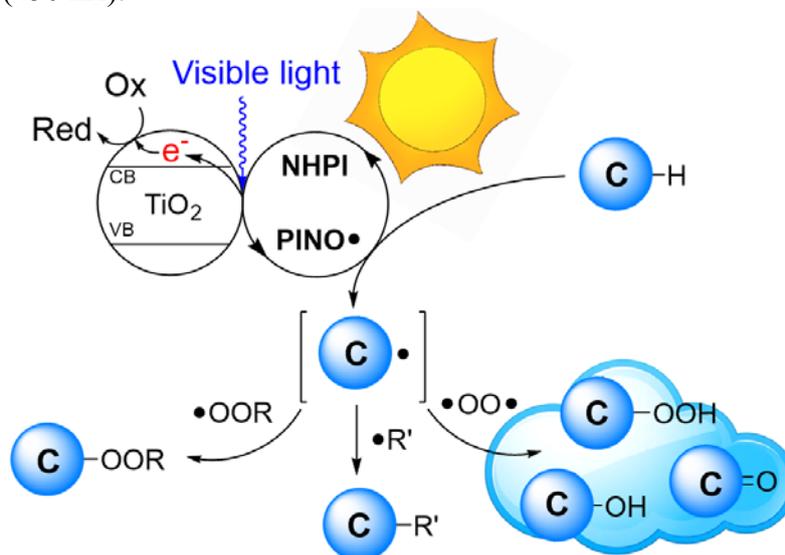


Схема 1. Реакции, осуществимые в системе NHPI/TiO₂: окисление, окислительное C-C и C-O сочетание

Система NHPI/TiO₂ позволяет осуществлять широкий ряд селективных радикальных превращений: окисление алкиларенов до гидропероксидов, спиртов или карбонильных соединений; окислительное C-C и C-O сочетание. Наличие двух компонентов системы расширяет возможности настройки селективности: избыток N-гидроксифталимида позволяет получать продукты более мягкого окисления. Следует отметить, что эта работа открывает новый тип фотокатализа, совмещающий гетерогенный и органокатализ.

Работа ведется при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант 21-13-00205).

Литература

1. Krylov, I. B., Lopat'eva, E. R., Subbotina, I. R., Nikishin, G. I., Yu, B., Terent'ev, A. O. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42(10), 1700.

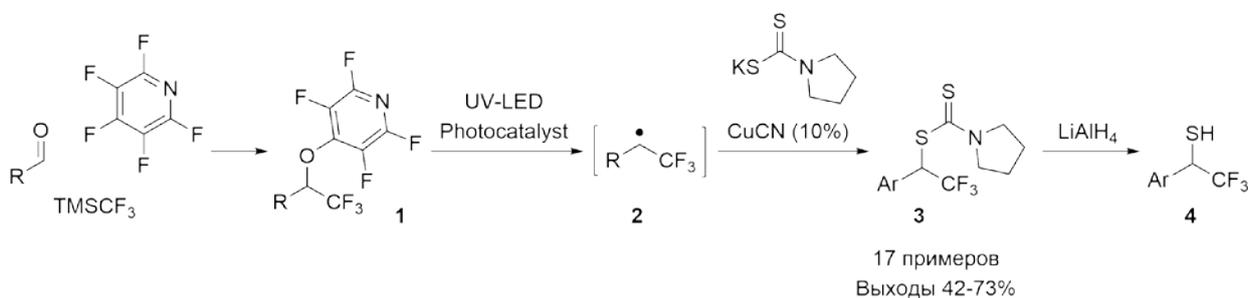
**Новый способ генерации фторалкильных радикалов из 2,2,2-трифторэтанолов****Луньков С.С.^{1,2}, Земцов А.А.²**

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.E-mail: sergei.lunkov@chemistry.msu.ru

Фторсодержащие органические соединения обладают уникальным сочетанием биохимических и физико-химических характеристик. В связи с этим существует постоянная необходимость получения новых фторсодержащих препаратов и развития методологии фторной функционализации органических молекул. [1] Новые возможности и инструменты, позволяющие расширить функционал фторорганической химии, появились с открытием фотокаталитических реакций.

Нами было обнаружено, что в качестве предшественников трифторметил-замещенных радикалов могут выступать синтетически легкодоступные производные 2,2,2-трифторэтанолов **1**, активированные тетрафторпиридиновым остатком. Были изучены реакции генерированных радикалов **2** с *N*-метилпирролом, силиленолями и различными *S*-нуклеофилами. Наилучшая активность была найдена в случае солей дитиокарбаматов при катализе солями меди (I). В найденных оптимальных условиях был получен ряд соединений **3** с хорошим выходом. Параллельно с этим был разработан удобный one-pot процесс синтеза соединений **1** с высоким выходом из соответствующих альдегидов, пентафторпиридина и триметил(трифторметил)силана. Также на нескольких примерах была показана возможность легкой трансформации соединений **3** в тиолы **4**, синтез которых не описан в литературе. [3]



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00112).

Литература

1. J. Wang, M. Sanchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432–2506.
2. Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
3. Zemtsov, A. A.; Lunkov, S. S.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *6*, 1007–1010.



Синтез конъюгатов лигандов асиалогликопротеинового рецептора с противоопухолевым препаратом монометил ауристатином E

Мажуга М.П., Маклакова С.Ю.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: mashamaj@gmail.com

Монометил ауристатин E (ММАЕ) – синтетический противоопухолевый препарат, который обладает сильным антимиотическим свойством, заключающимся в нарушении процессов деления клеток, путем блокировки полимеризации тубулина. ММАЕ гораздо более активен, чем используемые в клинической практике препараты аналогичного действия, например, паклитаксел [1]. Однако, не избирательность действия, и, как следствие, высокая общая токсичность делают самостоятельное использование препарата невозможным. Одним из способов преодоления существующих проблем стал направленный транспорт данного вещества в опухолевые клетки.

Асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR) – трансмембранный белок, который в большом количестве представлен на поверхности клеток гепатоцеллюлярной карциномы и минимально на внепеченочных типах клеток. В литературе хорошо известны вещества, способные эффективно связываться с ASGPR (лиганды ASGPR) – это соединения с одним или несколькими терминальными остатками галактозы или *N*-ацетилгалактозамина [2]. В связи с вышесказанным, в данной работе с помощью реакции медь-катализируемого азидо-алкинового циклоприсоединения были получены конъюгаты ММАЕ и *N*-ацетилгалактозамина с потенциалом использования для адресной терапии гепатоцеллюлярной карциномы.

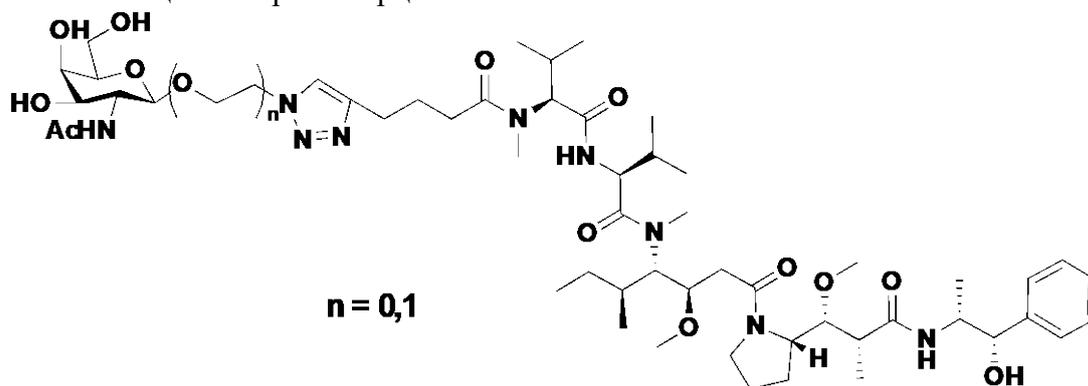


Рис. 1. Структура конъюгатов препарата монометил ауристатина E с лигандами асиалогликопротеинового рецептора

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор №16331ГУ/2021)

Литература

1. Doronina S. O. et al. Development of potent monoclonal antibody auristatin conjugates for cancer therapy //Nature biotechnology. – 2003. – Т. 21. – №. 7. – С. 778-784.
2. Spiess M. The asialoglycoprotein receptor: a model for endocytic transport receptors //Biochemistry. – 1990. – Т. 29. – №. 43. – С. 10009-10018.

Новый флуоресцентный хемосенсор для определения ионов кадмия на основе цианосодержащего производного 2,2'-бипиридина.

Майоров Н.С.,¹ Иевлев М.Ю.,¹ Сорокин С.П.¹

Студент, 2 курса магистратуры

¹ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им И.Н. Ульянова»
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: mayorov.n.s@gmail.com

Применение соединений с легко регистрируемым флуоресцентным откликом на присутствие определенных веществ является одним из важнейших способов мониторинга состояния биологических систем и объектов окружающей среды. Большие усилия направлены на поиск таких хемосенсоров, способных селективно и высокочувствительно реагировать на наличие в пробе даже небольших количеств ксенобиотиков. Хорошо известно о способности производных 2,2'-бипиридина образовывать устойчивые хелатные комплексы с различными ионами металлов, что может быть использовано для их количественного и качественного определения. Введение же в цепь сопряжения органического лиганда различных заместителей позволяет тонко настраивать его оптические и металлосвязывающие свойства, а значит добиваться желаемого избирательного отклика на присутствие отдельных ионов.

Интересными представителями флуоресцентных 2,2'-бипиридинов являются структуры, содержащие 1*H*-пирид-2-оновый фрагмент. Для них было показано наличие хемосенсорных свойств по отношению к ионам цинка, но лишь на единичных примерах. В данной работе мы решили расширить ряд данных гетероциклических структур путем введения в пиридоновый фрагмент цианогруппы и ароматического заместителя. Синтез соединений **1** осуществлен по многокомпонентной реакции между 2-ацетилпиридином, этиловым эфиром циануксунной кислоты, ацетатом аммония и соответствующим ароматическим альдегидом. Структура продуктов **1** достоверно доказана современными спектральными методами (ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия).

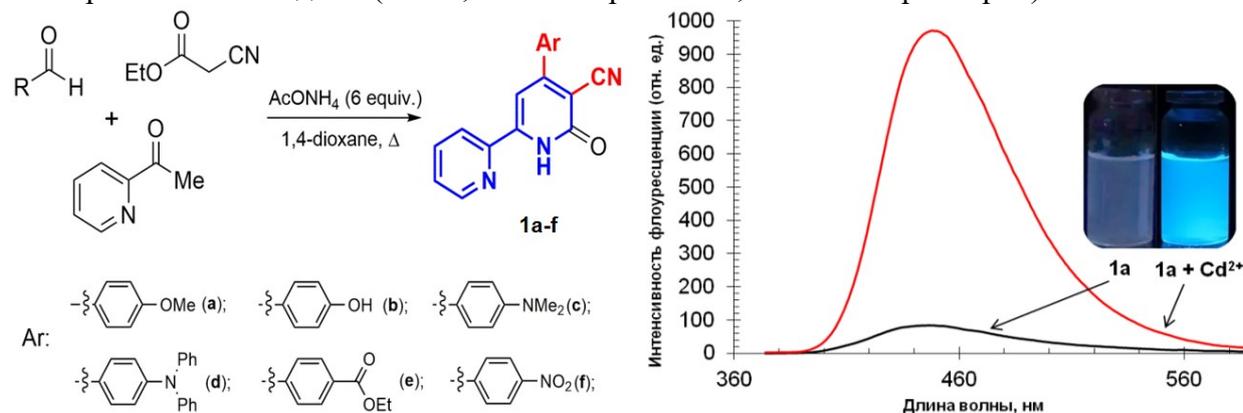


Рисунок 1. Схема синтеза целевых соединений **1** (слева), спектры и фотографии флуоресценции растворов соединения **1a** (PIPES, pH 6.1, 10 % ДМСО) в отсутствии и присутствии избытка ионов Cd^{2+} (справа), $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм.

Анализ хемосенсорных свойств соединений **1** на примере метоксипроизводного **1a** в водно-органической среде выявил их чувствительность к присутствию ионов кадмия (Рис. 1). Образование комплекса **1a**- Cd^{2+} , для которого выявлено эквивалентное (1:1) соотношение металл/лиганд, сопровождается значительным усилением флуоресценции, регистрация которой в свою очередь определять даже субмикромольные концентрации кадмия с помощью данного метода.

Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых, проект МК-708.2021.1.3, соглашение № 075-15-2021-082.



Синтез аналога зеленого флуоресцентного белка

Макичан А.Т.

Аспирант, 3 года обучения

Российско-Армянский Университет (РАУ), специальность органическая химия,

Ереван, Армения

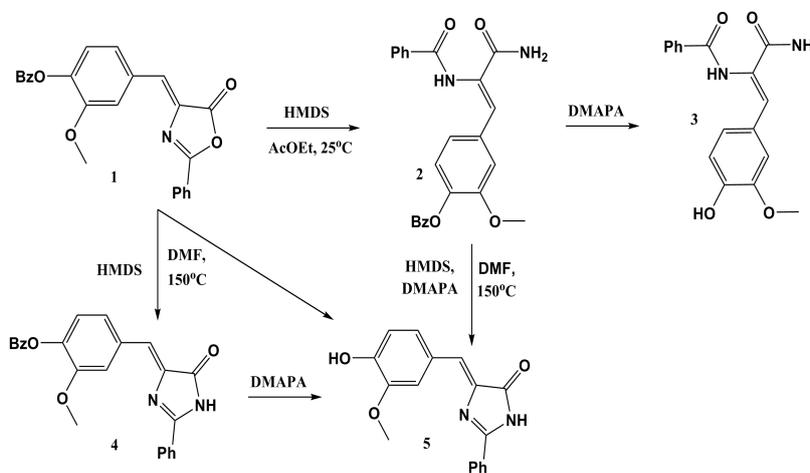
E-mail: ani.makichyan@rau.am

Хромофор зеленого флуоресцентного белка (ЗФБ) является производным 4-имидазолон [1]. Известно, что 4-имидазолон проявляют различные биологические свойства [2,3]. Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза производного ЗФБ – 2-фенил-5-(3-метокси-4-гидроксипенилиден)-4-имидазолон.

Синтез целевого соединения осуществлен взаимодействием ненасыщенного 5(4Н)-оксазолон **1** с 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном (ГМДС) при различных условиях. В случае проведения реакции в этилацетате при комнатной температуре получен первичный амид N,O-дипенил- α,β -дегидротирозина **2**, выход которого составляет 42.7 %. В случае же применения в качестве растворителя ДМФА и кипячения реакционной смеси (0.5 ч) образуется 2,4-дизамещенный 5-имидазолон **4** с выходом 61 %. Увеличение продолжительности времени нагревания реакционной смеси до 1.5 ч наряду с дегидратацией приводит к удалению бензоильной O-защитной группы с образованием производного 5-гидроксиарилиден-4-имидазолон **5**.

Такой же результат получен при реакции оксазолон **1** и ГМДС в присутствии 3-диметиламино-1-пропиламина (ДМАПА). В последнем случае 4-имидазолон **5** получен при кипячении реакционной смеси в течение 1 ч. Из производного α,β -дегидротирозина **2** и 4-имидазолон **4** O-бензоильную группу удаляли реакцией с ДМАПА в среде ацетонитрила.

Были рассмотрены также антирадикальные и антихолинэстеразные действия соединений **2-5**.



Литература

1. Wood T.I., Barondeau D.P., Hitomi Ch., Kassmann C.J., Tainer J.A., Getzoff E.D.. Defining the role of Arginine 96 in Green fluorescent protein fluorophore biosynthesis // Biochem. 2005. Vol. 44. P. 16211-16220
2. Meurer L.C., Finke P.E. et al. Cyclopentane-based human NK1 antagonists. Part 1: Discovery and initial SAR // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. Vol.16. P. 4497-4504.
3. Burgey C.S., Stump C.A. et al. Benzodiazepine calcitonin gene-related peptide (CGRP) receptor antagonists: Optimization of the 4-substituted piperidine// Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. Vol. 16. P. 5052-5056.



**Синтез и фотофизические свойства новых флуоресцентных красителей
на основе производных BODIPY и силоксановых матриц**
*Макимова М.А.^{1,2}, Ким Э.Е.², Кононович Ю.Н.², Пахомов А.А.^{2,3}, Ионов Д.С.⁴,
Музафаров А.М.^{2,5}*

Студент, 5 курс специалитета

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

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

³*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия.*

⁴*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия.*

⁵*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия.*

E-mail: ritamax2000@yandex.ru

В настоящее время флуоресцентные соединения стали незаменимыми инструментами для наблюдения за молекулярными процессами, происходящими в живой клетке. Использование флуоресцентных меток имеет ряд существенных преимуществ: низкая токсичность, разнообразие, высокий квантовый выход. Красители на основе BODIPY обладают всеми вышеперечисленными характеристиками. Кроме того, идеальная флуоресцентная метка для биовизуализации должна быть яркой.

Для увеличения яркости флуоресцентных меток был разработан подход, основанный на синтезе молекул, содержащих несколько флуорофоров с перечисленными выше свойствами. Таким образом, коэффициент экстинкции красителей должен увеличиваться пропорционально количеству флуорофоров. Для получения мультихромоморфных соединений идеальными матрицами являются силоксановые циклы из-за их высокой стабильности, оптических характеристик, разнообразия возможных функциональных групп и регулируемого размера циклов.

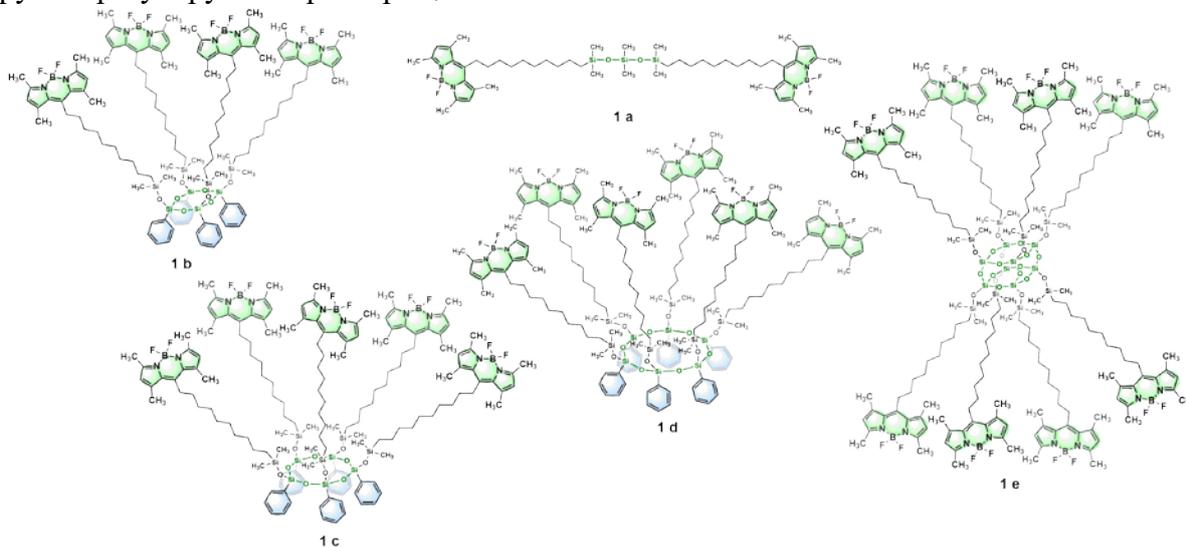


Рис. 1. Синтез мультихромоморфных соединений на основе BODIPY 3a-e

В данной работе был синтезирован ряд мультихромоморфных красителей путем конъюгации мезо-децен-BODIPY с функциональными стереорегулярными циклосилоксанами реакцией гидросилилирования и изучены их фотофизические свойства в различных растворителях. Строение всех полученных соединений подтверждено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-20194).



Новый метод синтеза изоксазол-замещенных стероидов андростанового ряда

Малахова В.Р.

Студент, 3 курс бакалавриата

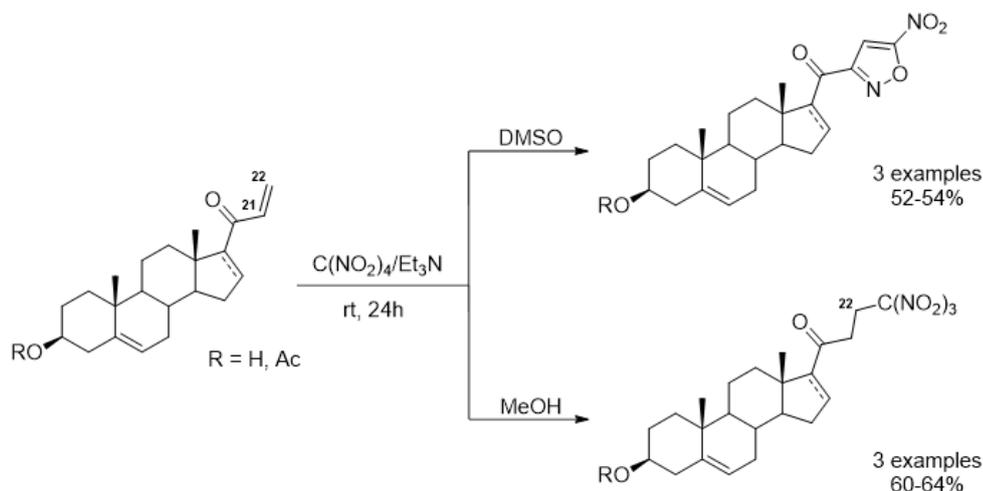
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Национально исследовательский университет «Высшая школа экономики»

E-mail: yika.malakhova.0207@gmail.com

Стероиды - важный класс биологически активных соединений, представители которого способны интеркалировать в клеточные мембраны, а также связываться с ядерными и мембранными рецепторами. В зависимости от строения, они демонстрируют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевые, противовирусные, антибактериальные, противомикробные, противогрибковые, антиоксидантные и инсектицидные.[1] [2] В связи с этим, актуальным направлением современной органической химии является разработка новых, эффективных методов модификации стероидного ядра.[3]

Нами впервые было изучено взаимодействие $\Delta^{21,22}$ -стероидов андростанового ряда с комплексом тетранитрометан/триэтиламин, ранее зарекомендовавшим себя в качестве мультифункционального реагента.[4] Было показано, что в зависимости от природы используемого растворителя протекает либо гетероциклизация по кетовинильному фрагменту с образованием 20-изоксазолзамещенных стероидов, либо сопряженное присоединение генерируемого *in situ* тринитрометана по $\Delta^{21,22}$ связи, приводящее к 22-тринитрометильным производным. Выходы продуктов варьировались в диапазоне 52-64%.



Литература

1. Ke S. Recent Progress of Novel Steroid Derivatives and Their Potential Biological Properties // Mini-Reviews Med. Chem. 2018. Vol. 18, № 9. P. 745–775.
2. Yu B. et al. Recent Advances on the Synthesis and Antitumor Evaluation of Exonuclear Heterosteroids // Chinese J. Org. Chem. 2017. Vol. 37, № 8. P. 1952.
3. Singh R., Panda G. An overview of synthetic approaches for heterocyclic steroids // Tetrahedron. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 69, № 14. 2853–2884 p.
4. Volkova Y.A. et al. Unexpected Heterocyclization of Electrophilic Alkenes by Tetranitromethane in the Presence of Triethylamine. Synthesis of 5-Nitroisoxazoles // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84, № 6. P. 3192–3200.



Гетерополитопные рецепторы на основе трис(каликсареновых) молекулярных трубок

Малахова М.А., Горбунов А.Н.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: mariia.malakhova@chemistry.msu.ru

Создание молекулярных переключателей является одной из важных задач, в решении которых широко используют инструменты супрамолекулярной химии. В таких системах два или более функциональных сайта расположены близко друг другу или аллостерически связаны, из-за чего структурные изменения в одном из них влияют на структуру другого за счет различных взаимодействий. В результате появляется возможность опосредовано «включать» и «выключать» рецепторную активность таких систем, например, добавлением различных «управляющих» ионов.

В настоящей работе исследована возможность получения молекулярных каликсареновых трубок, состоящих из трех каликс[4]аренов, закрепленных в стереоизомерной форме 1,3-альтернат, и связанных посредством фрагментов 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов. Ключевая стадия синтеза – макроциклизация каликс[4]ареновых ацетиленовых и азидных производных в условиях катализируемого солями меди(I) азид-алкинового циклоприсоединения. При этом отдельный интерес представляют молекулярные трубки, содержащие краун-5-эфирные фрагменты, которые являются классическими лигандами для катионов щелочных металлов.

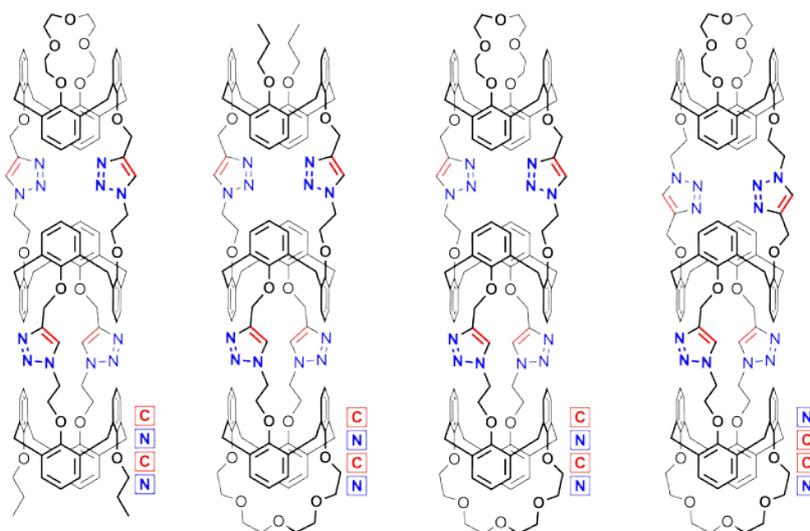


Рис. 1. Примеры полученных трис(каликсареновых) молекулярных трубок

В ходе исследования была получена серия триазолсодержащих молекулярных трубок, содержащих краун-5-эфирные фрагменты и отличающихся расположением триазольных центров относительно центрального каликс[4]аренового ядра. Рецепторные свойства синтезированных молекулярных трубок были исследованы в отношении катионов Ag^+ и K^+ . Выявлено, что такие трубки способны образовывать гомо- и гетерополикатионные комплексы, а для некоторых соединений обнаружена способность катиона Ag^+ перемещаться между триазольными сайтами внутри одной молекулы при добавлении K^+ .

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-00109.

Трёхкомпонентный синтез замещённых 9H-бензобис([1,2,3]триазоло)дiazепинов с использованием *N*-Вос α -диазо- β -кетосульфонамида**Малкова К.П., Бубырев А.И., Дарьин Д.В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: malkova.ks.chem@gmail.com

1,2,3-Триазолы, в том числе и 1,5-дизамещённые, находят широкое применение в дизайне лекарственных препаратов [1].

Недавно в нашей научной группе был разработан эффективный метод синтеза малодоступных 1,5-дизамещённых 1,2,3-триазолов [2]. Предложенная стратегия основана на трёхкомпонентной реакции между α -диазо- β -кетосульфонамидом, альдегидом и амином. Несомненным преимуществом является то, что данный подход не требует использования металлических катализаторов, реализуется в мягких условиях и демонстрирует хорошие и высокие выходы.



Схема 1. Ранее разработанная трёхкомпонентная реакция для получения 1,5-дизамещённых 1,2,3-триазолов

В данной работе представлено дальнейшее развитие этой темы. Была реализована идея использовать функционализированные субстраты, что позволило бы сформировать дополнительный цикл. В качестве таких комплементарных функциональных групп были выбраны азидо- и ацетиленовая группы, способные вступать в реакцию [3+2]-циклоприсоединения.

Проведённая модельная реакция между *N*-Вос α -диазо- β -кетосульфонамидом **1**, *o*-азидобензальдегидом **2** и пропаргиламином **3** подтвердила возможность реализации процесса. Особенно примечательно, что выделить промежуточный триазол **4** не удалось, и протекающее уже при комнатной температуре азид-алкиновое циклоприсоединение приводило к финальному тетрациклическому продукту **5**. Как амин, так и альдегидная компонента были варьированы с целью определения границ применимости данного метода.

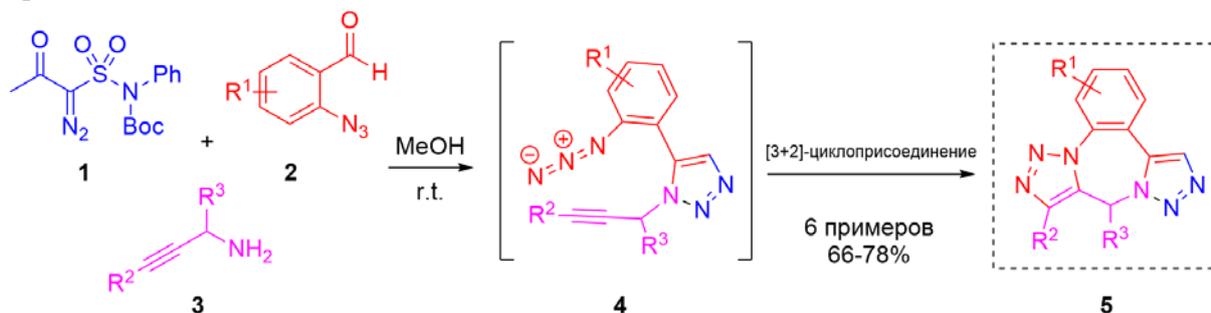


Схема 2. Трёхкомпонентный синтез замещённых 9H-бензобис([1,2,3]триазоло)дiazепинов

Авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

Литература

1. Dheer D., Singh V., Shankar R. Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments // *Bioorg. Chem.* 2017. Vol. 71. P, 30-54.
2. Bubyrev A., Malkova K., Kantin G., Dar'in D., Krasavin M. Metal-free synthesis of 1,5-disubstituted 1,2,3-triazoles // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86. P. 17516-17522.

Многофункциональный наноноситель, содержащий на поверхности метилурацилвиологеновые фрагменты, для адресной доставки доксорубинаМансурова Э.Э.¹, Низамеев И.Р.², Кадилов М.К.³,
Зиганишина А.Ю.³, Антипин И.С.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань, Россия²Казанский национальный технический университет им. А. Н. Туполева, Казань, Россия³Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Казань, РоссияE-mail: elinamans17012@gmail.com

Химиотерапия является одним из основных методов лечения онкологических заболеваний. Однако данный метод неспецифичен в нацеливании лекарств на раковые клетки и поэтому вызывает ряд нежелательных побочных эффектов в здоровых тканях [1].

Наноразмерные системы с адресной доставкой препаратов в пораженные очаги организма способны решить данную проблему, а также проявлять синергетический эффект с лекарственным препаратом. Для достижения наилучших результатов векторные системы доставки должны избирательно распознавать раковые клетки и контролируемо высвобождать лекарство при условиях, специфичных для злокачественных опухолей [2].

В работе представлен наноноситель, полученный предорганизацией амфифильных кавитандов в трехмерные структуры с последующей сшивкой их стимул-чувствительными мостиками. Наноносители с виологеновыми фрагментами обладают хорошей прикрепляющей способностью к рецепторам на поверхности клеток, что существенно облегчает проникновение лекарств через мембраны. Введение на поверхность наноносителя помимо виологенов метилурацила уменьшает токсическое влияние виологеновых фрагментов. Производные пиримидиновых оснований демонстрируют широкий спектр биологической активности, например, оказывают антиоксидантное и противовоспалительное действие, ускоряют процессы клеточной регенерации, стимулируют клеточные и гуморальные факторы иммунитета.

Полимеризацией метилурацилвиологен кавитанда с диаллилдисульфидом получены редокс-управляемые наноносители, свойства которых будут представлены в докладе.

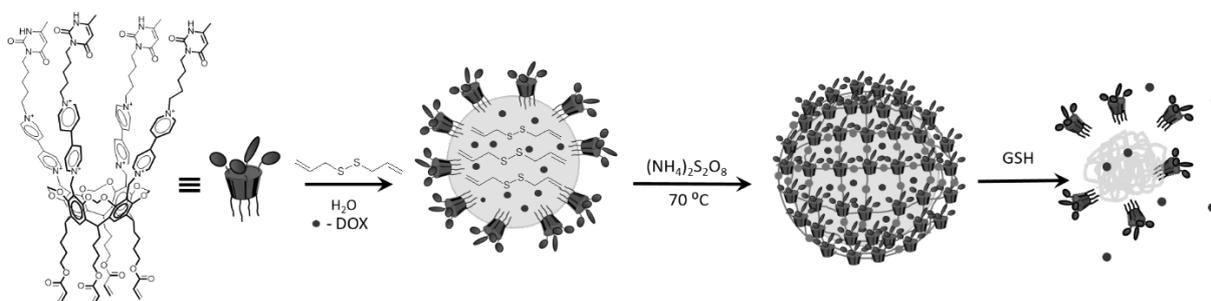


Рис. 1. Схема синтеза и распада полимерного наноносителя на основе метилурацилвиологен кавитанда под действием GSH

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0063).

Литература

1. Peer D., Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // Nature Nanotech. 2007. Vol. 2. P. 751–60.
2. Montané X., Encapsulation for Cancer Therapy // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 1605.

Макроциклические биядерные комплексы Ru(II) с противоопухолевой активностью

Мельничук Н.А., Шутков И.А., Спицина Е.В., Назаров А.А.

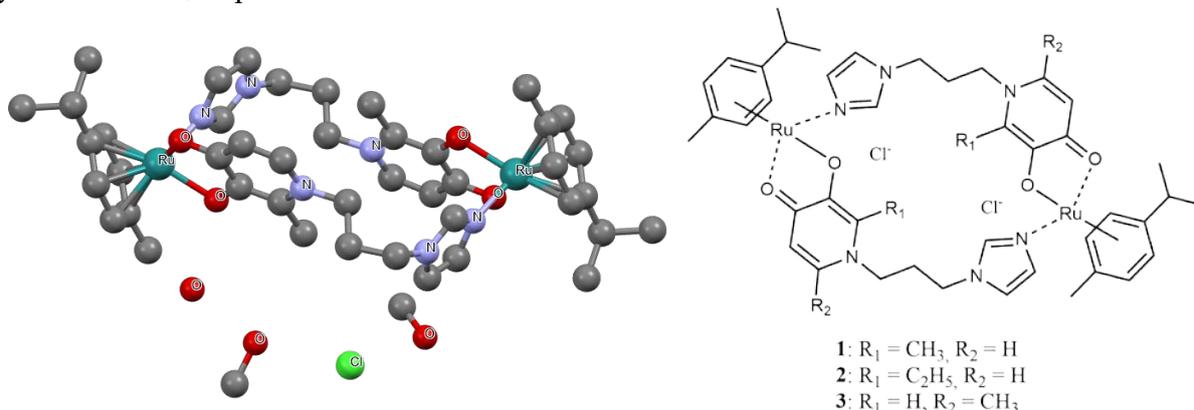
Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: nick.melnichuk@gmail.com

Комплексы рутения являются перспективной заменой платиновых противоопухолевых препаратов, применение которых ограничено побочными эффектами и резистентностью. Недавно соединение рутения BOLD-100 было одобрено FDA в качестве орфанного препарата для лечения рака желудка и поджелудочной железы. В отличие от платиновых агентов комплексы рутения предпочтительно связываются с гистоновыми белками, а не ДНК, и вызывают апоптоз клетки, при этом демонстрируя меньшую общую токсичность. Введение органических лигандов с известной биологической активностью в структуру металлосодержащих препаратов является известным подходом современной медицинской химии к улучшению фармакокинетических параметров и профиля противоопухолевой активности.

В рамках данной работы были получены имидазол модифицированные лиганды, содержащие фрагмент 3-гидроксипиридинонов. Для этого удаляли бензильную группу ранее полученных 3-бензилоксипиридинонов в реакции гидрирования катализируемым палладием на угле. Полученные лиганды могут выступать как O,O-хелаторами так и координироваться к атому металла азотом имидазольного цикла. Найдены подходы к получению макроциклических биядерных комплексов рутения с симметричными рутениевыми центрами.



Строение полученных комплексов подтверждали методом ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа, а чистоту элементарным анализом. Для полученных лигандов и комплексов была проведена оценка цитотоксичности *in vitro* на библиотеке клеточных линий рака человека методом МТТ-теста. Комплексы **1** и **2** показали значительную антипролиферативную активность в области низких микромолярных концентраций, за исключением производного алломальтола **3**, которое, как и исходные лиганды, продемонстрировало лишь умеренную цитотоксичность.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 19-53-26002 и № 19-33-90069



Дивергентный подход в синтезе фосфакумаринов и фосфолонов

Микуленкова Э.А.^{1,2}, Татаринов Д.А.^{1,2}, Миронов В.Ф.^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

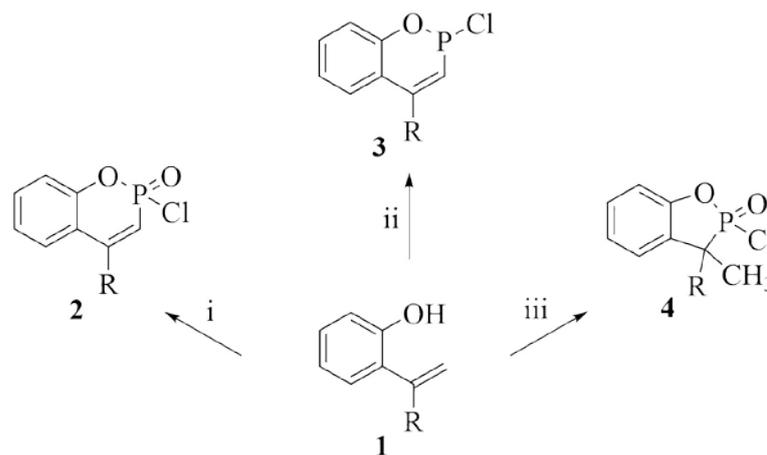
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

E-mail: elinamikulenkovagg@gmail.com

Возрастающий интерес к разработке методов синтеза фосфорсодержащих гетероциклов в настоящее время связан с открытием у данных соединений широкого спектра биологической активности [1, 2].

В данной работе нами был разработан дивергентный подход к синтезу фосфакумаринов и фосфолонов из 2-алкенилфенолов. Было установлено, что реакция 2-алкенилфенолов (**1**) с пентахлоридом фосфора приводит к образованию фосфакумаринов (**2**). Взаимодействие приводит в свою очередь к образованию хлорфосоринов (**3**). В тоже время при катализе кислотами Льюиса основным направлением реакции 2-алкенилфенолов (**1**) с трихлоридом фосфора является образование бензоксафосфолонов (**4**).



i. PCl_5 , 2. SO_2 ; ii. PCl_3 ; iii. PCl_3 , ZnCl_2

Схема 1. Синтез фосфакумаринов и бензоксафосфолонов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01134, <https://rscf.ru/project/22-23-01134/>.

Литература

1. Berton J. K. E. T. et al. Fifty Years of (Benz) oxaphospholene Chemistry // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 17413-17431.
2. Koleva A. I., Petkova-Yankova N. I., Nikolova R. D. Synthesis and chemical properties of 3-phosphono-coumarins and 1, 2-benzoxaphosphorins as precursors for bioactive compounds //Molecules. 2019. Vol. 24. P. 2030.



Фотоиндуцированная б π -электроциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы, содержащей алломальтольный фрагмент

Милютин К.В.,¹ Комогорцев А.Н.,¹ Личицкий Б.В.,¹ Мелехина В.Г.¹

Аспирант, 3 года обучения

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

E-mail: kostil4595@gmail.com

В последнее время фотохимические процессы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Важной областью фотохимии является изучение поведения гетероциклических соединений при УФ-облучении. Среди огромного разнообразия гетероциклических соединений значительное внимание привлекают фотопревращения производных 3-гидрокси-4-пиранона.

В настоящем сообщении рассмотрено фотохимическое поведение гибридных систем, которые содержат два фоточувствительных центра. Особенностью данных объектов является несколько возможных направлений фотореакции под действием УФ-облучения. В связи с этим, актуальной задачей является исследование фотохимии подобных гибридных молекул, направленное на создание региоселективных синтетических методов. Так, облучение оксазолонов **1** ведет к сложной неразделимой смеси продуктов. Вероятно, при УФ-облучении оксазолонов **1** параллельно протекают два типа фото процессов, которые связаны с б π -электроциклизацией 1,3,5-гексатриеновой системы и фотоиндуцированным сужением пиранонового фрагмента. При этом наблюдаемая сложная смесь продуктов образуется в результате дальнейших превращений фотохимически генерируемых нестабильных интермедиатов. Таким образом, для подобных бифункциональных систем необходимо проведение синтетических модификаций, направленных на блокирование одного из возможных путей фотореакции. Мы предположили, что метилирование гидроксильной группы алломальтольного фрагмента позволит заблокировать ESIPT процесс и предотвратить фотоиндуцированное сужение пиранонового цикла. Действительно, при облучении оксазолонов **2** наблюдалась только б π -электроциклизация гексатриеновой системы с образованием продуктов **3**.

Таким образом, метилирование гидроксильной группы позволяет блокировать сужение пиранонового кольца и селективно направить фото процесс в направлении б π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы.

Структура одного из синтезированных фотопродуктов однозначно была доказана методом РСА.

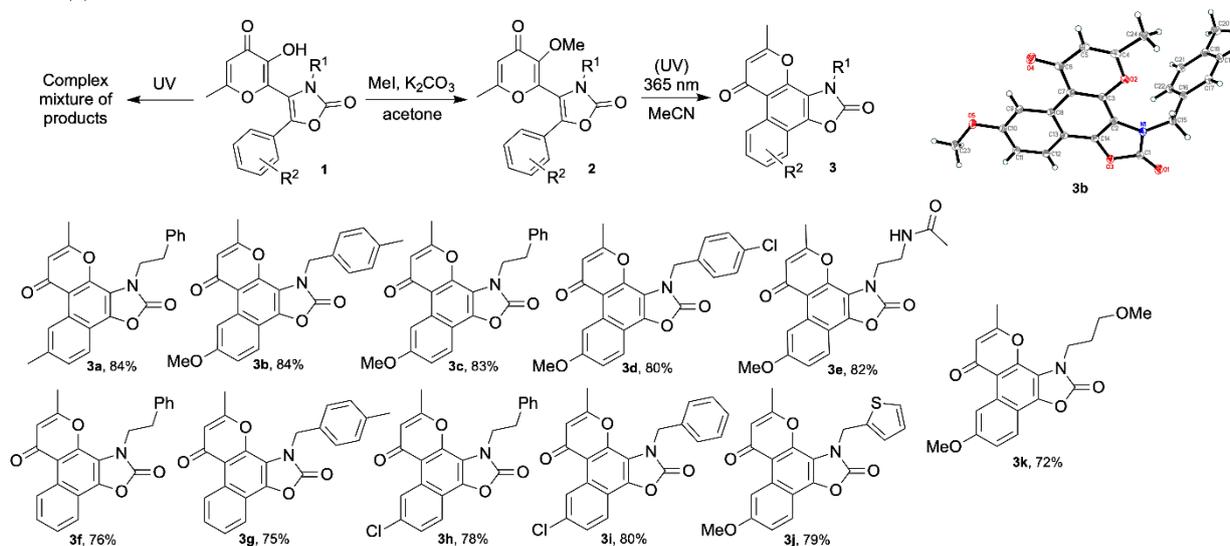


Схема 1. Синтез бензо[5,6]хромено[8,7-*d*]оксазол-2,7(3*H*)-дионов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-13-00308-П.

Альтернативный подход к синтезу функционально замещенных фталоцианинов А₃В типа

Моисеева Е.О., Косов А.Д.

Студент, 6 курс специалитета

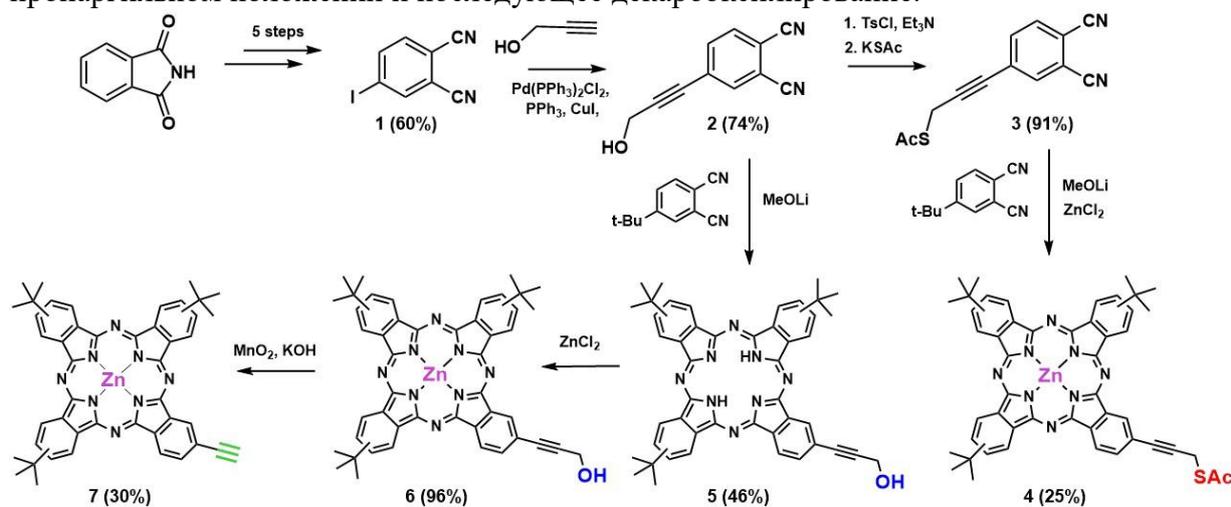
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: EkaterinaMoiseevaRF@yandex.ru

Интерес к низкосимметричным тетрапиррольным макроциклам обусловлен возможностями получения на их основе фотоактивных конъюгатов для биомедицинских приложений. Особый интерес представляют комплексы цинка, которые характеризуются высоким выходом генерации синглетного кислорода $\Phi_{\Delta}({}^1\text{O}_2)$.

В данном исследовании разработаны подходы к синтезу фталоцианинов А₃В типа (4-7). В качестве заместителей выбраны три объемные *трет*-бутильные группы, для предотвращения агрегации и улучшения растворимости. Четвертый изоиндолный фрагмент целевых соединений содержит тиацетат-; гидрокси- и этинильную функции. Исходный 4-иодфталонитрил (1) получен из доступных реагентов, по предложенной нами методике [1]. Для получения фталоцианинов 4 и 5 использовалась смешанная циклизация, продукты которой разделялись с помощью колоночной хроматографии. В работе использованы две стратегии введения заместителей во фталоцианиновое макрокольцо: введение функциональных групп на стадии синтеза прекурсора – *о*-фталонитрила (соединения 4-6) и *пост*синтетическая модификация функциональных групп в сформированном фталоцианиновом макрокольце (комплекс 7). *Пост*синтетическая модификация представляла собой окисление спиртовой группы в пропаргильном положении и последующее декарбоксилирование.



Цинковые комплексы фталоцианинов 4 и 6 были нанесены на наночастицы золота (AuNP) и диоксида титана (TiO_2) соответственно. Полученные гибридные наноматериалы показали высокую эффективность генерации ${}^1\text{O}_2$. Методом химической «ловушки» определен $\Phi_{\Delta}({}^1\text{O}_2)$ раствора модифицированных AuNP. Методом хроноамперометрии определено значение фототока, который коррелирует с количеством ${}^1\text{O}_2$ генерируемым модифицированным TiO_2 на поверхности графитового электрода в растворе гидрохинона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 21-33-70004.

Литература

1. Moiseeva E. O. *et al.* Tetraiodophthalocyanines: simple and convenient synthetic protocol and structural modification via Sonogashira cross-coupling reaction // *Inorg. Chim. Acta.* – 2022. p. 120855.

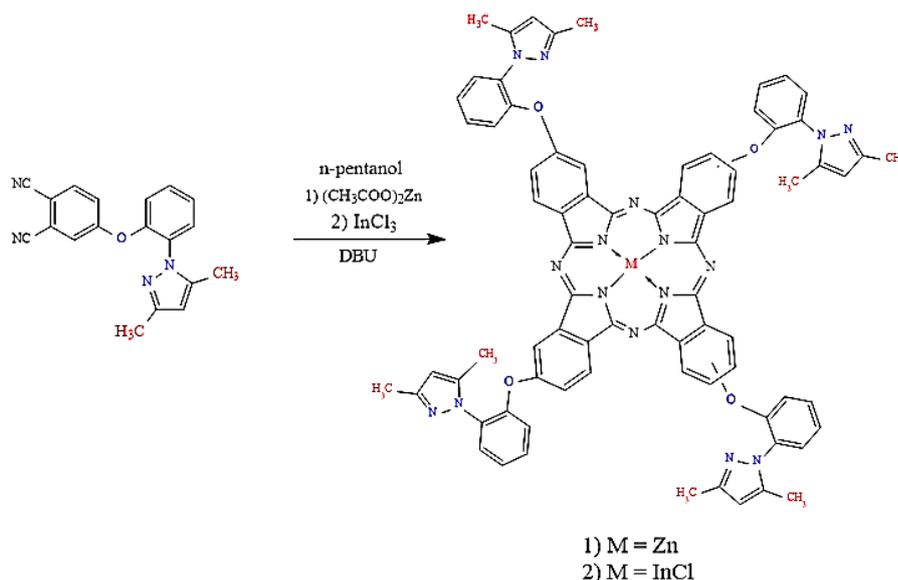
Синтез тетракис[2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)фенилокси]фталоцианинов цинка и индия при микроволновой активации Моисеева И.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mirrissa@mail.ru

Из всех существующих работ о синтезе и исследовании замещенных металлофталоцианинов лишь малая часть посвящены металлофталоцианинам с фармакофорными фрагментами, содержащими пиразольные гетероциклы [1]. Исходя из общих представлений, высокоэффективными фотосенсибилизаторами синглетного кислорода должны быть более стерически напряженные изомеры, например, *орто*-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)фенокси-замещенные металлофталоцианины, так как, вероятно, данные соединения наименее подвергнуты агрегации. В последнее время наибольший интерес представляют индиевые и цинковые комплексы фталоцианина. Так, фталоцианин индия (III) менее склонен к агрегации, в связи с чем обладает высокими квантовыми выходами синглетного кислорода, а значит является весьма перспективным фотосенсибилизатором для фотодинамической терапии. Использование микроволновой активации в процессе синтеза целевых соединений способствует сокращению времени реакции, и, более того, увеличению выхода продукта. Следовательно, разработка методов синтеза металлофталоцианинов с гетероциклическими заместителями при помощи микроволновой активации



представляется актуальной.

Схема 1. Синтез металлофталоцианинов

В работе исследованы свойства фталоцианина цинка и индия, содержащего 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)фенокси группы. В докладе будет обсуждаться методология синтеза целевых фталоцианинов с применением микроволновой активации и их спектральные характеристики. Влияние положения гетероциклического фрагмента в заместителе на фотофизико-химические свойства также будет исследовано.

Литература

1. Synthesis, characterization, and investigation of photochemical properties of tetra-substituted zinc phthalocyanines bearing 4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenyl moiety with different linker heteroatoms / A.V. Ziminov [et al] // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. Vol. 501. P. 2-11.

Синтез α -гомофталевых ангидридов и их использование в реакции Кастаньоли-Кушмана

Мошненко Н.А.¹, Казанцев А.С.¹, Бакулина О.Ю.¹, Дарьин Д.В.¹

Студент, 1 курс бакалавриата

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

E-mail: funfunzheza@gmail.com

Реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) является одним из востребованных и быстро развивающихся подходов к синтезу лактамов на основе взаимодействия циклических ангидридов дикарбоновых кислот и иминов. Она позволяет получить большой круг соединений, значимых для медицинской химии. Гомофталевый ангидрид (ГФА) является одним из наиболее известных и активных реагентов в РКК, при этом его аналоги, замещенные по метиленовой группе, изучены мало (описана РКК для метил- и бензилзамещенного ГФА). Мы же заинтересовались возможностью вовлечения в РКК соответствующих арилзамещенных производных. В ходе исследования нами была разработан эффективный подход к синтезу α -арил ГФА, основанный на известной в литературе реакции получения инданонов из коричных кислот и аренов под действием суперкислот, с последующей конденсацией с диэтилоксалатом и окислением. Также было проведено исследование влияния заместителей на процесс формирования промежуточных соединений. Стоит отметить, что не все сочетания исходных реагентов способны участвовать в описанных превращениях.

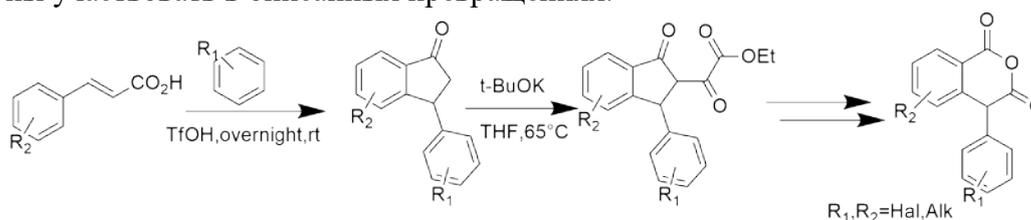


Рис. 1. Схема синтеза α -замещённых гомофталевых ангидридов

На основе полученных α -гомофталевых ангидридов были опробованы ряд классических методик, применяемых для реакции Кастаньоли-Кушмана. Исследован широкий спектр параметров реакции, с целью достижения наилучшего соотношения диастереомерных продуктов-тетрагидроизохинолонов и препаративного выхода. В перспективе мы планируем провести пост-модификации полученных соединений, потенциально значимых как для синтетической-органической, так и для медицинской химии.

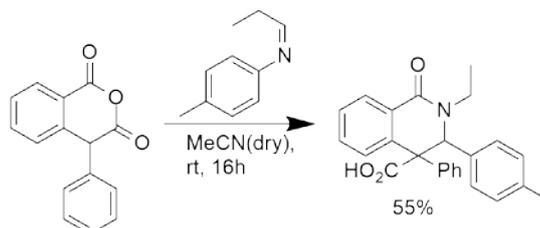


Рис. 2. Реакция Кастаньоли-Кушмана с α -фенил гомофталевым ангидридом

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00992 с использованием оборудования центров МРМИ и МАСВ Научного парка СПбГУ.



Антимикробные супрамолекулярные пленки на основе водорастворимых различно замещенных декапроизводных пиллар[5]арена, содержащих гуанидиновые фрагменты

Назмутдинова В.А., Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Зеленихин П.В., Стойков И.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: n-vika-art@mail.ru

В соответствии с информационными материалами ВОЗ за последние десятилетия более 80 % хронических инфекционных заболеваний связаны с бактериальными биопленками, которые представляют серьезную угрозу общественному здоровью, из-за отсутствия способности большинства современных антибактериальных средств к химиотерапевтическому влиянию на них. Следовательно, разработка новых антибактериальных препаратов, способных к эффективному разрушению или подавлению роста бактериальных биопленок, является актуальной задачей для медицинской химии. Так, одним из современных подходов предотвращения образования биопленок патогенных бактерий является ингибирование их образования с помощью производных парациклофанов - полифункциональных катионных пиллар[5]аренов.

В данной работе впервые были получены водорастворимые тиапроизводные пиллар[5]арена, содержащие как десять, так и девять гуанидиновых фрагментов путем двухстадийной региоселективной функционализации пиллар[5]арена с хорошими выходами, основанной на введении девяти защитных групп и одного октильного заместителя. Структура полученных макроциклов была подтверждена и охарактеризована с помощью современных физических методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопия, ESI и MALDI масс-спектрометрия).

Согласно данным динамического светорассеяния пиллар[5]арен, содержащий десять гуанидиновых фрагментов, не образует устойчивых самоассоциатов во всем диапазоне исследуемых концентраций (10^{-4} - 10^{-6} М), напротив, производное, содержащее девять гуанидиновых фрагментов, в концентрации 10^{-5} М в воде обладает способностью к образованию устойчивых самоассоциатов ($d_{\text{cp}}=141$ нм, PDI=0.22). Морфология полученных ассоциатов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии, согласно данным которой поверхность образующейся пленки состоит из ассоциатов дендридной формы.

Оценка ингибирующей активности синтезированных макроциклов на основе пиллар[5]арена, содержащего десять гуанидиновых фрагментов, по отношению к пяти штаммам бактерий (*Salmonella typhimurium* TA 98, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*), показала, что целевой макроцикл ингибирует рост всех представленных бактериальных биопленок (МИК= $2-7 \times 10^{-5}$). В случае с макроциклом, содержащим девять гуанидиновых фрагментов, оценка проводилась по отношению к двум штаммам бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*). В ходе исследования была выявлена обратная зависимость – с уменьшением концентрации макроцикла наблюдается рост его ингибирующей способности к подавлению развития бактериальных пленок, что показывает эффективность ассоциированной формы рецепторов в борьбе с патогенными биопленками.

Таким образом, была разработана стратегия региоселективного синтеза новых водорастворимых тиапроизводных пиллар[5]арена, содержащих заряженные гуанидиновые фрагменты, что может найти свое применение в качестве новых антибактериальных средств, способных к эффективному подавлению роста бактериальных биопленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.

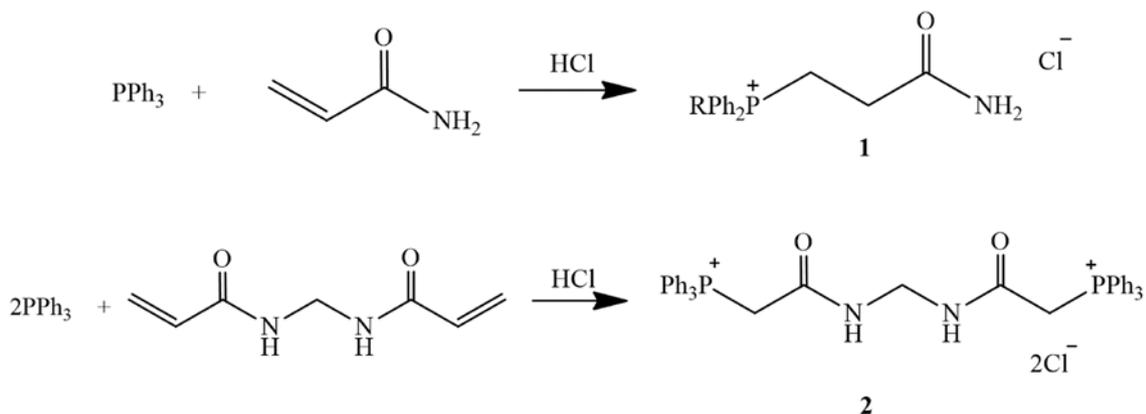




Трифенилфосфин в реакциях с амидами акриловой кислоты
Нафикова А.В., Хафизова А.И., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

Студент, 3 курс специалитета
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: nafikova.2001@bk.ru

Были проведены реакции трифенилфосфина с амидами акриловой кислоты. На первом этапе в качестве амидов использовали акриламид и N, N' – метиленбисакриламид. Реакции проводили в ацетонитриле с добавлением избытка концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании.



В результате были выделены кристаллические продукты **1**, **2** с выходами реакции 95% и 80% соответственно

Особый интерес представляли кристаллы соединения **1**. По данным электронного микроскопа кристаллы полые с диаметром полости 6-8 микрон (рисунок 1).

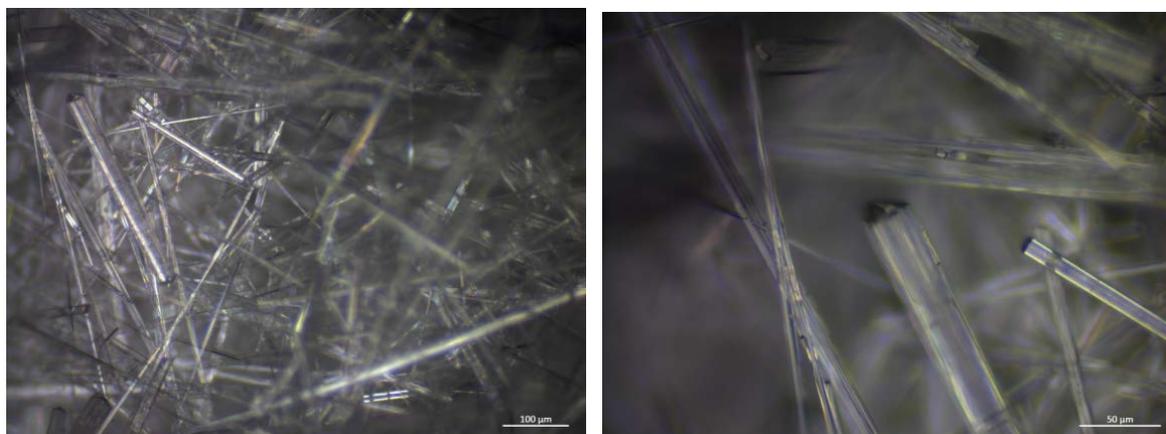


Рисунок 1. Фотографии кристаллов соединения **1**

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (номер проекта 0671-2020-0063).

Синтез, структура и биологические свойства 2-арилгидразонов и 2-арилметилидентиазоло[3,2-а]пиримидинов

Нефедова А.А.², Азарков А.С.^{1,2}, Габитова Э.Р.², Литвинов И.А.¹, Овсянников А.С.^{1,2}, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

E-mail: nefa2109@gmail.com

Тиазолопиримидины продемонстрировали противомикробное, противомаларийное, противовоспалительное и противотуберкулезное действие. Кроме того, они обладают противоопухолевой активностью, а также показали хорошие антипаркинсонические и антипролиферативные свойства. [1]

Данная работа посвящена синтезу производных 2-арилгидразонов и 2-арилметилиденов тиазоло[2,3-а]пиримидина, а также оценке их цитотоксичности и выявлению зависимости цитотоксичность-структура полученных гетероциклических соединений (Схема 1). Установлены структурные особенности и закономерности синтезированных производных тиазоло[2,3-а]пиримидинов.

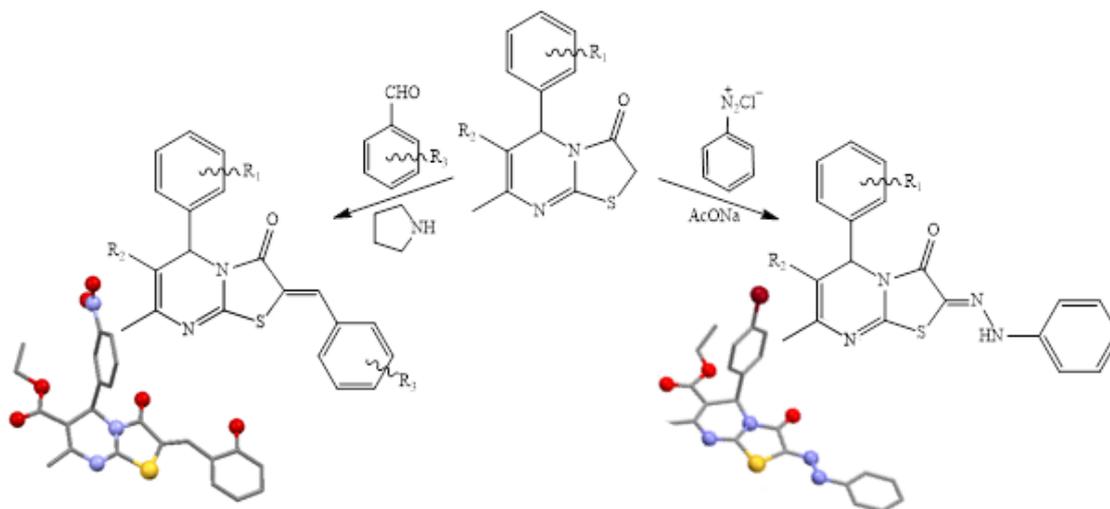


Схема 1. Стратегия синтеза целевых производных

Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, MALDI TOF, PCA) анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90124.

Литература

1. H. Nagarajaiah, I. Khazi, N. Begum. Synthesis of some new derivatives of thiazolopyrimidines and hydrolysis of its arylidene derivative // J. Chem. Sci. 2015. Vol. 127. No. 3. С. 467–479.



Синтез 2-арил-6-полифторалкил-4-пиронов и их применение для конструирования фторированных азгетероциклов

Нигаматова Д.И., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

Студент, 5 курс специалитета

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, департамент фундаментальной и прикладной химии, Екатеринбург, Россия

E-mail: nigmatova.di@yandex.ru

Известно, что фторсодержащие соединения представляют значительный интерес для медицинской химии. Поэтому поиск новых легкодоступных и высокофункционализированных фторированных субстратов для построения сложных молекул является важной задачей для современного органического синтеза [1].

Настоящая работа посвящена синтезу ранее неизвестных полифторалкилированных 4-пиронов. Данные гетероциклы представляют интерес как полезные и универсальные билдинг-блоки для синтеза ценных молекул, но при этом доступ к ним остается ограниченным. В нашем исследовании получение пиринов основано на окислительной циклизации ендионов **1** через стадии бромирования/дегидробромирования [2]. Ендионы **1** являются полифункциональными соединениями, поэтому реакция с бромом может протекать как по двойной связи, так и дикетонному фрагменту. Было обнаружено, что при обработке одним эквивалентом брома образуются преимущественно продукты атаки по двойной связи **2**, но при этом селективность реакции сильно зависит от природы ароматического заместителя и растворителя. Взаимодействие с избытком брома в дихлорметане затрагивает оба фрагмента и приводит к образованию трибромпроизводных **3**. Соединения **2** и **3** в присутствии триэтиламина или пиридина способны подвергаться внутримолекулярной циклизации в R^F -пироны **4** и **5** соответственно. Мы объединили две стадии для осуществления циклизации ендионов в 4-пироны в однореакторном режиме, что позволило получить широкий ряд соединений **4** и **5** с выходами от умеренных до хороших.

Пироны **4** способны реагировать с N-нуклеофилами с раскрытием гетероциклического кольца и образованием полифторалкилированных гетероциклических структур, таких как пиразолы, пиридины и триазолы, которые представляют дальнейший интерес для изучения с точки зрения своей биоактивности.

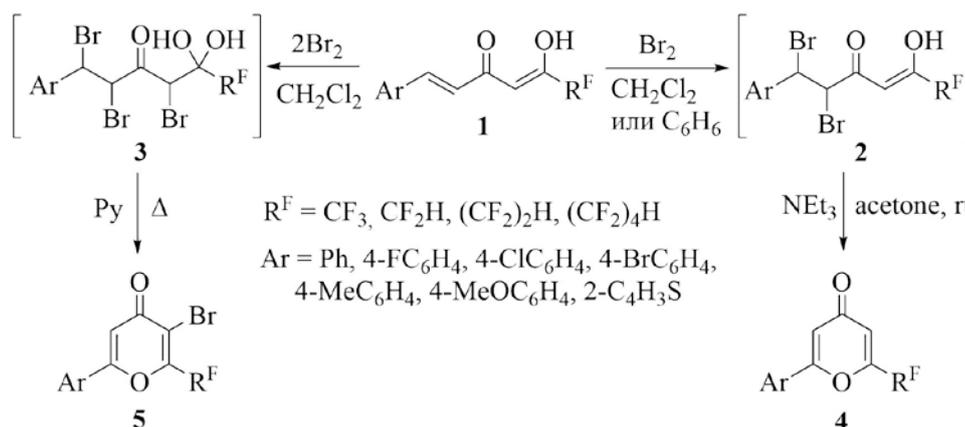


Рис. 1. Схема получения 4-пиронов

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №18-13-00186.

Литература

1. Politanskaya L.V., Selivanova G.A. et al. Organofluorine chemistry: promising growth areas and challenges // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 425-569.
2. Usachev S.A., Nigmatova D.I., et al. 2-Aryl-6-polyfluoroalkyl-4-pyrones as promising R^F -building-blocks: synthesis and application for construction of fluorinated azaheterocycles // Molecules. 2021. Vol. 26. P. 4415.





Химический и электрохимический синтез замещенного 2-амино-8-бензилиден-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила

Никулин А.В.

Аспирант, 1 год обучения

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени

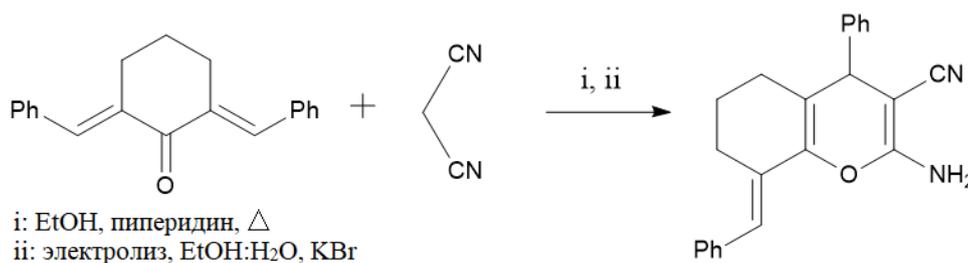
Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: aleksander.ni2013@yandex.ru

К настоящему времени накоплен обширный материал по синтезу и реакциям 2-аминохромен-3-карбонитрилов, что обусловлено их практически полезными свойствами и использованием в качестве скаффолдов полициклических систем [1].

Ранее нами получена серия 4,8-С-замещенных 2-амино-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилов посредством конденсации 2,6-диарил(гетарил)метиленциклогексанонов с малононитрилом в условиях основного катализа (пиперидин) [2,3]. Установлена регионаправленность, региоселективность реакций в зависимости от строения терминальных заместителей, предложены экспериментально обоснованные схемы превращений.

В настоящем сообщении приведены новые данные по электролитической трансформации 2,6-дипензилиденциклогексанона и малононитрила в соответствующий 2-амино-8-бензилиден-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил. Реакция проводилась в электрохимической ячейке с платиновой спиралью (катод), графитовой пластинкой (анод), при использовании КВг в качестве электролита, в водно-спиртовом растворе.



Контроль за ходом реакции и электрохимическим поведением всех компонентов проводилось с использованием циклической вольтамперометрии. Регистрация вольтамперограмм позволила установить прямую активацию метиленовой компоненты на катоде с образованием аниона $\text{C}^-\text{H}(\text{CN})_2$, что и явилось движущей силой реакции. Полученные данные исключают альтернативный путь образования аниона $\text{C}^-\text{H}(\text{CN})_2$ через возможного предшественника – алколят-анион. Завершением реакции определяется по исчезновению на кривой вольтамперограммы скачка тока, характеризующего электрогенерацию аниона малононитрила.

Достоинствами электрохимического синтеза по сравнению с химическим являются значительное сокращение времени (15 минут вместо 1 часа), исключение токсичного органического катализатора (пиперидин), чистота продукта, не требующего очистки, возможность мониторинга в реальном времени, практически при сохранении выхода.

Литература

1. Litvinov Y., Shestopalov A. Convenient selective synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidines // Rus. Chem. Bull. 2008. 57. P.2223-2226.
2. А.В. Никулин, А.А. Мешерякова, А.Е. Скляр, Н.О. Василькова, В.В. Сорокин, А.П. Кривенько. Аннелирование пиримидинового, пиридинового цикла к замещенным 4Н-хроменам // Журн. Орг. Химии. 2021. Т. 57. № 10. С. 1466-1473.
3. Никулин А.В., Скляр А.Е. Синтез и строение замещенных гексагидрохромен[2,3-d]пиримидин-4-онов // Ломоносов-2021 : Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Севастополь, 21–23 апреля 2021 года. – Севастополь: Филиал МГУ в г. Севастополе, 2021. Секция «Химия». С. 667.



**Новые комплексы золота и иридия с фосфитными лигандами на основе глюкозы****Нинин Ф.С., Гончар М.Р., Суров И.И., Назаров А.А.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

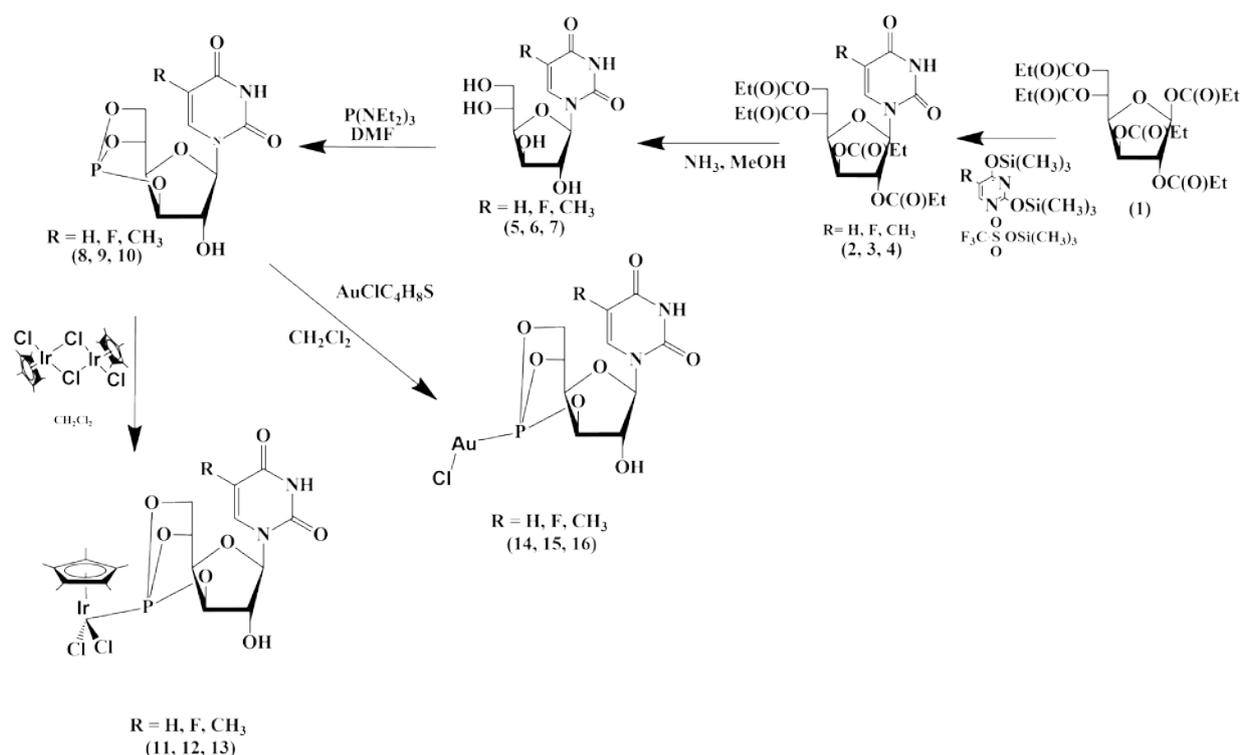
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sheamusvscmpunk@mail.ru

Поиск альтернативы платины в металлосодержащих противоопухолевых препаратах является одной из значимых задач в современной медицинской химии. Результаты исследований показали, что комплексы золота обладают высоким потенциалом для создания новых аналогов противоопухолевых препаратов. Фосфорорганические соединения представляют собой хорошо известный класс биологически активных молекул, которые применяются в клинической практике против глаукомы, сердечно-сосудистых заболеваний, грибковых и вирусных инфекций.

Также, сравнительно недавно было установлено, что иридий является перспективным металлом - кандидатом для создания новых антипролиферативных агентов. Некоторые из комплексов иридия обладают большей, чем у цисплатина противоопухолевой активностью *in vitro*.

Данная работа направлена на синтез, характеризацию и исследование *invitro* антипролиферативной активности металлоорганических соединений золота и иридия с бициклофосфитными лигандами на основе глюкозы с азотистыми основаниями, введенными в положение C1.



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 20-33-90081 и № 19-53-12042.

Синтетические аспекты модификации молекулы Нутлина-3а

Новикова В.П.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), научно-исследовательская лаборатория «Молекулярная фармакология»

E-mail: novikova.veronika.ya@gmail.com

Нутлин-3а является ингибитором взаимодействия опухолевого супрессора белка p53 и инициатором его разрушения убиквитинозой E3-лигазой Mdm2, блокируя их связывание. Сохраненный белок p53 запускает транскрипцию группы генов, результатом чего является остановка репликации ДНК, клеточного цикла и запуск апоптоза. Нашей основной задачей является синтез Нутлина-3а и его аналогов в целях модификации его биологических свойств.

Одной из стадий синтеза Нутлина-3а является реакция конденсации 4-хлорбензальдегида, Вос-амина и натриевой соли бензолсульфиновой кислоты, схема 1 [1]. Реакция проводилась в течение 9 дней при перемешивании при комнатной температуре, после чего образовавшийся осадок отфильтровали. Продукт очищали от примеси исходного соединения, трехкратно перемешивая смесь с диэтиловым эфиром в течение 30 мин с последующей фильтрацией. Выход 63 %. Маточный раствор объединили с остатком после упаривания эфирного слоя и дополнительно перемешивали 10 дней при комнатной температуре. Выход составил 8 %. Таким образом, мы получили требуемое соединение трет-бутил((4-хлорфенил)(фенилсульфонил)метил)-карбамат с суммарным выходом 71 %. ¹H ЯМР спектр (400 MHz, DMSO-d₆), δ, м.д.: 1.18 s (9H, CH₃), 6.10 d (1H, CH, J_{H-H} = 10.8 Hz), 7.50 d (2H, H_{Ar}, J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.63-7.74 m (5H, Ph), 7.88 d (2H, H_{Ar}, J_{H-H} = 7.6 Hz), 8.76 d (1H, NH, J_{N-H} = 10.8 Hz).

Для модификации биологических свойств Нутлина-3а мы провели данную реакцию с другим замещенным альдегидом, 3-хлор-4-фторбензальдегидом. При аналогичных условиях удалось получить чистый продукт за 9 дней без многократной обработки диэтиловым эфиром. Выход составил 66 %. После дополнительной выдержки маточного раствора в течение 10 дней выход составил 21 %. Суммарный выход составил 90.14 %. Вследствие жидкого агрегатного состояния альдегида реакция протекает в одной фазе, наблюдается высокая степень конверсии исходных веществ.

Далее планируется проведение реакции с 4-хлор-3-фторбензальдегидом, так как нами было показано, что введение электроноакцепторных заместителей повышает конверсию и реакционную способность субстрата.

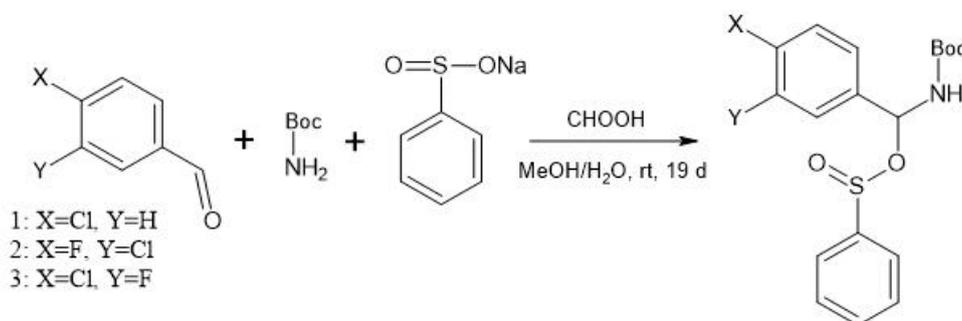


Схема 1. Синтез трет-бутил ((X,Y-фенил)(фенилсульфонил)метил)-карбамата

Литература

1. Davis, T. A. Preparation of (-)-Nutlin-3 Using Enantioselective Organocatalysis at Decagram Scale / T. A. Davis, A. E. Vilgelm, A. Richmond, J. N. Johnston // The Journal of Organic Chemistry. -2013. -V. 78(21). -P. 10605-10616.

Ендиновые системы, конденсированные с бензофураном**Окунева Ю.С., Данилкина Н.А., Балова И.А.**

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: okuneva.yulya@list.ru

Ендиновые антибиотики – это природные соединения, содержащие 9- или 10-членное карбоциклическое ядро, включающее (Z)-гекса-1,5-диен-3-иновую систему сопряженных связей [1]. Они обладают уникальной цитотоксичностью. Однако клиническое применение природных ендинов ограничено из-за малого содержания в естественных источниках, низкого терапевтического индекса, нестабильности и других факторов. Поэтому разработка более простых высокоэффективных синтетических аналогов природных ендиновых антибиотиков является актуальной задачей для химиков и биологов. На сегодняшний день о реакционной способности ендиновых производных бензофурана не сообщалось. Таким образом, получение производных 10-членных ендинов, аннелированных с бензофураном, и исследование их противоопухолевых свойств представляет большой интерес.

Синтез построен на применении последовательности реакций Соногаширы и иод-промотируемой циклизации (схема 1). Ранее было показано, что иод-промотируемые циклизации для бутадиинильных производных *o*-иоданизола осложнены образованием продуктов избыточного иодирования [2]. Поэтому нами был разработан уникальный двухступенчатый подход, заключающийся в иодоциклизации диацетиленов **1** с одновременным иодированием второй тройной связи с последующим элиминированием иода в соединении **2**. Полученный 3-иод-2-этинилбензофуран **3** оказался эффективным в реакции Соногаширы с различными функционализированными алкинами.

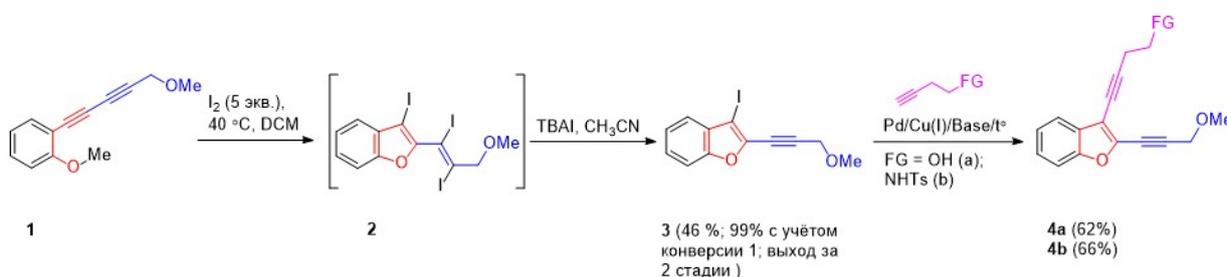


Схема 1. Синтез ациклического ендиина, конденсированного с бензофураном

Полученные ациклические ендины **4** ряда бензофуранов будут в дальнейшем использованы для получения 10-членных циклических гетероендинов по реакции Николаса.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00218 с использованием оборудования научного парка СПбГУ.

Литература

1. Ajeeth Adhikari et al. Biosynthesis of Enediyne Natural Products // Comprehensive Natural Products III. 2020. P. 365-414.
2. N. A. Danilkina et al. Electrophilic Cyclization of Aryldiacetylenes in the Synthesis of Functionalized Enediynes Fused to a Heterocyclic Core // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79. P. 9018–9045

Синтез производных ангелицина с потенциальной противовирусной активностью**Ольшанова А.С.,¹ Кляцкина С.Р.,¹ Власова Е.А.,¹ Белоглазкина Е.К.¹***Студент, 6 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: olshanova@icloud.com*

Одним из наиболее эффективных методов лечения патогенных штаммов гриппа является использование противовирусных препаратов, нацеленных на разные стадии жизненного цикла вируса. Основным подходом является разработка лекарственных молекул, действующих на проверенные и потенциальные мишени в клетках вируса, такие как вирусный гемагглютинин (НА), нейраминидаза (НА), ионный канал М2 и полимеразный комплекс [1].

В последнее время наблюдается увеличение количества штаммов вируса гриппа, устойчивых к амантадину или осельтамивиру - наиболее применяемым в противогриппозной терапии препаратам. Перспективным направлением в разработке аналогов вышеупомянутых препаратов является модификация ангелицина, способного разрушать полимеразный комплекс RNP, ответственный за размножение вируса [2].

В настоящей работе были синтезированы новые производные фуранокумарина (рис. 1). Последовательными реакциями ацилирования 7-гидрокси-4-метил-2Н-хромен-2-она и перегруппировки Фриса был получен основной промежуточный продукт, который далее вводили в реакцию с этилбромацетатом посредством одностадийной циклизации для получения эфира, а затем соответствующей кислоты [3]. Синтезированный продукт связывали с различными гетероциклами с получением целевых производных фуранокумарина.

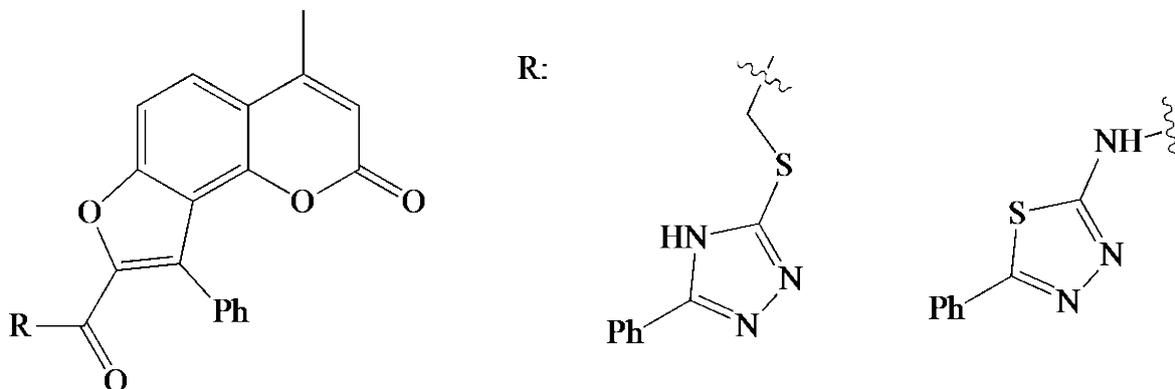


Рис. 1. Новые производные фуранокумарина

Литература

1. Hsieh H.-P., Hsu T.-A. Strategies of Development of Antiviral Agents Directed Against Influenza Virus Replication // *Current Pharmaceutical Design*. 2007. Vol. 13. P. 3531-3542.
2. Shih S.-R, Horng J.-T, Poon L.-M., Chen T.-C, Yeh J.-Y, Hsieh H.-P, Tseng S.-N, Chiang C., Li W.-L, Chao Y.-S., John T.-A., Hsu T.-A. BPR2-D2 targeting viral ribonucleoprotein complex-associated function inhibits oseltamivir-resistant influenza viruses // *J. Antimicrob. Chemother.* 2010. Vol. 65. P. 63-71.
3. Yeh J.-Y., Coumar M.-S., Horng J.-T., Shiao H.-Y., Kuo F.-M., Lee H.-L., Chen I.-C., Chang C.-W., Tang W.-F. Anti-Influenza Drug Discovery: Structure-Activity Relationship and Mechanistic Insight into Novel Angelicin Derivatives // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53. P. 1519–1533

Новые ацетиленовые производные желчных кислот как универсальные синтетические интермедиаты для получения пролекарств

Павлей Ю.Р.,¹ Ямансаров Э.Ю.,¹ Белоглазкина Е.К.,¹ Зык Н.В.¹

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: yuri.pavley@gmail.com

Желчные кислоты (ЖК) широко применяются для создания медицинских препаратов [1]. Энтерогепатический органотропизм этих природных соединений лежит в основе их применения в составе нацеленных на печень таргетных конъюгатов, а способность молекул ЖК эффективно преодолевать биологические барьеры обеспечивает соответствующим конъюгатам высокую биодоступность [1]. В связи с этим актуальной задачей медицинской химии является разработка универсальных прекурсоров на базе желчнокислотного остова, одностадийное сочленение которых с другим биологически активным компонентом будет приводить к целевому препарату.

В качестве таких прекурсоров могут выступать алкиновые производные желчных кислот — литохолевой (ЛХК), дезоксихолевой (ДХК) и холевой (ХК). Наличие в молекуле тройной углерод-углеродной связи даёт возможность использовать реакцию азид-алкинового циклоприсоединения для наращивания структуры [2]. Алкиновый фрагмент после конъюгирования трансформируется и выполняет роль линкера, что также даёт ряд преимуществ: 1) обеспечивается необходимое иногда пространственное разведение составных частей конъюгата; 2) появляется возможность управлять его свойствами варьированием гидрофильно-гидрофобного баланса линкера [3].

Настоящая работа посвящена синтезу ацетиленовых производных желчных кислот – удобных и универсальных интермедиатов для получения пролекарств. В качестве метода сборки целевых соединений была выбрана карбодиимидная этерификация гидроксильных групп ЖК ацетиленовыми кислотами. Ранее нами была выявлена проблема ацилирования стерически затруднённого гидроксила в положении С(12) стероидного скелета (рис. 1). Так, модификация ДХК гекс-5-иновой кислотой приводила к смеси моно- и диацетиленового производных, в то время как использование 4,7,10,13-тетраоксагексадец-15-иновой кислоты в качестве ацилирующего агента позволяло получать исключительно моноацетиленовое производное по гидроксилу С(3)ОН. В связи с этим одной из основных задач настоящей работы был поиск способов введения олигоэтиленгликолевых линкеров в положение С(12) желчных кислот.

Предпочтительная атака ацилирующим агентом

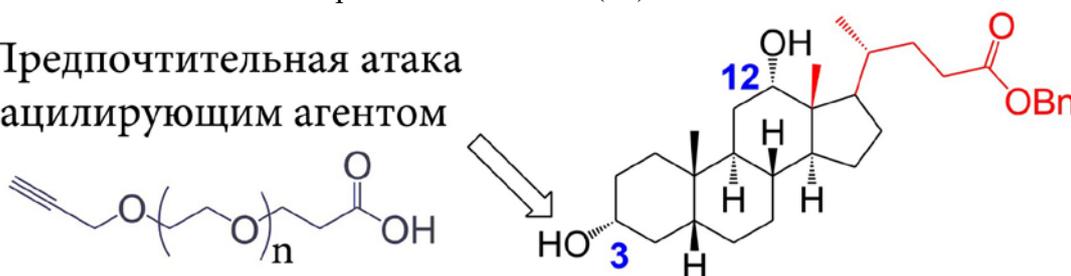


Рис. 1. Стерические препятствия для атаки гидроксила С(12)ОН дезоксихолевой кислоты ацилирующим агентом (выделены красным)

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1450.2021.1.3).

Литература

1. Pavlovic N. Bile acids and their derivatives as potential modifiers of drug release and pharmacokinetic profiles // *Front. Pharmacol.* 2018. Vol. 9. P. 1-23.
2. Silva A. Synthesis of cholesterol-based neoglycoconjugates and their use in the preparation of liposomes for active liver targeting // *Carbohydrate Research.* 2018. Vol. 465. P. 52–57.
3. Huang X. Well-defined multivalent ligands for hepatocytes targeting via asialoglycoprotein receptor // *Bioconjugate Chemistry.* 2017. Vol. 28. P. 283-295.

Синтез фоточувствительных лигандов на основе BODIPy для пролекарств Pt(IV)

Павлов К.Г.^{1,2}, Красновская О.О.^{1,2}, Белоглазкина Е.К.¹, Мажуга А.Г.^{1,2,3}

Аспирант, 1 год обучения

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

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект 4, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
Миусская площадь 9, Москва, Россия

E-mail: kirill.pavlov2011@mail.ru

Пролекарства Pt(IV) представляют собой альтернативу применяемым в терапии платиновым препаратам за счет их большей биодоступности и возможности варьирования свойств препарата введением в аксиальные положения комплекса Pt(IV) лигандов различной природы [1].

В настоящий момент перспективным является синтез пролекарств Pt(IV), содержащих фотоактивный фрагмент в лигандном окружении платины. Под воздействием облучения комплекс Pt(IV) переходит в возбужденное состояние и восстанавливается до комплекса Pt(II), оставаясь стабильным в отсутствии облучения [2].

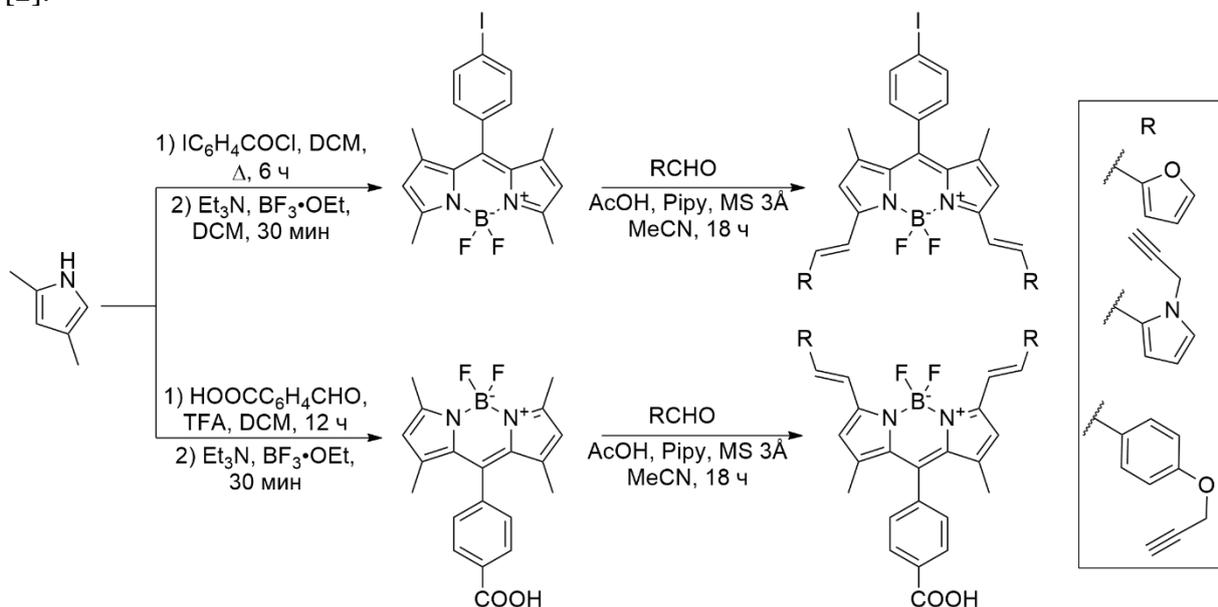


Схема 1. Синтез фотосенсибилизаторов на основе BODIPy

В работе был разработан подход к синтезу фотосенсибилизаторов на основе дипиррометенборной системы, обладающих максимумом поглощения в области красного света, что является необходимым условием для эффективной фотодинамической терапии [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-74-10059.

Литература

- 1 Johnstone T.C., Suntharalingam K., Lippard S.J. The Next Generation of Platinum Drugs: Targeted Pt(II) Agents, Nanoparticle Delivery, and Pt(IV) Prodrugs // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 3436–3486.
2. Yao H., Chen S., Deng Z., Tse M.K., Matsuda Y., Zhu G. BODI-Pt, a Green-Light-Activatable and Carboplatin-Based Platinum(IV) Anticancer Prodrug with Enhanced Activation and Cytotoxicity // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 11823–11833.
3. Hopper C. Photodynamic therapy: a clinical reality in the treatment of cancer // *Lancet Oncol.* 2000. Vol. 4. P. 212–219.

Синтез 2-(гидрокси(4-нитрофенил)метил)циклогексанона в условиях микрожидкостного потока

Павлов П.А.,¹ Ощепков М.С.,¹ Кочетков К.А.²

Аспирант, 2 года обучения

¹Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов, Москва, Россия

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

E-mail: pauli.pavlov@gmail.com

Загрязнение воды и почвы кадмием является серьезной экологической проблемой и требует большого внимания. Кадмий действует на биологические системы даже в следовых количествах и в организме человека вызывает нарушения функции почек, нервной системы, а также обладает канцерогенным действием [1]. Известно, что 2-(гидрокси(4-нитрофенил)метил)циклогексанон является флуоресцентным сенсором на ионы кадмия. Однако удобный метод синтеза данного соединения путем альдольной конденсации проводится в течение 24 часов. Поэтому улучшение характеристик процесса синтеза данного соединения, его оптимизация в условиях микропотока является интересной и важной задачей.

Микрожидкостные технологии хорошо зарекомендовали себя в синтезе биологически активных соединений, благодаря ряду преимуществ, связанных с меньшими энергетическими и материальными затратами, более высокой безопасностью и высокой степени автоматизации процесса [2]. Реакцию альдольной конденсации *n*-нитробензальдегида с циклогексаноном в условиях микропотока мы проводили в различных условиях, при этом варьировалась температура, время, соотношение реагентов и скорость потока. Контроль реакции осуществляли методом ЯМР и ВЭЖХ.

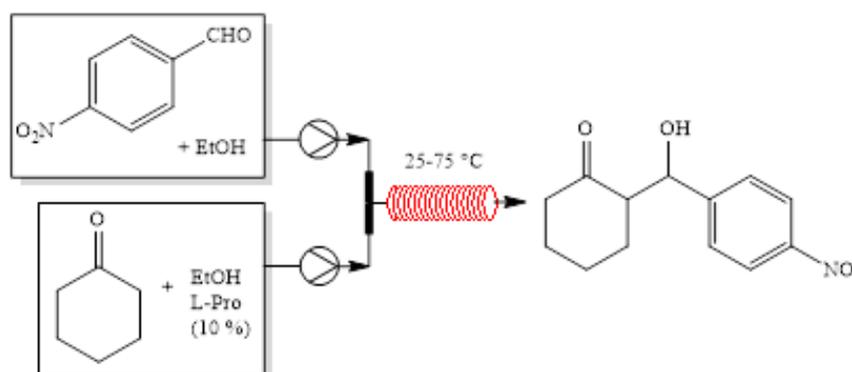


Рис. 1. Схема реакции альдольной конденсации в условиях микропотока

Экспериментальные результаты демонстрируют зависимость выхода целевого продукта от условий реакции. Максимальный выход продукта получен при проведении процесса в течение всего 15 минут и температуре 25 °С. Сравнение результатов синтеза в микропотоке и в классических условиях показывают, что в непрерывном режиме выход и чистота целевого продукта существенно выше, в результате в первого случая можно получить большее количество продукта за единицу времени.

Литература

1. Sadia M., Umar M. N., Naz R., Khan J., Khan R.: Synthesis and characterization of 2-[(hydroxy(4-nitrophenyl) methyl] cyclohexanone for its potential application as off-on fluorescent sensor for selective cadmium detection // Research Journal of Chemical Sciences. 2017, №7. p. 7-18.
2. Fitzpatrick D.E., Battilocchio C., Ley S.V., "Enabling Technologies for the Future of Chemical Synthesis // ACS Cent. Sci. 2016. №2(3). p.131-138

**Региоселективный синтез несимметрично 1,4- и 1,6-дизамещенных семитиогликольбурилов****Павловская А.Е.,^a Галочкин А.А.,^b Баранов В.В.,^b Кравченко А.Н.^b***Студентка, 4 курс бакалавриата*^a*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9.*^b*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.**E-mail: ms.a.pavlovskaya@gmail.com*

Семитиогликольбурилы представляют не только самостоятельный интерес, обладая цитотоксическим, фунгицидным, седативным действием, но и используются в органическом синтезе как исходные соединения для получения имино- и семиселеногликольбурилов. На данный момент в литературе отсутствуют данные о методах получения несимметрично замещенных 1,4- и 1,6-семитиогликольбурилов. Работа посвящена разработке подхода к получению несимметрично дизамещенных 1,4- и 1,6-семитиогликольбурилов **1,2**.

При помощи ¹H ЯМР-мониторинга модельной реакции (Схема 1) этилмочевины **3a** с 1-метил ДГИТ **4** (H₂O, 76-80 °C, 15 мин) было установлено, что основным продуктом реакции является 1-метил-4-этилсемитиогликольбурил **1a**. Соотношение региоизомеров **1a:2a** составляет 3:1. Установлено также, что в реакционных массах имеются сигналы протонов побочных продуктов - гидантоинов **5,6**. Изменение температуры, времени проведения реакции и соотношения реагентов не влияет на региоселективность реакции. При замене воды на апротонный растворитель целевая реакция не идет, использование других протонных растворителей понижает выход целевых продуктов. В условиях модельной реакции синтезировали целевые соединения **1a-j**, **2a-j** (R = Et, Pr, iPr, Bu, tBu, Cy, All, Vn, PMB, Ph) с выходом 5-20%.

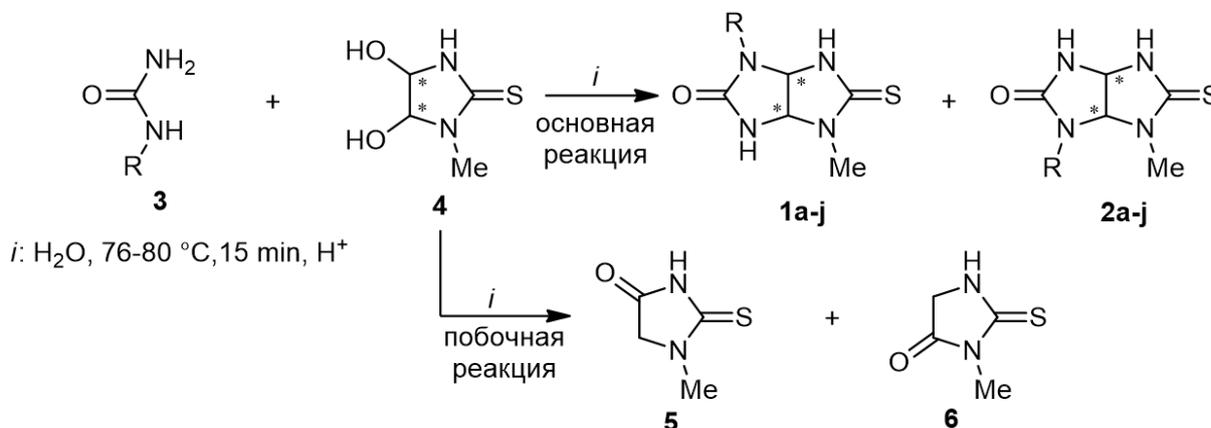


Схема 1. Схема синтеза несимметрично 1,4- и 1,6-дизамещенных семитиогликольбурилов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00769, <https://rscf.ru/project/22-23-00769/>





**Синтез новых противомикробных фосфониевых солей,
обладающие поверхностной активностью**

**Паденко А. В.,¹ Бестужева А.В.,¹ Романов С.Р.,¹ Бахтиярова Ю.В.,¹ Шулаева М.П.,² Поздеев
О.К.,² Галкина И.В.¹**

Студент, 3 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

В рамках данной работы была предложена методика синтеза четвертичных фосфониевых солей на основе третичных фосфинов различной структуры и децилового эфира акриловой кислоты (схема 1 и 2). В качестве дополнительного донора протонов использовали концентрированный раствор соляной кислоты по уже описанной методике [1]. Данный подход привлекателен тем, что реакции протекают «one-pot», а в качестве противоиона образуется хлор-анион.

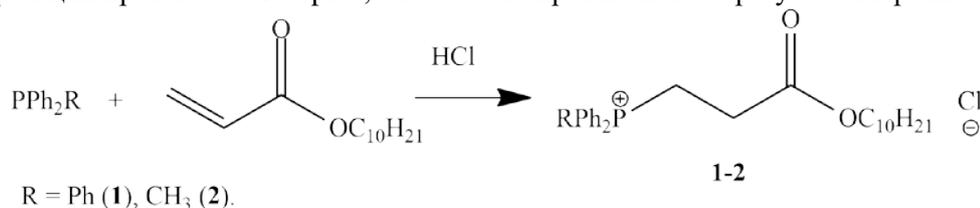


Схема 1.

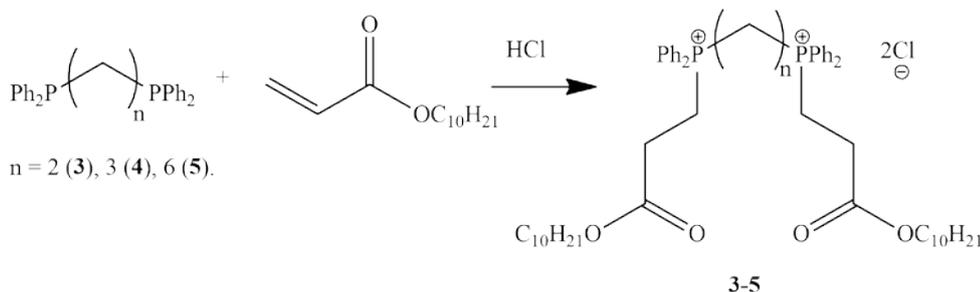


Схема 2.

Синтезированные соединения были охарактеризованы комплексом спектральных методов. А также были проведены микробиологические исследования данных соединений совместно с кафедрой микробиологии Казанской государственной медицинской академии (таблица 1).

Таблица 1. Исследования противомикробной активности соединений 1-5 в 1% растворе EtOH

Соединение номер	Величина зоны задержки роста, d (мм)				
	Escherichia coli	Bacillus cereus	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans
1	20	25	11	29	35
2	25	28	12	31	40
3	10	21	-	24	29
4	14	28	-	21	20
5	15	18	8	20	30

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. Romanov, S.R. Tertiary phosphines in reactions with substituted cinnamic acids / S.R. Romanov, A.F. Aksunova, Y.V. Bakhtiyarova, M.P. Shulaeva, O.K. Pozdееv, S.N. Egorova, I.V. Galkina, V.I. Galkin // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2020. – V.910, 121130. - P 1-5.





Супрамолекулярные амфифилы, основанные на синтетических меротерпеноидах и пиллар[5]арене: самосборка, взаимодействие с противоопухолевыми препаратами

Панина Ю.В., Ахмедов А.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Студент, 2 курса бакалавриата

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

E-mail: panintim@rambler.ru

В последнее время всё большую актуальность приобретает изучение природных соединений и их аналогов [1]. Одним из интереснейших классов являются меротерпеноиды – природные соединения смешанного пути биосинтеза – обладающие рядом уникальных свойств [2]. Являясь природными соединениями и обладая низкой токсичностью, биосовместимостью и синтетической доступностью, меротерпеноиды находят широкое применение в медицине. Однако их высокое сродство к клеточным мембранам не только здоровых, но и опухолевых клеток, ограничивает их использование в качестве системы адресной доставки лекарств. Разработка самособирающейся системы на основе водорастворимого пиллар[5]арена и меротерпеноидов, содержащих фрагменты терпенолов, открывает новые возможности использования макроциклических супрамолекулярных амфифилов в качестве универсальной системы доставки лекарственных препаратов.

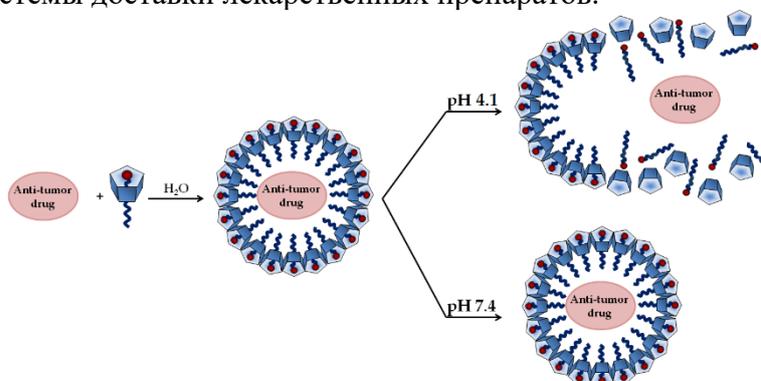


Рис. 1. Концепция супрамолекулярного амфифила и их взаимодействие с флоксуридином

В этой работе был синтезирован ряд меротерпеноидов. На их основе были получены комплексы включения по принципу «гость-хозяин» с пиллар[5]ареном, которые представляют собой супрамолекулярные амфифилы. Методами турбидиметрии было показано, что полученные системы не взаимодействуют с мембраной модельной клетки при pH 7.4, что свидетельствует об устойчивости ассоциатов супрамолекулярных амфифилов в этой среде. Было показано, что при pH 4.1 ассоциаты разрушаются, после чего меротерпеноид встраивается в липидный бислой модельной мембраны, что позволяет использовать pH-контролируемое высвобождение препарата. Характеристики супрамолекулярной самосборки, константы ассоциации и стехиометрия наиболее стабильных комплексов пиллар[5]арен / синтетический меротерпеноид были установлены методами УФ-видимой спектроскопии и лазерной корреляционной спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР). Включение противоопухолевого препарата 5-фтор-2'-дезоксифлюороуридина (флоксуридина) в структуру супрамолекулярного ассоциата подтверждено с помощью ДСР, спектроскопии ЯМР ^{19}F и 2D DOSY.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Литература

1. Matsuda Y., Abe I., Biosynthesis of fungal meroterpenoids // *Nat. Prod. Rep.* 2016. V. 33. P. 26-53
2. Shurpik D.N., Akhmedov A.A., Cragg P.J., Plemenkov V.V., Stoikov I.I. Progress in the chemistry of macrocyclic meroterpenoids *Plants* 2020. V. 9, Reg. 1582



**Применение тетракис(гидроксиметил)гликолурила в качестве
С-гидроксиметилирующего реагента**
Паньшина С.Ю.,¹ Пономаренко О.В.²

Преподаватель

¹Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,
химический факультет, Караганда, Казахстан

²Кокшетауский университет имени Ш. Уалиханова,
педагогический институт, Кокшетау, Казахстан

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

В настоящее время тетракис(гидроксиметил)гликолурил (ТГГУ **1**) благодаря полифункциональности своей структуры широко используется для решения различных практических задач [1,2].

Недавно установлено [1], что ТГГУ **1** неустойчив и склонен к процессам дегидроксиметилирования, которые ускоряются при нагревании. Основным продуктом гидролитической деструкции ТГГУ **1** является тризамещенное производное гликолурила.

Склонность к элиминированию формальдегида ТГГУ **1** была использована нами в синтезе ароматических аминалей [3].

С целью дальнейшего изучения реакционных свойств ТГГУ **1** нами был исследован частный случай С-гидроксиметилирования тиазолинонов **2, 3** в расплаве ТГГУ **1** (Схема 1).

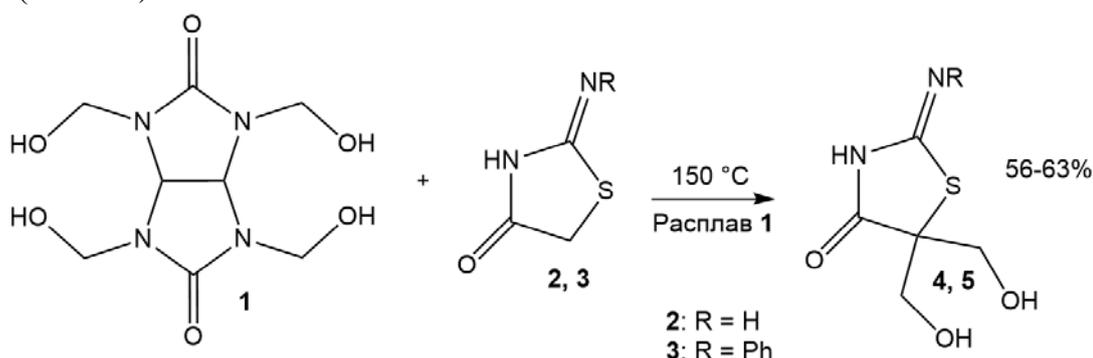


Схема 1

Так, ТГГУ **1** при нагревании элиминирует формальдегид, который атакует CH_2 -группу тиазолинонового кольца с образованием дигидроксиметилированных продуктов **4, 5** (Схема 1). Структуры полученных соединений доказаны методами ИК-, ЯМР спектроскопии.

Таким образом, мы впервые показали возможность использования тетракис(гидроксиметил)гликолурила **1** в качестве мягкого С-гидроксиметилирующего реагента на примере реакций с 2-амино-4-тиазолиноном **2** и 2-фениламино-4-тиазолиноном **4** с получением бис(гидроксиметил)производных соединений.

Литература

1. Panshina S.Y., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Sidelnikov V.S., Kurgachev D.A., Malkov V.S., Khlebnikov A.I., Tashenov A.K. A study of products of tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril dehydroxymethylation in aqueous solutions // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P.140–147.
2. Barsegyan Y.A., Baranov V.V., Kravchenko A.N. Glycolurils in the synthesis of fused polyheterocyclic compounds // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. N 2. P. 116–122.
3. Panshina S.Y., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V. S. Tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril in N-methylenation reactions with arylamines // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. Vol. 56. P. 112–115.

Прекурсоры п-гетероциклических карбенов на основе монозамещённых производных тиакаликс[4]арена

Паскевич И.В.,¹ Гафиатуллин Б.Х.,¹ Бурилов В.А.,¹ Соловьева С.Е.,² Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Казань, Россия

E-mail: ilyapaskevich@gmail.com

В органическом синтезе актуальной проблемой является получение сложных структур соединений. Её решением могут быть реакции кросс-сочетания с использованием металлоорганических катализаторов. Эти катализаторы позволяют не только ускорить синтез, но и снизить его температуру, а также использовать более экологичные растворители. Производные тиакаликс[4]арена благодаря пространственному разделению гидрофильной и липофильной части молекулы обладают амфифильностью, что позволяет проводить реакции в воде и водно-органических системах, а их комплексы применять в реакциях кросс-сочетания.

Монозамещённые производные тиакаликс[4]аренов расширяют возможности для поэтапной модификации молекулы для придания ей заданных свойств. Однако получение монозамещённых производных тиакаликс[4]аренов путём алкилирования неселективно из-за небольшой разницы в кислотности фенольных ОН-групп. Альтернативой является деалкилирование дизамещённых производных тиакаликс[4]аренов с использованием тетрабутиламмония бромида (ТБАБ) [1] или азидата натрия [2]. Нами были получены монозамещённые производные тиакаликс[4]аренов (рис.1) путём кватернизации третичных аминов без использования ТБАБ или азидата натрия. Производное, полученное кватернизацией 1-метилимидазола является прекурсором N-гетероциклического карбена, с помощью которого синтезирован металлоорганический комплекс.

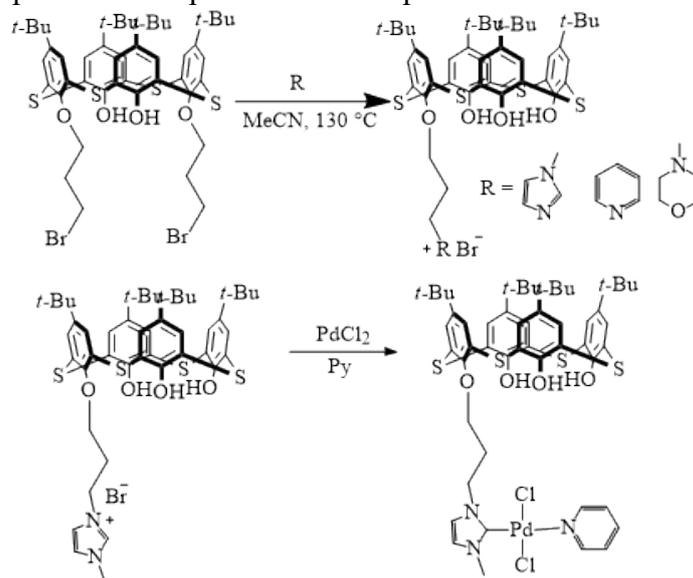


Рис. 1. Монозамещённые производные тиакаликс[4]арена

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-73-10062.

Литература

1. Lamouchi, M. Monosubstituted lower rim thiacalix[4]arene derivatives/ M. Lamouchi, E. Jeanneau, R. Chiriac, D. Ceroni, F. Meganem, A. Brioude, A. Coleman, C. Desroches // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – Is. 16. – P. 2088–2090.
2. Phan, T. Nucleophilic reactivity of the azide ion in various solvents / T. Phan, H. Mayr // *J. Phys. Org. Chem.*– 2006. – V. 19. – P. 706-713.



Синтез и антибактериальная активность водорастворимых аммониевых производных пиллар[5]арена

Пергат А. В., Александрова Ю. И., Шурник Д.Н., Зеленихин П.В., Стойков И. И.

Студентка, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: pergatarina@yandex.ru

Разработка веществ с антимикробными свойствами нового поколения является актуальной задачей для современной медицинской химии в связи с резистентностью и увеличением патогенности бактериальных биоплёнок. Инфекции, связанные с биопленками, могут возникать на поврежденных тканях, таких как раны и ожоги, а также при инфекциях легких, сердечных клапанов или мочевыводящих путей. Кроме того, бактериальная биопленка может образовываться на биомедицинских имплантатах и устройствах, таких как медицинские катетеры, контактные линзы и зубные имплантаты. В последние годы ведется постоянный поиск новых антибактериальных агентов, которые будут эффективно подавлять рост и развитие биопленок патогенных микроорганизмов.

Для антибактериальных систем интересным подходом является формирование супрамолекулярных архитектур за счёт образования комплексов типа «гость-хозяин», обладающих антимикробными свойствами. В качестве молекул-хозяев активно используются макроциклические соединения. В настоящее время среди таких платформ активно исследуются пиллар[5]арены. Сам термин «пилларарен» (от англ. pillar - колонна, столб) ввел в оборот Тамоки Огоши в 2008 г. Пиллар[*n*]арены обладают рядом привлекательных характеристик: легкость синтеза и функционализации макроциклической платформы, возможность получения водорастворимых и нетоксичных производных, что является необходимым условием для проведения экспериментов с биологическими субстратами.

В данном исследовании была разработана стратегия направленного синтеза новых водорастворимых деказамещенных производных пиллар[5]арена, содержащих аммониевые, карбокси- и сульфобетаиновые, алкильные, ацильные, арильные и стрептоцидные фрагменты. Изначально в платформу пиллар[5]арена был введен тиахолиновый фрагмент **1**. Далее посредством ковалентной шивки макроцикла **1** алкил- и ацилгалогенидами были получены новые аммонийные производные пиллар[5]арена **2-7**.

Структура полученных макроциклов **1-7** была подтверждена современными физическими и физико-химическими методами исследования: ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопией, MALDI и ESI масс-спектрометрией и тонкослойной хроматографией. Способность к самосборке и агрегации установлена методом ДРС. Ингибирующая активность (цитотоксичность) синтезированных макроциклов в подавлении развития патогенных биопленок проводилась при помощи колориметрического MIC-теста по отношению к ряду биопленок патогенных микроорганизмов. Было показано, что пиллар[5]арен, содержащий стрептоцидные фрагменты, обладает антимикробными свойствами, в то время как другие производные не проявляют способности снижать жизнеспособность *Salmonella enterica* во всем диапазоне исследуемых концентраций (10^{-3} - 10^{-7}M).

Таким образом, были синтезированы новые водорастворимые производные пиллар[5]арена, содержащие аммониевые карбокси- и сульфобетаиновые, алкильные, ацильные, арильные и стрептоцидные фрагменты, и изучены их антибактериальные свойства. Данные макроциклы могут найти применение в качестве компонентов для формирования супрамолекулярных полимерных пленок, обладающих потенциальными антимикробными свойствами, способных к самосборке, что расширит спектр возможностей антибактериальных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-73-00161.



Синтез и биологическая активность конъюгата доксорубина для направленного транспорта в клетки печени

Пестрецова А.С.¹, Козина Д.В.²

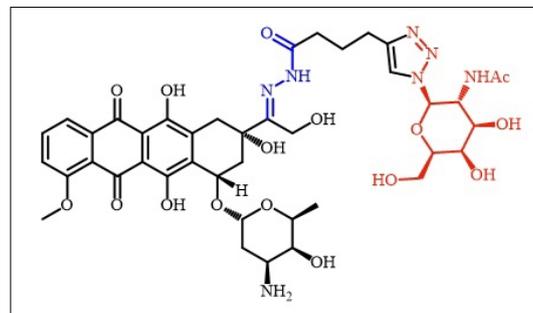
Студентка, 5 курс специалитет

¹Российский университет дружбы народов,
Медицинский институт, г. Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия.

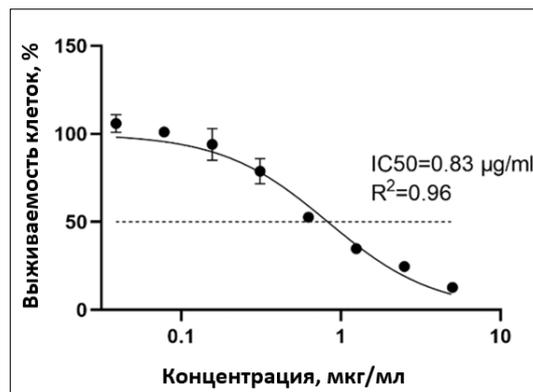
E-mail: annaparilla.88@gmail.com

Известно, что молекулы, содержащие остаток *N*-ацетилгалактозамина способны связываться с асиалогликопротеиновым рецептором — белком, представленным на поверхности опухолевых клеток печени, поэтому предполагается, что конъюгаты доксорубина, содержащие такой фрагмент будут адресно доставляться в клетки гепатоцеллюлярной карциномы (ГЦК) и после расщепления гидразонной связи в кислой среде опухоли высвободят действующее вещество. Для синтеза и исследования в нашей работе был выбран конъюгат, представляющий собой производное доксорубина с остатком *N*-ацетилгалактозамина, присоединенным с помощью гидразонного линкера.



Цитотоксичность синтезированного конъюгата оценивали *in vitro* на культуре клеток линии HepG2 с использованием МТТ теста при ко-инкубации в течение 72 ч в диапазоне концентраций от $4 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$ до $10 \mu\text{g/ml}$. Исследование токсичности проводили *in vivo* на самках мышей линии DBA2 путем внутрибрюшинного введения испытуемого конъюгата в дозах 24 мг/кг и 12 мг/кг (растворитель – вода для инъекций) и последующего наблюдения за животными в течение 28 дней. Для изучения противоопухолевой активности на линии мышей DBA2 был использован внутрибрюшинно трансплантированный лимфолейкоз L1210. Конъюгат вводили в дозах 24 или 12 мг/кг через 24 ч после трансплантации опухоли однократно. Эффективность оценивали по критерию увеличения продолжительности жизни, переносимость — по изменению массы тела мышей, внешним признакам и гибели от токсичности.

IC₅₀ на культуре клеток HepG2 составила $0,83 \pm 0,05 \mu\text{g/ml}$. Исследованные на мышах дозы не продемонстрировали каких-либо токсических эффектов в течение 240 ч после однократного введения, гибели мышей не отмечали. Максимальная переносимая доза при внутрибрюшинном введении выше 33 мг/кг. На модели лимфолейкоза L1210 УПЖ составило 60% ($p < 0,05$) при дозе конъюгата 24 мг/кг.



Таким образом, полученные результаты указывают на перспективу изучения конъюгата доксорубина в качестве противоопухолевого средства.



Синтез и исследование свойств комплексов 3-тиенил-замещенных аналогов фталоцианинов

Петухова А.А., Дубинина Т.В.

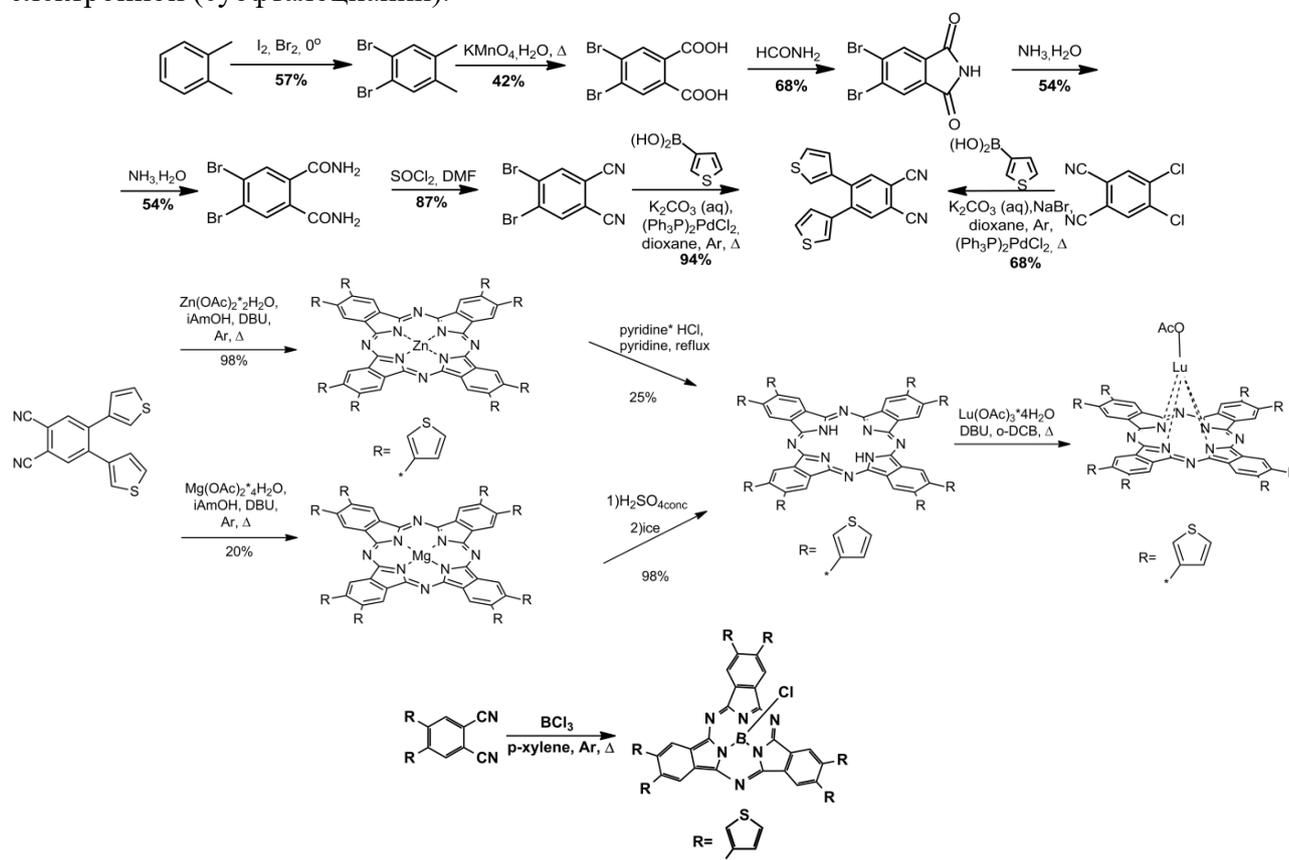
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

Введение функциональных групп во фталоцианиновое макрокольцо способствует улучшению растворимости целевых соединений и позволяет управлять положением максимума поглощения. Целью данной работы являлось получение новых комплексов фталоцианинов с тиенильными группами. В качестве центральных ионов были выбраны трехвалентные лантаниды и бор. Благодаря наличию аксиального лиганда, а также конусообразной структуре в случае иона бора целевые соединения должны быть менее склонны к агрегации. Исходными соединениями для введения тиенильных групп служили 4,5-дибром и 4,5-дихлорфтalonитрилы. 4,5-Дибромфтalonитрил получен в 5 стадий, исходя из *o*-ксилола. Затем его вводили в реакцию Сузуки с 3-тиенилборной кислотой. На основе бис(3-тиенил)замещенного *o*-фтalonитрила получены фталоцианины Zn и Mg, которые являются отличными прекурсорами для получения фталоцианинового лиганда. Успешно опробовано 2 варианта металлизации: деметаллирование цинкового комплекса в кипящем пиридине гидрохлоридом пиридиния и деметаллирование магниевого комплекса серной кислотой. Фталоцианин лютеция получали металлизацией лиганда.

Кроме того, исходя из бис(3-тиенил)замещенного *o*-фтalonитрила тепловым синтезом получен гекса(3-тиенил)-замещенный субфталоцианин бора, содержащий хлор в качестве экстралиганда. Целевые соединения охарактеризованы методами ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектре поглощения максимум поглощения смещен почти на 100 нм относительно фталоцианина лютеция, что вызвано уменьшением системы сопряжения от 18 π -электронной (фталоцианин) до 14 π -электронной (субфталоцианин).





Синтез и превращения новых производных *N*-оксидов оксазолов

Подrezова А.Г., Митянов В.С.

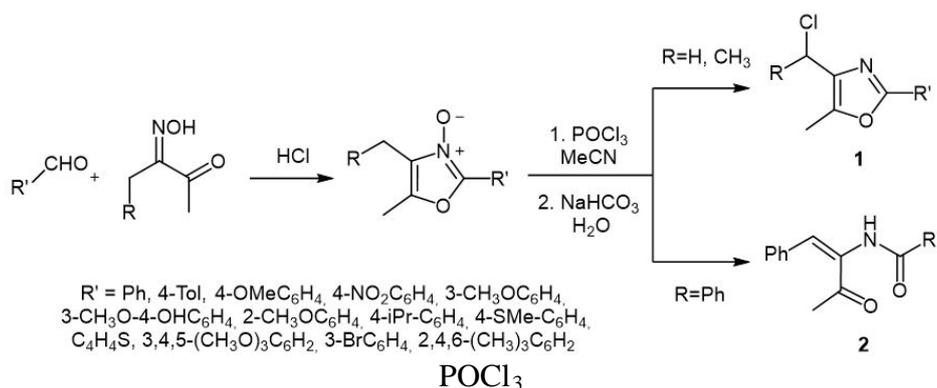
Студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: alexandra.podrezova@mail.ru

N-оксиды оксазолов вызывают большой интерес в связи с их широким применением в качестве ценных «билдинг-блоков» в органическом синтезе. Наибольший интерес представляют реакции перегруппировки *N*-оксидов оксазолов в 4-хлорметильные производные под действием POCl_3 [1]. Получаемые этим методом 4-хлорметил-2-арилоксазолы послужили основой для синтеза широкого ряда производных, проявляющих разнообразную биологическую активность [2].

Схема 1. Синтез *N*-оксидов 2-арилоксазолов и их перегруппировка под действием



Несмотря на то, что данный процесс известен относительно давно, все описанные в литературе примеры ограничиваются *N*-оксидами оксазолов, содержащими в положениях 4 и 5 оксазольного кольца только метильные группы. Механизм данной реакции достоверно не установлен.

Для систематического исследования перегруппировки и расширения круга доступных функциональных оксазолов в данной работе нами был синтезирован ряд новых *N*-оксидов оксазолов, содержащих в 4 и 2 положениях заместители различной природы. Проведение реакции дезоксихлорирования на полученном ряде соединений показало, что если в четвертом положении находится бензильный заместитель, то продукт реакции не является хлорпроизводным **1**, вместо этого оксазольное кольцо раскрывается с образованием бензамидов **2** (схема 1). Первичный вывод о структуре был сделан на основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C , а также корреляционных спектров $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, HMBC и NOESY [3].

Также, для исследования реакционного профиля *N*-оксидов оксазолов нами были получены малостабильные 2-незамещенные производные. Такой тип *N*-оксидов в литературе не описан, поэтому исследование условий его синтеза, стабильности, химических свойств представляет безусловный интерес прежде всего фундаментального характера и в данный момент мы ведем активную работу в этом направлении.

Литература

1. Goto Y., Yamazaki M., Hamana M. Studies on Azole Compounds. III. Reactions of Oxazole N-Oxides with Phosphoryl Chloride and Acetic Anhydride // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1971. Vol. 19, № 10. P. 2050–2057.
2. Kakkar S., Narasimhan B. A comprehensive review on biological activities of oxazole derivatives // BMC Chemistry. BioMed Central Ltd, 2019. Vol. 13, № 3.
3. Podrezova A.G. et al. Unusual ring-opening reaction of 4-benzyl-5-methyl-2-aryloxazole N-oxides with POCl_3 // Tetrahedron Letters. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 82. P. 153384.





Каталитическая восстановительная циклизация оксимов 1,5-дионов в пиперидины

Поспелов Е.В.,^{1,2} Сухоруков А.Ю.^{1,3}

Студент, 5 курс специалитета

¹ Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 47

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

³ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
E-mail: evpos00@mail.ru

Пиперидиновый цикл составляет основу многих лекарственных препаратов и природных соединений [1]. N-незамещенные пиперидины, ввиду наличия реакционноспособной вторичной амино-группы, используются как полупродукты в синтезе фармакологически активных соединений. Однако ранее описанные в литературе способы синтеза N-незамещенных пиперидинов не позволяют в достаточной степени варьировать заместители в пиперидиновом кольце, что сильно ограничивает синтетический потенциал данных методов. Нами предложен эффективный способ синтеза несимметрично-замещенных пиперидинов, основанный на ранее не описанной восстановительной циклизации оксимов 1,5-дионов. Необходимые диоксимины были получены реакцией последовательного присоединения двух молекул нитрозоалкенов NSA к малоновому эфиру. В качестве удобного источника нестабильных NSA были использованы их устойчивые нитрозоацетали – N,N-бис(силокси)енамины BENA – которые позволяют генерировать NSA в мягких условиях под действием оснований Льюиса [2].

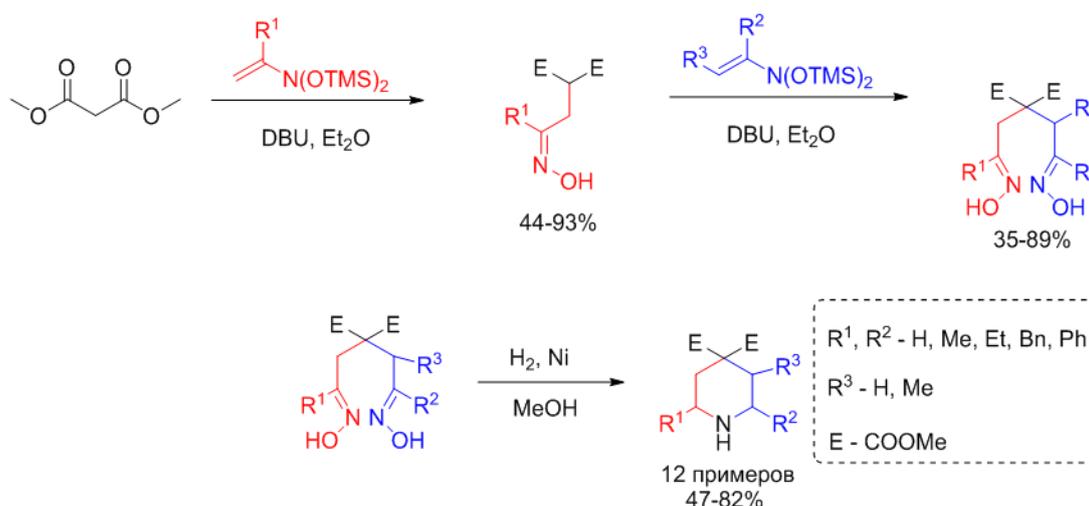


Схема 1. Каталитическая циклизация 1,5-диоксимов

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

Литература

1. P. Goel, O. Alam, M. J. Naim, F. Nawaz, M. Iqbal, M. I. Alam., Eur. J. Med. Chem., 2018, 157, 480.
2. Y. D. Boyko, V. S. Dorokhov, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, Beilstein J. Org. Chem. 2017, 13, 2214–2234.



**Синтез 1-метил-4- и 1-метил-6-алкил-3а,6а-дифенилсемитио-гликольурилов.****Прахов П.Д.,^{1,2} Баранов В.В.,¹ Кравченко А.Н.¹**

Студент, 4 курс бакалавриата

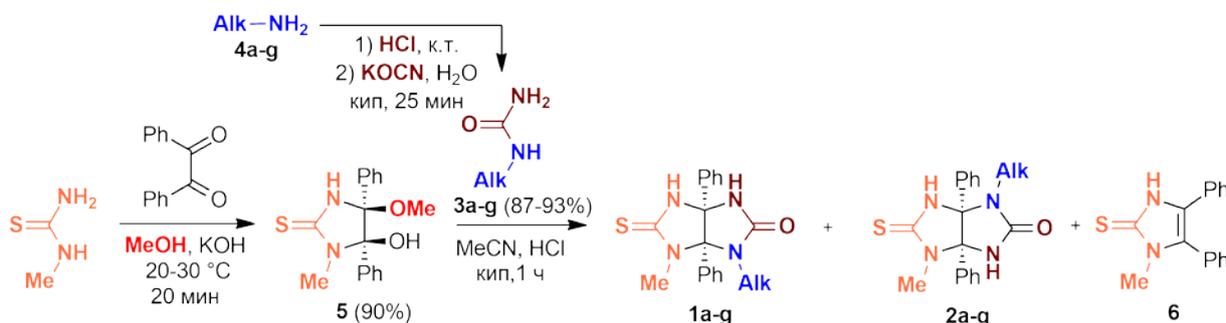
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, РоссияE-mail: pawel.prahov@yandex.ru

Тетрагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2,5-(1*H*,3*H*)-дионы (гликольурилы) – это важный класс соединений благодаря их противовоспалительным, антиоксидантным, противораковым и антипролиферативным свойствам. В последние десятилетия гликольурилы привлекли внимание многих химиков и биологов также и по причине их противогрибковой и седативной активности. Тиогликольурилы нашли применение в качестве органокатализатора для бокирования аминов или для альфа-монобромирования 1,3-дикарбонильных соединений. Производные тиогликольурилов также используются в качестве матриц в конденсации Кляйзена.

Целью настоящей работы является разработка подхода к получению не доступных ранее несимметрично 1,4- и 1,6-алкил-3а,6а-дифенил-5-тиоксогликольурилов **1,2**.

На первом этапе были синтезированы исходные 1-алкилмочевины **3a-g** из первичных аминов **4a-g** (Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *t*-Bu, Cy) и KOCN, и 5-гидрокси-4-метокси-1-метил-4,5-дифенилимидазолидин-2-тион **5** из метилтиомочевины, бензила и метанола. На втором этапе была изучена реакция конденсации мочевины **3a-g** с метиловым эфиром **5**. Реакцию проводили при кипячении в различных растворителях (MeCN, *i*-PrOH) в присутствии соляной кислоты в течение часа. В качестве основных продуктов конденсации являются 1,6-замещенные тиогликольурилы **1a-e,g**. Помимо основных продуктов из реакционных масс были выделены 1,4-замещенные тиогликольурилы **2a-e,g** и 1-метил-4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2(3*H*)-тион **6**.

Наилучшие суммарные выходы тиогликольурилов **1,2** (68-84%) были достигнуты в MeCN, так как в *i*-PrOH протекал частичный гидролиз исходного эфира **5** до бензила и метилтиомочевины. Соотношение 1,4- и 1,6-замещенных тиогликольурилов **1:2** составляло от 0:1 до 2.5:1 в зависимости от алкильного заместителя. При увеличении длины заместителя наблюдается уменьшение доли 1,6-региоизомера **1** (R = Me < Et < Pr < Bu (2.5 > 2.2 > 1.88 > 1.2)). При замещении атомов водорода в метильной группе на атомы углерода также наблюдается уменьшение доли 1,6-региоизомера **1**, а в случае R = *t*-Bu в реакции наблюдается только образование продукта **2f** (R = Me < Et < *i*-Pr, Cy < *t*-Bu (2.5 > 2.2 > 1.55, 1.55 > 0)).



1 R = Me (60%) (a), Et (55%) (b), Pr (51%) (c), *i*-Pr (48%) (d), Bu (42%) (e), *t*-Bu (0%) (f), Cy (48%) (g)
2 R = Me (24%) (a), Et (25%) (b), Pr (27%) (c), *i*-Pr (31%) (d), Bu (35%) (e), *t*-Bu (68%) (f), Cy (31%) (g)

Схема 1. Синтез семитиогликольурилов

Строение новых соединений **1a-g,2a-g** подтверждено данными ¹H и ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.



**Взаимодействие замещённых 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолом****Прокопчук А.А.¹, Майорова О.А.²**

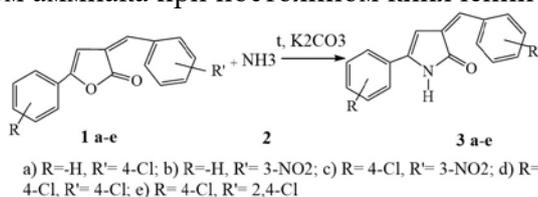
Студент, 1 курс магистратуры

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, РоссияE-mail: anya.prokopchuk.99@mail.ru

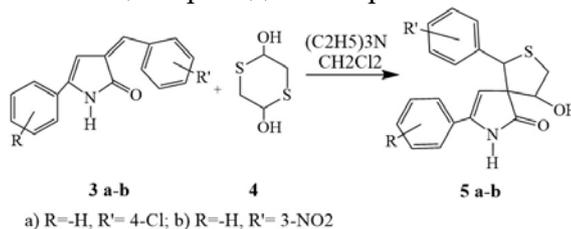
Синтез гетеросоединений, имеющих один спироузел, который соединяет различные гетероциклы, являющиеся структурными единицами многих биологически активных природных соединений, в последнее время привлекает большое внимание [1]. Поэтому разработка высокоэффективных методов синтеза тиаспирозоединений пользуется большим спросом. Для осуществления синтеза подобного типа веществ 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-оны являются превосходными каркасами, а препаративно удобным источником получения *in situ* серосодержащего фрагмента в мягких условиях является такой реагент как 1,4-дитиан-2,5-диол [2].

Нами были разработаны условия и изучено взаимодействие 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов (**3 а-е**) с 1,4-дитиан-2,5-диолом (**4**).

Реакцию получения исходных соединений 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов (**3 а-е**) проводили при взаимодействии 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов (**1 а-е**) с 25 % -ным водно-спиртовым раствором аммиака при постоянном кипячении реакционной смеси.



Взаимодействие 5-Ph-3-арилден-3Н-пиррол-2-онов (**3 а-е**) с 1,4-дитиан-2,5-диолом (**4**) проводилось при соотношении реагентов 2:1 соответственно, в качестве катализатора использовался триэтиламин. Реакция проводилась при комнатной температуре.



Состав и структура впервые полученных продуктов охарактеризованы с применением элементного анализа и современных физико-химических методов (ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C) спектроскопии.

Была проведена оценка биологической активности синтезированных нами 1-(Ar-R')-4-гидрокси-8-(Ar-R)-2-тиа-7-азаспиро[4.4]нон-8-ен-6-онов при помощи пакета компьютерных программ PASS. На основании данных прогноза можно сделать вывод, что синтезированные нами соединения являются потенциально биологически активными веществами.

Благодарность гранту РФФИ 19-33-60038.

Литература

1. Duan S. W. et al. An organocatalytic Michael-aldol cascade: formal [3+ 2] annulation to construct enantioenriched spirocyclic oxindole derivatives //Chemical Communications. – 2012. – Т. 48. – №. 42. – С. 5160-5162.
2. Zamberlan F., Fantinati A., Trapella C. 1, 4-Dithiane-2, 5-diol: An Attractive Platform for the Synthesis of Sulfur-Containing Functionalized Heterocycles //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 2018. – №. 25. – С. 3248-3264.





Синтез непредельных 1,6-дикетонов и 1,6-диолов из муконовой кислоты

Пузанов А.И

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский лесотехнический университет им. С.М. Кирова,

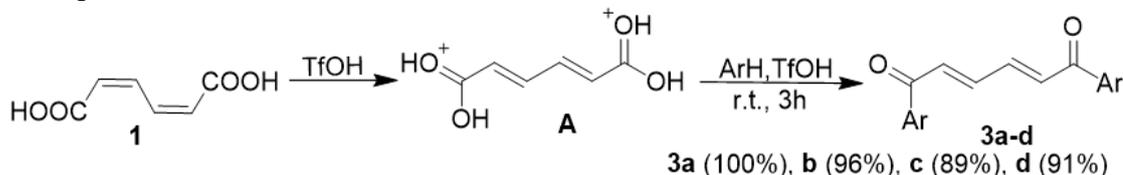
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: apuzanov21@mail.ru

Муконовая кислота может быть получена из лигнина, либо из глюкозы микробиологическим или ферментативным путем. Муконовая кислота имеет большие перспективы как компонент для создания биопластиков и новых органических соединений.

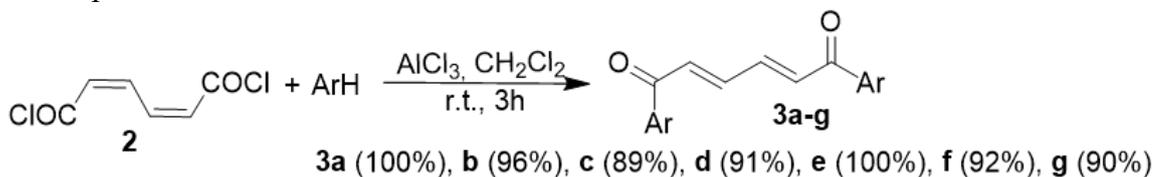
Целью данной работы является получение продуктов ацилирования муконовой кислоты (1,6-диарилгекса-2,4-диен-1,6-дионов) под действием кислот Брендстеда и Льюиса, а также восстановление соответствующих кетонов до спиртов (1,6-диарилгекса-2,4-диен-1,6-диолов).

Протонирование *цис-цис*-муконовой кислоты **1** в суперкислоте Бренстеда $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) приводит к формированию дикатиона **A**. Далее интермедиат **A** реагирует с аренами с образованием продуктов ацилирования *транс-транс*-дикетонов **3a-d**. Данная реакция не проходит по связям $\text{C}=\text{C}$ дикатиона **A**.



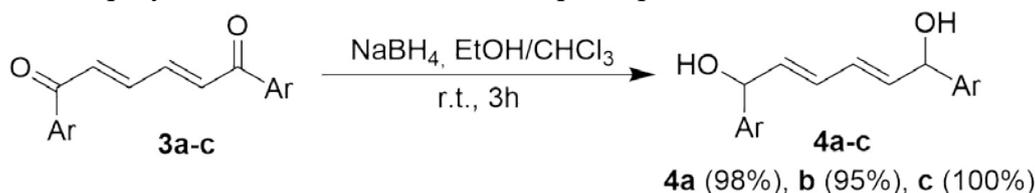
3: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_n\text{R}$; **R**=3,4-Me₂(**a**), 2,4-Me₂(**b**), 2,5-Me₂(**c**), 2,4,6-Me₃(**d**)

Соединения **3a-g** также могут быть получены в реакции хлорангирида муконовой кислоты **2** с аренами под действием AlCl_3 .



3: $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_n\text{R}$; **R**=H(**e**), 4-OMe(**f**), 2,3,5,6-Me₄(**g**)

Карбонильная группа в дикетонах **3a-c** может быть восстановлена NaBH_4 , что дает диолы **4a-c**, образующиеся в виде смеси диастереомеров.



Исследуемые реакции расширяют синтетический потенциал муконовой кислоты для получения новых веществ и материалов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ № МК-1014.2021.1.3



Синтез и свойства цианоиминохиназолинов полученных взаимодействием диеноновых производных циклогексанона и цианогуанидина

Пузанов Д.А.

Студент 4 курса

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия

E-mail: daniilpuzanov27@gmail.com

Синтез ранее неизвестных цианоиминохиназолинов, является интересной исследовательской задачей. Изучается возможность их практического применения в качестве противораковых препаратов, вследствие их цитотоксической активности, обусловленной наличием цианоиминной группы [1]. Также они могут использоваться в качестве исходных субстратов для синтеза биологически активных молекул [2].

Цианоиминохиназолины получены на основе α , β -непредельных кетонов симметричного и ассиметричного строения и цианогуанидина при нагревании, под действием основных катализаторов (NaOH, KOH, алкоголяты натрия и др.) в 95 % этаноле. [3]

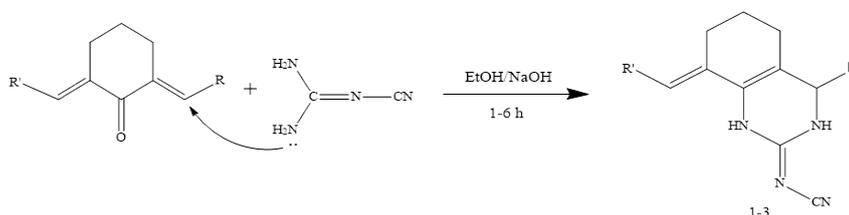


Схема 1. Синтез 2-цианоимино-4-R-8-R'-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1H-хиназолинов
1: R, R' = Ph; 2: R = CH₃O-C₆H₄, R' = фурфурилен; 3: R, R' = CH₃O-C₆H₄

Полученные соединения могут существовать в трех изомерных формах, стабильность которых проанализирована квантово-механическим расчетом методом DFT-B3LYP на базе 6-31 G**.

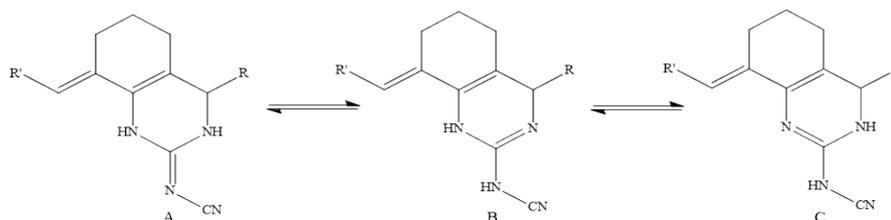


Схема 2. Таутомерные формы цианоиминохиназолинов.

Все полученные продукты охарактеризованы методами ИК-, одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии. Изучено что таутомерная форма А является наиболее устойчивой для всех полученных соединений. Региоселективность процесса образования (2) была также изучена квантово-механическим методом и было определено, что цианогуанидин присоединяется по этиленовому атому углерода со стороны метоксифенильной группы.

Литература

1. Amr, A., Elsayed, E. Design, Synthesis, Anticancer Evaluation and Molecular Modeling of Novel Estrogen Derivatives // *Molecules*, 2019. 24(3), P.416.
2. Fidencio, J. J. N., Ríos-Guerra, H. Exploring the synthesis of deceptively simple Biginelli products through N-CN bond cleavage // *Heterocycles*, 2016, P.1803-1809.
3. Babu K., Pitchai P. Utility of Michael type addition on the synthesis of pyrimidines and antibacterial studies of 4, 6-diaryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ylidene) cyanamides. // *Journal of Chem. and Pharm. Res.*, 2015, 7(12), P.275-278



Новые алициклические углеводороды на основе 5-метилен-2-норборнена

Рудакова М.А., Зарезин Д.П.

Аспирантка, 1 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

E-mail: marinkarudakova@mail.ru

В настоящее время аэрокосмическая промышленность развивается высокими темпами. Современные аэрокосмические транспортные средства имеют ограниченный объем топливного бака, преодолевают длинные дистанции без дополнительной заправки, а также эксплуатируются на больших высотах в условиях крайне низких температур. Все вышперечисленное не было бы возможным без применения топлива с соответствующими свойствами. На данный момент наиболее широко используемым авиационным топливом по-прежнему является керосин различных марок. Однако постепенно он вытесняется синтетическими видами топлива, превосходящими керосин по эксплуатационным характеристикам: у них, как правило, более высокая плотность, теплота сгорания и при этом более низкая температура застывания. Данные отличия связаны с тем, что синтетические топлива, состоят из алициклических углеводородов, полициклическая структура которых способствует более высокой плотности, а энергия напряжения малых циклов благоприятно сказывается на теплоте сгорания [1]. Таким образом, развитие эффективных подходов к получению как уже известных, так и ранее неописанных энергоемких углеводородов является одной из актуальных задач в данной отрасли.

В рамках данного исследования синтезированы новые напряженные углеводороды на основе диена норборненового ряда – 5-метилен-2-норборнена с помощью реакции циклопропанирования. Показана возможность проведения селективного циклопропанирования исключительно эндоциклической двойной связи. Для полученных углеводородов были систематически изучены физико-химические свойства. Показано, что данные углеводороды обладают привлекательной комбинацией высокой плотности, низкой температуры замерзания и высокой объемной теплоты сгорания. С точки зрения полученных результатов, синтезированные соединения представляют интерес в качестве компонента энергоемкого топлива для современных реактивных двигателей.

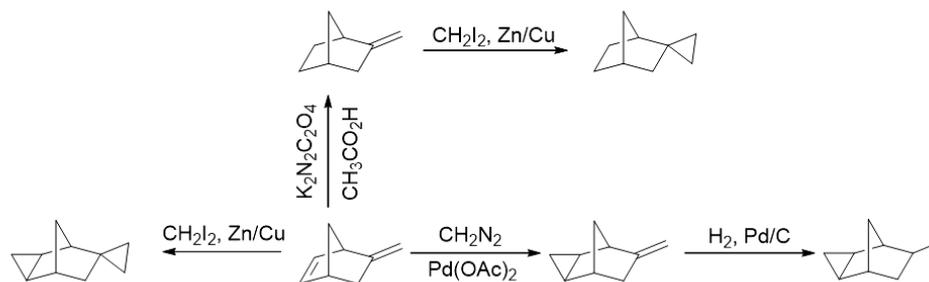


Схема 1. Синтез углеводородов на основе 5-метилен-2-норборнена

Данное исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (исследовательский проект №20-73-00355).

Литература

1. Zhang X., Pan L., Wang L., Zou J.-J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 180. P. 95-125.





Синтез новых 2-оксо-2Н-пиран-3-карбоновых кислот Русских А.А.

Студент, 1 год магистратуры

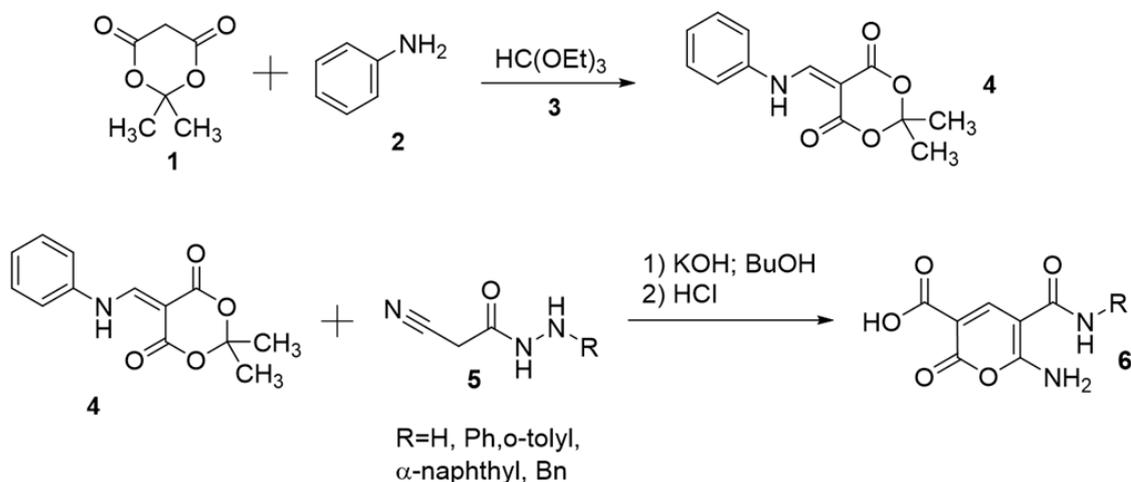
Кубанский государственный университет

Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

Комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры [1]. В настоящей работе предлагается синтез новых производных пиран-3-карбоновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений редкоземельных элементов, а также как перспективные фармацевтические препараты.

Нами был разработан метод синтеза замещенных 2-оксопирановых 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. Kolechko D.V., Kolokolov F.A., Oflidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. Novel luminescent lanthanides complexes with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid// Doklady Chem. 2011., V. 441., № 2., P. 374 – 378.

(Бис)оксираны в синтезе полифункциональных производных циклооктана

Рыжикова О. В., Коситов С. В., Седенкова К. Н., Аверина Е. Б.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: olga.ryzhikova@chemistry.msu.ru

(Бис)оксираны представляют интерес для разработки на их основе малостадийных синтетических подходов к полифункциональным соединениям, основанных на регио- и стереоселективных реакциях нуклеофильного раскрытия [1].

В настоящей работе ранее неизвестные (бис)оксираны **1,2**, содержащие эпоксидные фрагменты, спиросочлененные с циклооктаном, были изучены в реакциях с *N*-нуклеофилами (схема 1). Было показано, что направление реакций определяется расположением и взаимной ориентацией эпоксидных фрагментов.

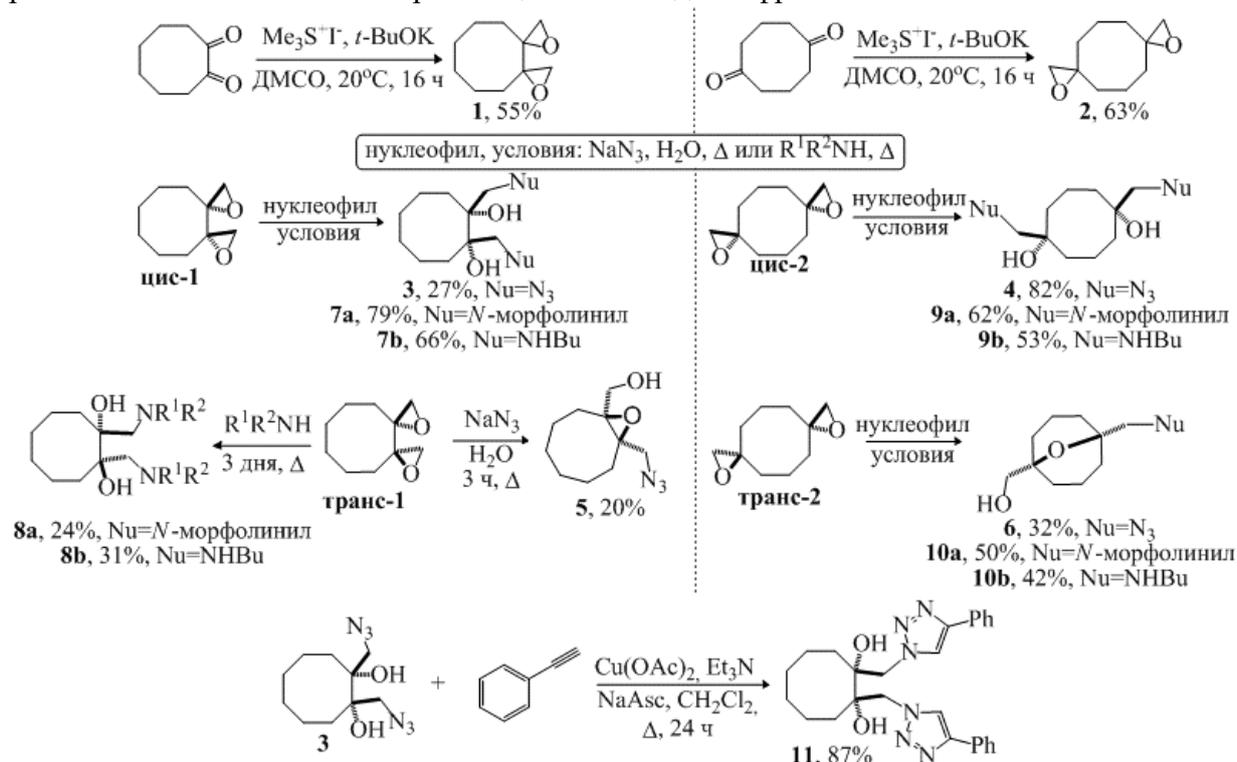


Схема 1

Так, раскрытие **цис-1** и **цис-2** под действием азиды натрия приводит к образованию (бис)азидов **3** и **4**, в то время как **транс-1** и **транс-2** раскрываются с образованием оксирана **5** и оксабициклонона **6** соответственно. При взаимодействии (бис)оксиранов **1** и **цис-2** с первичными и вторичными аминами образуются (бис)аминодиолы **7a,b**, **8a,b** и **9a,b**, продукты независимого раскрытия эпоксидных фрагментов, а в случае **транс-2** происходит образование исключительно продуктов **10a,b**.

Взаимодействием (бис)азиды **3** с фенилацетиленом в условиях CuAAC-реакции был получен (бис)триазол **11**.

Таким образом, была продемонстрирована возможность получения (бис)азидо- и (бис)аминодиолов, а также (бис)триазолов, исходя из (бис)оксирановых структур, и разработан новый синтетический подход к производным оксабициклонона.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Литература

1. Lee S.H., Kohn H. Efficient synthesis of medium-sized cyclic ether diamines // J. Org. Chem. 2002. Vol. 67. P. 1692-1695.

Синтез производных дигидропиримидинов с фенольными заместителями и исследование их антиокислительных свойств

Сабитов Э.Р., Примерова О.В., Кошелев В.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: erikser@yandex.ru

Пиримидины и их производные проявляют широкий спектр биологической активности. Структурный фрагмент пиримидина встречается в ряде синтетических лекарственных средств и является модификатором уже существующих биологически активных структур [1]. Введение в структуру дигидропиримидинона фенольного фрагмента позволяет получить соединения, обладающие комплексом полезных свойств, в том числе антиокислительных [2]. Одним из самых распространенных способов получения дигидропиримидинов (-тионов) является реакция Биджинелли (схема 1).

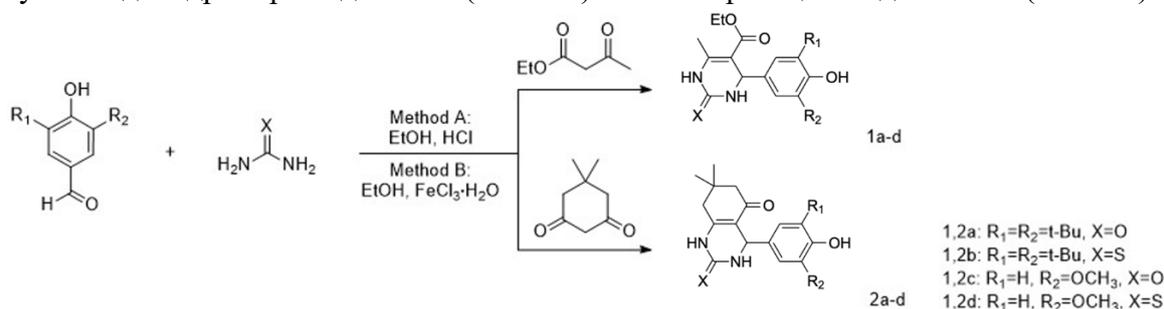


Схема 1. Синтез дигидропиримидинов (-тионов) 1,2a-d

Было установлено, что оптимальные выходы продукта достигаются при использовании в качестве катализатора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10% моль.) для дигидропиримидинона (-тиона) с 2,6-дитретбутилфенольным фрагментом и HCl – с метоксифенольным. Соединения были получены с удовлетворительными выходами.

Для ряда полученных соединений была исследована антиокислительная активность феррицианидным методом (рис. 1).

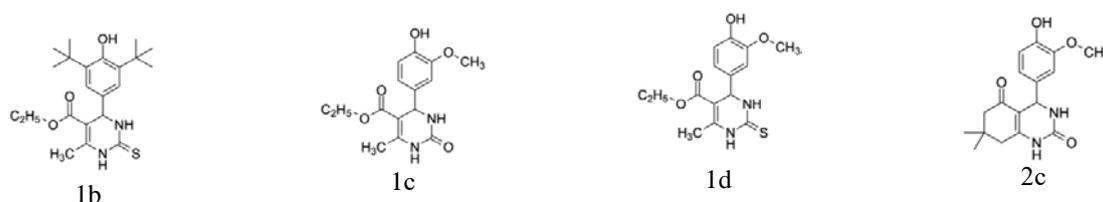


Рисунок 1. Антиокислительная активность полученных веществ

Исследовалась способность антиоксидантов в пробе восстанавливать ионы железа Fe^{3+} в составе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до Fe^{2+} в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при этом проба окрашивается в синий цвет с максимумом поглощения при 700 нм. Для оценки антиокислительных свойств полученных дигидропиримидинов (-тионов) в качестве образца сравнения был использован агидол-1. Наибольшую антиокислительную активность проявляет дигидропиримидинтион с метоксифенольным фрагментом, в то же время соединения 1b-d проявляют лучшую, чем у агидола-1, антиокислительную активность.

Литература

- Singh S., Schober, A., Gebinoga M., & Gross G. A. Convenient method for synthesis of thiazolo [3, 2-a] pyrimidine derivatives in a one-pot procedure //Tetrahedron letters. – 2011. – Т. 52. – №. 29. – С. 3814-3817.
- Koshelev V. N., Primerova O. V., Ivanova L. V., Kutcherov V. G. Synthesis of Triazole Derivatives with Sterically Hindered Phenol Fragments //Organic Preparations and Procedures International. – 2020. – Т. 53. – №. 1. – С. 9-17.

**Синтез 10-замещенных N-алкил-тетрагидробензо[b][1,6]нафтиридинов****Самойлова А.А., Раеси Г.Р., Куликова Л.Н.**

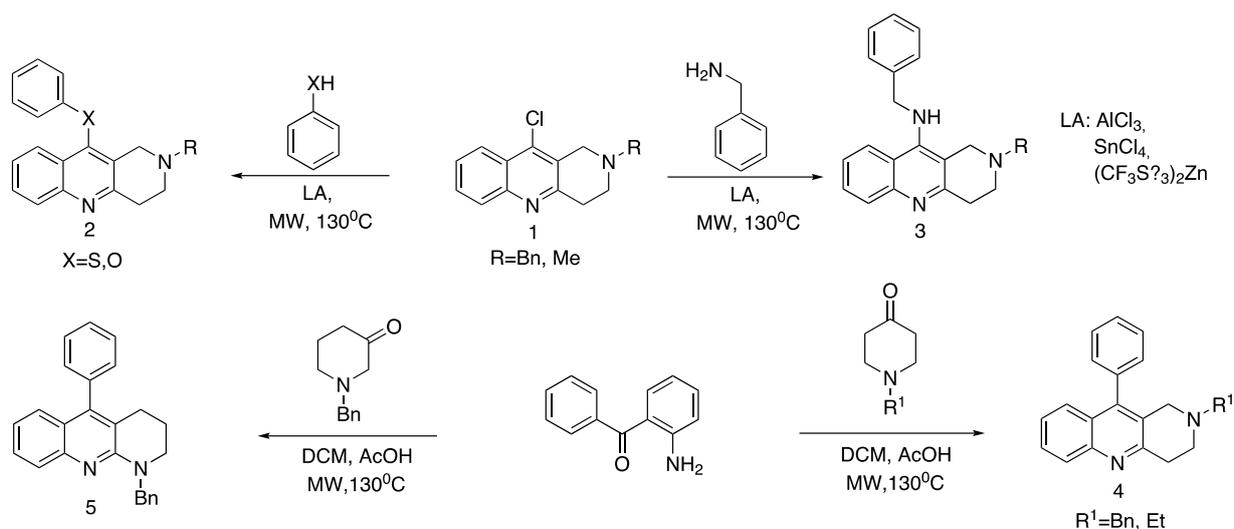
Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и
естественных наук, Москва, РоссияE-mail: alina.alina.samoylova@mail.ru

Бензо[b][1,6]нафтиридины представляют собой гетероциклические соединения, интерес к которым вызван их весьма высокой биологической активностью. Структура бензонафтиридинов, содержащих тетрагидропиридиновый фрагмент, родственна такрину, а также бензоконденсированные аналоги нафтиридинов являются структурным блоком алкалоида ааптамина, содержащегося в индонезийской губке *Aaptos suberitoides*, который обладает антибактериальной и противораковой активностью [2]. Однако, поиск модернизированных методов синтеза, изменение структуры данных соединений, а именно замена функциональных групп, открывают новые пути дальнейших химических исследований.

Так, нами была отработана методика замены атома галогена в исходных тетрагидробензо[b][1,6]нафтиридинах **1** на S, N, O-нуклеофилы. Продукты реакций были получены в условиях микроволновой активации в присутствии кислот Льюиса.

10-фенилзамещенный тетрагидробензо[b][1,6]нафтиридин **4** был синтезирован из 2-аминобензофенона в условиях кислого катализа и микроволновой активации [1]. При использовании изомерного N-бензилпиперидона-3 в аналогичных условиях происходит образование тетрагидробензо[b][1,8]нафтиридина **5**.

**Литература**

1. Bailey H. V. et al. Rapid and Efficient Microwave-Assisted Friedländer Quinoline Synthesis // *ChemistryOpen*. – 2020. – Т. 9. – №. 11. – С. 1113-1122.
2. Mishra K. et al. Ag (I)-Catalyzed one-pot synthesis of 4-fluorobenzo [b][1, 6] naphthyridines and 4-fluoroisoquinolines via iminofluorination of alkynes with Selectfluor // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2017. – Т. 4. – №. 9. – С. 1794-1798.





Синтез конъюгатов на основе тритерпеновых кислот и N-ацетил-D-галактозамина с цитотоксическими свойствами против гепатоцеллюлярной карциномы

Селезнев Е.И., Ямансаров Э.Ю., Белоглазкина Е.К.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: egorselez@yandex.ru

Гепатоцеллюлярная карцинома (ГЦК) является наиболее распространенным типом первичного рака печени [1], он обладает крайне высокой летальностью (90%), что делает поиск эффективного препарата для лечения данного заболевания актуальным направлением исследований.

Тритерпеновые кислоты, выделяемые из растительного сырья, обладают ярко выраженными цитотоксическими свойствами на клеточной линии ГЦК [2]. Но данные соединения не используются для терапии рака печени из-за ряда недостатков (гидрофобность, низкая биодоступность и неудовлетворительный фармакологический профиль). Для улучшения фармакологического профиля исходных соединений нами была произведена их модификация при помощи введения известного лиганда асиалогликопротеинового рецептора ASGPR - N-ацетил-D-галактозамина (GalNAc) [3] через гидрофильный линкер на основе триэтиленгликоля для повышения водорастворимости конечных соединений. Для сборки целевых продуктов (Рис. 1) использовались реакции этерификации и [3+2]-азид-алкинового циклоприсоединения. Для сравнения влияния положения конъюгации на цитотоксическую активность тритерпеновых кислот фрагменты GalNAc вводились по гидроксильной, карбоксильной или по обеим группам.

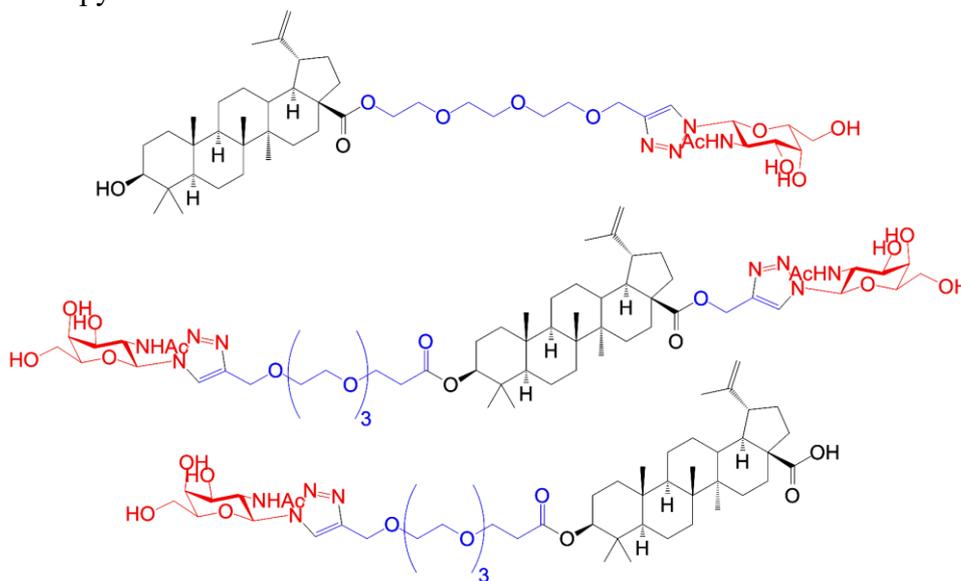


Рис. 1. Структуры конечных конъюгатов на примере бетулиновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1450.2021.1.3)

Литература

1. Dutta R., Mahato R. I. Recent Advances in Hepatocellular Carcinoma Therapy // *Pharmacol. Ther.* 2017. Т. 173. С. 106-117.
2. Ямансаров Э.Ю., Салтыкова И.В., Ковалев С.В. и соавт. Синтез и цитотоксичность новых ацетиленсодержащих производных пентациклических тритерпеноидов. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2019. № 4. С. 855-861.
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.





Взаимодействие азометин-илидов на основе саркозина и формальдегида с 3-нитрохроменами и 3-нитробензофуранами

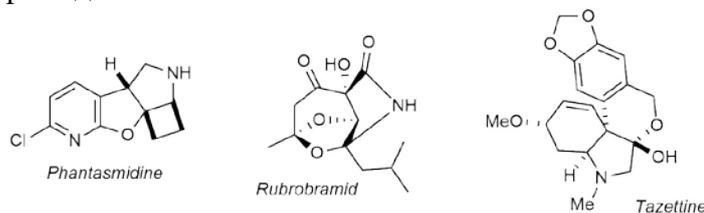
Семенова И.А., Осянин В.А.

Аспирант, 3 года обучения

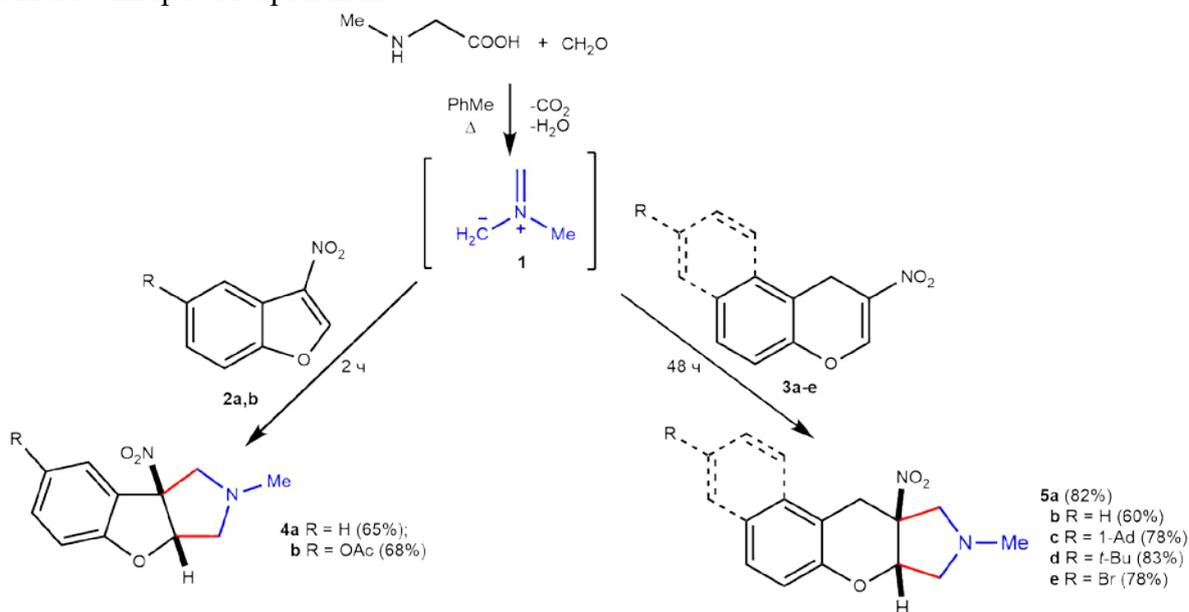
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нестабилизированных азометин-илидов известны уже более 50 лет [1] и на сегодняшний день широко используются в органическом синтезе. Данные процессы открывают доступ к большому числу биологически активных пятичленных гетероциклов, труднодоступных другими способами. 3-Нитро-4*H*-хромены и 3-нитробензофураны являются активными дипольофилами и обладают высоким синтетическим потенциалом в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Важно отметить также, что фрагмент фурано- и пиранопирролидина встречается в ряде природных алкалоидов, например, таких как фантасмидин, рубробрамид и тазеттин.



В настоящей работе показано, что нестабилизированный азометин-илид **1**, генерируемый *in situ* из параформа и саркозина, способен вступать в [3+2]-циклоприсоединение с 3-нитробензофуранами **2a,b**, 3-нитро-4*H*-хроменом **3a** и 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменами **3b-e**. Реакция протекает диастереоселективно в кипящем толуоле с образованием производных бензофууро[2,3-*c*]пирролидина **4a,b** и хромено[2,3-*c*]пирролидина **5a-e** в виде *cis*-изомеров. При этом деароматизация 3-нитробензофуранов **2a,b** происходит значительно быстрее, чем циклоприсоединение с участием 3-нитро-4*H*-хроменов **3a-e**.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-10109).

Литература

1. Rizzi G. P. Evidence for an Azomethine Ylide Intermediate in the Carbonyl-Assisted Decarboxylation of Sarcosine. A Novel Synthesis of *dl*-Phenylephrine Hydrochloride // J. Org. Chem., 1970, Vol. 35 (6), 2069–2072.



Синтез полициклических производных оксафосфорининов, проявляющих биологическую активность

Сенникова В.В.,¹ Садыкова Ю.М.,² Воронина Ю.К.³

Аспирант третьего года обучения

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: sennikovalera@gmail.com

Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения широко распространены в органической химии благодаря возможности существенного усложнения структуры соединений всего за одну синтетическую стадию. Однако в литературе не так много данных об использовании фосфорсодержащих непредельных гетероциклов в качестве дипольофила.[1] Оксафосфоринины[2] являются перспективной платформой для проведения данных реакций.

Установлено, что полученные полициклические структуры проявляют умеренную цитотоксическую активность относительно широко используемого противоопухолевого препарата 5-фторурацил.

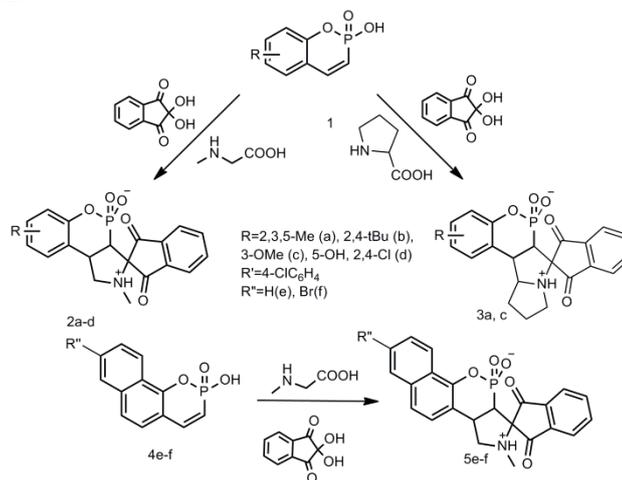


Рис.1 Общая схема синтеза полициклических структур

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-03-00118

Литература

1. Singh M.S., Chowdhury S., Koley S. *Tetrahedron*, 2016, **72**, 1603-1644.
2. Sadykova Yu.M., Zalaltdinova A.V., Trofimova L. M., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2019, 55(11).



Синтез и исследование хиральных конъюгатов биспидина и пиразолина

Середа В. А.¹

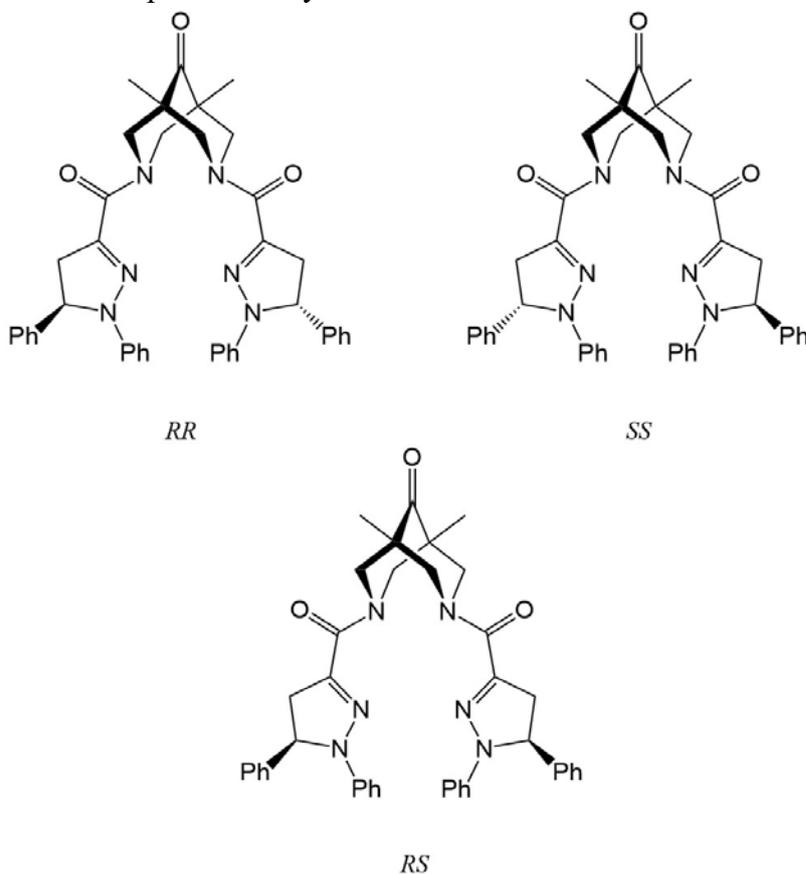
Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: vera.sereda@gmail.com

В настоящей работе нами были синтезированы биспидиновые бис-амиды рацемата и *R*-изомера 1,5-дифенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол-3-карбоновой кислоты. Структуры продуктов реакции ацилирования были предсказаны по спектрам ¹H-ЯМР и подтверждены рентгеноструктурным анализом.

Среди продуктов данного синтеза ожидается три изомера: (*R,R*)-, (*S,S*)- и мезо-форма, (*R,S*)-изомер. В реакции с рацематом ожидалось все три продукта, а в реакции с *R*-изомером только (*R,R*)- ввиду отсутствия *S*-изомера. Это было подтверждено тонкослойной хроматографией и ЯМР-спектроскопией. Диастереомерные продукты реакций были выделены при помощи колоночной хроматографии, охарактеризованы методами ¹H-, ¹³C-ЯМР, рентгеноструктурным анализом и масс-спектрометрией. Сложность и различие ЯМР-спектров изучаемых соединений объясняется *син-анти*-изомерией и разной симметрией молекул.



Синтез 2-фенил-6-винилиндолизина

Сиднева В.В., Сухоносик Н.С., Щелкунова Е.О., Кофанов Е.Р.

Аспирант 3 года обучения

¹Ярославский государственный технический университет

Институт химии и химической технологии, Ярославль, Россия

E-mail: sidneva-vera@mail.ru

Соединения, содержащие в молекуле гетероциклический фрагмент, имеют важное значение для фармацевтической химии и технологии. Индолизины - конденсированные системы, содержащие узловой атом азота, обладают антибактериальной, противовоспалительной активностью [1] и могут применяться в качестве активных фармацевтических субстанций в производстве лекарственных препаратов. Также индолизины могут применяться в качестве красителей.

В ходе данной работы был осуществлен синтез новых представителей ряда индолизинов (4) – 6-винил-2-фенилиндолизина и 2-фенил-6-этилиндолизина.

Получение индолизинов (4) осуществляли по реакции Чичибабина, заключающейся во взаимодействии 2-алкилпиридина с α -галогенкарбонильным соединением в присутствии основания. В первую очередь по известной методике [2] был получен фенацилбромид (2), который затем вводился в реакцию с 2-метил-5-винилпиридином и 2-метил-5-этилпиридином (1).

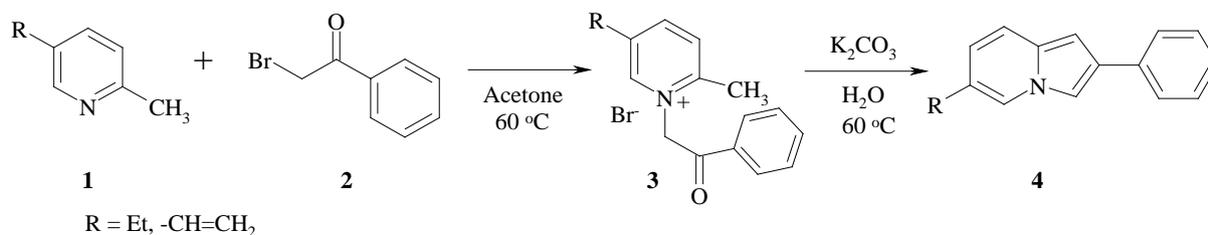


Схема 1. Синтез 6-винилиндолизинов

Синтез индолизинов (4) осуществляли в две стадии. На первой стадии осуществляли взаимодействие 2-метилпиридинов (1) с фенацилбромидом (2) реакцию осуществляли при температуре 60 °С в ацетоне. На второй стадии осуществляли циклизацию α -монозамещенной соли пиридиния (3) под действием карбоната калия [2]. В результате был получен ранее не синтезированный 6-винил-2-фенилиндолизин, который в дальнейшем планируется использовать в реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи.

Строение и чистота полученных соединений подтверждены их ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектрами.

Литература

1. Препаративная органическая химия: Реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Титце Л., Айхер Т. Пер. с нем. – М.: Мир, 2013 – 704 с.
2. Singh G.S., Mmatli E.E. Recent progress in synthesis and bioactivity studies of indolizines // E. J. Med. Chem. 2011. Vol.46. P. 5237-5257.



Синтез новых донорно-акцепторных хромофоров, содержащих акцепторный нитрилонитрильный фрагмент

Сизова Т.С., Зайцева И.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: tanechka01@list.ru

Органические донорно-акцепторные хромофоры (ДАС), представляющие собой π -связанные донорные (D) и акцепторные (A) фрагменты, привлекают значительное внимание ученых благодаря широкому спектру применения материалов на их основе в нелинейной оптике и фотовольтаике, при изготовлении устройств хранения данных, органических светодиодов и т.д. Акцепторы на основе цианоорганических соединений являются одними из наиболее многообещающих для применения в органических электронных устройствах [1]. В данной работе нами представлены результаты синтеза и исследования спектрально-люминесцентных свойств новых ДАС с акцепторным 3,5-дицианопиридиновым фрагментом. В качестве базового соединения был использован впервые синтезированный нами 6-хлор-3,5-дицианопиридин **1**, а далее путем замещения атома галогена синтезированы соединения **2-5** с различными заместителями в положение 6 (схема).

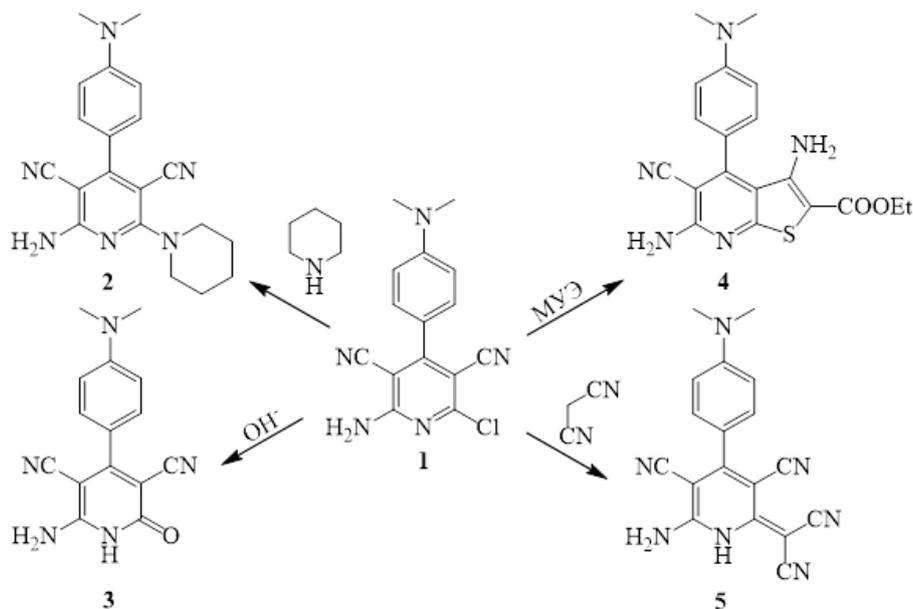


Схема 1. Синтез ДАС с акцепторным 3,5-дицианопиридиновым фрагментом

При исследовании оптических свойств соединений **1-5** было обнаружено, что природа растворителя практически не сказывается на положения максимумов поглощения, которые располагаются в области 247-393 нм. Максимумы флуоресценции в бензоле располагаются в диапазоне 420-465 нм. Батохромно смещаясь с увеличением полярности растворителя, положение максимумов в ДМСО достигает значений 467-546 нм. Наиболее высокими квантовыми выходами обладают соединения **1,3,4**, достигая 47.1 %. В неполярных растворителя квантовые выходы в целом значительно выше по сравнению с полярными. Исключением является соединение **2**, для которого была обнаружена обратная закономерность.

Литература

1. Milan Kivala, a Corinne Boudon, b Jean-Paul Gisselbrecht, b Paul Seiler, a Maurice Grossb and Francois Diederich. A novel reaction of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ): charge transfer chromophores by [2 + 2] cycloaddition with alkynes // Chemical Communications, 2007, Issue 45, 4731-4733.



Синтез и строение 2-цианоиминогидрохиназолинов на основе N-цианоганидина и карбонильных соединений

Скляр А.Е., Пузанов Д.А.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: annasklyar2502@gmail.com

К настоящему времени N-цианоиминопиримидины хорошо изучены в том числе и в плане выявления их биоактивности [1,2], что предопределяет постановку исследований в области химии новых родственнопостроенных соединений с конденсированными и линейносвязанными (гетеро)циклами.

Нами впервые получены 2-цианоиминохиназолины 1a-d, содержащие арильные и гетарильные заместители посредством конденсации N-цианоганидина с доступными 2,6-дилиденциклогексанонами при варьировании строения терминальных замещающих групп (арил, фурил). Реакция протекает регионаправленно в условиях основного катализа с выходом целевых продуктов 60-80 %.

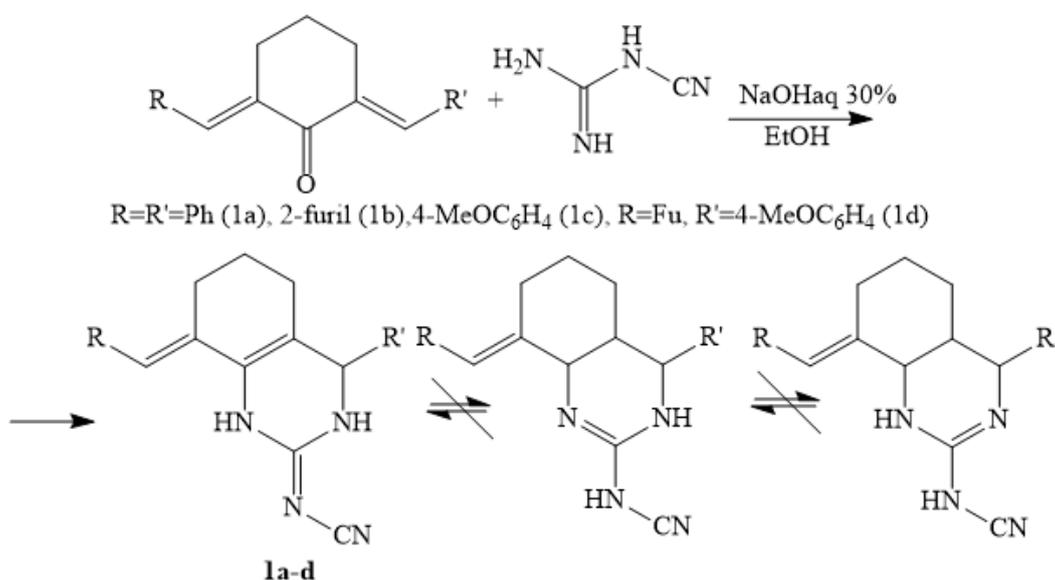


Схема 1. Синтез 2-цианоиминогидрохиназолинов

На основании спектральных данных (ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, двумерные корреляции HSQC, HMBC) и квантово-химических расчетов (метод DFT-B3LYP, базис 6-31G**) установлено, что из возможных таутомерных форм реализуются наиболее стабильные изомеры 1a-d. Предложена схема формирования последних, включающая конденсацию Михаэля, последующую иминно-аминную таутомерию, внутримолекулярную азоциклизацию и дегидратацию.

Полученные 2-цианоиминогидрохиназолины перспективны для дальнейшего изучения их биологической активности и модификации структуры.

Литература

1. Amr A., Elsayed E., Al-Omar M., Badr Eldin H., Nossier E., Abdallah M. Design, Synthesis, Anticancer Evaluation and Molecular Modeling of Novel Estrogen Derivatives // *Molecules*. 2019. 24 (3). P. 416.
2. Moustafa A.H, Amer A.A. Unexpected products from the reaction of chalcones with cyanoguanidine // *Tetrahedron*. 2017. P. 326-327.



Особенности взаимодействия гексаметилендиизоцианата с ароматическими и гетероциклическими аминами

Скрылькова А.С., Егоров Д.М.

Студентка, 4 курс специалитета

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

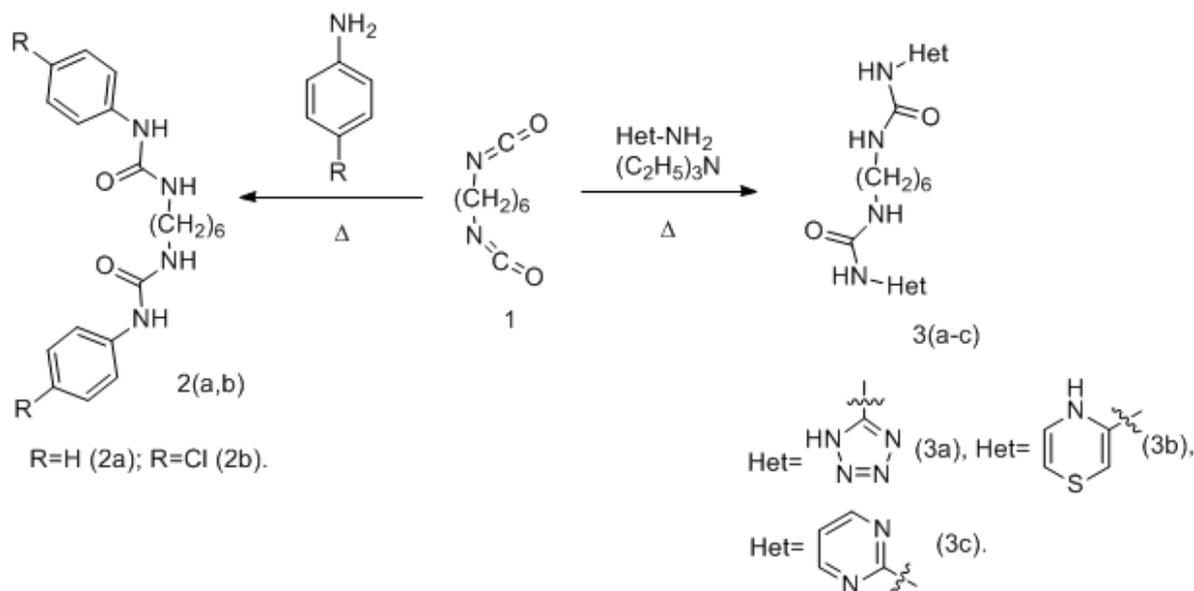
e-mail: askrylkova@gmail.com

В настоящее время основное применение диизоцианатов — получение полиуретанов, но достаточно малоизученным остаётся получение на их основе низкомолекулярных соединений, которые могут использоваться как эффективные компоненты для различных материалов. Широкое разнообразие вводимых аминных компонентов позволяет говорить о возможности варьирования и настраивания свойств получаемых компонентов.

В данной работе нами было изучено взаимодействие гексаметилендиизоцианата с гетероциклическими и ароматическими аминами, проведенное в петролейном эфире в качестве растворителя. Из литературы известно, что диизоцианаты легко реагируют с алифатическими аминами, с гетероциклическими и ароматическими аминами исследований проведено существенно меньше, однако по имеющимся данным, можно говорить, что реакция протекает медленнее.

Взаимодействие ароматических аминов с гексаметилендиизоцианатом при комнатной температуре происходит достаточно медленно, поэтому реакция проводилась при кипячении и протекала за 6-8 часов. Выходы варьировались в диапазоне 92-95%.

Реакция гексаметилендиизоцианата с гетероциклическими аминами при комнатной температуре протекает очень медленно, кипячение раствора помогает немного ускорить протекание реакции. Добавление в реакционную массу каталитических количеств триэтиламина позволяет реализовать реакцию за 8-10 часов. Выходы варьировались в диапазоне 91-97%.



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

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ).



Органокаталитическое асимметрическое присоединение по Михаэлю производных койевой кислоты к 2-нитроаллильным карбонатам

Смирнов М.В.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

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

²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, лаборатория тонкого органического синтеза № 11 имени И.Н. Назарова, Москва, Россия

E-mail: maksim.smirnov@chemistry.msu.ru

В настоящее время известно ограниченное число работ, посвященных асимметрическому синтезу производных койевой кислоты [1], содержащей в своей структуре γ -пироновый цикл, входящий в состав многих биологически активных молекул. Нашей группой [2] было предложено провести реакцию присоединения по Михаэлю производных койевой кислоты **1** к 2-нитроаллильным карбонатам **2** в присутствии органокатализатора **3** с получением хиральных бис-аддуктов **4/epi-4** (Рис. 1, таблица 1).

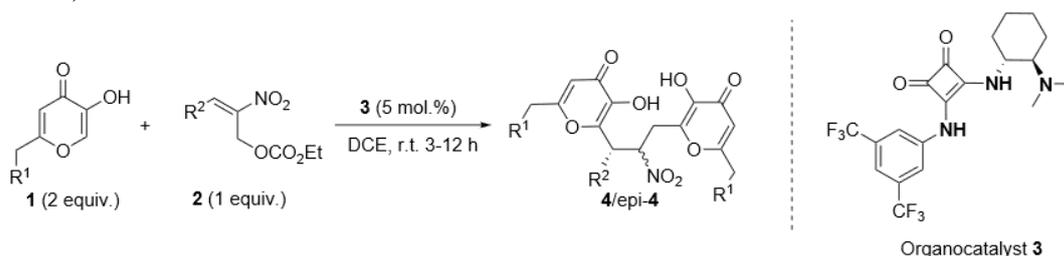


Рис. 1. Общая схема реакции присоединения по Михаэлю производных койевой кислоты **1** к 2-нитроаллильным карбонатам **2** под действием органокатализатора **3**

Таблица 1. Субстратная область реакции

Entry	R ¹	R ²	T, h	Total yield of 4/epi-4 , %	ee (4/epi-4), %
1	H (1a)	4-ClC ₆ H ₄ - (2b)	3	(4ab) 96	96/93
2	H (1a)	4-BrC ₆ H ₄ - (2c)	3	(4ac) 90	90/87
3	H (1a)	4-FC ₆ H ₄ - (2d)	3	(4ad) 92	97/77
4	H (1a)	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ - (2e)	12	(4ae) 96	94/90
5	H (1a)	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ - (2f)	12	(4af) 94	97/76
6	H (1a)	C ₆ H ₅ -CH=CH- (2g)	8	(4ag) 80	97/87

Оказалось, что соединения **4** образуются в виде неразделимой смеси диастереомеров. Нам удалось получить индивидуальные компоненты путем ацилирования свободной гидроксигруппы и последующего хроматографического разделения с получением производных **5ab** и epi-**5ab** (Рис. 2).

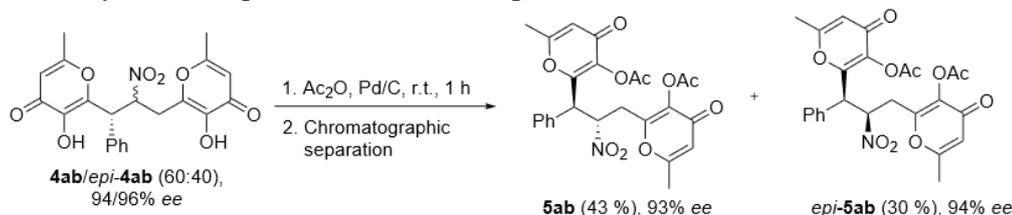


Рис. 2. Получение индивидуальных диастереомеров **5ab** и epi-**5ab**

Литература

1. Wang, J., Zhang, Q., Zhang, H., Feng, Y., Yuana, W., Zhang, X. // *Org. Biomol. Chem.* 2012. Vol. 10. P. 2950–2954.
2. Kovalevsky, R. A., Smirnov, M. V., Kucherenko, A. S., Bykova, K. A., Shikina, E. V., Zlotin, S. G. // *Organocatalytic Asymmetric Double Addition of Kojic Acids to 2-Nitroallylic Carbonates.* *European J. Org. Chem.* 2022. Vol. 2022. P. 1435.



Синтез оснований Манниха на основе *N*-имида малеопимаровой кислоты

Смирнова А.А.

Аспирант, 1 год обучения

Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия

E-mail: bazunova03@yandex.ru

Интерес к функционально замещенным производным малеопимаровой кислоты обусловлен широким спектром их биологической активности и высокой реакционной способностью. Известно, что её азотсодержащие производные, модифицированные по ангидриднему кольцу, обладают фунгицидным, нематоцидным, антибактериальным и цитотоксическим действиями.

Реакция α -аминометилирования (реакция Манниха) в настоящее время является одним из важнейших инструментов органического синтеза. Вариантом конденсации по Манниху является реакция аминометилирования имида дикарбоновых кислот, представляющая собой удобный способ получения соединений, содержащих в своей структуре *N*-алкилимидный фрагмент.

Целью данной работы являлся синтез новых гетероциклических дитерпеновых производных на основе реакции аминоалкилирования имида метилмалеопимарата вторичными аминами в присутствии параформальдегида и хлорида меди (I) в качестве катализатора.

Трёхкомпонентная конденсация соединения **1** с формальдегидом и вторичными аминами (пирролидин, морфолин, *N*-метилпиперазин и гомопиперазин) протекала в течение 24 часов при комнатной температуре в среде 1,4-диоксана с образованием продуктов *N*-аминоалкилирования **2-5** с выходами 70-82 % после очистки методом колоночной хроматографии (схема 1). Полученные продукты идентифицированы с использованием масс-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

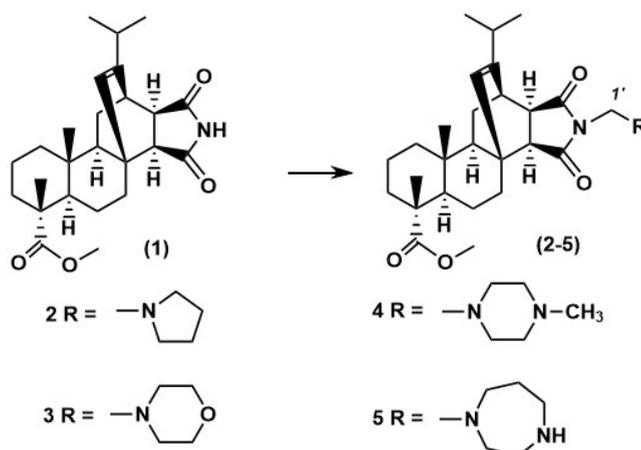


Схема 1. Синтез гетероциклических дитерпеновых производных на основе имида метилмалеопимарата

Таким образом, на основе реакции аминоалкилирования имида метилмалеопимарата вторичными аминами осуществлен синтез новых гетероциклических дитерпеновых производных с пирролидиновым, морфолиновым, *N*-метил-пиперазиновым и гомопиперазиновым фрагментами.

Работа выполнена по теме Госзадания № 1021062311392-9-1.4.1.



Синтез *N*-замещенных диарентиазепинонов, содержащих первичную сульфонамидную группу – перспективных ингибиторов карбоангидразы человека

Смирнова Д.С., Сапегин А.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: smirnova-darya-s@yandex.ru

В наших ранних исследованиях было показано, что *N*-замещенные диареноксозепиноны, содержащие первичную сульфонамидную группу, проявляют биологическую активность как ингибиторы некоторых жизненно важных изоформ карбоангидразы человека [1]. Мы предполагаем, что аналогичные производные тиазепинонов будут также проявлять похожие свойства по отношению к данному металлоферменту.

В качестве ключевого прекурсора в работе нами была использована 2-(фенилтио)безойная кислота **3**, с выходом 66% получаемая из тиосалициловой кислоты **1** и *o*-нитрохлорбензола **2** при проведении реакции в смеси $H_2O/i\text{-PrOH}$ в присутствии K_2CO_3 . Для синтеза целевых тиазепинонов **5** мы разработали однореакторный протокол, включающий две последовательные стадии. Так, на первой стадии описываемого превращения происходит амидирование кислоты **3** различными первичными аминами, протекающее за счет активации карбоксильной группы в **3** системой реагентов EDCI+HOBT+DIEA и приводящее к образованию амидов **4**. На второй стадии процесса из интермедиатов **4** при участии Cs_2CO_3 в результате реакции денироциклизации формируются трициклические системы **5** с выходом 32-59%. Кроме того, для ряда тиазепинонов **5** мы осуществили окисление сульфидного фрагмента до сульфонового под действием $NaIO_4$ с получением продуктов **6**.

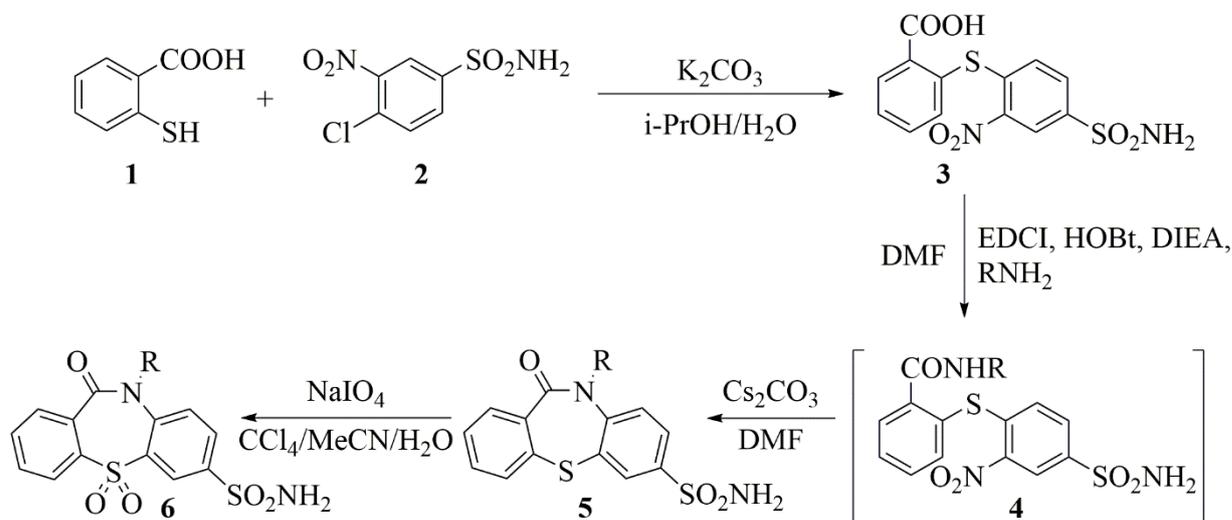


Схема 1. Общая стратегия синтеза тиазепинонов и их окисленных аналогов

Литература

1. A. Sapegin, S. Kalinin, A. Angeli, C. T. Supuran, Mikhail Krasavin. Unprotected primary sulfonamide group facilitates ring-forming cascade en route to polycyclic [1,4]oxazepine-based carbonic anhydrase inhibitors // *Bioorganic Chemistry*. 2018. Vol. 76. P. 140-146

**Взаимодействие кремнийсодержащих енинов и диазометана****Соков С.А.,^{1,2} Злотский С.С.¹, Голованов А.А.²**

Аспирант, 3 год обучения

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия²Тольяттинский государственный университет, Тольятти, РоссияE-mail: s.a.sokov.tltsu@gmail.com

Взаимодействие между диазосоединениями и ненасыщенными соединениями с образованием гетероциклических фрагментов является хорошо изученной темой [1,2]. Взаимодействие с полицентрическими молекулами, обладающими разными по активности реакционными центрами в литературе практически не описано. Особый интерес вызывают соединения со связями C=C и C≡C - енины, чьи химические превращения не до конца изучены. Нами изучено взаимодействие кремнийсодержащего 1,3-енинового производного кислоты Мельдрума (**1**) с эфирным раствором диазометана.

Было показано, что енин **1** ввиду поляризационного эффекта C=O групп, легко взаимодействуют с диазометаном специфически по двойной C=C связи, сохраняя тройную и триметилсилильную группу, что было подтверждено спектроскопией ЯМР. Продуктом реакции, вопреки ожидаемому пиразолину **2** являлся циклопропан **3** (схема 1), что может быть объяснено повышенной нестабильностью пиразолина **2** по сравнению со спироциклопропаном. Мы допускаем, что реакция проходит через образование пиразолина **2** в качестве промежуточного соединения.

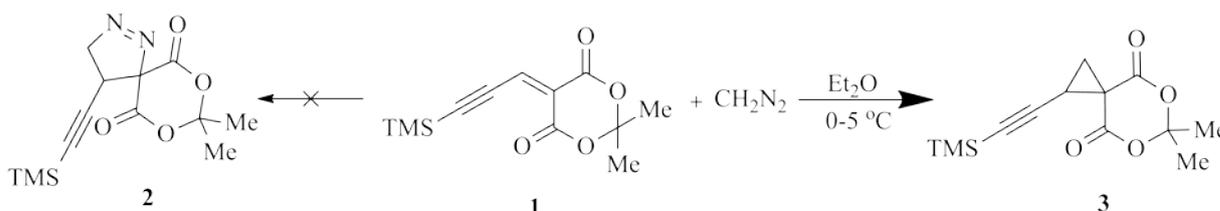


Схема 1. Реакция взаимодействия триметилсилильного енина с диазометаном

Реакция протекает без катализаторов, с бурным выделением азота. Проведение аналогичной реакции с 5-кратным избытком диазометана по отношению к енину **1** все равно приводит к образованию спироциклопропана **3**. Выход целевого продукта составил 78%, что может быть объяснено образованием минорных примесей полимерного характера.

Таким образом, нами было показано, что реакция электронодефицитного 1,3-енина с диазометаном без катализаторов или дополнительной обработки приводит к образованию спироциклопропанового производного с хорошим выходом.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.

Литература

1. Khanova, M.D., Sultanova, R.M., Zlotskii, S.S., Dokichev, V.A., Tomilov, Y.V. Russ. Catalytic reactions of unsaturated carbonyl compounds and their derivatives with diazomethane // Russian chemical bulletin. 2005. Vol. 54. P. 1003-1007.
2. Golovanov, A. A., Gusev, D. M., Odin, I. S., & Zlotskii, S. S. Conjugated 2, 4, 1-and 1, 4, 3-enynones as polycentric electrophiles in synthesis of heterocyclic compounds // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2019. Vol. 55. P. 333-348.



Селективный синтез 3-алкил-2-тиогидантоинов из азидоацетамидов и сероуглерода**Соколов А.И.,^{1,2} Баранов М.С.^{1,2}**

Младший научный сотрудник

¹ Институт биоорганической химии

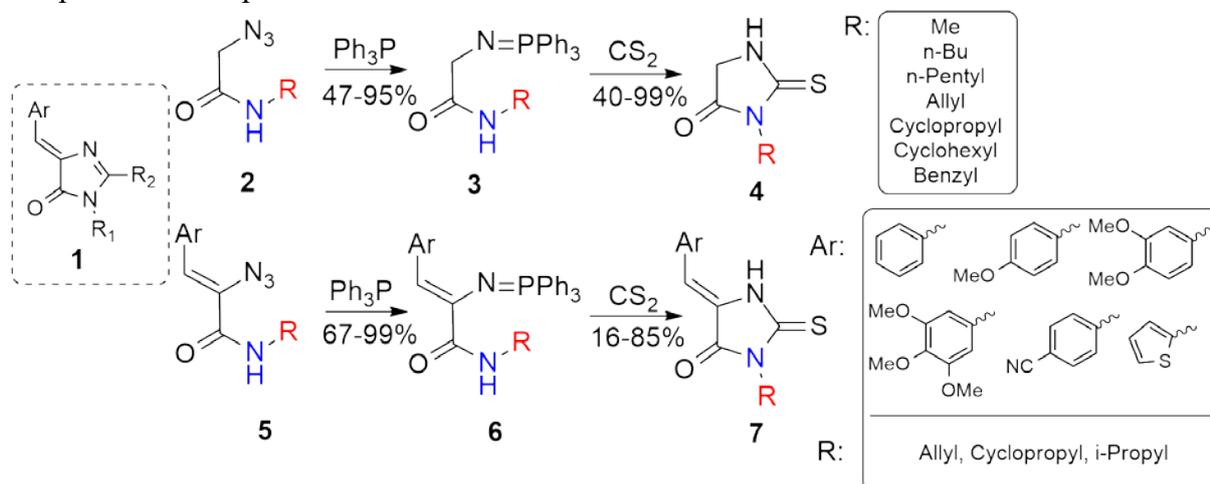
им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (ИБХ), Москва, Россия

² ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, Москва, Россия

E-mail: tonychem@yandex.ru

Производные 2-тиогидантоина (2-тиоксо-4-имидазолидинона) обладают широким спектром биологической активности [1]. Энзалутамид – зарегистрированный цитостатический препарат в лечении рака предстательной железы – содержит остов 2-тиогидантоина. В связи с этим существует интерес к разработке методик, обеспечивающих вариативность заместителей в цикле 2-тиогидантоина для поиска новых соединений-лидеров.

Ранее мы показали, что взаимодействие фосфазенов (**6**) с ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию бензилиденимидазолонов (**1**) – аналогов хромофора зеленого флуоресцентного белка [2]. В настоящей работе мы демонстрируем возможность фосфазенов (**3**) и (**6**) похожим образом взаимодействовать с сероуглеродом с образованием производных 2-тиогидантоина.



Этиловый эфир азидоуксусной кислоты в мягких условиях ацилирует первичные амины с образованием амидов (**2**); амиды (**5**) были получены в результате пептидного синтеза из соответствующих 2-азидокоричных кислот. Амиды (**2**) и (**5**) количественно реагируют с трифенилфосфином с образованием фосфазенов (**3**) и (**6**), обработка которых избытком сероуглерода приводит к созданию 2-тиогидантоинового ядра (**4**) и (**7**). Предположительно реакция протекает через промежуточное образование изотиоцианатной группы, углерод которой подвергается внутримолекулярной нуклеофильной атаке со стороны электронной пары азота амидной группы.

Предложенный способ может быть хорошей альтернативой ранее описанным методикам, в частности использующим взаимодействие N-замещенных эфиров глицина и алкилизотиоцианаты ввиду меньшей синтетической доступности последних.

На основе представленных результатов можно прийти к выводу, что использование реакции фосфазенов с сероуглеродом позволяет создавать производные 2-тиогидантоина с различными алифатическими заместителями в 3-ем положении цикла.

Литература

1. Vengurlekar S., Sharma R, Trivedi P. A Study on the Biological Activity of 2-thioxoimidazolidin-4-ones // Lett. Drug. Des. Discov. 2012, №9 (5), p. 549–555.
2. Zaitseva S. O., Golodukhina S. V., Baleeva N. S., Levina E. A., Smirnov A. Y., Zagudaylova M. B., Baranov M. S. Azidoacetic Acid Amides in the Synthesis of Substituted Arylidene-1-*H*-imidazol-5-(4*H*)-ones. ChemistrySelect, 2018, №3 (30), p. 8593–8596.

Синтез и фотофизические свойства новых представителей цианозамещенных стильбазолов

Сорокин С.П.

Студент, 2 курс магистратуры

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: ssp_9999@mail.ru

Органические вещества, способные осуществлять внутримолекулярный перенос заряда, находят широкое применение в солнечной энергетике, органических светодиодах, сенсорах полярности, вязкости и многом другом [1,2].

Исследование направлено на синтез и изучение донорно-акцепторных 3,4-дицианостирилпиридонов (замещенных 2-стильбазолов) **3**. Разработанная в рамках исследования методика синтеза позволяет получать целевые структуры в три стадии из алифатических/алициклических кетонов и вводить донорные заместители самой разнообразной природы (Схема 1).

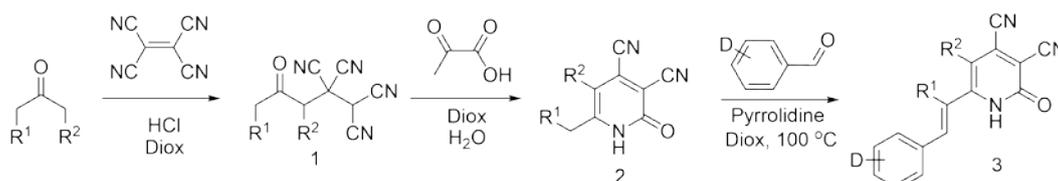


Схема 1. Общая схема синтеза 3,4-дицианостирилпиридонов

Изучены спектры поглощения и флуоресценции синтезированных веществ. Установлено, что соединение **3a** и его гомологи в большинстве растворителей вступают в необратимую фотохимическую реакцию, характеризующуюся батохромным смещением максимума поглощения и флуоресценции со значительным приростом интенсивности испускания (Рис. 1).

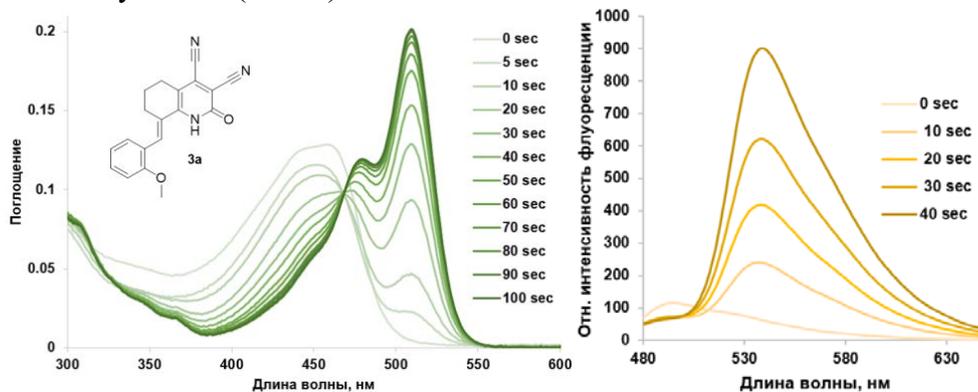


Рис. 1. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) соединения **3a** до и после УФ-облучения в DMSO (10^{-5} М).

Выяснено, что некоторые из синтезированных соединений характеризуются сильным сольватохромизмом, покрывающим практически весь видимый диапазон спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00157.

Литература

1. Roquet, S., Cravino, A., Leriche, P., Alévêque, O., Frère, P., Roncali, J. Triphenylamine–Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol 128. P. 3459–3466.
2. Hong, Jung-Ho., Ko, Min-Sung., Rao, P. Sankara., Cho, Dong-Gyu. Systematic Modifications of a Simple Tolane: Another Category of Viscosity Sensor // Org. Lett. 2019. Vol. 21. P. 10085–10089.

Новые пролекарства платины(IV) с контролируемой фотоактивацией
Д.В. Спектор¹, О.О. Красновская¹, К.Г. Павлов¹, А.С. Ерофеев¹, П.В. Горелкин¹, Е.К. Белоглазкина¹, А.Г. Мажуга²

Аспирант 3 года обучения

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

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

email: daniil.spektor@chemistry.msu.ru

Противоопухолевые платиносодержащие препараты, несмотря на широкое распространение в клинической практике, обладают рядом критических недостатков, в частности, отсутствием селективности по отношению к опухолевым тканям, а также склонностью к побочным реакциям в кровотоке, что значительно снижает эффективность терапии [1]. Для преодоления этих недостатков в качестве одного из подходов в ряде работ разработаны пролекарства платины(IV), содержащие фоточувствительные аксиальные лиганды, которые оказывали цитотоксический эффект селективно при активации видимым светом [2,3].

В настоящей работе был получен ряд пролекарств платины(IV) с фоточувствительными лигандами – производными рибофлавина и БОДИПИ в аксиальном положении. Пролекарства оказались низкотоксичными в темноте, но высокотоксичными при облучении видимым светом. Способность пролекарств к активации под действием излучения показана при помощи ВЭЖХ и электрохимически с использованием платинированного нанозэлектрода.

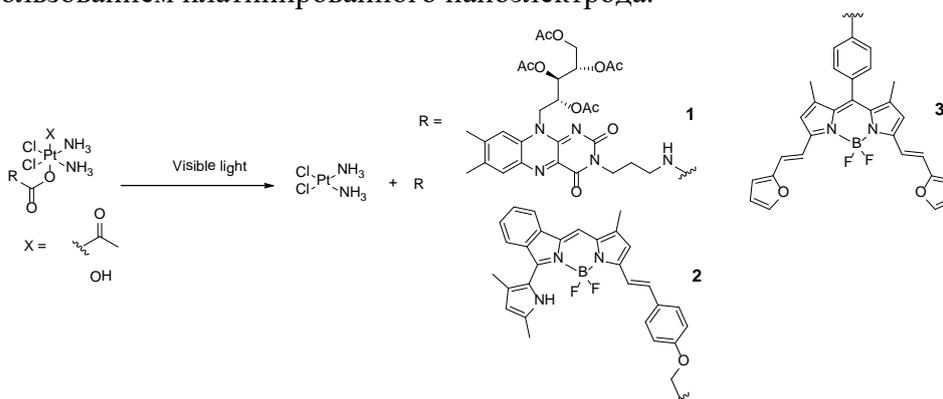


Рис. 1. Общая схема фотоактивации пролекарств платины(IV), синтезированных в данной работе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-74-10059

Литература

1. Johnstone T.C., Suntharalingam K., Lippard S.J. The Next Generation of Platinum Drugs: Targeted Pt(II) Agents, Nanoparticle Delivery, and Pt(IV) Prodrugs // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2016. Vol. 116, № 5. P. 3436–3486.
2. Wang Z., Wang N., Cheng S.C., Xu K., Deng Z., Chen S., Xu Z., Xie K., Tse M.K., Shi P., Hirao H., Ko C.C., Zhu G. Phorbiplatin, a Highly Potent Pt(IV) Antitumor Prodrug That Can Be Controllably Activated by Red Light // *Chem. Elsevier Inc.*, 2019. Vol. 5, № 12. P. 3151–3165.
3. Yao H., Chen S., Deng Z., Tse M.K., Matsuda Y., Zhu G. BODI-Pt, a Green-Light-Activatable and Carboplatin-Based Platinum(IV) Anticancer Prodrug with Enhanced Activation and Cytotoxicity // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 16. P. 11823–11833.

Синтетические подходы к новым редокс-активным карбеновым лигандам
Спиридонов К.А.^{1,2}, Никовский И.А.¹, Павлов А.А.¹, Нелюбина Ю.В.^{1,3}, Полежаев А.В.^{1,3}

Студент, 4 курс специалитета

¹*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН*

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

³*Московский Государственный Технический Университет имени Н. Э. Баумана*
E-mail: kirik7380@gmail.com

Создание современных “умных” материалов требует внедрения в их молекулярную структуру различных функциональных групп, способных предсказуемо изменять свое состояние при определенном направленном внешнем воздействии [1]. Одним из наиболее простых способов такого переключения является обратимое изменение степени окисления одного из атомов в молекуле под действием электрического потенциала или окислителя/восстановителя [2].

В литературе известен ряд N-гетероциклических карбеновых комплексов, содержащих ферроцильный фрагмент [3]. Следует отметить, что в большинстве подобных соединений ферроцилметильный заместитель находится на атоме азота и отделен от карбенового атома углерода несколькими несопряженными связями [4]. В результате окисление/восстановление ферроцильного фрагмента практически не оказывает влияние на электронодонорную способность лиганда, что делает подобный синтетический дизайн неудачным для редокс-переключаемых систем. Мы разработали синтетически простой метод получения нового карбенового комплекса, в котором гетероциклическое кольцо аннелировано с металлоценовым фрагментом, что потенциально позволяет непосредственно влиять на карбеновый центр (рис. 1) [5].

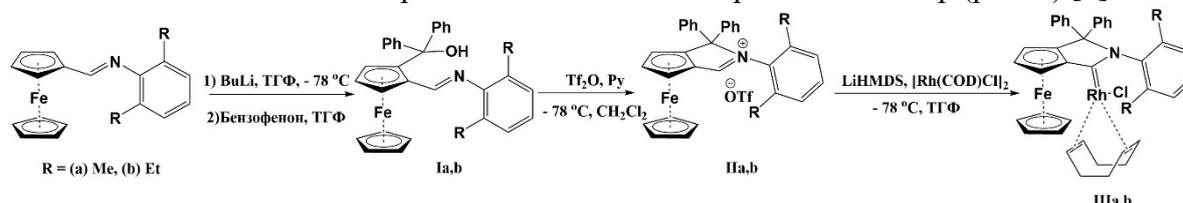


Рис. 1. Трехстадийный синтез новых редокс-активных карбеновых комплексов.

Все соединения были охарактеризованы мультаядерной ЯМР спектроскопией, элементным анализом, а также методом рентгеноструктурного анализа. Полученные комплексы были протестированы в реакциях гидроформилирования и полимеризации алкинов.

Литература

1. Canary J. W. Redox-triggered chiroptical molecular switches // *Chemical Society Reviews*. 2009. V. 38. P. 747.
2. Wang X., Song S., Zhang H. A redox interaction-engaged strategy for multicomponent nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. P. 736.
3. Siemeling U. Singlet Carbenes Derived from Ferrocene and Closely Related Sandwich Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012. V. 2012. P. 3523.
4. Peris E. Smart N-heterocyclic carbene ligands in catalysis // *Chemical reviews*. 2017. V. 118. P. 9988.
5. Nikovskii I. A. et al. Synthetic Approaches to New Redox-Active Carbene Ligands // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2021. V. 47. P. 117.



Параметры спектров ЯМР ^{15}N : сопоставление эксперимента и результатов квантово-химических расчетов.

Станишевский В.В.¹

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: Stvladislav@yandex.ru

Современные квантово-механические расчеты стали надежным инструментом для изучения структуры органических соединений. Одним из наиболее важных параметров являются параметры спектроскопии ЯМР, которые отражают распределение электронов и могут быть использованы для детального изучения молекулярной и электронной структуры. В частности, химические сдвиги ЯМР ^{15}N и непрямые КССВ с участием ядер ^{15}N часто используются для определения положения алкилирования в пуринах и для изучения таутомерных, кислотных, комплексообразующих равновесий и межмолекулярных взаимодействий азотсодержащих соединений.

Спектроскопия ЯМР ^{15}N оказалась особенно полезной для изучения этих явлений, поскольку атомы азота непосредственно задействованы во многих из этих превращений. Давно известно, что непрямые константы спин-спиновой связи являются бесценными параметрами для определения места протонирования и изучения таутомерных равновесий в растворе.

Все квантово-химические расчеты в рамках настоящей работы были выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 MP. На предварительном этапе пространственная структура исследуемых объектов оптимизирована в приближении изолированной молекулы методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности (B3LYP) с базисными функциями 6-311++G(2d,p). Химические сдвиги ^{15}N и КССВ ^{13}C - ^{15}N рассчитаны методом FPT-DFT в приближении B3LYP с базисом 6-311++G(2df,2p).

Статистическая обработка всех данных проводилась в терминах однопараметрической линейной регрессионной модели:

$$J^{\text{exptl}} = \alpha J^{\text{calcd}} + \beta. \quad (1)$$

В случае КВВС для уравнения 1 коэффициент корреляции равен 0,99 при значении коэффициента наклона, незначительно отличающегося от единицы ($\alpha = 0,97 \pm 0,01$) и свободного члена ($\beta = 0,70 \pm 0,14$). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных и рассчитанных ядерных спин-спиновых связей составляет 0,90 Гц, что сравнимо с точностью экспериментальных измерений и квантово-механических расчетов. В случае химических сдвигов ядер ^{15}N коэффициент корреляции равен 0,99 при значении коэффициента наклона, ($\alpha = -1,17 \pm 0,01$) и свободного члена ($\beta = 263,9 \pm 10,0$). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов составляет 37 ppm.

Кластерный анализ совокупности экспериментальных и рассчитанных значений параметров спектроскопии ЯМР ^{15}N , а также используемая в настоящей работе форма представления теоретических и экспериментальных данных в виде двумерного кросс-корреляционного отображения может дать четкое и достоверное представление о строении азотсодержащего соединения по данным ядерного магнитного резонанса.

Литература

1. Marek R. NMR Applications, ^{15}N . Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry: 110–116, 2017.
2. Marek R., Křístková A., Maliňáková K., Toušek J., Marek J., Hocek M., Malkin.G.V. Interpretation of indirect nuclear spin-spin couplings in isomers of adenine: novel approach to analyze coupling electron deformation density using localized molecular orbitals // The Journal of Physical Chemistry A. 2010 Vol. 114(24) P. 6689–6700.
3. Stanishevskiy V.V. and cow., 2022, to be published.



Синтез, строение новых макроциклических оснований Шиффа на основе (тиа)каликс[4]аренов и их d- и f-комплексов в кристаллической фазе
Стрельникова Ю.В.^{1,2}, Азарков А.С.^{1,2}, Князева М.В.^{1,2}, Овсянников А.С.^{1,2}, Исламов Д.Р.^{1,2}, Губайдуллин А.Т.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

Аспирант 1 года обучения

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: JStrelnikova@yandex.ru

Каликс[4]арены, их структурные аналоги тиакаликс[4]арены и функциональные производные являются привлекательными полидентатными лигандами для формирования дискретных надмолекулярных структур (кластеров) как с *d*-, так и *f*-элементами, способных проявлять различные полезные свойства, например мономолекулярный магнетизм, люминесценция и др [1,2]. Более того, строение образующихся твердофазных супрамолекулярных архитектур можно контролировать также за счет правильного выбора используемых вспомогательных лигандов, содержащих N/O донорные атомы [3].

Производные салена широко используются в координационной химии как тетрадентатные хелатирующие лиганды. Их высокая комплексообразующая способность по отношению к *d*- и *f*-катионам металлов позволяет получать на их основе комплексы, обладающие настраиваемыми люминесцентными и магнитными свойствами [4].

В настоящей работе представлен синтез, кристаллические структуры кластеров железа (III) и лантанидов (III) на основе полидентатных оснований Шиффа саленового типа, потенциально способные проявлять магнитные (спин-кроссовер/молекулярный магнетизм) люминесцентные свойства.

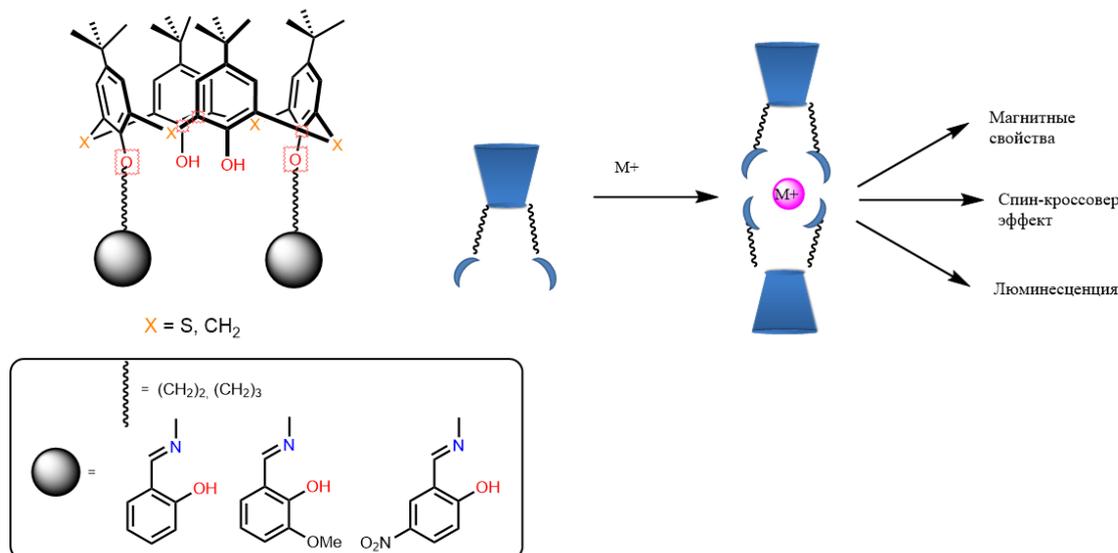


Рис. 1. Стратегия синтеза целевых производных каликс[4]арена и (тиа)каликс[4]арена

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20035.

Литература

1. S. Erdemir, B. Tabakci. Dyes Pigm. 2018. 151. – 116-122.
2. P. G. Sutariya, H. Soni, S. A. Gandhi, A. Pandya. J. Lumin.. 2019. 208, 6-17.
3. A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay Coord. Chem. Rev. 2017, 352, 151–186.
4. A. M. Kaczmarek, P. W. A. Porebski, T. Mortier, F. Lynen, R. Van Deun, K. Van Hecke J. Inorg. Biochem. 2016. 163, 194-205.



Синтез новых имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазинов реакцией 3-тиоксоимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазинов с фенацилбромидами

Стрельцов А. А.,^{1,2} Измestьев А.Н.¹

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*

E-mail: streltsov98@inbox.ru

Основной задачей органической химии и органического синтеза является получение новых соединений с практически-полезными физико-химическими свойствами, а также биологической активностью. В разрезе интенсивно развивающейся медицинской химии синтетические задачи часто сводятся к введению в структуру органического соединения фармакофорного фрагмента или сочетание в одной молекуле нескольких таких групп, позволяющих тонко настраивать биологические свойства целевых соединений.

Известно, что различные азот- и серосодержащие гетероциклические соединения являются удобной платформой для дизайна биологически активных соединений. В частности, производные тиазола, имидазола и 1,2,4-триазина проявляют противоопухолевую, антимикробную и противогрибковую активность [1,2].

Целью настоящей работы стало объединение указанных гетероатомных колец в единую конденсированную трициклическую систему посредством аннелирования 3-тиоксоимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазинов **1** в их реакции с фенацилбромидами **2** (схема 1).

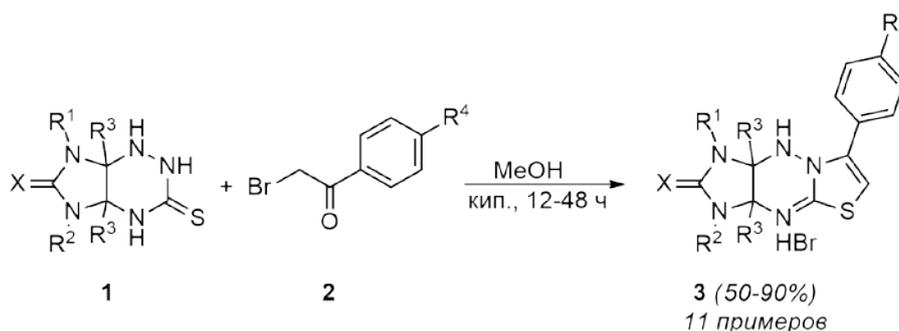


Схема 1. Реакция 3-тиоксоимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазинов с фенацилбромидами

В результате работы изучена региоселективность указанного превращения и установлено, что оно протекает с участием N-2 атома триазинового цикла с образованием имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазинов **3** с высокими выходами. Показано, что в реакцию вступают имидазотриазины **1**, несущие разнообразные заместители в различных положениях конденсированной системы, приводя к целевым структурам, выделяемым в виде гидробромидов. В дальнейшем будет расширен спектр вводимых фенацилбромидов, пополнив таким образом ряд продуктов с электронодонорными и электроноакцепторными группами в фенильном кольце.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук МК-2375.2022.1.3

Литература

1. Kumar R., Sirohi T. S., Singh H., Yadav R., Roy R. K., Chaudhary A., Pandeya S. N. 1,2,4-triazine analogs as novel class of therapeutic agents // Mini-Rev. Med. Chem. 2014. Vol. 14. P. 168-207.
2. Tomasic T., Masic L. P. Rhodanine as a privileged scaffold in drug discovery // Current Medicinal Chemistry. 2009. Vol. 16. P. 1596-1629.



Особенности эпексидирования и гидрирования природных 10-членных лактонов и их полусинтетических производныхСтукалова М.П.^{1,3}, Слукин А.П.,² Федоров А.Н.,^{1,2} Далинова А.А.¹

Студентка, 2 курс магистратуры

¹Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений (ВИЗР), Санкт-Петербург-Пушкин, Россия²Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна (СПбГУПТД), Санкт-Петербург, Россия³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва, Россия

E-mail: moamasha18@gmail.com

Десятичленные лактоны (ноненолиды) представляют значительный потенциал в качестве моделей для разработки пестицидов с механизмами действия, отличными от широко используемых агрохимикатов. Фитопатогенный гриб *Stagonospora cirsii* является «биофабрикой» по производству ноненолидов с разнообразной структурой и биологической активностью, что открывает широкие возможности для получения полусинтетических производных и изучения химических свойств этого класса природных соединений. В работе был использован ряд 10-членных лактонов, продуцируемых грибом *S.cirsii* S-47 - гербарумин I (1), стагонолид А (2) и курвулид А (3). Ввиду низкого содержания в культуральном субстрате веществ 2 и 3 они были получены полусинтетически из метаболитов 1 и 4 с выходами 90 и 48% соответственно.

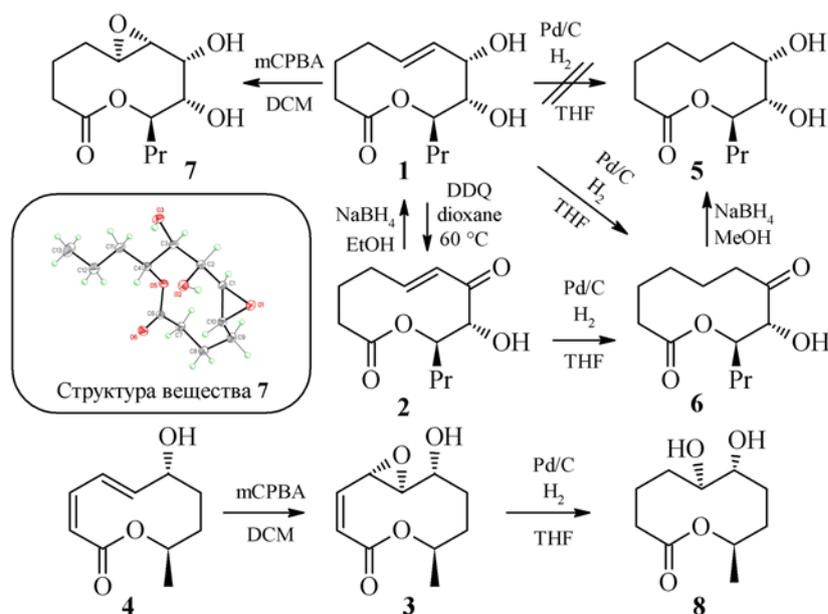


Схема 1. Химическая модификация гербарумина I, стагонолида А и курвулида А.

Гидрирование гербарумина I (1) и стагонолида А (2) в присутствии палладия на угле дает одинаковый продукт – дигидростагонолид А (6). Дигидрогербарумин I (5) может быть получен двухстадийным методом с использованием боргидрида натрия. Как и в случае стагонолида А (2) соединение 6 селективно восстанавливается с образованием единственного из двух возможных С7-эпимеров. Эпексидирование вещества 1 завершается образованием эпоксида 7, выделенного с выходом 80%. Его структура доказана методом РСА. Обнаружено также, что соединение 7 устойчиво к гидрированию, в то время как другой курвулид А (3) реагирует по красной С-С связи с одновременным раскрытием малого цикла с образованием вицинального *цис*-диола 8.

Полученные данные будут учитываться при разработке полусинтетических биорациональных гербицидов на основе природных 10-членных лактонов. В свою очередь библиотека синтезированных производных позволит дополнить уже имеющуюся информацию о взаимосвязи структура-активность для этого класса веществ.



Разработка новых макроциклических лигандов как компонентов радиофармпрепаратов

Тарасенко О.В.^{1,2}, Щукина А.А.², Зубенко А.Д.²

Студентка, 1 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

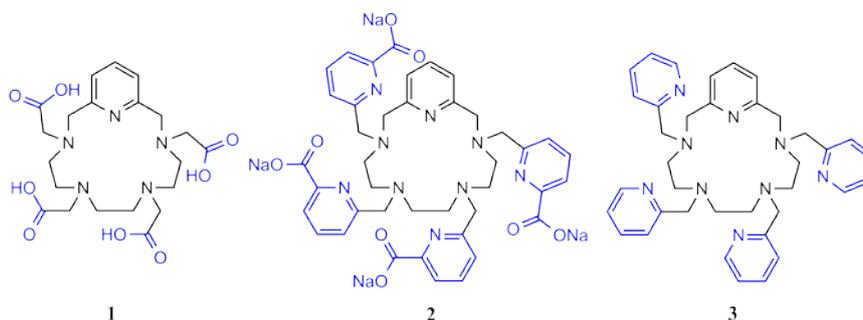
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, России

E-mail: taraseoksana@yandex.ru

Во всем мире продолжает расти число онкологических заболеваний. Одним из современных методов лучевой терапии рака является использование радиофармпрепаратов, которые представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые к векторной биомолекуле. В настоящее время не существует комплексонов, удовлетворяющих всем предъявляемым к ним требованиям, поэтому разработка новых лигандов является актуальной задачей. 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 с карбоксильными, пиколиновыми и пиридинскими хелатирующими группами, структура которых была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Комплексообразующие свойства синтезированных соединений были исследованы рядом методов физико-химического анализа. Методом ЯМР-спектроскопии были изучены комплексы лиганда **1** с катионами Pb^{2+} и Bi^{3+} . С помощью масс-спектрометрии было доказано образование комплексов состава 1:1 лиганда **1** с Bi^{3+} , а также комплексов **3** с Pb^{2+} и Cu^{2+} . Были также получены константы протонирования и устойчивости комплексона **3** с катионами Pb^{2+} и Cu^{2+} методом спектрофотометрического титрования.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-73-10035-П.

Литература

1. Le Fur M., Beyler M., Molnar E. The role of the capping bond effect on cyclen $natY3+/90Y3+$ chelates: full control of the regiospecific N-functionalization makes the difference // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – P. 9534-9537.



**Новый метод синтеза 3,4-дигидро-2H-пиридо[4,3-b]индол****Тарасова Е.С., Плюснина А.А., Куликова Л.Н.**

Студентка, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

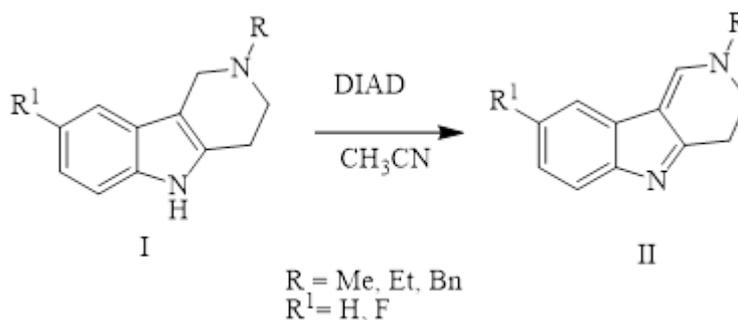
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: 1032182652@rudn.ru

Карболины, и в частности γ -карболины (5H-пиридо[4,3-b]индолы) и их производные, представляют собой класс природных и синтетических соединений, обладающих различной биологической активностью.[1] Так, существуют лекарственные препараты этого класса, например, нейролептик карбидин, антигистаминный препарат диазолин; γ -карболины обладают хорошей потенциальной эффективностью в лечении муковисцидоза [2], вирусной диареи крупного рогатого скота [3], лечения синдрома раздраженного кишечника [4] и других заболеваний человека и животных.

Исходя из широкого спектра применения γ -карболинов актуальной является разработка новых методов синтеза их производных.

Основной способ получения 3,4-дигидро- γ -карболинов — это реакция Бишлера-Наперальского на основе изотриптаминов и их производных [5]. Также в литературе представлен способ получения 1,2-дигидро- γ -карболинов в результате взаимодействия α -(2-индолил)пропаргиловых спиртов с имидами в присутствии окислителя [6]. Нами разработан простой способ получения ранее не описанных 3,4-дигидро-2H-пиридо[4,3-b]индол **II** из тетрагидро- γ -карболинов **I** под действием DIAD.

**Литература**

1. Dai J. et al. Recent developments on synthesis and biological activities of γ -carboline //European Journal of Medicinal Chemistry. – 2018. – Т. 157. – С. 447-461.
2. Brindani N. et al. Identification, Structure–Activity Relationship, and Biological Characterization of 2, 3, 4, 5-Tetrahydro-1 H-pyrido [4, 3-b] indoles as a Novel Class of CFTR Potentiators //Journal of medicinal chemistry. – 2020. – Т. 63. – №. 19. – С. 11169-11194.
3. Sako K. et al. γ -Carboline derivatives with anti-bovine viral diarrhea virus (BVDV) activity //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2008. – Т. 16. – №. 7. – С. 3780-3790.
4. Смирнова О. Б., Головкин Т. В., Граник В. Г. Карболины. Часть 1. Сопоставление некоторых методов синтеза α -, β - и δ -карболинов [обзор] //Химико-фармацевтический журнал. – 2010. – Т. 44. – №. 12. – С. 6-30.
5. Alekseyev R. S., Kurkin A. V., Yurovskaya M. A. γ -Carbolines and their hydrogenated derivatives. 2.* Hydrogenated derivatives of γ -carbolines: methods of synthesis //Chemistry of heterocyclic compounds. – 2010. – Т. 46. – №. 7. – С. 777-821.
6. Wang L., Xie X., Liu Y. Gold-Catalyzed Oxidative Rearrangement Involving 1, 2-Acyl Migration: Efficient Synthesis of Functionalized Dihydro- γ -Carbolines from α -(2-Indolyl) Propargylic Alcohols and Imines //Angewandte Chemie. – 2013. – Т. 125. – №. 50. – С. 13544-13548.





Получение 5-алкил-1н-тетразолов из кетениминов и NaN_3 в присутствии ZnCl_2

Таринова А.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

Email: tarinova17@gmail.com

В последние двадцать лет значительно вырос интерес к тетразолам ввиду расширения области их применения. Тетразолы используются в фармацевтике, в качестве компонентов высокоэнергетических материалов, в тонком органическом синтезе и координационной химии [1]. На сегодняшний день разработано достаточное количество методов синтеза замещенных тетразолов, тем не менее получение 5-алкилтетразолов все еще представляет затруднительную задачу. Среди способов их синтеза практически отсутствуют методы, позволяющие проводить реакции в мягких условиях. Чаще всего для получения 5-алкилтетразолов и 1-R-5-алкилтетразолов используют высокие температуры, долгое время выдержки, дорогостоящие и/или труднодоступные реагенты. Известно, что применение системы $\text{NaN}_3\text{-ZnCl}_2$ дает возможность значительно усовершенствовать синтез тетразолов, в частности из таких гетерокумуленов, как изотиоцианаты и карбодиимиды [2]. Мы предположили, что кетенимины могут быть использоваться для синтеза 1-R-5-алкилтетразолов в мягких условиях.

Кетенимины – высокорекреационноспособные соединения, принято считать, что они являются интермедиатами во многих реакциях. Мы предположили, что именно он может вступает в реакцию с $\text{NaN}_3\text{-ZnCl}_2$. Действительно, при взаимодействии полученного *in situ* 1-сульфонил-4-фенилтриазола с $\text{NaN}_3\text{-ZnCl}_2$ с хорошим выходом при комнатной температуре был получен 5-бензилтетразол.

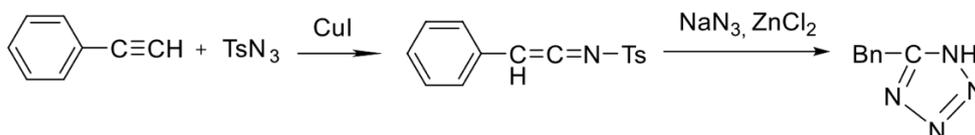


Схема 1. Получение 5-бензилтетразола

Таким образом, кетенимины могут быть удобными исходными субстратами для синтеза 1-R-5-алкилтетразолов и 5-алкилтетразолов в мягких условиях.

Литература

1. Singh H. Chala A.S. Kapoor V.K. Paul D. Malhotra R.K. Prog. Med. Chem. 1980. Vol. 17. P. 151.
2. Vorona S.V. Zevatskii Yu. E. Myznikov L.V. ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. P. 10846.



Синтез и исследование оптических свойств свободного карбазолоцианинового лиганда

Терентьев Т.А., Белоусов М.С.

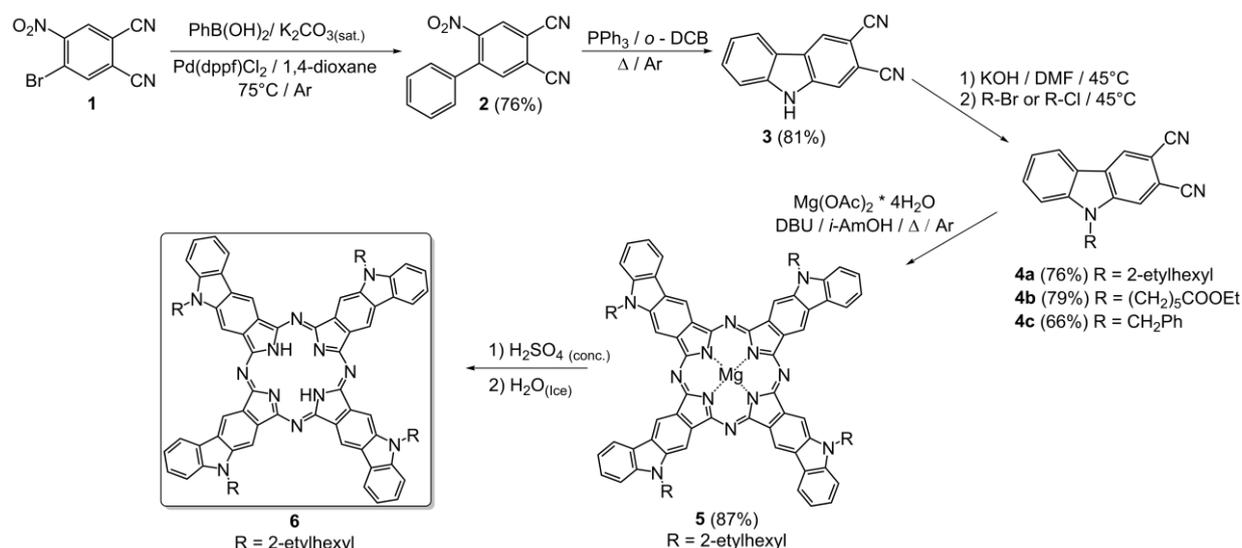
Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: terentyevt@mail.ru

Функциональные материалы на основе карбазола находят широкое применение в качестве органических полупроводников, компонентов солнечных батарей и OLED. Поэтому особый интерес представляет получение гибридных молекул, содержащих в своей структуре карбазол и иной гетероцикл с практически значимыми свойствами.

Целью настоящей работы являлась разработка подхода к синтезу карбазолоцианинов – аналогов фталоцианинов, содержащих в своей структуре молекулы карбазола аннелированные к порфиразиновому кольцу. Данные структурные аналоги порфиразинов в перспективе могут обладать улучшенными полупроводниковыми и сенсорными свойствами [1].



На первом этапе в результате последовательно проведенных реакций кросс-сочетания по Сузуки и восстановительной циклизации по Кадогану получен 6,7-дицианокарбазол **3**. Реакция нуклеофильного алкилирования N-положения карбазола позволила получить серию N-замещенных дицианокарбазолов **4a-c**.

Для реакции темплатной конденсации выбран N-(2-этилгексил)-замещенный карбазол **4a**, содержащий разветвленный заместитель для обеспечения лучшей растворимости целевого лиганда. На последнем этапе, полученный в результате темплатной конденсации, карбазолоцианиновый комплекс магния **5** деметаллировали серной кислотой с последующим выливанием на лед.

Полученный в результате реакции свободный карбазолоцианиновый лиганд **6** охарактеризован методами масс-спектрометрии MALDI TOF, а также ИК-Фурье, ¹H ЯМР и UV/Vis спектроскопии. Для магниевого комплекса **5** и целевого лиганда **6** определены квантовые выходы флуоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00162.

Литература

1. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 544.



Дезоксигенативная C–H/C–S функционализация N-оксидов азинов

Тиханова О.А., Бугаенко Д.И.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bugaenko@org.chem.msu.ru

Сераорганические соединения с атомом серы в разных степенях окисления представляют интерес для медицинской химии и химии материалов. Среди производных азинов с серосодержащими функциональными группами в положении 2 известны соединения, проявляющие антибактериальную, противогрибковую, противораковую активности и обладающие полупроводниковыми свойствами.

Традиционные подходы к синтезу такого типа соединений основаны на реакциях ароматического нуклеофильного замещения в 2-галопроизводных азинов и характеризуются жесткими реакционными условиями и, как следствие, ограниченной совместимостью с функциональными группами. Мы разработали альтернативный путь введения серосодержащих функциональных групп в положение C(2) азинового кольца, основанный на реакции активированных N-оксидов азинов с тиомочевинной. Полученные таким образом S-(азин-2-ил)тиуруриновые соли служат ценными предшественниками для получения сульфидов, дисульфидов, сульфоновых кислот, сульфонилгалогенидов и сульфониламидов азинового ряда. В отличие от традиционных методов, новый метод введения серосодержащих функциональных групп в азиновое кольцо характеризуется мягкими условиями и широкой совместимостью с рядом функциональных групп.

Использование 3-этинилзамещенных N-оксидов азинов в дезоксигенативной C–H/C–S функционализации N-оксидов тиомочевинной лежит в основе нового одnoreакторного подхода к синтезу тиено[2,3-b]пиридинов – известных материалов органической электроники. Вместе с тем гидролиз S-(азин-2-ил)тиуруриновых солей в кислой среде приводит к получению азин-2-онов, традиционно получаемых по реакции Бекельхейда с низкими выходами.

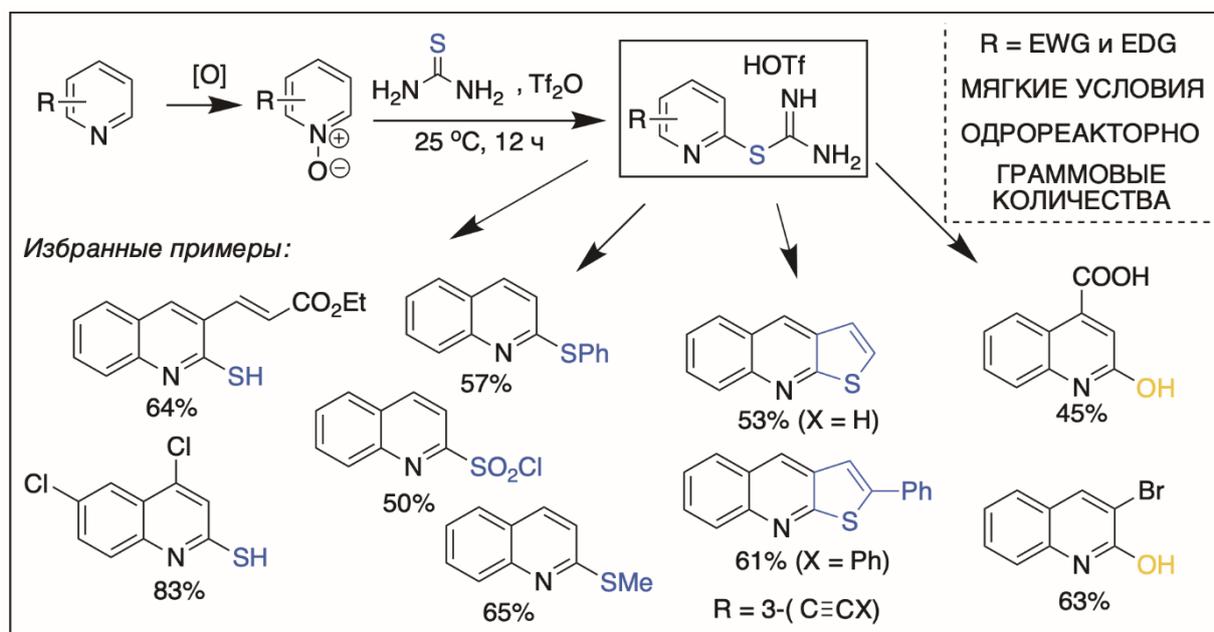


Схема 1. Дезоксигенативная C–H/C–S функционализация N-оксидов азинов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00456)





Синтез 3-гетаминотилиден-3H-фуран-2-онов Тихомолова А.С.,¹ Мирошникова А.В.,¹ Майорова О.А.²

Аспирант, 2 года обучения

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

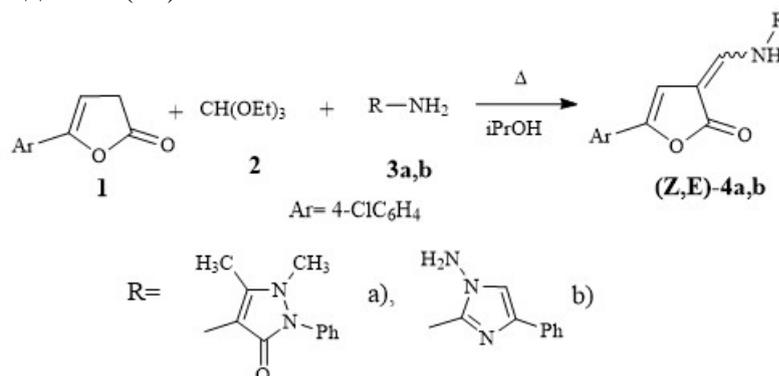
²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской
академии наук, Саратов, Россия

E-mail: bondartsova.alexandra@yandex.ru

Исследования химии фурановых соединений в настоящее время являются перспективным направлением, поскольку они обладают выраженными антипролиферативными свойствами [1], а также служат каркасом для разработки новых ингибиторов ВИЧ [2].

Ранее нашей научной группой разработаны условия синтеза ариламиноенаминовых производных посредством трехкомпонентной *one-pot* реакции, где в качестве метиленактивной компоненты впервые вводились арил-3H-фуран-2-оны, ортоэфир, и ароматические амины [3], а также изучена их роль в синтезе поли-N-гетероциклических соединений [4].

Таким образом, целью исследования явилось проведение аналогичной конденсации, где поставщиками аминогруппы выступали гетероциклические амины. Нами предложена методика получения 3-гетаминотилиден-3H-фуран-2-онов на основе однореакторного взаимодействия 5-(4-хлорфенил)-3H-фуран-2-онов (**1**), триэтилортоформиата (**2**) и гетероциклических аминов: 4-аминоантипирина (**3a**) и 1,2-диамино-4-фенилимидазола (**3b**).



Установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии, что полученные соединения (**4a,b**) существуют в виде смеси Z- и E-изомеров.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 19-33-60038.

Литература

1. Sicak Y. Design and antiproliferative and antioxidant activities of furan-based thiosemicarbazides and 1,2,4-triazoles: their structure-activity relationship and SwissADME predictions // *Med. Chem. Res.* 2021. Vol. 30. P. 1557–1568.
2. Jiang S., Tala S. R., Lu H., Zou D., Abo-Dya N. E., Abdelmajied A., Katritzky A. K. Design, synthesis, and biological activity of a novel series of 2,5-disubstituted furans/pyrroles as HIV-1 fusion inhibitors targeting gp41 // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol. 21. P. 6895–6898.
3. Osipov A.K., Anis'kov A.A., Grinev V.S., Yegorova A.Y. Study of E/Z isomerization of (arylamino)methylidene-furan-2(3H)-ones by ¹H, ¹³C, ¹⁵N spectroscopy and DFT calculations in different solvents // *Magn. Reson. Chem.* 2017. Vol. 55. P. 730.
4. Mayorova O. A., Grinev V. S., Yegorova A. Y. Hybrid hetarylhydrazones and enamines of Furan-2(3H)-ones as a framework for the synthesis of poly-N-heterocycles // *Arab. J. Chem.* 2021. Vol. 14. P. 102950.



Конденсация *N*-оксидов 2-незамещенных имидазолов с альдегидами и 3-фенил-5-изоксозалоном**Уварова Е.С., Митянов В.С.**

Аспирант, 1 год обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, РоссияE-mail: uvarovacatya@yandex.ru

Разработка методов синтеза производных имидазола представляет значительный интерес, поскольку они широко применяются в координационной химии [1], металлоорганическом и асимметрическом катализе. Ядро имидазола входит в структуру некоторых важных лекарственных препаратов и веществ природного происхождения [2].

Среди огромного разнообразия реакций, применяемых в современном органическом синтезе, особенно важны способы прямой C–H функционализации гетероциклических соединений. В этом отношении использование имидазолов в виде их легкодоступных *N*-оксидов обеспечивает дополнительные богатые возможности для синтеза самых разнообразных функциональных производных [3].

Так, на основе реакции *N*-оксидов 2-незамещенных имидазолов с различными альдегидами и 3-фенил-5-изоксозалоном [4] нами были получены функциональные производные **4a-4p**. Предложенный подход проиллюстрирован схемой 1.

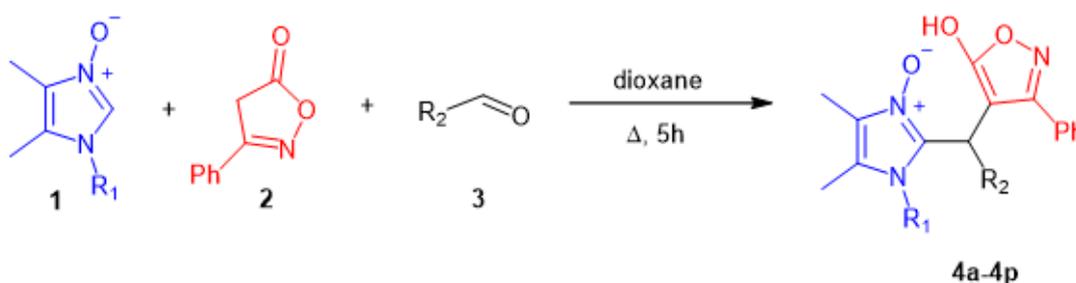


Схема 1. Конденсация *N*-оксидов 2-незамещенных имидазолов с альдегидами и 3-фенил-5-изоксозалоном

В ходе изучения реакции конденсации были использованы алифатические и ароматические альдегиды, формальдегид, а также салициловые и гетероциклические альдегиды, включая такие малореакционноспособные, как индол-3-карбальдегид и 2,6-дизамещенные (стерически затрудненные) альдегиды.

Литература

1. Molina P., A. Tárraga, F. Otón. Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Vol. 10. – P. 1711-1724.
2. Clercq E. Comprehensive Review in Current Developments of Imidazole-Based Medicinal Chemistry // *Med. Res. Rev.* – 2013. – Vol. 33. – P. 1215-1248.
3. Kutasevich A. V. V. P. Perevalov, V. S. Mityanov. Recent Progress in Non-Catalytic C–H Functionalization of Heterocyclic N-Oxides // *European J. Org. Chem.* – 2020. – P. 357-373.
4. Fernandes, A. A. G., da Silva, A. F., Thurow, S., Okada Jr., C. Y., Jurberg, I. D. Isoxazol-5-ones: Unusual Heterocycles with Great Synthetic Potential // *Targets in Heterocyclic Systems.* – 2019. – P. 409-435.



5-[1-(4-Метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил]-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион в реакциях с (тио)мочевинной

Удалова А.П., Шарова К.А., Арязмова Е.М., Ибрагимова Д.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

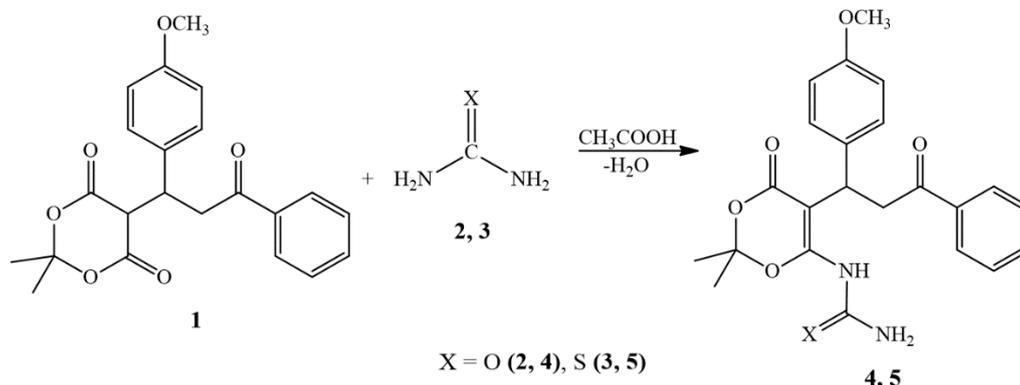
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: anastassija1998@mail.ru

Кислота Мельдрума (2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан) относится к реагентам, широко используемым в синтезе функционализированных и гетероциклических соединений, взаимодействующим с разнообразными электрофильными реагентами по С-5 атому углерода и С-4, С-6 атомам углерода с нуклеофильными реагентами.

В соединениях, содержащих в своей структуре 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионовый фрагмент, выявлена антибактериальная [1] и антиоксидантная [2] активности. Также они являются ключевыми субстратами для получения гетероциклических соединений с кардиотоническими и ингибирующими свойствами [3].

Как известно, 1,5-дикарбонильные соединения являются ценными субстратами нуклеофильных превращений, продукты которых обладают широким спектром биологической активности. Так, нами впервые проведена реакция 5-[1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил]-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (1) с биазануклеофильными реагентами – мочевиной (2) и тиомочевинной (3) в среде ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре с образованием 1-(5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-4-оксо-4H-1,3-диоксин-6-ил)мочевины (4) и 1-(5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-4-оксо-4H-1,3-диоксин-6-ил)тиомочевины (5).



Строение полученных соединений (4, 5) подтверждено на основании данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, гетероядерной корреляции HSQC и HMBC.

Литература

1. Sampaio, M. M. G., Teixeira, A. M. R., Coutinho H. D. M., Junior, D. M. S., Freire, P.T. C., Bento, R. R. F., Silva L. E. Synthesis and antibacterial activity of a new derivative of the Meldrum acid: 2,2-dimethyl-5-(4H-1,2,4-triazol-4-ylaminomethylene)-1,3-dioxane-4,6-dione (C₉H₁₀N₄O₄) // EXCLI J. 2014. №13. P. 1022-1028.
2. Kumar, S. S., Biju, S., Sadasivan, V. Synthesis, structure characterization and biological studies on a new aromatic hydrazone, 5-(2-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)hydrazono)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione, and its transition metal complexes // Journal of Molecular Structure. 2017. P. 201-209.
3. Jankovic, N., Muskinja, J., Ratkovic, Z., Bugarcic, Z., Rankovic, B., Kosanic, M., & Stefanovic, S. Solvent-free synthesis of novel vanillidene derivatives of Meldrum's acid: biological evaluation, DNA and BSA binding study // RSC Advances. 2016. Vol. 6(45). P. 39452–39459.



Получение гидрофильных спиновых меток на основе 2,2,5,5-тетраэтилпирролидин-1-оксила

Усатов М.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Факультет естественных наук, направление химия, Новосибирск, Россия
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск,
Россия

E-mail: UAR9@yandex.ru

Нитроксильные радикалы (НР) – известный и распространенный класс органических соединений, относящихся к стабильным органическим радикалам, отличительной особенностью которых является наличие неспаренного электрона, что обуславливает наличие парамагнитных свойств у этого класса соединений. Такая особенность позволила НР найти широкое применение в биофизике для исследования биополимеров и внутриклеточной среды с помощью радиоспектроскопии с использованием сайт-направленного введения спиновых меток (SDSL)[1, 2]. Проведение исследований внутри живых систем – актуальная задача, но затрудненная низкой устойчивостью НР к восстановлению антиоксидантами [3]. Проблему устойчивости удалось решить путем введения объемных алкильных заместителей в ближайшее окружение радикального центра [4, 5]. Однако такие стерически нагруженные объекты имеют низкую растворимость в водной среде, поэтому использование их внутри биологической системы тоже затруднительно [4].

В ходе проделанной работы из тетраэтилзамещенного соединения **1** были успешно получены радикалы **2**, **3** и **4**, содержащие триметиламмониевый фрагмент в качестве гидрофильной группы, которая увеличивает растворимость стерически затрудненных нитроксильных радикалов в воде, а модификации по второй гидроксигруппе позволили получить фрагменты для ковалентного связывания с биополимерами.

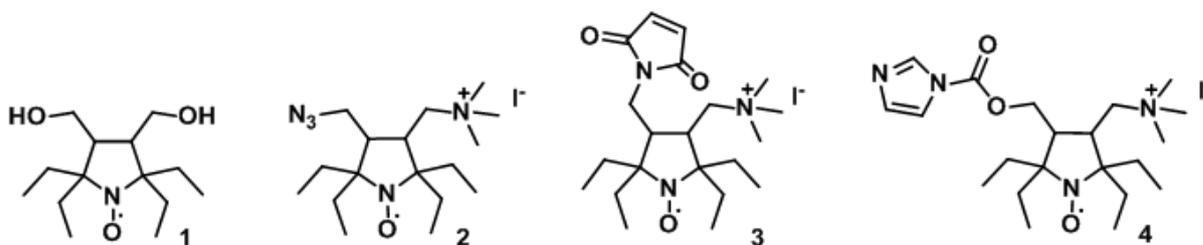


Рис. 1. Исходный диол **1** и гидрофильные спиновые метки **2**, **3**, **4**

Литература

1. Likhtenshtein G. I. et al. Spin Labeling in Biochemistry and Biophysics //Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. – 2008. – P. 331-369.
2. Kirilyuk I. A. et al. Synthesis of the tetraethyl substituted pH-sensitive nitroxides of imidazole series with enhanced stability towards reduction //Org. Biomol. Chem. – 2004. – V. 2. – N. 7. – P. 1025-1030.
3. 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
4. Zhurko I. F. et al. 2-Butyl-2-tert-butyl-5, 5-diethylpyrrolidine-1-oxyls: Synthesis and properties //Molecules. – 2020. – V. 25. – N. 4. – P. 845.
5. 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. – V. 83. – N. 10. – P. 5392-5397.



Синтез и изучение свойств красителей на основе бензо[с][1,2,5]тиадиазола для новых фотоэлектрических материалов

Устименко О.О.,^{1,2} Гудим Н.С.,² Михайлов М.С.,² Князева Е.А.,² Ракитин О.А.²

Студент, 5 курс специалитета

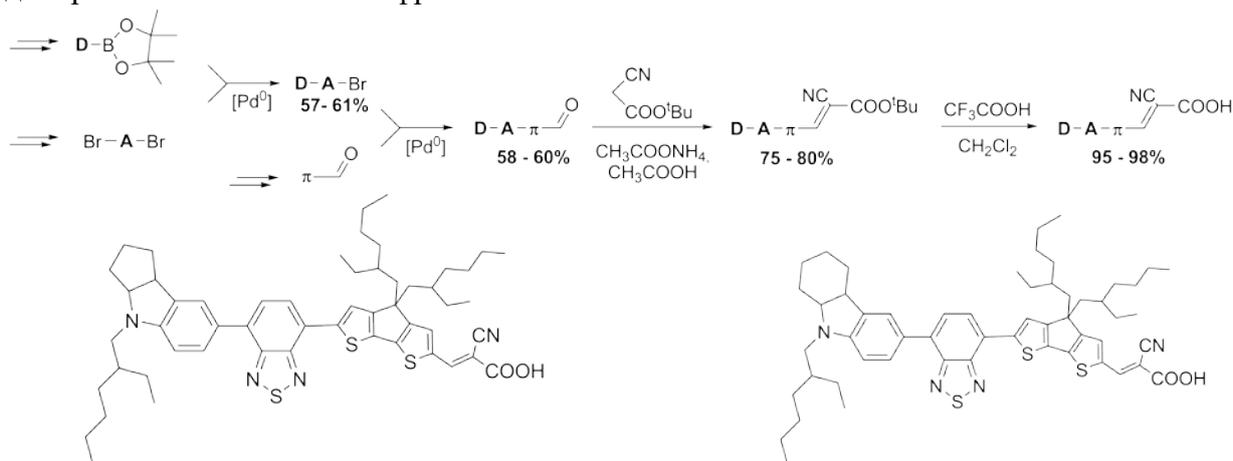
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

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

E-mail: oustimenko99@gmail.com

В связи с растущими потребностями человечества в возобновляемой энергии особое значение приобретает поиск подходов к новым фотоэлектрическим материалам на основе органических соединений. Среди них рядом преимуществ обладают фотовольтаические элементы, сенсibilизированные красителями типа «донор-акцептор-π-спейсер-акцептор» (D-A-π-A¹). В настоящее время ведется активная разработка подходов к синтезу материалов на основе 1,2,5-халькогенадиазолов, которые могут быть использованы в качестве перспективных акцепторов в соответствующих фотопреобразователях. [1,2]

Многостадийным синтезом, включающим в себя две последовательные стадии кросс-сочетания 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола с донорными и π-спейсерными строительными блоками, нами были получены два ранее не описанных красителя типа D-A-π-A¹, сочетающих в себе зарекомендовавшую себя архитектуру с перспективными донорными и мостиковыми фрагментами.



2 целевых красителя

Для целевых соединений были зарегистрированы спектры поглощения в видимом и УФ-диапазонах, а на их основе были сконструированы солнечные ячейки Гретцеля.

Литература

1. Князева Е. А.; Ракитин О. А.; Усп. Хим. 2016, 85, 1146.
2. Mikhailov M. S.; Gudim N.S. et al.; JPPA: Chemistry 2020, 391, 112333.



Флуоресцентные зонды на основе моностириловых красителей для нековалентного мечения ДНК

Устимова М.А.,¹ Ефимова А.С.,^{1,2}

Аспирант, 4 год обучения

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

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

E-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Стириловые красители являются важным и широко используемым классом функциональных красителей [1]. Благодаря их оптическим свойствам, более высокой фотостабильности по сравнению с классическими цианиновыми красителями, способности взаимодействовать с нуклеиновыми кислотами и относительной легкости получения, данные соединения являются перспективным классом для разработки реагентов для флуоресцентного мечения в биологии. Целью данной работы являлась разработка флуоресцентных зондов на основе моностириловых красителей, пригодных для нековалентного мечения ДНК.

В данной работе был осуществлен синтез серии моностириловых красителей, где в качестве акцепторного фрагмента были выбран пиридин и хинолин, а в качестве донорного фрагмента – различные аминопроизводные, в которых вращение аминогруппы затруднено за счет объёмных заместителей (структура **1a,b**), или где она жестко закреплена с фенильным фрагментом (структуры **2a,b - 6a,b**) (Схема 1).

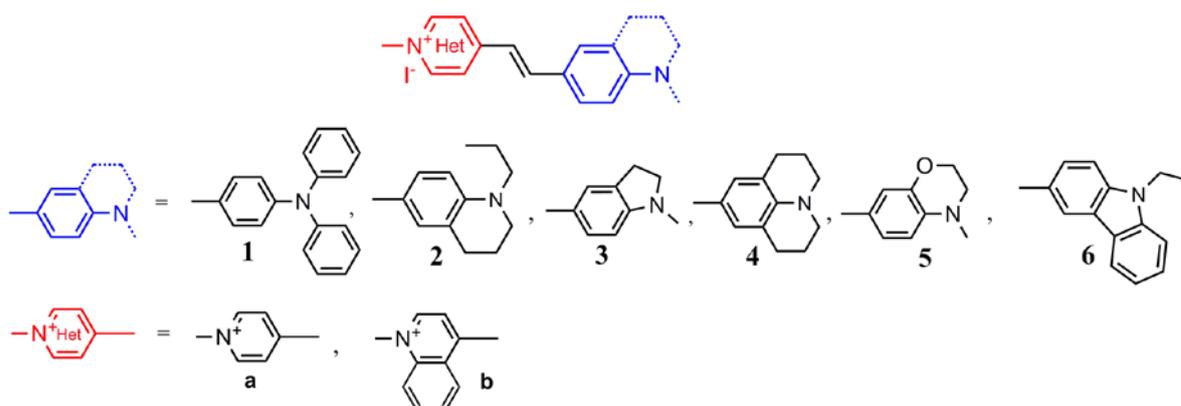


Схема 1. Структуры моностириловых красителей.

Взаимодействие полученных красителей **1a,b - 6a,b** с ДНК тимуса теленка изучали с помощью комплекса оптических физико-химических методов анализа. В свободном состоянии красители обладали низким квантовым выходом флуоресценции, но при взаимодействии с биомолекулой интенсивность флуоресценции многократно возрастала. С помощью программы Spec-Fit были рассчитаны константы устойчивости комплексов. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что данные красители являются перспективными зондами для нековалентного мечения ДНК в клетке.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90307).

Литература

1. Deligeorgiev T. et al. Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years // Coloration Technology. 2010. Vol. 126. P. 55-80.



Новая стратегия [4+1]-аннелирования нитроалкенов/восстановительного расщепления изоксазолинов в синтезе полигидроксилированных карбонильных соединений

Ушаков П. Ю.,¹ Сухоруков А. Ю.,^{1,2} Иоффе С. Л.¹

Аспирант, 1-ый год обучения

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

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

E-mail: paul08orgchem@gmail.com

С самого начала развития органической химии карбонильные соединения занимали в ней центральное место. Одной из первых глубоко изученных реакций этих соединений была альдольная конденсация. Несмотря на большой прогресс в данной области, диастероселективные варианты альдольной реакции с использованием полифункционализированных субстратов в ряде случаев остаются сложно осуществимыми. Во второй половине прошлого века начали развиваться альтернативные подходы к стереоселективному получению альделей. Одним из них стал так называемый «изоксазолиновый путь» (isoxazoline route), который заключался в каталитическом восстановительном расщеплении изоксазолинов с получением гидроксикетонов.

В нашей лаборатории данный метод подвергся определенной модификации, связанной с методологией получения изоксазолинов как промежуточных соединений на пути к целевым альделям (Схема 1). Устоявшаяся ранее, однако имеющая ряд ограничений, стратегия [3+2]-циклоприсоединения нитрил-оксидов к олефинам была заменена на более эффективную последовательность реакций [4+1]-аннелирования нитроалкенов и ацилирования промежуточных изоксазолин N-оксидов. При использовании предложенной стратегии нашей группой была синтезирована представительная серия различных гидроксикетонов. Синтетический потенциал рассматриваемого подхода был показан реализацией диастероселективного восстановления с образованием триолов, углеродный каркас которых встречается в ряде природных соединений.

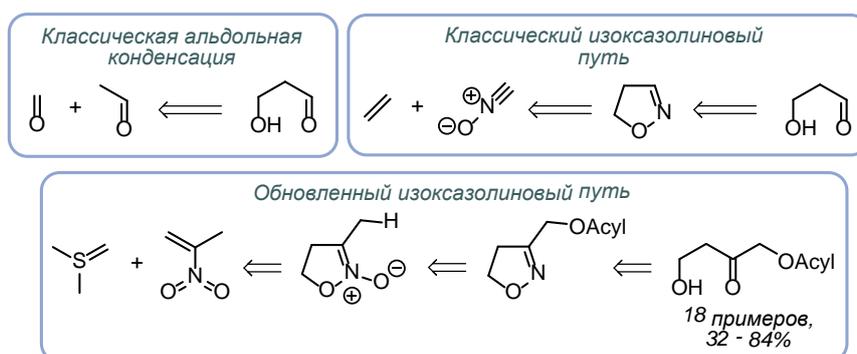


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-23-00289).



Реакции 5-гидроксиметилфурфура с бензолом в серной кислоте

Фадеева В.И.¹, Каляев М.В.¹, Рябухин Д.С.^{1,2}

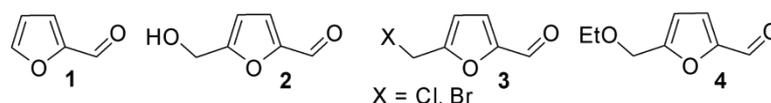
Студент, 3 курс бакалавриата

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

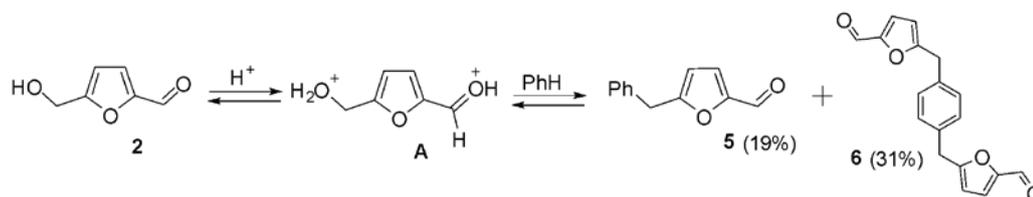
²ВНИИПД – филиал «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: veronika2001@list.ru

Зависимость современного общества от ископаемых видов топлива является проблемой, которую необходимо решать нам уже сейчас. В то время как солнечная, ветровая и ядерная энергия может использоваться для обеспечения большей части будущего энергоснабжения, они не будут практичными в качестве топлива для транспорта. Решением этой проблемы может быть получение этих видов топлива из источников углерода, уже присутствующих в биосфере, так называемых биотоплив, что позволяет избежать увеличения количества циркулирующего в природе углерода и CO₂. Фурфурол **1** и 5-гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ) **2** являются промежуточными продуктами химического разложения сахаров. В отличие от 2-фуранкарбальдегида **1**, у 5-ГМФ **2** в структуре имеется гидроксиметильная группа, которая придает дополнительные возможности для синтетической модификации исходного фуранового цикла. Соединение **2** рассматривается в мире как ключевой структурный интермедиат при получении полимеров, фармацевтических субстанций, растворителей и топлив. Разработаны кислотные методы получения из целлюлозы с выходом до 71% продуктов **3**, которые количественно трансформируются в эфиры **4**, являющимися потенциальными заменителями жидких топлив [1].



Ранее, нашей группой разработан метод суперэлектрофильной активации 5-ГМФ **2** в реакциях с суперкислотами Бренстеда и сильными кислотами Льюиса в присутствии аренов [2]. Использование концентрированной серной кислоты в подобных превращениях приводило к значительному снижению выхода целевых продуктов. Дальнейшая оптимизация условий реакции позволила определить продукты и промежуточные соединения данного процесса. Так, в результате протонирования реакционных центров молекул 5-ГМФ **2**, происходит образование дикатионов **A** [2], которые в присутствии бензола приводят к целевым соединениям **5**. Однако, как показали наши опыты, находящиеся в реакционном растворе стабильные интермедиаты **A** охотнее вступают в реакцию с веществами **5**, чем с исходным бензолом.



При увеличении температуры реакции, с 0 до 140 °С, удалось идентифицировать не только димерные продукты (которые образуются в виде нерегулярной смеси *o*-, *m*- и *p*-изомеров), но также три- и тетрамеры. Использование более донорных аренов (ксилолов, анизола или вератрола) приводило к сложной смеси трудно идентифицируемых полимеров.

Литература

1. N. Kumari, et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 1266–1270.
2. D.S. Ryabukhin, et al. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016, 12, 2125–2135.

Синтез несимметричного дигидро-1*H*-дiazепинопорфиразина как потенциального фотосенсибилизатора и рН-чувствительного флуорофора

Фазлыева А. М., Скворцов И. А., Стужин П. А.

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: alinamf@mail.ru

Порфиразины, содержащие акцепторные 1,4-дiazепиновые фрагменты [1] и их тетрагидрированные производные, обладающие донорными свойствами, [2] описаны в литературе. В работе впервые были получены несимметричные порфиразины, содержащие один 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновый фрагмент, которые имеют в своем составе донорную имино и акцепторную аминогруппу.

С помощью конденсации диаминамалеонитрила с ацетоном был получен 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрил по известной методике [3]. В дальнейшем дикарбонитрил использовался нами для получения 2,2,4-триметил-2,3-дигидропирроло-[3,4-*b*]-[1,4]-дiazепин - 6, 8 (1*H*, 7*H*) –диимина по методике [4]. Состав диимина был подтвержден методами ИК и хромато-масс спектроскопии, структура была подтверждена спектрами ¹H ЯМР в различных растворителях.

Порфиразин низкосимметричной структуры типа A₃B был получен в результате реакции раскрытия субфталоцианинового кольца (SubPcBBr) в присутствии дииминоимина, а также в результате смешанной стерически контролируемой циклизации фталонитрила и 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрила в присутствии бутилата лития (Схема 1).

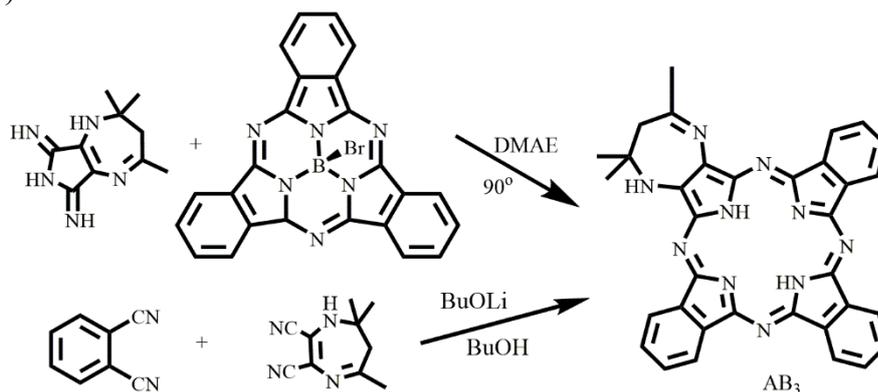


Схема 1. Синтез несимметричного diaзепинопорфиразина

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. P. 2075-2084.
2. Baum S. M., et al. // J. Org. Chem. 2003. № 68(5). P. 1665–1670.
3. R. W. Begland, et al. // J. Org. Chem. 1974. № 39(16). P. 2341–2350.
4. Skvortsov I. A., Fazlyeva A. M., Khodov I. A., Stuzhin P. A. // New J. Chem. 2020. № 44(42). P. 18362–18371.

Электрохимическое окислительное сочетание активированных алкенов с использованием фталимид-*N*-оксильного радикала
Федорова У.В.,^{1,2} Дзюнов М.М.,³ Дворецкий А.,¹ Сегидя О.О.,² Павельев С.А.,² Терентьев А.О.^{1,2}

Студентка, 3 курс специалитета

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

Селективная дифункционализация алкенов является одной из наиболее быстроразвивающихся и изучаемых областей современного органического синтеза. Разработанные в последние годы методы дифункционализации алкенов с образованием связи С-С или С-Нет позволяют получать ценные интермедиаты для органического синтеза. [1]

Электроорганический синтез является новым подходом для дифункционализации алкенов, который расширяет диапазон подходящих субстратов, позволяет избежать использования сильных окислителей и сводит к минимуму образование побочных продуктов. Такие процессы протекают при окислении или восстановлении исходных реагентов до радикалов. [2]

Наблюдается рост количества реакций алкенов с имид-*N*-оксильными радикалами, в которых последние присоединяются к концевому атому углерода двойной связи С=С с образованием С-центрированного радикала и его последующей функционализацией. Большая часть работ в этой области посвящена радикальному диоксигенированию виниларенов. [3]

В настоящей работе фталимид-*N*-оксильные радикалы были использованы для радикальной дифункционализации винил аренов с получением вицинальных диоксифталимидов.



Рис. 1. Превращения активированных алкенов с участием иминильных радикалов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00205.

Литература

1. T. Koike, M. Akita. A versatile strategy for difunctionalization of carbon-carbon multiple bonds by photoredox catalysis // *Organic Chemistry Frontiers*. 2016. Vol. 3. P. 1345-1349.
2. G. S. Sauer, S. Lin. An Electrocatalytic Approach to the Radical Difunctionalization of Alkenes // *ACS Catalysis*. 2018. Vol. 8. P. 5175-5187.
3. R. Bag, P. B. De, S. Pradhan, T. Punniyamurthy. Recent Advances in Radical Dioxygenation of Olefins // *European Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 2017. P. 5424-5438.

Дизайн и строение фталоцианинатовшитых трис-тиазолоксиматов железа и никеля(II)

Филатов Д.М.¹, Белова С.А.²

Студент 3 курса специалитета

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

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

E-mail: dim020202@mail.ru

Клеточные комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) образуют особый класс координационных соединений с необычными физико-химическими свойствами [1]. В частности, у парамагнитных комплексов кобальта(II) были обнаружены свойства мономолекулярных магнитов (МММ) [2]. Ранее были разработаны способы получения фталоцианинатовшитых трис-пиридиноксиматов железа и никеля(II) [3,4], однако использование других гетероциклических оксимов в качестве лигандов для получения подобных комплексов пока не описано.

Фталоцианинатовшитые трис-тиазолоксиматы железа и никеля(II) были получены нами по схеме 1 темплатной конденсацией метилтиазолоксима и фталоцианинатов циркония и гафния(IV), как кислот Льюиса на матрице – ионах железа или никеля(II).

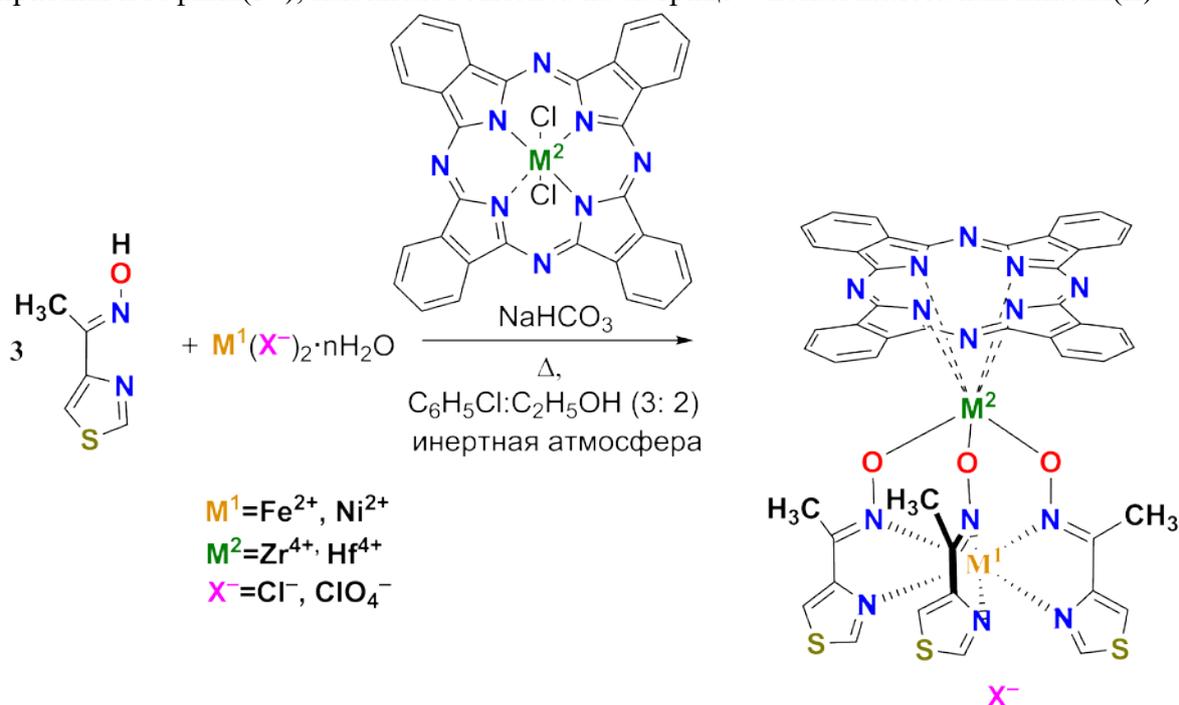


Схема 1.

Состав и строение полученных комплексов были установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультядерной спектроскопии ЯМР и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. С.В. Дудкину (ИНЭОС РАН) за постановку задачи и содействие в работе.

Литература

1. Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Изд-во «Граница», 2018, 540 с.
2. A. A. Pavlov, S. A. Savkina et al. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6943–6951.
3. S.V. Dudkin, S.A. Savkina et al. *Macroheterocycles*. 2018, 11, 418–420.
4. S.A. Savkina, S.V. Dudkin et al. *Macroheterocycles*. 2019, 12, 193–197.

Разработка эффективной процедуры синтеза одномостиковых бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового спейсера

Фрейман В.М., Князева А.А., Винюков А.В., Добровольский Ю.А.

Аспирант 2 года обучения

Институт проблем химической физики Российской академии наук,

Черноголовка, Россия

E-mail: freiman_vm@icp.ac.ru

В рамках настоящей работы была разработана удобная методика синтеза ряда одномостиковых производных бис-25,26,27,28-тетрагидроксиликаликс[4]арена, соединённых алкиленовыми спейсерами различной длины [$n=2-6$], посредством реакции каликс[4]арена с соответствующими α,ω -дибромалканами в присутствии гидроксида лития в качестве основания в кипящем ацетонитриле (рис. 1). Предлагаемая методика не только позволяет получать бис-каликс[4]арены с более высокими выходами по сравнению с уже существующими методиками [1-6], но и в силу своей простоты и доступности реагентов может стать хорошим подспорьем для получения молекул с более высокой молекулярной массой. Структура полученных соединений доказывалась методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , 2D ЯМР спектроскопии HSQC и HMBC, а также методом масс-спектрометрии высокого разрешения [7].

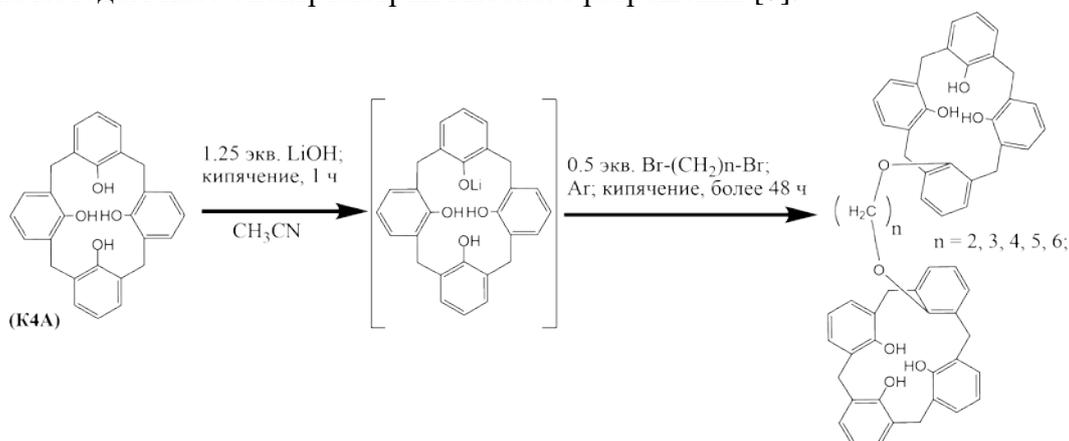


Рис. 1. Общая схема синтеза бис-25,26,27,28-тетрагидроксиликаликс[4]аренов, соединённых алкиленовыми спейсерами различной длины [$n=2-6$]

Литература

1. Rudkevich D.M. Nanoscale molecular containers (review) // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002. Vol. 75. P. 393-413.
2. Gutsche C.D. Calixarenes Revisited // Royal Society of Chemistry: Cambridge. 1998.
3. Leontiev A.V., Rudkevich D.M. Encapsulation of gases in the solid state // Chem. Commun. 2004. Vol. 10. No. 13. P. 1468-1469.
4. Higler I., Timmermann P., Verboom W., Reinhoudt D.N. The Modular Approach in Supramolecular Chemistry // Eur. J. Org. Chem. 1998, Vol. 12. P. 2689– 2702.
5. Ulrich G., Ziessel, R. Calixarene[4]-podands and barrel-shaped calixarene[4]-cryptands based on 5,5'-substituted-2,2'-bipyridine subunits // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. P. 6299 –6302.
6. Zheng Q., Gong S., Chen Y. One-Step Synthesis of Singly Bridged Biscalix[4]arenes with Oligooxyethyleneethyl Spacers // Synthetic Communications 2007. Vol. 37. P. 2601–2608.
7. Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtev A.R., Dodonov A. Novel experimental arrangement developed for direct fullerene analysis by electrospray time-of-flight mass spectrometry // Rapid communications in mass spectrometry 2004. Vol. 18. P. 780-786.



Синтез и изучение оптических свойств субфталоцианинов бора с карбоксильными группами

Хамзаева М.А.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: lady.madina03@mail.ru

Субфталоцианины бора обладают яркой флюоресценцией в видимом диапазоне при 500-600 нм и способны генерировать активные формы кислорода с высокими выходами. Благодаря этому они являются перспективными кандидатами для использования в тераностике онкологических заболеваний. Субфталоцианины за счет неплоской конической формы молекулы хорошо растворимы в большинстве органических соединений, в том числе в ДМСО и в спиртах. Однако в водных растворах гидрофобные молекулы субфталоцианинов склонны к агрегации, поэтому необходимо ввести в молекулу субфталоцианина гидрофильные функциональные группы.

В данной работе в качестве периферических заместителей были выбраны фенокси-группы с карбоксильной функцией в *para*-положении. Получение субфталоцианина проводили темплатным методом на основе соответствующего *o*-фталонитрила в кипящем *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ). Источником центрального иона служил хлорид бора, который вводился в реакцию в виде 1 М раствора в CH_2Cl_2 . Целевое соединение было получено с выходом 87%.

Наиболее популярная методика гидролиза сложноэфирных групп включает в себя использование щелочи, однако в присутствии щелочи субфталоцианиновое макрокольцо может раскрываться. Поэтому была выбрана методика гидролиза трибромидом бора. Целевое соединение в процессе реакции получается в протонированной форме, которая переходит в нейтральную при обработке водой.

Полученные соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ЯМР и ИК спектроскопии. В электронных спектрах поглощения наблюдались максимумы поглощения при 572 нм для субфталоцианина с группами COOEt и 567 нм для продукта гидролиза.

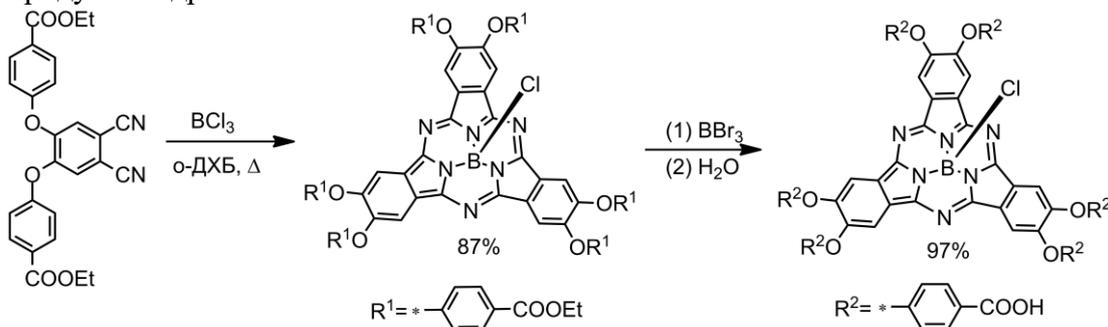


Схема 1. Синтез замещенных субфталоцианинов бора.

**Исследование механизмов реакций бензилов с мочевинами при основном катализе****Ховренко Е.В., Штрыкова В.В.***Аспирант, 1 год обучения**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ИШНПТ,**НОЦ Н.М. Кижнера, Томск, Россия**E-mail: evh13@tpu.ru*

Реакция бензилов с мочевинами в основных средах (реакция Бильца) приводит к трем типам важных биологически активных веществ – гидантоинов, гликолурилов и бензгидрилмочевин [1-6]. Детальное понимание механизмов этих, многостадийных параллельных и последовательных превращений позволит селективно направлять реакцию к получению тех или иных продуктов.

Мы препаративно (ВЭЖХ, ГХ-МС, ЯМР) исследовали динамику образования и превращений целевых и некоторых промежуточных продуктов реакций бензилов с мочевинами RNHCONH_2 ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CHPh}_2$) в растворах оснований в EtOH и DMCO . Показано, что предшественниками бензгидрилмочевин являются почти неизвестные уреидокислоты $\text{Ph}_2\text{CHNHCON(R)COOH}$ и $\text{Ph}_2\text{C(NHCONHR)-COOH}$.

Проведено квантово-химическое моделирование разных маршрутов реакции методом $\text{DFT-b3lyp-6-31+g(d,p)}$ в неполярной среде и в водном растворе (метод CPCM). Стадии реакций с участием воды и гидроксил-аниона вычислены с использованием в качестве реагентов водных кластеров $[(\text{H}_2\text{O})_8, (\text{H}_2\text{O})_9, (\text{H}_2\text{O})_9\text{-анион}]$. Найдены соответствующие переходные состояния и построен профиль поверхности изменения потенциальной энергии (ППЭ). Лимитирующей стадией во всех случаях является внутримолекулярная анионная миграция фенильного ядра в циклических и линейных интермедиатах с фрагментом $\text{PhC(=NCONHR)-CPh(OH)(O}^-)$. Данная миграция качественно сходна с известной «бензиловой перегруппировкой», механизм которой квантово-химически исследован в работе [7].

Определено влияние среды и строения мочевины на направления реакций. В результате данного исследования впервые появилась возможность целенаправленного получения полезных продуктов в реакции бензилов с мочевинами.

Литература

1. Cho, S., Kim, S. Recent applications of hydantoin and thiohydantoin in medicinal chemistry // *Eur. J. Med. Chem.* 2018. № 164. P. 517-545.
2. A.A. Bakibaev, V.D. Filiminiv, L.G. Tignibidina, V.K. Gorshkova, A.S. Saratikov, N.B. Oleinik, et al. Synthetic anticonvulsants, antihypoxics, and liver monooxygenase system inducers based on amides and urea. Antihypoxic activity of benzhydrylurea and its haloid derivatives // *Pharm. Chem. J.* № 27 (4). 1993. P. 254-256.
3. Dunnavant, W. R., & James, F. L. Molecular Rearrangements. I. The Base-catalyzed Condensation of Benzil with Urea // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. №78(12). P. 2740–2743.
4. Butler, A. R., Leitch, E. Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 2. Reaction with benzil, 4,4'-dimethylbenzil, and 4,4'-dimethoxybenzil // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1977. № 2 (14). P. 1972–1976.
5. Schwenker, G., Guo, H., Bernhart, S. Studien zum Reaktionsmechanismus der Hydantoin-Synthese nach Biltz, 1. Mitt.: Nachweis der Zwischenstufen der Hydantoin-Synthese nach Biltz // *Arch. Pharm.* 1992. № 325(12). P. 779–783.
6. Muccioli, G. G., Wouters. Versatile Access to Benzhydryl-Phenylureas through an Unexpected Rearrangement during Microwave-Enhanced Synthesis of Hydantoins // *Org. Lett.* 2003. № 5(20). P. 3599–3602.
7. Yamabe, Shinichi; Tsuchida, Noriko; Yamazaki, Shoko. A FMO-Controlled Reaction Path in the Benzil–Benzilic Acid Rearrangement // *J. Org. Chem.* № 71(5). 2006. P. 1777–178



Синтез тетразолосодержащих фталонитрилов

Хотянович Д.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dima_hal@bk.ru

Производные фталонитрилов являются важными предшественниками в синтезе фталоцианинов и их металлокомплексов, применяемых в качестве материалов для ФДТ и антибактериальной терапии. В последнее время растет интерес к замещенным фталонитрилам с азотсодержащими заместителями, поскольку наличие гетероцикла на периферии молекулы металлофталоцианина может обеспечивать синергетический терапевтический эффект. Среди биологически активных азотсодержащих гетероциклов представляют интерес производные тетразола, которые находят применение в синтезе различных лекарственных препаратов. Однако, металлофталоцианины с тетразольными гетероциклами пока неизвестны. В связи с этим, разработка методов синтеза фталонитрилов с тетразолсодержащими заместителями представляется весьма актуальной.

В работе были разработаны методы синтеза двух ранее неизвестных фталонитрилов – 3-[2-метокси-4-(1*H*-тетразол-5-ил)фенокси]фталонитрил (**1**) и 4-[2-метокси-4-(1*H*-тетразол-5-ил)фенокси]фталонитрил (**2**).

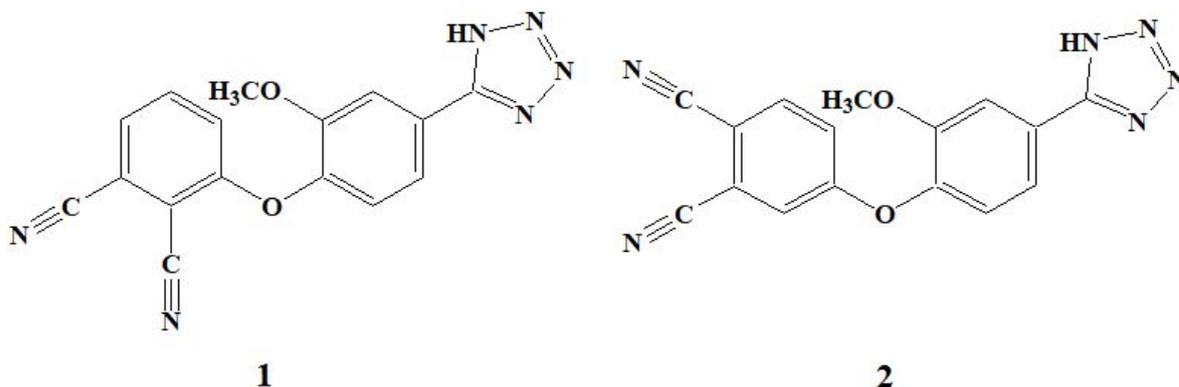


Рис. 1. Тетразолосодержащие фталонитрилы

В докладе будет обсуждаться методология синтеза целевых фталонитрилов. Строение будет подтверждено современными методами анализа (ИК-, ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией).



Синтез новых арилокси-замещенных фталоцианинов и 2,3-нафталоцианинов с карбоксильными группами

Хромова И.А.

Студентка, 3 курса специалитета

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

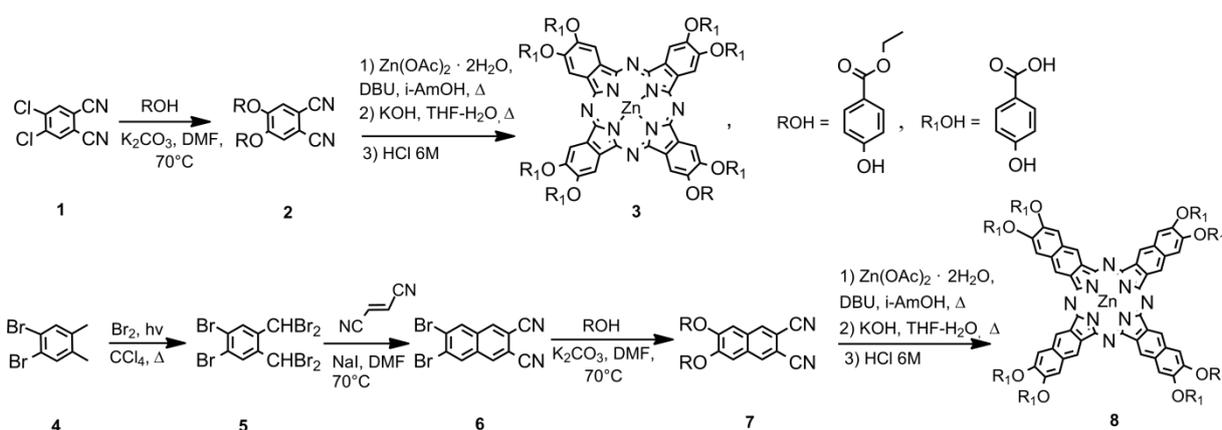
E-mail: irina.khromova@chemistry.msu.ru

Фталоцианиновое макрокольцо – один из перспективных скаффолдов при создании фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. В России и в мире одобрены или проходят клинические испытания ряд препаратов, содержащих фталоцианины: отечественный препарат *Фотосенс*, американский *Pc4*, китайский *Фотоцианин*. Важно наличие в молекуле гидрофильных и липофильных фрагментов. Гидрофильные группы придают веществу растворимость, а липофильные обеспечивают проникновение через мембрану раковых клеток, содержащую высокую долю липопротеинов низкой плотности.

Проведена модификация фталоцианинового и 2,3-нафталоцианинового (π-расширенный аналог фталоцианина) макроколец арилокси заместителями с карбоксильными группами в *para*-положении.

Исходным соединением в синтезе фталоцианина служил 4,5-дихлор-фталодинитрил **1**, который, благодаря электроноакцепторным цианогруппам, активирован к нуклеофильному замещению атомов хлора на арилокси группы. Финальные стадии синтеза представляли собой темплатную сборку в высококипящем растворителе и гидролиз периферических групп.

Синтез замещенного 2,3-нафталоцианина проводился в 4 стадии исходя из 4,5-дибром-*o*-ксилола **4**. На первом этапе соединение **4** по реакции радикального бромирования на свету переводилось в производное **5**. В основе синтеза нафталодинитрила **6** лежат проходящие *one pot* реакция Дильса-Альдера + термическая ароматизация образующегося тетралина. Интересно отметить, что в реакцию Дильса-Альдера с фумаронитрилом вступает производное *o*-хинодиметана, образующееся *in situ* под действием йодида натрия. Функциональные группы вводились в 6,7-дибром-2,3-дицианофталин **6** по реакции нуклеофильного замещения. На последней стадии синтеза проводилась темплатная сборка и гидролиз с образованием нафталоцианина **8**.



Целевые соединения охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектропии MALDI TOF и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). Для фталоцианина получен ЭСП с характерными полосами поглощения в областях 350-370 нм (полоса Сорре) и 690-700 нм (Q-полоса). В ЭСП нафталоцианина за счет расширения π-электронной системы наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы в ближнюю ИК-область вплоть до 760 нм.



**Синтез 2-(R-бензилиден)-5-(R-циннамилиден)циклопентанонов в ПЭГ-400****Хрусталева А.А. Баталин С.Д.**

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: batalinsd@bk.ru

Несимметричные кросс-сопряженные циклопентаноны представляют интерес как биологически активные соединения[1], push-pull молекулы[2], красители для фотодинамической терапии с двухфотонным возбуждением[3]. Синтез этих систем представляет собой две стадии - получение 2-арилиденциклоалканонов, а затем альдольная конденсация полученных моноенонов с ароматическим альдегидом. В то же время несимметричные кросс-сопряженные системы в виде 2-арилиден-5-циннамилиденциклопентанонов представлены в небольшом количестве[2].

Целью работы является расширение ряда 2-арилиден-5-циннамилиденциклопентанонов и оптимизация условий получения. Целевые системы получали в полиэтиленгликоле-400 в присутствии 0.2 эквивалентов КОН в качестве катализатора. Рассмотрены 2 пути синтеза данных несимметричных систем: взаимодействие 2-арилиденциклопентанонов с коричными альдегидами и взаимодействие 2-циннамилиденциклопентанонов с ароматическими альдегидами. Различие путей синтеза заключается во времени реакции и выходах продуктов: при использовании 2-арилиденциклопентанонов выходы составляют 48-86%, а при использовании 2-циннамилиденциклопентанонов 29-67%. По данным спектроскопии ЯМР NOESY было установлено, что в растворе двойные связи циннамилиденового фрагмента имеют S-цис-конфигурацию.

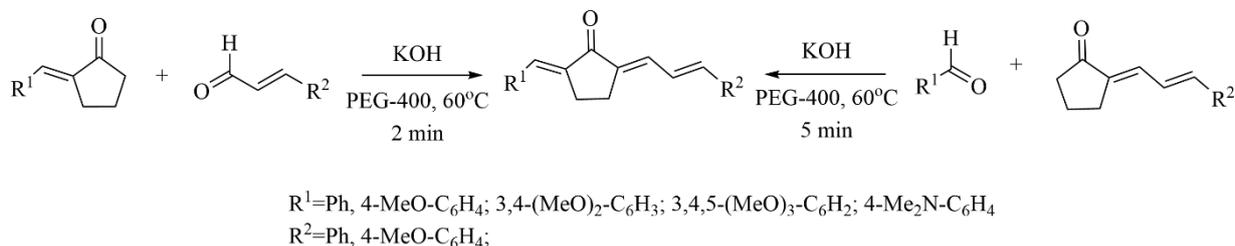


Рис. 1. Синтез 2-арилиден-5-циннамилиденциклопентанонов в ПЭГ-400

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90088

Литература

1. Design and Green Synthesis of piperlongumine analogs and their antioxidant activity against cerebral ischemia-reperfusion injury // Li G., Zheng Y., Yao J., Hu L., Liu Q., Ke F., Feng W., Zhao Y., Yan P., He W., Deng H., Qiu P., Li W., Wu J. ACS Chem. Neurosci. 2019, Vol. 10, P. 4545-4557.
2. Zoto C.A., MacDonald J.C. Structures of (2E,5E)-2-(4-cyanobenzylidene)-5-(4-dimethylaminobenzylidene)cyclopentanone and (2E,5E)-2-benzylidene-5-cinnamylidenecyclopentanone // J. Mol. Struct. 2017, Vol. 1146, P. 458-466.
3. Polyethylene glycol-functionalized cyclopentanone dyes for two-photon excited photodynamic therapy // Zhao Y., Wang W., Wu F., Zhou Y., Huang N., Gu Y., Zou Q., Yang W. Org. Biomol. Chem. 2011, Vol. 9, P. 4168-4175.



Прививка функциональных производных 9,10-дифенилантрацена на различные матрицы для применения в биовизуализации и в системах с ап-конверсионной флуоресценцией

Хчоян А.Г.^{1,2}, Белова А.С.², Кононевич Ю.Н.², Музафаров А.М.^{2,3}

Студент, 3 курс специалитета

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

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

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

На сегодняшний день многочисленны люминесцентные материалы, а также методы исследования, основанные на использовании флуоресцентных красителей, продолжают привлекать значительное внимание благодаря их широкому диапазону применений в областях науки и материаловедения.

Органические люминофоры на основе производных 9,10-дифенилантрацена (ДФА) находят применение в качестве органических светоизлучающих диодов (ОСИД), излучателей в электрохемилюминесценции, а также в фотокаталитических и биологических областях. Такой широкий круг применения обусловлен их оптическими свойствами: фотостабильностью, высокими квантовым выходом и коэффициентом экстинкции, а также интенсивной флуоресценцией.

В данной работе нами были получены функциональные производные 9,10-дифенилантрацена, содержащие карбоксильную и аллильную группы, которые были привиты на различные матрицы (Рис.2) для последующего использования в биовизуализации (а), а также в качестве систем с ап-конверсионной флуоресценцией (б).

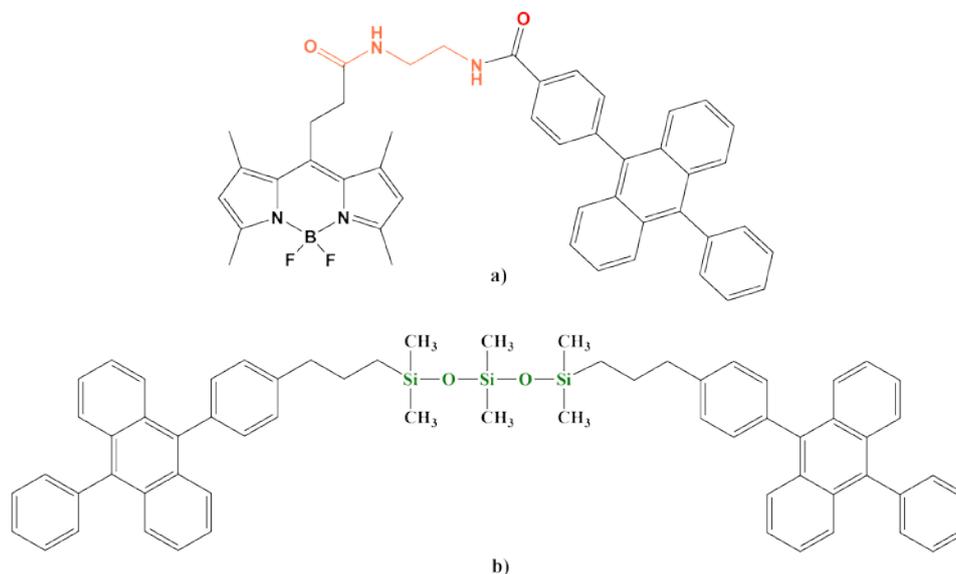


Рис.1. а) Сенсор, содержащий производное 9,10-дифенилантрацена и BODIPY. **б)** Эмиттер на основе производного 9,10-дифенилантрацена и гексаметилтрисилоксана

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H-, ¹³C ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в различных растворителях.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 18-73-10152)

Использование метода Сайферта-Гилберта в модификации Охиры-Бестманна при синтезе производного уридина

Чадин А.А.^{1,2}, Чистов А.А.²

Студент, 3 курс специалитета

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

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

E-mail: artem.chadin@chemistry.msu.ru

Природные нуклеозиды играют огромную роль в биологических процессах, поэтому на протяжении многих лет предпринимаются попытки получения их синтетических аналогов. В настоящее время одобрено более 30 препаратов на основе аналогов нуклеозидов, которые используют при лечении инфекционных заболеваний, а также в противоопухолевой терапии. В связи с пандемией коронавирусной инфекции SARS-CoV-2, интерес к подобным препаратам значительно возрос, и на данный момент активно разрабатываются и тестируются многочисленные новые производные [1].

Ранее был описан синтез одного из таких соединений – 5'-этинильного аналога уридина (Схема 1, соединение **5**), однако, его противовирусная активность не исследовалась, потому нами было решено провести его синтез и дальнейшие испытания. В литературе представлен только один метод синтеза, представляющий собой введение альдегида, окисленного по 5'-положению аналога уридина, в реакцию Кори-Фукса [2]. В данной работе мы решили использовать другую методику на основе реакции Сайферта-Гилберта в модификации Охиры-Бестманна (Схема 1), которая протекает в более мягких условиях и является более подходящей для дальнейшего масштабирования. Суммарный выход на двух стадиях (**2** → **4**) составил около 20%, что незначительно уступает литературной методике по Кори-Фуксу, однако, есть потенциал для оптимизации условий и увеличения конечного выхода защищенного алкина.

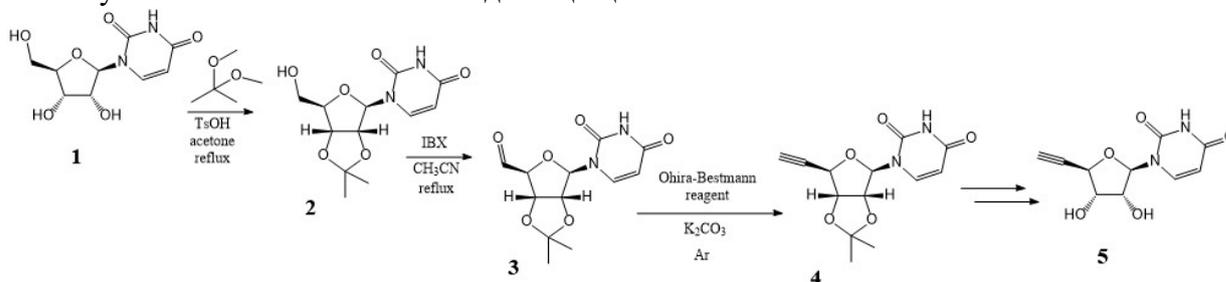


Схема 1. Синтез 2',3'-защищённого 5'-этинильного аналога уридина

В дальнейшем планируется провести с полученным терминальным алкином реакции окислительного сдвигания, Соногаширы, а также проверить биологическую активность всех полученных модифицированных нуклеозидов.

Литература

1. Seley-Radtke K.L., Yates M.K. The evolution of nucleoside analogue antivirals: A review for chemists and non-chemists. Part 1: Early structural modifications to the nucleoside scaffold // *Antiviral Res.* 2018. Vol. 154. P. 66-86.
2. Amin M.A. Synthesis of 3'-azido-4'ethynyl-3',5'-dideoxy-5'-norarabinouridine: a new anti-HIV nucleoside analogue // *Tetrahedron.* 2011. Vol. 67. P. 1703-1708.



Синтез замещенных 5-ацетонилциклопентенонов из β -стирилмалонатов и 5-метилфурфуrolа в присутствии GaCl_3

Чермашенцев Г. Р.^{1,2}, Д. Д. Борисов²

Студент, 3 курс специалитета

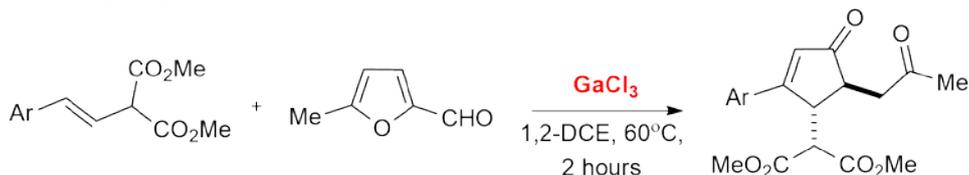
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: 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 эфирата трехфтористого бора с получением инденовых и дигидропираноновых структур, а также полициклических лактонов [1,2].

В настоящее время были обнаружены новые необычные взаимодействия β -стирилмалонатов с пятичленными гетероароматическими альдегидами. Целью данной работы было исследование реакционной способности β -стирилмалонатов с 5-метилфурфуrolом, в присутствии GaCl_3 . Мы разработали простой и достаточно эффективный способ получения замещенных циклопентенонов-2, заключающийся во взаимодействии β -стирилмалонатов и фурфуrolа в присутствии трихлорида галлия при невысокой температуре в 1,2-дихлорэтане в течение 2 часов.



Ar: Ph (55%), 4-FC₆H₄ (58%),
4-NO₂C₆H₄ (46%), 3-BrC₆H₄ (37%)
4-MeC₆H₄ (30%)

Процесс протекает исключительно диастереоселективно, выходы конечных продуктов наблюдались от умеренных до хороших. Разработанный метод достаточно толерантен к электронным эффектам заместителей донорного фрагмента β -стирилмалонатов, на эффективность процесса оказывает влияние склонность к полимеризации замещенных циклопентенонов-2. Полученное соединение является 1,4-дикетоном, что позволяет использовать его в качестве высокореакционноспособного синтона в органическом синтезе. Стоит отметить, что циклопентеноновый фрагмент встречается в ряде биологических соединений, обладающих антибактериальной и противовоспалительной активностью [3].

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.
3. Piancatelli, G., D'Auria, M., D'Onofrio, F. *Synthesis.* **1994**, 867.





Определение реакционной способности (фосфонокси-)олигосульфанидов по отношению к кислотам

Чернов Д.В.

Студент 4 курс бакалавриат

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева

ИПУР, Москва, Россия

E-mail: chernovdanya13@gmail.com

В связи с необходимостью сокращения нагрузки на окружающую среду многие перспективные сейчас реакционные процессы активно изучаются с позиций зеленой химии. Потенциал ионных жидкостей в качестве растворителей для широкого спектра химических процессов привлекает все большее внимание промышленности, поскольку они обладают рядом свойств, согласующихся с принципами зеленой химии. [1]

Давно известно, что аминные нуклеофильные активаторы при различных условиях способны открывать кольцо S8 с увеличением скорости как обратной вулканизации, так и реакций динамической ковалентной полимеризации при более низких температурах и в более широком диапазоне условий реакции. [2]

На кафедре ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» была выполнена работа о взаимодействии ионных жидкостей с серой, где продуктами является (фосфонокси-)олигосульфаниды, по результатам этой работы было предположено, что получившийся продукт может быть инициатором полимеризации электронно-дефицитных мономеров.

Было установлено что (фосфонокси-)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, вступает во взаимодействие с кислотами, на примере метакриловой кислоты, процессы протекают без подвода тепла к системе, при атмосферном давлении и всего в 2 стадии (синтез инициатора и синтез полимера) с возможностью повторного использования используемой ИЖ.

После анализа ЯМР спектроскопии, был выдвинут предполагаемый механизм реакции (фосфонокси-)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия с трифторуксусной кислотой.

Литература

1. Plechkova N. V., Seddon R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – P. 123-150.
2. Ramli E., Rauchfuss T. B., Stern C. L. Interception of copper polysulfide clusters in the reaction of copper and sulfur in donor solvents: polysulfide complexes as the link between molecular and nonmolecular metal sulfides // Journal of the American Chemical Society. - 1990. -V.112. -P.4043-44.





Подходы к фторированию пиазин-2,3-дикарбонитрила Чуфарин А.Е.,¹ Скворцов И.А.,¹ Сомов Н.В.,² Стужин П.А.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Ивановского государственного химико-технологического университета,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: a-chufarin@bk.ru

Ключевой стадией в синтезе (пер)галогенированных (суб)фтфлоцианинов (s)Pc и их аналогов является разработка подходов к получению соответствующих динитрильных предшественников. [1] В частности, для синтеза фторированных (s)Pc используются фталонитрилы, содержащие два [2] или четыре фтора [2]. Полученные на основе тетрафторфталонитрила (TFPN) перфтор(суб)фталоцианины проявляют сильные акцепторные свойства и используются в прототипах фотовольтаических ячеек нефулеренового типа [3]. Фторирование пиазин-2,3-дикарбонитрила, в комбинации с электрон-дефицитными атомами азота в пиазиновом кольце, может привести к еще большему усилению электронно-акцепторных свойств макроцикла. Однако, пока отсутствуют сведения о синтезе 5,6-дифторпиазин-2,3-дикарбонитрила.

В ходе данной работы, было выбрано несколько путей получения целевого 5,6-дифторпиазин-2,3-дикарбонитрила: *метод А* - сплавление исходного коммерчески доступного 5,6-дихлорпиазин-2,3-дикарбонитрила с фторидом калия или цезия; *метод В* - проведение реакции в апротонном растворителе (сульфолан, ДМСО, ДМФА) с фторидом калия или цезия; *метод С* - реакция в апротонном растворителе (сульфолан, ДМСО, ДМФА) с фторидом калия или цезия в присутствии катализатора межфазного переноса ($^1\text{EtN}^+\text{Br}^-$, $^1\text{BuN}^+\text{I}^-$, 18-краун-6). Интересные результаты были получены при использовании катализатора 18-краун-6. Синтез осложняется образованием продуктов частичного замещения атома хлора, а также гидролиза. Для соли 5-гидрокси-6-фтор(хлор)пиазин-2,3-дикарбонитрила с $[(\text{K}^+)18\text{-краун-6}]$, полученной в ходе реакции, удалось вырастить монокристалл, молекулярная структура которого была установлена с помощью метода рентгеноструктурного анализа монокристалла (РСА).

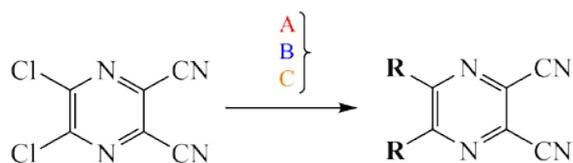


Схема 1. Схема синтеза
фторзамещенного пиазин-2,3-
дикарбонитрила

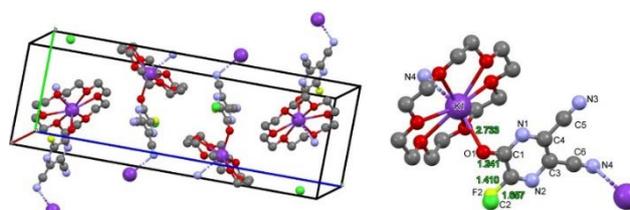


Рис. 1. а – Упаковка в элементарной ячейке,
б – молекулярная структура полученного
соединения

Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01522n).

Литература

1. Stuzhin P.A. Fluorinated phthalocyanines and their analogues: Book Chapter. Springer International Publishing. 2014. P. 621-681.
2. Bukuroshi E. Fluorinated boron subphthalocyanines: Lewis acid based templating chemistry facilitates random halide exchange, and fluoride versus chloride affects the basic photophysical properties and the solid-state arrangement // New J.Chem. 2019. Vol. 43. P. 16730–16737.
3. Bender T.P. Fluorinated phenoxy boron subphthalocyanines in organic light-emitting diodes // Appl. Mat. and Int. 2010. Vol. 2. P. 1934-1944.



Синтез и сравнение физико-химических свойств новых производных BODIPY с различными заместителями в 1,7-положениях

Шамбалова В.Э.,¹ Ларкович Р.В.,¹ Алдошин А.С.,¹ Ненайденко В.Г.¹

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: vshambalova00@gmail.com

Непрерывное развитие красителей для органических полупроводниковых материалов, биоэлектроники, химических датчиков и биологических маркеров привело к созданию обширной библиотеки соединений, где одно из ключевых мест занимают бордипиррометены (BODIPY) [1-2]. Данный класс флуорофоров, как правило, характеризуется большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции и значительной фотохимической стабильностью [3].

Существует ряд подходов к синтезу и функционализации производных BODIPY, что позволяет осуществлять тонкую настройку их физико-химических свойств за счет структурных вариаций [4].

Данная работа посвящена синтезу новых производных BODIPY, содержащих Me, H, F и Cl в 1,7-положениях, а также сравнению их физико-химических свойств (Схема 1).

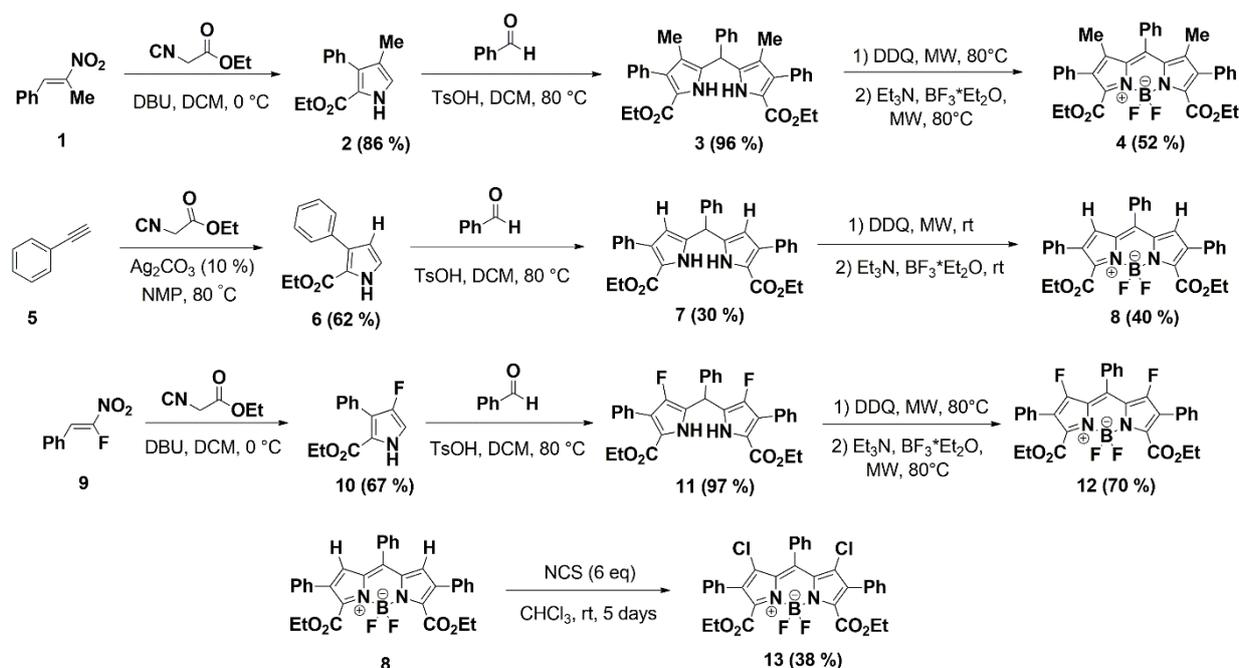


Схема 1. Синтез новых производных BODIPY с различными заместителями в 1,7-положениях

BODIPY 4, 8 и 12 были получены конденсацией соответствующих пирролов с бензальдегидом, а BODIPY 13 был получен хлорированием BODIPY 8 N-хлорсукцинимидом. Для полученных BODIPY было изучено влияние заместителя на длины волн поглощения и испускания, а также на электрохимические потенциалы.

Литература

1. Boens N., Leen V., Dehaen W. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 1130-1172.
2. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B., Kiew L.V., Chung L.Y., Burgess K. // Chem. Soc. Rev., 2013. Vol.42. P. 77-88.
3. Ulrich G., Ziesel R., Harriman A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 1184-1201.
4. Boens N., Ortiz M.J., Jiao L., Dehaen W. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 399. P. 213024-213108.

Поиск потенциальных антимикробных препаратов среди производных антибиотиков аминогликозидов

Шановалова К.С.^{1,2}

Аспирант, 2 года обучения

¹ФГБНУ Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

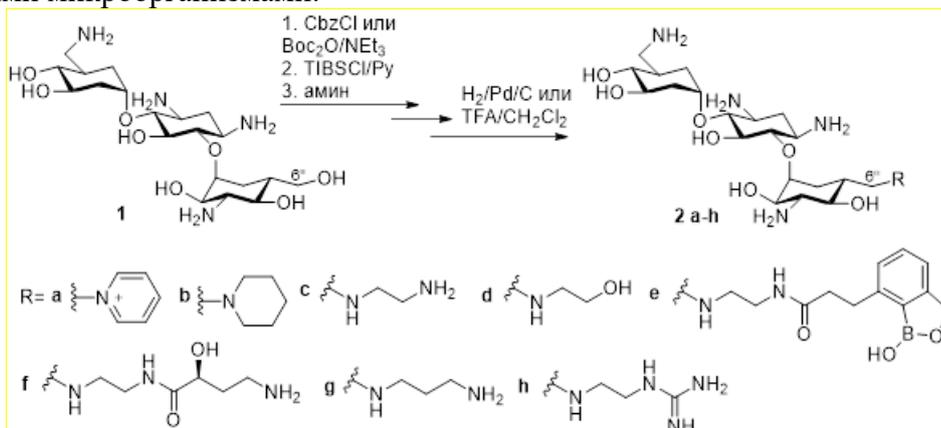
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, г. Москва, 125047, Россия

E-mail: 79190328760@yandex.ru

В последнее время были достигнуты значительные успехи в профилактике диагностике и лечении различных заболеваний, но инфекционные болезни по данным ВОЗ все еще являются одной из основных причин смертности населения.

Одним из давно известных, но не утративших свою актуальность классов антибиотиков, являются аминогликозиды. 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 заместители в положении 6''. 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.

Для всех полученных производных канамицина А была изучена антибактериальная активность на различных биологических моделях, что позволило выявить производные **2 c,d,g,h**, не уступающие по активности исходному антибиотику. Так же было установлено, что механизм действия производных идентичен механизму действия исходного антибиотика.

Автор выражает благодарность к.б.н. Грамматиковой Н.Э. (ФГБНУ НИИНА) и д.х.н И.А. Остерману (СКОЛТЕХ) за проведение исследований по изучению биологической активности полученных соединений.

**Синтез 5-(4-R-фенил)-3-((диметиламино)метилден)фуран-2(3H)-онов****Шарова К.А., Тихомолова А.С.**

Студент, 4 курс бакалавриата

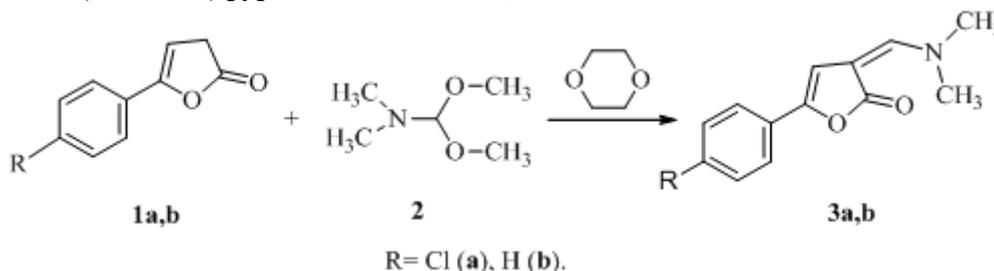
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, РоссияE-mail: sharovaks@yandex.ru

Фуран-2(3H)-оны и их производные имеют перспективы практического применения в качестве противомикробных [1], противовирусных [2] и противовоспалительных [3] средств. В том числе, енамины фуран-2(3H)-онов, которые широко используются в органическом синтезе, так как представляют интерес в качестве реагентов для получения биологически активных соединений, которые могут проявлять противоопухолевую активность [4].

5-(4-R-фенил)-3-((диметиламино)метилден)фуран-2(3H)-оны имеют высокий синтетический потенциал. Они могут вступать в реакции с нуклеофильными реагентами, приводящие к получению производных, обладающих высокой биологической активностью.

В данной работе предложена методика синтеза 5-(4-хлорфенил)-3-((диметиламино)метилден)фуран-2(3H)-она и 5-фенил-3-((диметиламино)метилден)фуран-2(3H)-она посредством двухкомпонентной реакции 5-(4-R-фенил)-фуран-2(3H)-онов в качестве активной метиленовой компоненты с N,N-диметилформамидом диметилацетала.

Так, при взаимодействии 5-(4-хлорфенил)-фуран-2(3H)-она (**1a**) и 5-фенилфуран-2(3H)-она (**1b**) с N,N-диметилформамидом диметилацеталем (**2**) в 1,4-диоксане при нагревании в течение 2 ч. были получены соответствующие 5-(4-R-фенил)-3-((диметиламино)метилден)фуран-2(3H)-оны (**3a,b**).



Использование реактора герметичных сосудов позволило существенно сократить время превращения до 2 и 7 минут для 4-хлорфенил- и фенилфуран-2(3H)-она соответственно. Это, вероятно, можно объяснить возможностью повышения температуры реакции выше температуры кипения растворителя.

Строение полученных енаминов установлено на основании данных ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии.

Литература

1. Abou-Elmagd, W. S. I., El-Ziaty, A. K., Abdalha, A. A. Ring transformation and antimicrobial activity of indolyl-substituted 2(3H)-furanones // *Heterocycl. Commun.* 2015, №21(3). p. 179-185.
2. Flefel, E. M., Abdel-Mageid, R. E., Tantawy, W.A., Ali M.A., Amr, A. E. Heterocyclic compounds based on 3-(4-bromophenyl)azo-5-phenyl-2(3H)-furanone: Anti-avian influenza virus (H5N1) activity // *Acta Pharm.* 2012, №62. p. 593-606.
3. Husain, A., Alam, M.M., and Siddiqui, N. Synthesis, reactions and biological activity of 3-arylidene-5-(4-methylphenyl)-2(3H)-furanones // *J. Serb. Chem. Soc.* 2009, №74(2). p. 103-115.
4. Eman M.H. Abbas, Sobhi M. Gomha, Thoraya A. Farghaly Multicomponent reactions for synthesis of bioactive polyheterocyclic ring systems under controlled microwave irradiation // *Arab. J. Chem.* 2013.



5*H*-Диарен[*c,g*][1,2,6]тиадиазоцин-12(11*H*)-он 6,6-диоксиды – новые прекурсоры для синтеза циклов среднего размера

Шевалёв Р. М., Сапегин А. В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: robertshevalev@icloud.com

В последние годы наметился значительный рост интереса к исследованию лекарственных свойств соединений, в структуру которых входят циклы среднего размера (далее ЦСР) или макроциклы, что связано с обнаружением у данных систем улучшенной биодоступности, повышенной проницаемости через мембраны клеток и большей метаболической стабильности по сравнению с соответствующими линейными аналогами. Несмотря на столь интересные свойства, ЦСР и макроциклы остаются малоизученными в современной медицинской химии, что обусловлено существенными ограничениями всех известных подходов к формированию подобных молекулярных систем.

В нашей научной группе разрабатывается методология формирования ЦСР и макроциклов, основанная на реакции раскрытия гидратированного имидазолинового фрагмента, входящего в состав конденсированных молекулярных систем [1,2]. В продолжении данной тематики исследований нами был разработан подход к получению малоизученных производных 5*H*-диарен[*c,g*][1,2,6]тиадиазоцин-12(11*H*)-он 6,6-диоксидов **4** исходя из метилантранилата **1** и *o*-нитробензолсульфохлоридов **2**, а также показана возможность создания на их основе нового класса ЦКС, в основе которого лежит скаффолд 5,6,7,8-тетрагидродиарен[*c,j*][1]тиа[2,6,9]триазадициклоундесин-9(14*H*)-он 15,15-диоксида **5** (Схема 1).

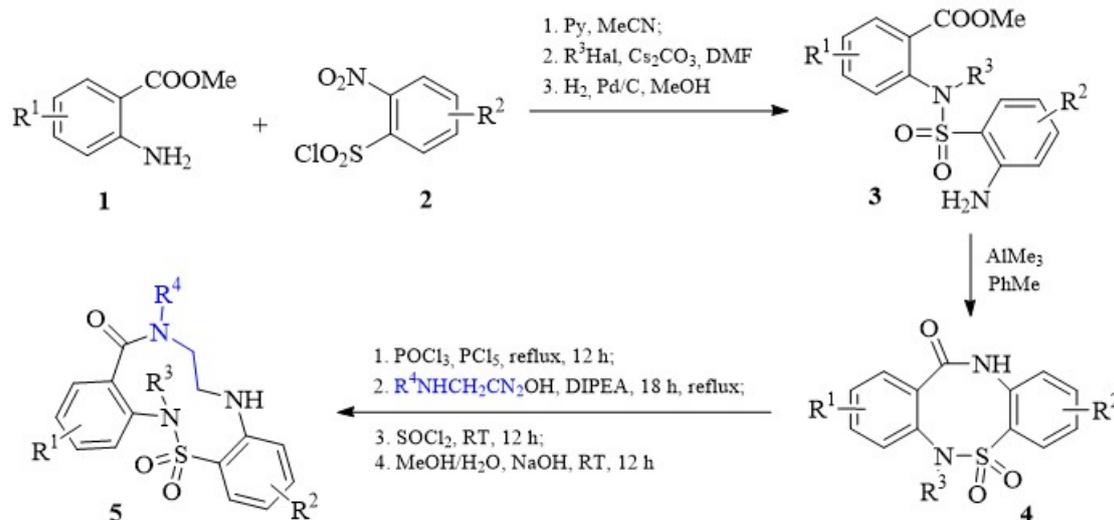


Схема 1. Синтез циклов среднего размера и макроциклов.

Структуры и чистота всех полученных соединений были охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Osipyan A. et al. Rare Medium-Sized Rings Prepared via Hydrolytic Imidazoline Ring Expansion (HIRE) // The Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 83, № 17. P. 9707–9717.
2. Reutskaya E. et al. Sulfur Oxidation Increases the Rate of HIRE-Type [1.4]Thiazepinone Ring Expansion and Influences the Conformation of a Medium-Sized Heterocyclic Scaffold // The Journal of Organic Chemistry. 2021. Vol. 86, № 8. P. 5778–5791.

Внутримолекулярная реакция оксо-Дильса-Альдера в синтезе пирано[3,4-с]пиррол-1,6-дионов

Шелухо Е.Р., Сурина Н.С., Надирова М.А., Зайцев В.П.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: jshelukho@gmail.com

На данный момент создание биоактивных молекул при совмещении нескольких фармакофорных групп является одним из наиболее перспективных направлений в органическом синтезе. Широкое применение реакций [4+2]-циклоприсоединения даёт возможность строить большие каркасные молекулы и вводить требуемые фармакофорные группы за одну синтетическую стадию. Прекрасным примером использования такого подхода является реакция IMDAV (внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера в ряду виниларенов). В ранее представленных работах в данную реакцию вводились 4- и/или 5-замещённые по тиофеновому кольцу аллиламины, что приводило к образованию биоактивных тиеноизондолкарбоновых кислот [1,2].

В рамках настоящей работы нами исследованы 3-(2-тиенил)аллиламины, содержащие заместитель при «ключевом» третьем атоме углерода в тиофеновом фрагменте. При этом внутримолекулярная реакция протекает как «оксо»-[4+2]-циклоприсоединение с образованием неожиданных пирроллоконденсированных валеролактонов (схема 1). Заметим, что полученные лактоно-лактамы известны как фармакофорные скаффолды, проявляющие антимикробную и цитотоксическую активность по отношению к различным мишеням [3].

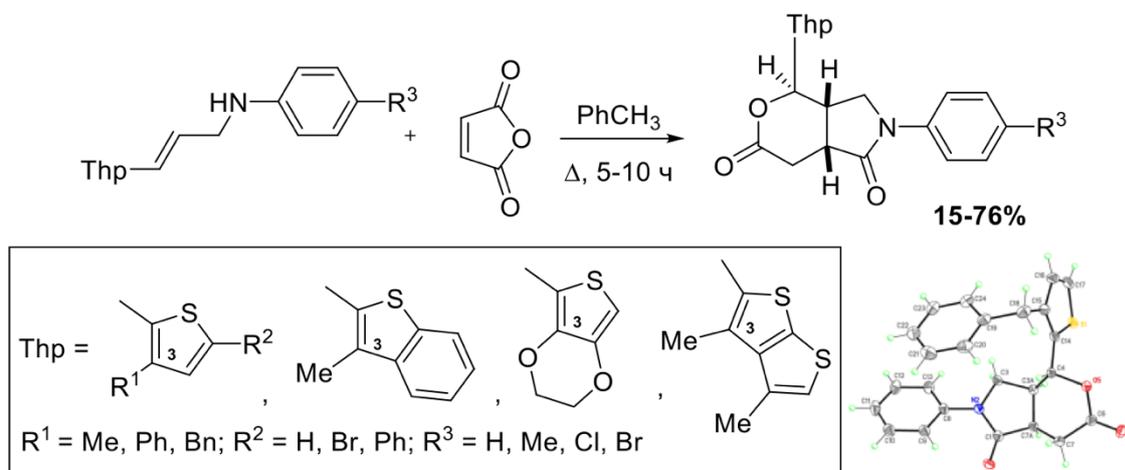


Схема 1. Синтез валеролактонов

Таким образом, высокотемпературное взаимодействие тиенилаллиламинов с малеиновым ангидридом показало, что реакция не протекает как IMDAV процесс, а идет как «оксо»-[4+2]-циклоприсоединение с образованием производных валеролактона.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00179)

Литература

1. Horak, Y.I., et al. // *Tetrahedron Letters*. 2017, №58. p. 4103–4106.
2. Nadirova, M.A. // *Synthesis*. 2020, № 52. p. 2196-2223.
3. Tomasz Janecki. *Natural Lactones and Lactams: Synthesis, Occurrence and Biological Activity* // Wiley Publications. 2014

Влияние положения пентанового кольца на свойства и изомеризацию оптического переключателя на основе индана

В. П. Шендриков^{1,2}, Э.Ф. Кот^{2,3}, К.С. Минеев², А.С. Алексеева², Д. С. Третьякова², И.А. Болдырев²

Студент, 4 курс специалитета

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

²ИБХ РАН им. Шемякина и Овчинникова, Москва, Россия

³МФТИ (ГУ), Долгопрудный, Россия

Оптические переключатели — это молекулы меняющие свою конфигурацию под воздействием света. Подобно остальным молекулярным машинам, данные соединения способны совершать полезную работу в ответ на внешний стимул. В настоящее время интенсивно разрабатываются различные методики управляемого воздействия на биологические системы, в частности, на липидные бислои клеток. Возможное использование подобных соединений — регуляция проницаемости липидной мембраны, или направленное разрушение мембран патогенных организмов. При этом проявление активности оптического переключателя регулируется внешним воздействием - облучением светом определенной длины волны, а также полярностью среды. В биохимических задачах в качестве оптических переключателей в основном применяются азокрасители. Хромофорная система этих молекул характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую входят одна или несколько азогрупп. Для таких соединений возможно существование E/Z-изомеров, при этом E-изомер устойчивее и обладает плоской структурой в отличие от Z-изомера, у которого вследствие стерических затруднений бензольные кольца повернуты относительно связи C-N.

В настоящей работе мы описываем синтез и свойства двух новых оптических переключателей. Их отличие от применяющихся в настоящее время производных азобензола — в объемистых заместителях (циклопентановых кольцах) при одном из бензольных колец переключателя. Роль этих объемистых заместителей состоит в увеличении значения площади проекции молекул на липидный бислой, то есть усилении искажающего действия оптического переключателя на мембрану при его фотоизомеризации. Вещества были выделены в чистом виде и охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-спектроскопии. С помощью методов квантовой химии изучены структурно-геометрические и фотоспектральные характеристики молекул, энергетические барьеры процесса изомеризации, проведён поиск стабильных конформеров. Исследована кинетика процесса фотоизомеризации в различных растворителях, определена зависимость максимума поглощения, скорости прямой и обратной изомеризации от полярности окружения. Было обнаружено аномальное ускорение процессов прямой и обратной изомеризации в некоторых растворителях, что может свидетельствовать о более сложных механизмах влияния среды на фотоизомеризацию гидроксиазобензолов. Показано, что наблюдаемые фотоспектры одного из веществ подтверждают существование теоретически предсказанных ротамеров.

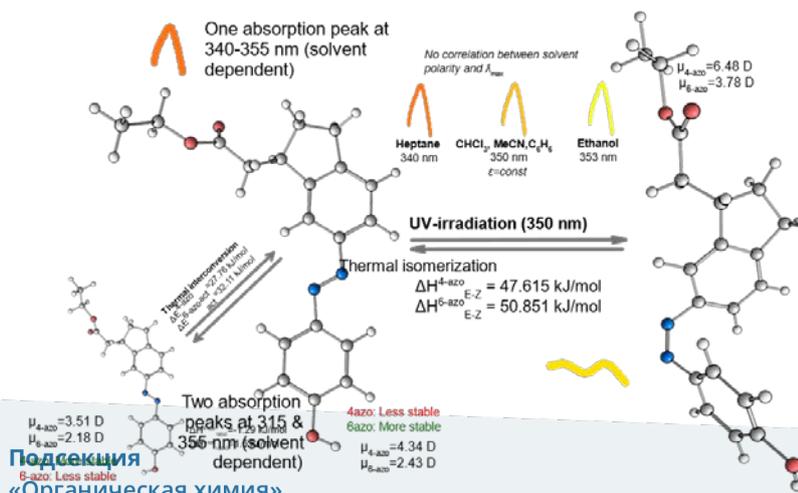


Рис. 1. Трёхмерная структура E-/Z-конфигураций одного из изомеров



Дендронизированные макроциклы на платформе тиакаликс[4]арена: синтез, агрегация и взаимодействие с миРНК

Шиабиев И.Э.¹, Дмитрук О.Г.², Абашкин В.М.³, Щербин Д.Г.³, Падня П.Л.¹, Стойков И.И.¹

Аспирант, 3 год обучения

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

²*Центр молекулярной структуры, Институт биотехнологии академии наук Чехии, Прага, Чешская Республика*

³*Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
E-mail: shiabiev.ig@yandex.ru*

Малые интерферирующие РНК (миРНК, siRNA) являются удобным инструментом, способным блокировать экспрессию потенциально любого белка, благодаря своей способности вызывать специфическую деградацию матричной РНК-мишени, последовательность которой комплементарна одной из цепей миРНК [1]. Несмотря на высокие перспективы использования миРНК, недостаток экономически доступных, эффективных низкотоксичных транспортеров терапевтических нуклеиновых кислот остается серьезной проблемой при клиническом применении миРНК в концепции генной терапии [2]. В настоящее время наиболее широко используемыми невирусными векторами для генной терапии являются комплексы нуклеиновых кислот с липосомами, различными катионными линейными полимерами и дендримерами. Дендримеры являются перспективными носителями для малых РНК из-за комбинации их привлекательных свойств (монодисперсность, возможность контроля структуры в процессе синтеза, способность связывать большое количество генного материала) [3]. Наиболее эффективным признаётся использование дендримеров высоких генераций, что, в свою очередь, вызывает ряд проблем. К основным из них относятся повышение токсичности дендримеров *in vivo* и *in vitro* и снижение выхода целевого индивидуального соединения с увеличением генераций, из-за увеличения количества функциональных групп на поверхности.

В связи с этим нами было предложено заменить ядро дендримеров на макроциклическое соединение – тиакаликс[4]арен. Такой подход может решить проблему низких выходов, а также даст возможность использования преимуществ макроциклической платформы (низкая токсичность, существование нескольких стереоизомерных форм, возможность варьирования гидрофильно-липофильного баланса молекулы).

В настоящей работе разработаны методики получения дендронизированных макроциклов первой, второй и третьей генерации на платформе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурации *1,3-альтернат*. Было изучено взаимодействие синтезированных макроциклов с миРНК и оценена токсичность полученных соединений и их комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (20-53-04019 Бел_мол_a).

Литература

1. Novina C.D., Sharp P.A. The RNAi revolution // Nature. 2004. Vol. 430. P. 161-164.
2. Whitehead K.A., Langer R., Anderson D.G. Knocking down barriers: advances in siRNA delivery // Nat. Rev. Drug Discov. 2009. Vol. 8. P. 129-138.
3. Mintzer M.A., Grinstaff M.W. Biomedical applications of dendrimers: a tutorial // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 173-190.





α -Аминофосфонатные производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена: синтез и супрамолекулярные свойства

Шibaева К.С., Стойков И.И.

М.Н.С.

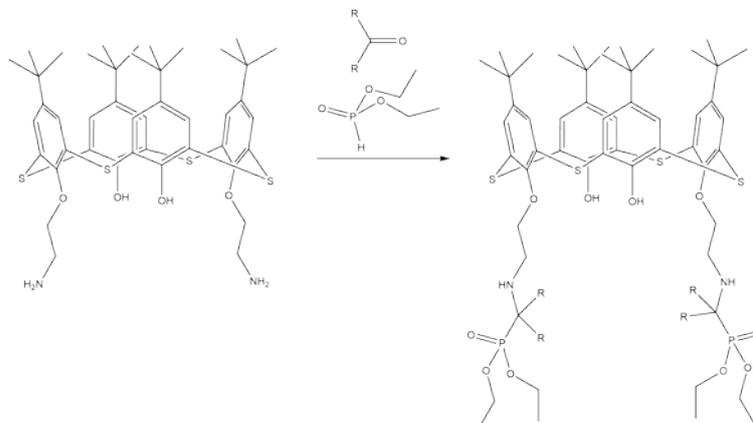
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) имени М.В. федерального Университета,
Казань, Россия

E-mail: alleoks@mail.ru

α -Аминофосфонаты и α -аминофосфоновые кислоты привлекают к себе внимание за счет различных свойств, таких как противокоррозионные, комплексообразующие, а также биологические – их используют в качестве инсектицидов, а также лекарственных средств для лечения костных заболеваний. Своими свойствами эти соединения фосфора обязаны совмещением двух различных по донорно-акцепторной способности групп – фосфорильной и аминогруппы (протоноакцепторные) и гидроксильных (протонодонорные). Очевидно, что связывающая способность аминофосфонатов по отношению к катионам металлов, наночастицам гидроксиапатита и биологическим субстратам зависит не только от природы функциональных групп, но и от пространственного расположения этих групп относительно друг друга, что может достигаться варьированием заместителей при α -углеродном атоме. Кроме того, наличие в молекуле нескольких аминофосфонатных фрагментов также может усилить способность взаимодействия таких «полиаминофосфонатов» с различными субстратами.

Для создания полифункциональных соединений с возможностью контролирования как количественного состава, так и пространственного расположения функциональных групп в последнее время успешно используются «трехмерные» макроциклические структуры, такие как резорцинарены, (тиа)каликс[*n*]арены и пиллар[*n*]арены. Особое место среди них занимают тиакаликс[4]арены, имеющие преимущество в виде возможности создания трех устойчивых конфигураций (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*) наряду с нетоксичностью и относительной лёгкостью функционализации платформы.

В этой работе мы сообщаем о синтезе производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих по два α -аминофосфонатных фрагмента на нижнем ободе макроцикла. Структура полученных соединений охарактеризована ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H NOESY, ИК спектроскопией, масс-спектрометрией, а состав – элементным анализом. Также с помощью метода ДСР была оценена способность к самосборке полученных макроциклов. Способность самособираться соединений в устойчивые супрамолекулярные ассоциаты может привести к повышению их комплексообразующих свойств.



Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.





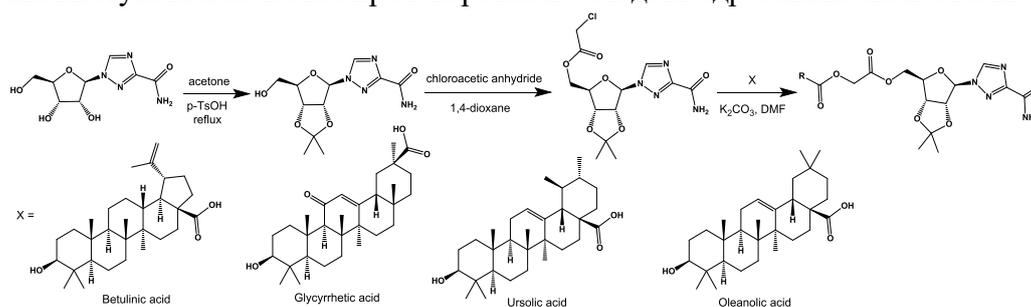
Синтез пролекарств рибавирина и тритерпеноидов с двойным действием и повышенной липофильностью

Шкиль Д.О., Ямансаров Э.Ю., Зык Н.В., Белоглазкина Е.К.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: shkil_dmitriy@mail.ru

Острый гепатит С способен приводить к таким хроническим заболеваниям печени, как хронический гепатит С, цирроз печени и гепатоцеллюлярная карцинома. [1] В настоящее время наиболее распространена терапия с помощью ингибиторов интерферон-резистентного белка NS5A, однако синтез таких ингибиторов является многостадийным и синтетически сложным, что определяет их высокую стоимость. [2] Классический вариант противовирусной терапии гепатита С предполагает использование нуклеозидоподобного препарата рибавирина. Один из основных побочных эффектов рибавирина – развитие гемолитической анемии – препятствует повсеместному применению лекарственного средства. Для решения данной проблемы используются подходы по увеличению биодоступности и таргетности рибавирина за счет модификации спиртовых групп неполярными заместителями. [3] Ранее было показано, что тритерпеноиды обладают гепатопротекторной активностью и используются для терапии заболеваний печени. [4] Мы предположили, что конъюгаты рибавирина и тритерпеноидов смогут эффективно проникать в печень, метаболизироваться до рибавирина и тритерпеноидов и оказывать синергетический терапевтический эффект. Целью данной работы является синтез конъюгатов рибавирина и тритерпеноидов. В данной работе осуществлен синтез четырёх конъюгатов. Первоначально 2'- и 3'-гидроксильные группы рибавирина были модифицированы ацетонидной защитой. Затем по свободной 5'-гидроксильной группе проводили ацилирование хлоруксусным ангидридом, фрагмент которого используется в качестве линкера между рибавирином и тритерпеноидом. В последней стадии производили нуклеофильное замещение активированными тритерпеноидами (олеиновая, урсоловая, глицерритиновая и бетулиновая кислоты) в присутствии основания. В результате были получены новые конъюгаты рибавирина и тритерпеноидов, которые, предположительно, способны выступать в качестве пролекарства и обладать адресными свойствами.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1450.2021.1.3).

Литература

1. Trifonova G. et al. Hepatitis C in the Russian Federation: challenges and future directions // *Hepatic Medicine: Evidence and Research*. 2016. P. 51.
2. Kamal-Yanni M. Hepatitis C drug affordability // *The Lancet Global Health*. 2015. Vol. 3, № 2. P. e73–e74.
3. Guo H. et al. Strategies for ribavirin prodrugs and delivery systems for reducing the side-effect hemolysis and enhancing their therapeutic effect // *Journal of Controlled Release*. 2015. Vol. 209. P. 27–36.
4. Xu G.-B. et al. Hepatoprotective natural triterpenoids // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 145. P. 691–716.





Неаннелированные «гибридные» гетероциклические системы с некоторыми производными 1,2,4-триазола, тетразола, 1,3,5-триазина

Шманёва Н.Т., Скрыльникова М.А., Островский В.А., Храпчихин А.В.

Студент, 6 курс специалитета

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: haper_7@mail.ru

Тетразолилльный, триазолилльные и триазиновый циклы зарекомендовали себя как эффективные фармакофоры, входящие в состав молекул многих лекарственных средств [1].

В настоящей работе в результате нуклеофильного замещения хлора в хлорангидриде 5-фенилтетразол-2-ил уксусной кислоты аминокислотными производными 1,2,4-триазола (**a**), тетразола (**b**) и гидроксипроизводным 1,3,5-триазина (**c**) синтезированы «гибридные» гетероциклические соединения **1a-c** (Схема 1).

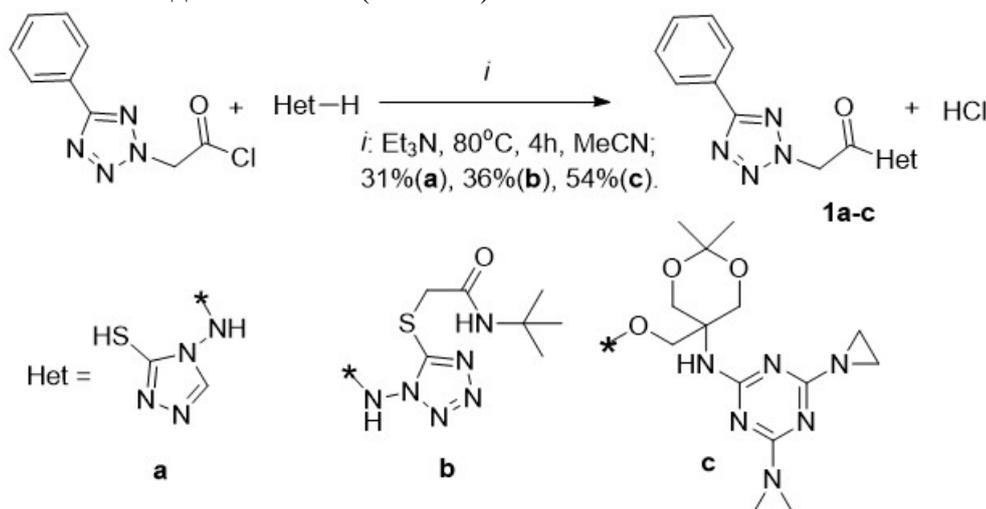


Схема 1

Строение, состав и индивидуальность соединений **1a-c** доказаны с применением инструментальных методов анализа (спектроскопия ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектроскопия) и тонкослойной хроматографии (ТСХ).

По результатам *in vitro* исследований, выполненных в Санкт-Петербургском 1-ом медицинском университете имени Павлова, показано, что соединения **1a** и **1c** проявляют свойства ингибиторов клеточного роста неоплазий: обнаружена выраженная дозозависимая цитотоксичность в отношении клеточных линий глиобластомы человека (T98G) и аденокарциномы печени человека (SK-HEP-1). Эти данные согласуются с выполненным нами 3D-QSAR компьютерным прогнозом биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-53-05010 Arm_a/20RF-138).

Литература

1. Попова Е.А., Трифионов Р.Е., Островский В.А. Тетразолы для биомедицины. Успехи химии. 2019, 88 (6), с. 644.



Домино-циклизация донорно-акцепторных циклопропанов как новый метод синтеза производных 1,2-дигидронафталина и 1,4-метанобензо[с]оксепина
Шорохов В.В.¹, Трушков И.В.², Иванова О.А.¹

Аспирант, 2 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: vitas.sh@yandex.ru

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны – универсальные строительные блоки, проявляющие синергическую реакционную способность малых циклов и функциональных групп в различных типах оригинальных превращений [1]. В ходе данного исследования на основе катализируемого кислотами Льюиса раскрытия циклопропанов, содержащих в качестве донора ароматический фрагмент с бромометильной группой в *орто*-положении, был разработан новый метод синтеза функционально замещенных 1,2-дигидронафталинов. Эта реакция протекает как домино процесс, включающий раскрытие циклопропана бромид-ионом в соответствующий дибромид, внутримолекулярное алкилирование малонат-иона *орто*-бромометильной группой и стадию дегидробромирования. Замещенные 1,2-дигидронафталины могут быть введены в дальнейшие превращения: присоединение ацетат-иона по двойной связи, синтез эпоксидов, амидов, а также производных 1,4-метанобензо[с]оксепина. Данный структурный фрагмент часто встречается в природных биологически активных соединениях; в частности, он входит в состав *неоклейстантоксина* и *секоциклина D*.

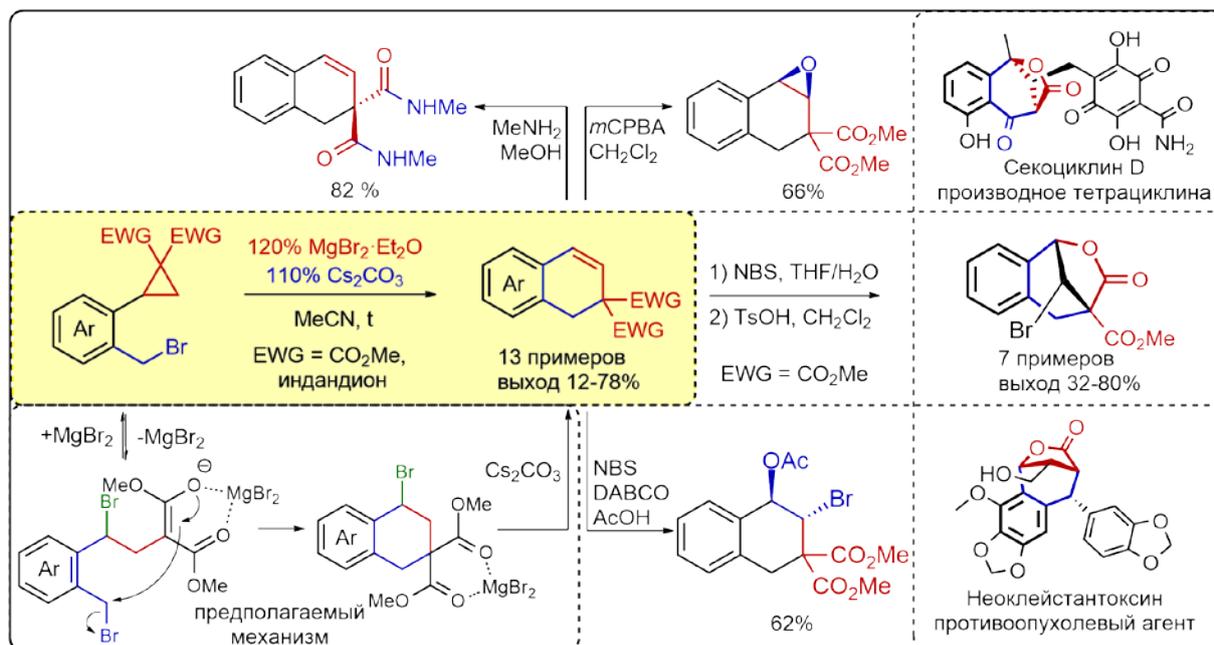


Схема 1. Синтез и превращения производных 1,2-дигидронафталина и 1,4-метанобензо[с]оксепина

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

Литература

- Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 2189.

Синтез четвертичных солей производных пиперидиния и морфолиния**Тараскина М.Ю., Шторих К.А.**

Студенты, 2 курс магистратуры

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: MYuTaraskina@yandex.ru, xena.shtorih@yandex.ru

Пиперидин и морфолин находят применение в разных областях промышленности. Соединения широко используются в органическом синтезе. Четвертичные соли их N-алкилпроизводных представляют интерес как ионные жидкости, КПАВ, ингибиторы коррозии, физиологически и биологически активные вещества. В связи с этим, целенаправленный синтез новых соединений в указанном ряду и дальнейшая оценка их биологической активности представляет научный и практический интерес [1, 2]. В настоящей работе получены четвертичные соли N-алкилпиперидиния и N-алкилморфолиния.

N-алкилпроизводные получены алкилированием аминов галогенпроизводными алканов в соотношении 2:1 (Рис. 1), соединения очищены перегонкой при атмосферном давлении.

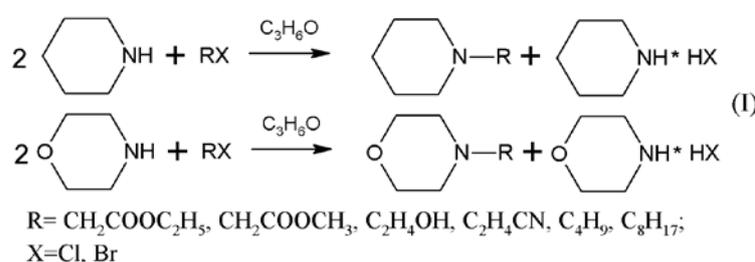


Рис. 1. Схема реакций алкилирования пиперидина и морфолина
Кватернизацией N-алкилпроизводных получены четвертичные соли (реакция 2).

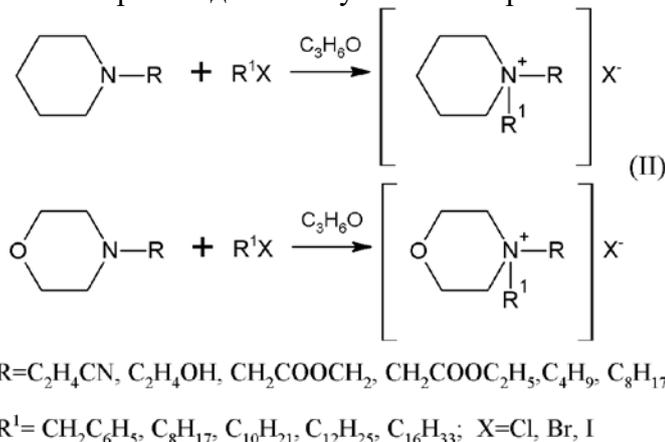


Рис. 2. Схема реакций кватернизации производных пиперидина и морфолина

Полученные 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-алкилморфолина с длинноцепочечными радикалами.

Литература

1. Акберова А.Ф. Синтез и исследование комплексных солей гетероциклических аминов / А. Ф. Акберова, А. Д. Агазаде, А. М. Самедов [и др.] // *Kimya Problemleri*. – 2018. – Т. 16. – № 4. – С. 559-563.
2. Правлиев К.Д. Особенности строения, синтеза и биологической активности пиперидина и его производных / К.Д. Правлиев, Г.С. Ахметова, Н.Ж.Дюсенова [и др.] // *Вестник Казахского национального медицинского университета*. – 2020. – №2-1. – С.418-425

Трехкомпонентная тандемная IMDAV/Альдер-еновая реакция в ряду тиенилаллиламинов

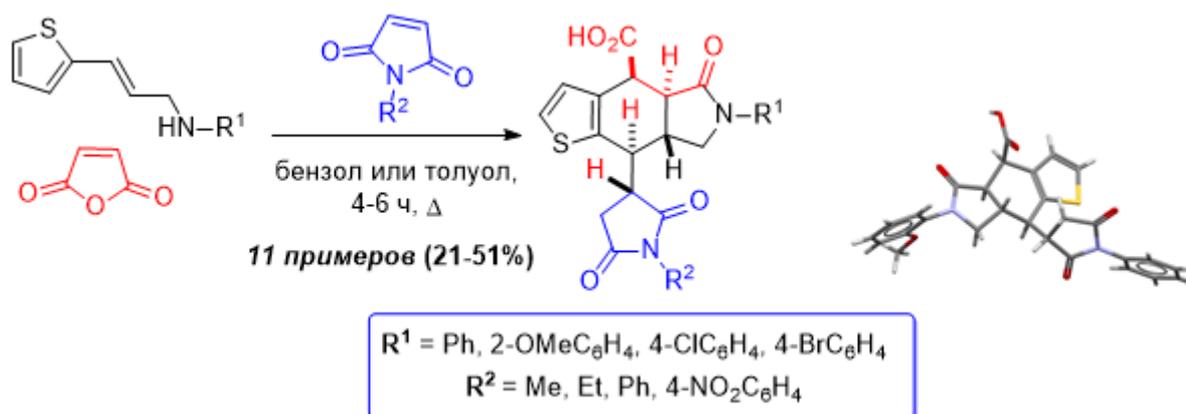
Щевников Д.М.¹, Показеев К.М.¹, Надирова М.А.¹, Зайцев В.П.¹, Зубков Ф.И.¹

Студент, 4 курса бакалавриата

¹Российский университет Дружбы народов, Факультет Физико-Математических и Естественных наук, Москва, Россия

E-mail: shchevnikov.dm@gmail.com

Внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера (IMDAV) виниларенов [1] имеет важное значение в синтезе аннелированных карбо- и гетероциклов. Несмотря на то, что перициклический процесс такого типа характеризуется высокой энтальпией активации за счет нарушения ароматического секстета виниларена, продукты на основе реакции IMDAV весьма перспективны благодаря легкодоступности исходных виниларенов и простоте экспериментальной процедуры. Интересные синтетические возможности открывают комбинированные методы, в которых реакция IMDAV является промежуточной стадией в ходе последовательного процесса. В данной работе нами изучена тандемная реакция ацилирование/IMDAV/еновый синтез [2] на примере 3-(2-тиенил)аллиламинов [3], ацилирование которых малеиновым ангидридом приводит к реакционноспособным триенам, внутримолекулярное циклоприсоединение последних приводит к неароматическим аддуктам, вступающим в реакцию с енофилами типа малеинимидов.



Нами исследованы закономерности протекания трехкомпонентной реакции в зависимости от условий опыта. Для выбора растворителя сравнивали результаты, полученные при проведении синтеза в ТГФ, диоксане, MeCN, PhH, PhMe и о-ксилоле в широком диапазоне температур. Оптимальной средой для протекания процесса в большинстве случаев оказался кипящий бензол или толуол.

Таким образом, показано, что 3-(2-тиенил)аллиламины **3** вступают в тандемную трехкомпонентную реакцию *N*-ацилирования / [4+2] циклоприсоединения / енового синтеза, оптимизированы препаративные методики и осуществлен синтез ряда аддуктов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00179).

Литература

1. Yang B, Lu Z. *J Org Chem.* **2016**; 81:7288;
2. Neier R, Banach E. *Curr Org Chem.* **2016**; 20:2326;
3. (a) Horak YI, Lytvyn RZ, Laba Y-OV, et al. *Tetrahedron Lett.* **2017**; 58:4103;
(b) Zubkov FI, Zaytsev VP, Mertsalov DF, et al. *Tetrahedron.* **2016**; 72:2239;
(c) Horak YI, Lytvyn RZ, Homza YV, et al. *Tetrahedron Lett.* **2015**; 56:4499.

Синтез конъюгатов бис(дикарболлил) кобальта и железа с холестерином

Эрдели К.Э.¹, Тимофеев С.В.², Друзина А.А.²

Студент, 3 курс бакалавриата

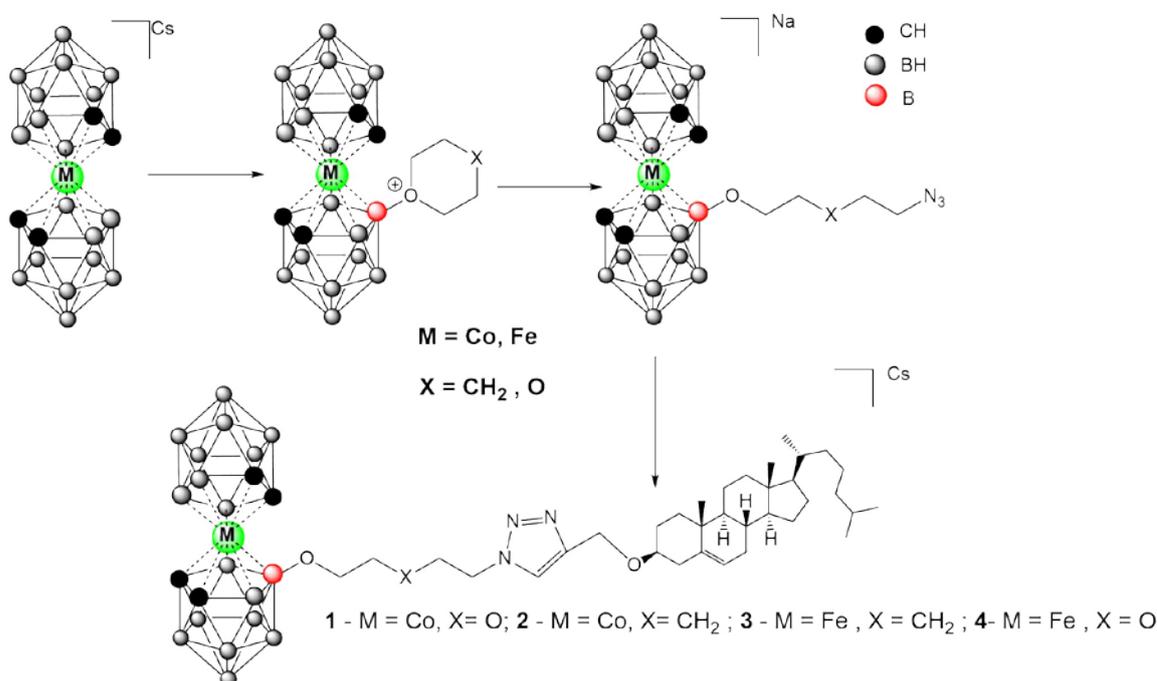
¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

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

E-mail: erd.cyrill@gmail.com

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — это бинарная противораковая технология, основанная на ядерной реакции двух нетоксичных компонентов - нерадиоактивного ¹⁰B и низкоэнергетических тепловых нейтронов, которая приводит к образованию продуктов, поражающих раковую клетку.

Целью данной работы стал синтез ряда новых биоконъюгатов на основе бис(дикарболлидов) кобальта и железа с холестерином.



Были синтезированы новые биоконъюгаты на основе бис(дикарболлидов) железа и кобальта. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹¹B, ЯМР ¹³C -спектроскопии и ИК-спектроскопии. Соединения отправлены на исследование их биологической активности в Федеральный исследовательский центр Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук для их возможного дальнейшего использования в БНЗТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант: 20-73-00228).

Альтернативный подход к стереоселективному синтезу изатиниминов с применением аза-реакции Виттига

Юзабчук Д.А.,¹ Филатов В.Е.¹

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: dmitry.yuzabchuk@gmail.com

Изатинимины (3-арилиминоиндолин-2-оны) класс органических соединений, обладающий значительным синтетическим потенциалом. Отдельные представители иминоиндолин-2-онов находят широкое применение в том числе в медицинской химии. Этот факт обусловлен тем, что структура изатиниминов является полифункциональной, а также способной к биоизостерической замене триптофана в зависимости от боковых заместителей. Более того, для изатиниминов возможна независимая модификация функциональных групп, что в результате дает большое число производных с различной биологической активностью.

В работах [1,2] различные изатинимины применяются в качестве предшественников 1,3-бисарил-спиро[азетидин-2,3'-индолин]-2',4-дионов, демонстрирующих высокую антипролиферативную активность. Причём, в работе [2] отмечается влияние соотношения E/Z – изомеров на стереохимию продукта в результате реакции [2+2]-циклоприсоединения по Штаудингеру.

Целью данной работы была разработка новой синтетической методологии для получения изатиниминов с достаточной стереоселективностью и расширения ряда доступных заместителей. Это представляет значительный интерес, поскольку с помощью традиционного подхода к получению изатиниминов – конденсации анилинов и изатина – не удастся обеспечить желаемую степень диастереоселективности, а разделение изомеров изатиниминов трудоёмко, в связи с чем в реакциях используется их смесь. Поэтому получение смеси продуктов с преобладанием желаемого изомера является актуальной проблемой. Кроме того, механизм реакции конденсации накладывает ограничения на спектр вводимых заместителей.

Альтернативным подходом к синтезу изатиниминов может быть применение аза-реакции Виттига. Данная реакция известна с середины прошлого века, однако сравнительно редко используется для получения иминов по сравнению с традиционной конденсацией.

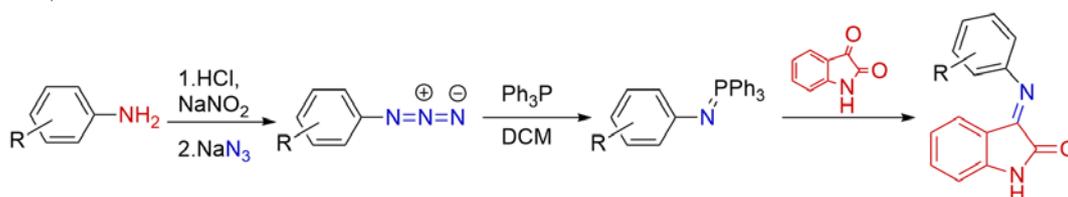


Схема 1. Схема синтеза изатиниминов с помощью аза-реакции Виттига

Несмотря на увеличение числа синтетических стадий в связи с необходимостью получения азидов, применение аза-реакции Виттига для получения изатиниминов имеет ряд преимуществ, такие как, высокая E/Z – селективность продукта, с преобладанием E-изомера, более широкий набор возможных заместителей реагентов, мягкие условия проведения синтеза.

Литература

1. Filatov V. et al. Synthesis of 1,3-diaryl-spiro[azetidine-2,3'-indoline]-2',4-diones via the Staudinger reaction: cis- or trans-diastereoselectivity with different addition modes // RSC Adv. 2020. Vol. 10, № 24. P. 14122–14133.
2. Filatov V.E. et al. cis -Diastereoselective Synthesis of Spirooxindolo-β-Lactams by Staudinger Cycloaddition with TsCl as Activating Co-reagent // ACS Omega. 2021. Vol. 6, № 35. P. 22740–22751.



Синтез

N,N,N-триметил-N-(ферроценилметил)аммония (ферроценил)метансульфоната

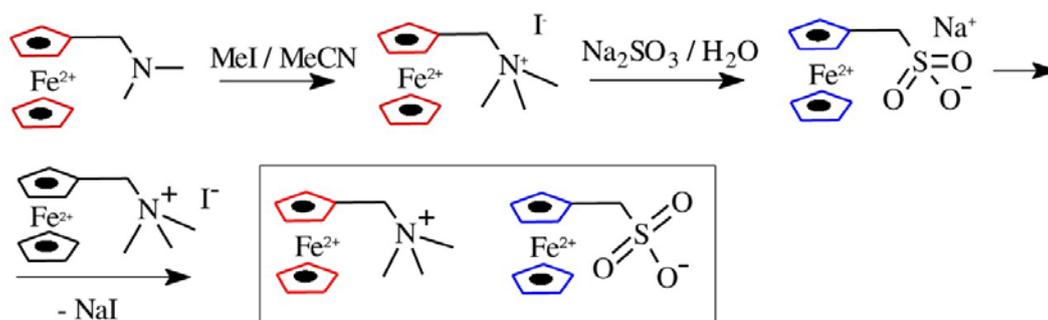
Юренков М.В., Иванов А.С., Архипова Е.А.

Студент, специалитет

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

Ионные жидкости (ИЖ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая электропроводность, низкое давление насыщенных паров, термическая и электрохимическая стабильность, а также малая токсичность и негорючесть, что обуславливает их широкое применение в катализе, электрохимии и органическом синтезе. Особое место занимают металлсодержащие ИЖ, поскольку наличие металла в их структуре обеспечивает появление определенных электрохимических и магнитных свойств. Такие жидкости успешно применяются в электроосаждении, десульфурации топлива, батареях псевдоконденсаторного типа и проточных редокс-ячейках.

В настоящей работе синтезирован N,N,N-триметил-N-(ферроценилметил)аммония (ферроценил)метансульфоната по следующей схеме:



На первой стадии синтеза был получен N,N,N-триметил-N-ферроценилметил йодид путём добавления N,N-диметиламинометилферроцена к избытку метилйодида в ацетонитриле, половина полученной навески иодида нагревалась в водном растворе Na₂SO₃ до прекращения выделения диметиламина. Образующийся желтый осадок FcCH₂SO₃Na фильтровали и сушили. Далее к водно-спиртовому раствору сульфоната FcCH₂SO₃Na прилили водный раствор с эквимолярным количеством AgNO₃, после чего перемешивали и добавили к реакционной смеси водный раствор иодида FcCH₂NMe₃I. Затем осадок AgI отфильтровали, а водный раствор концентрировали до выпадения желтого осадка. Методами ЯМР-спектроскопии и РСА была подтверждена структура полученного соединения. Суммарный выход всех реакций составил около 40%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217).



Ковалентная модификация PLGA для создания наносистем с возможностью флуоресцентной визуализации и адресной доставки

Юрьев Д. Ю., Ткаченко С. В., Ощепков М. С., Гельперина С. Э.

Студент, 2 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 актуальные задачи 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 без инвазивного воздействия. Наиболее перспективным направлением реализации этого подхода является ковалентное введение флуоресцентного маркера непосредственно в структуру полимера, используемого для создания 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 проведена ковалентная модификация PLGA флуоресцентными производными 1,8-нафталимида с различной длиной спейсера между нафталимидным ядром и терминальной аминогруппой. Полученные полимеры далее использовались для получения флуоресцентных наночастиц.

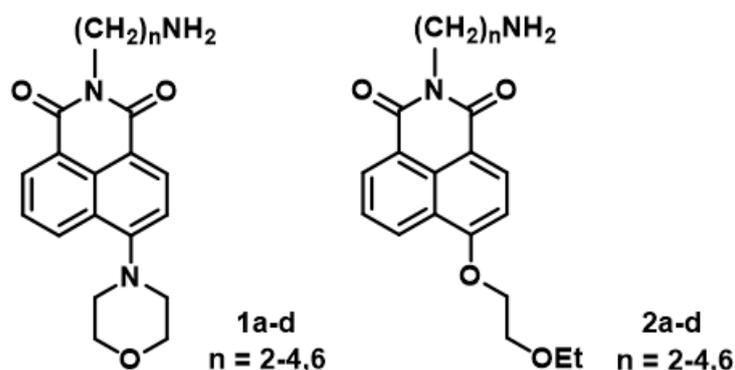


Рис. 1. Структурные формулы производных 1,8-нафталимида, использующиеся для ковалентной модификации PLGA

В работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства маркеров, являющихся производными 1,8-нафталимида, флуоресцирующие в синей и зелёной областях спектра и имеющие различную длину спейсера между терминальной аминогруппой и нафталимидным ядром. Работа с флуорофорами, имеющими максимумы поглощения в области 375-405 нм, позволяет использовать методики высокого разрешения (super resolution) с наибольшей эффективностью по возбуждающему излучению, что даёт возможность достичь разрешения, равного половине длины волны возбуждающего света.

Наилучшие спектральные свойства проявили частицы, полученные из конъюгатов PLGA-1d, PLGA-2a и PLGA-2d, обладающие наибольшей яркостью. Стабильность полученных частиц изучена в среде PBS, RPMI-1640 и DMEM. Показано, что частицы стабильны в данных средах.

Таким образом, полученные в работе ковалентно модифицированные производными 1,8-нафталимида наночастицы являются перспективными для решения широкого ряда задач флуоресцентной визуализации и адресной доставки лекарственных веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2020-0004).

Синтез и биологическая активность тиоэфиров, содержащих фрагменты 1,2,4-оксадиазола и бензоксазола

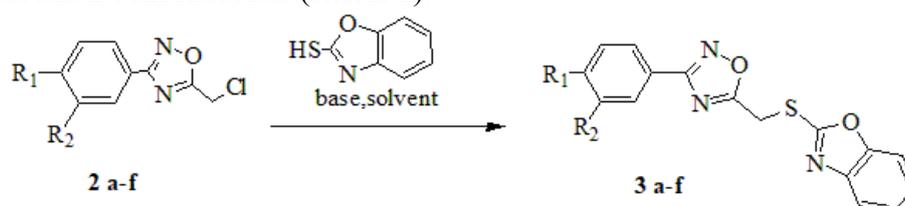
Яблокова Л.М.,¹ Сергеева Е.О.

Студенты 2 курса бакалавриата

¹ Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, естественно-географический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: Oraliapple0@gmail.com

Алкилирование 2-меркаптооксазола 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами приводит к получению двуйдерных гетероциклических систем, содержащих фрагменты 1,2,4-оксадиазола и бензоксазола (схема 1):



3: a) $R_1 = CF_3$, $R_2 = H$; b) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$; c) $R_1 = CH_3O$, $R_2 = H$; d) $R_1 = H$, $R_2 = CF_3$; e) $R_1 = Cl$, $R_2 = H$
f) $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = Cl$

Схема 1. Схема алкилирования 2-меркаптооксазола 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами.

Опираясь на протоколы алкилирования фенолов, представленных в работах [1, 2], была предпринята попытка провести алкилирование 2-меркаптооксазола в системе $K_2CO_3/KI/DMF$. Проведение реакции в данных условиях не привело к искомому результату, в связи с чем был проведен эксперимент по определению оптимальных условий исследуемого процесса. В качестве модельного алкилятора был использован 3-(4-(трифторметил)-фенил)-5-(хлорметил)-1,2,4-оксадиазол. Эксперимент показал, что оптимальными являются следующие условия: соотношение алкилятора: S-нуклеофила: основания 1:1:1,2; растворитель – ацетонитрил, температура 20 °C. По разработанной методике был синтезирован ряд целевых продуктов с хорошими выходами 44 – 90 %. Структура и чистота полученных соединений были доказаны методом ¹H ЯМР спектроскопии.

Определение потенциальной биологической активности синтезированных 2-((3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метилтио)бензо[d]оксазолов с помощью компьютерной программы PASS показало, что полученные тиоэфиры обладают широким спектром фармакологической активности. Полученные соединения были протестированы на способность угнетать рост штаммов Грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* C600, а также Грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 в диапазоне концентраций 8-256 мкг / мл в трехкратной повторности. Все соединения в условиях эксперимента показали низкую растворимость в водных растворах (концентрация ДМСО – 0,5 %) и исследовались в виде суспензий в диапазоне концентраций 256-8 мкг /мл. Данные скрининга показали отсутствие антимикробной активности целевых продуктов, что свидетельствует в пользу вероятной малой токсичности данных объектов для кишечной и слизистой микрофлоры человека.

Литература

1. Lakshmithendrala K., Saravanan K., Elancheran R., Arhana K., Manikandan N., Arjun H.A., Ramanathan M., Lokanath N.K., Kabilan S. Design, synthesis and biological evaluation of 2-(phenoxyethyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole derivatives as anti-breast cancer agents. // Eur.J.Med.Chem. 2019, v.168, p.1-10.

2. Шетнев А.А., Васильева Е.А., Проскурина И.К., Форостянюк А.С., Преснухина С.И., Тарасенко М.В., Лебедев А.С., Ивановский С.А., Котов А.Д. Синтез и биологическая активность 5-(арилоксиметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолов // ЖОРХ, 2022. Т. 58, № 3, с. 293 – 302.

**Некоторые подходы к синтезу двуядерных гетероароматических систем****Яковенко А.Д. Пчелинцева Н.В.**

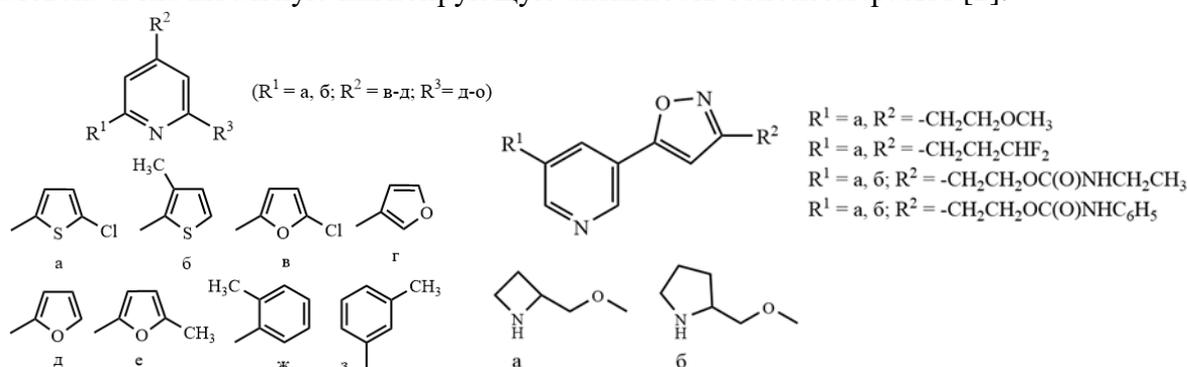
Студент, 4 курс бакалавриата

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

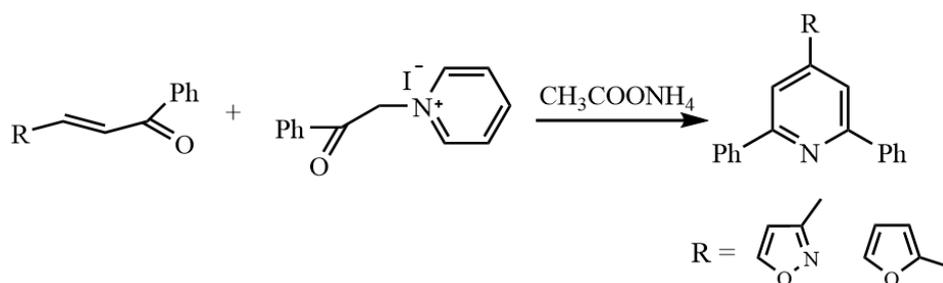
E-mail: nastyayakovenko00@mail.ru

Важной фундаментальной проблемой органической химии является разработка научных подходов к созданию новых эффективных способов синтеза практически значимых соединений. Так, двуядерные гетероциклические соединения успешно применяются в органическом синтезе в качестве синтонов БАВ.

Изоксазол-пиридиновые системы могут применяться для создания антидепрессантов [1]. Присутствие изоксазольного фрагмента способствует снижению токсичности и улучшению фармакокинетических профилей. Фурил-пиридиновые системы входят в состав противоопухолевых препаратов. Производные терпиридина проявляют сильную цитотоксичность в отношении нескольких линий раковых клеток человека и значительную ингибирующую активность топоизомеразы I [2].



В данной работе представлены способы получения пиридинсодержащих двуядерных гетероциклических соединений в условиях реакции Кренке. Сформированный в молекуле фрагмент енона может рассматриваться как удобный реакционный блок для создания пяти- или шестичленного гетероцикла под действием ацетата аммония. Появляется возможность перехода к фурил-пиридиновым и изоксазол-пиридиновым системам.

**Литература**

1. Yu L. F. et al. Discovery of highly potent and selective $\alpha 4\beta 2$ -nicotinic acetylcholine receptor (nAChR) partial agonists containing an isoxazolylpyridine ether scaffold that demonstrate antidepressant-like activity. Part II //Journal of medicinal chemistry. – 2012. – Т. 55. – №. 22. – С. 9998-10009.
2. Thapa P. et al. 2-Thienyl-4-furyl-6-aryl pyridine derivatives: Synthesis, topoisomerase I and II inhibitory activity, cytotoxicity, and structure–activity relationship study //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2010. – Т. 18. – №. 1. – С. 377-386.



**Синтез новых 14-членных 1,2,4,8,9,11-гексаазамакроциклов – перспективных лигандов для катионов металлов****Яньков А.Н., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.***Инженер-исследователь**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**E-mail: alexandernyankov@gmail.com*

Разработка общих методов синтеза новых типов полиазамакроциклов и изучение их координирующих свойств по отношению к катионам металлов является одним из важных направлений современной органической, неорганической и супрамолекулярной химии. Ранее нами был предложен 4-х стадийный стереоселективный метод синтеза ранее неизвестных гексаазамакроциклов **1** на основе 4-(тозилметил)семикарбазонов **2**. В настоящем сообщении мы описываем модификацию некоторых из полученных соединений путем их алкилирования по атомам азота N2 и N9 с целью тонкой настройки металлсвязывающих свойств лигандов.

Алкилирование макроциклов **1** мы проводили действием избытка соответствующего алкилгалогенида в присутствии двух эквивалентов NaH в ДМФА при комнатной температуре. Реакции успешно протекали также с алкилгалогенидами, содержащими дополнительную функциональную группу, в частности с 1,4-дибромбутаном и этилбромацетатом. В результате алкилирования с высокими выходами были получены макроциклы **3** (Схема 1).

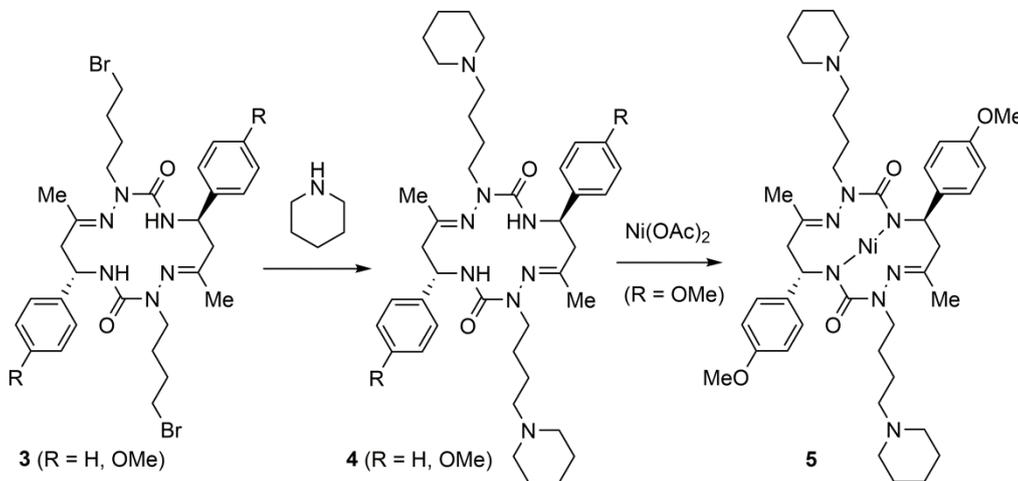
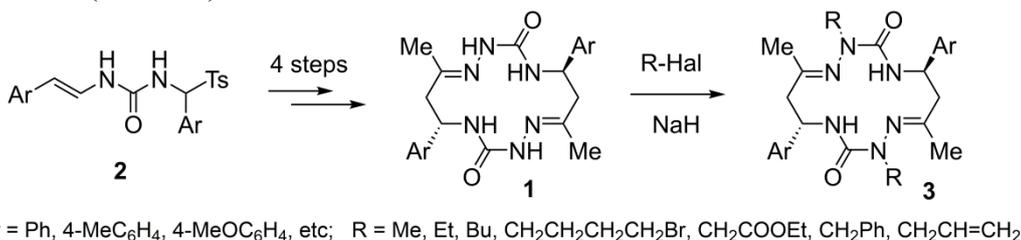


Схема 1. Синтез 2,9-диалкилзамещенных 14-членных 1,2,4,8,9,11-гексаазамакроциклов

Продукты реакции с 1,4-дибромбутаном были подвергнуты некоторым дальнейшим превращениям по боковым цепям, в частности, при реакциях с пиперидином и азидом натрия. В качестве примера на Схеме 1 представлен синтез двух скорпионоидов **4** с высокими выходами при взаимодействии указанных продуктов с пиперидином. Важной особенностью соединений **4** является наличие двух дополнительных координационных центров. Реакцией одного из скорпионоидов с ацетатом никеля(II) был получен комплекс **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект АНФ_а 20-53-14002.



**Adducts of 2-pyridylselenenyl halides and nitriles as novel supramolecular building blocks****Grudova M.V., Tskhovrebov A.G.**Student, 2nd year of master degree

People Friendship University of Russia, Moscow, Russia

E-mail: grudovamv@gmail.com

Supramolecular chemistry of chalcogenadiazoles attract attention due to its promising applications in materials chemistry. [1-3] Chalcogen bonding allows a fine tuning of the self-assembly and, therefore, modulation of physical properties when these compounds are employed. We have recently discovered a novel class of cationic 1,2,4-selenadiazoles which could be conveniently synthesized by reaction of 2-pyridylselenenyl halides with a triple CN bond of nitriles with excellent yields and remarkable high tolerance of functional groups. (Figure 1).

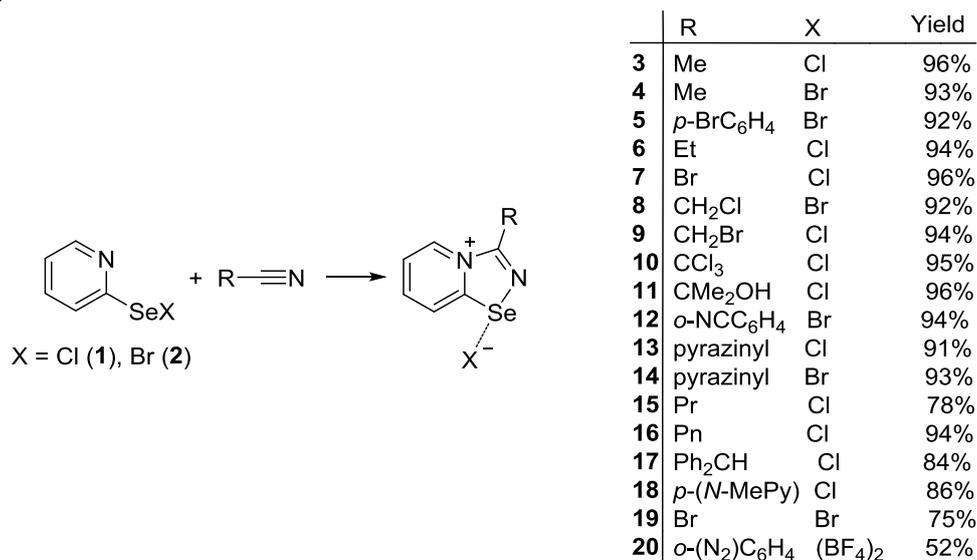


Fig. 1. Synthesis of 3–20.

The adducts of 2-pyridylselenenyl halides and nitriles represent a novel type of supramolecular building blocks which eagerly engage in a variety of ChB interactions. Various available nitriles were employed for the synthesis of corresponding 1,2,4-selenadiazoles to investigate a substituent impact on the self-assembly in the solid state.

Some of these novel selenadiazoles can form the four-center Se···N chalcogen bonding. Besides, other weak interactions, which in some cases outcompete the formation of 2Se–2N squares were investigated. Moreover, the adducts obtained from α -halogenated nitriles can form robust dimers featuring a specific combination of 2Se–2N square, two Hal···Hal and two Se···Hal non-covalent interactions.

Acknowledgements. This work was performed under the support of the RFBR (award no. 20-53-00006).

References

1. Grudova, M.V. et al. Adducts of 2-Pyridylselenenyl Halides and Nitriles as Novel Supramolecular Building Blocks: Four-Center Se···N Chalcogen Bonding versus Other Weak Interactions // *Cryst. Growth. Des.* 2022. Vol. 22. P. 313–322.
2. Grudova, M.V. et al. Exploring Supramolecular Assembly Space of Cationic 1,2,4-Selenadiazoles: Effect of the Substituent at the Carbon Atom and Anions // *Molecules.* 2022, Vol. 27. P. 1029.
3. Buslov, I.V. et al. 2-Pyridylselenenyl versus 2-Pyridyltellurenyl Halides: Symmetrical Chalcogen Bonding in the Solid State and Reactivity towards Nitriles // *Symmetry.* 2021. Vol. 13. P. 2350.





2,3-Dihydro-benzo[f][1,4]oxazepines as a novel substrates for Castagnoli-Cushman reaction

Lebedev R. E., Bakulina O. Y., Dar'in D. V., Krasavin M.

Master student, 1st year

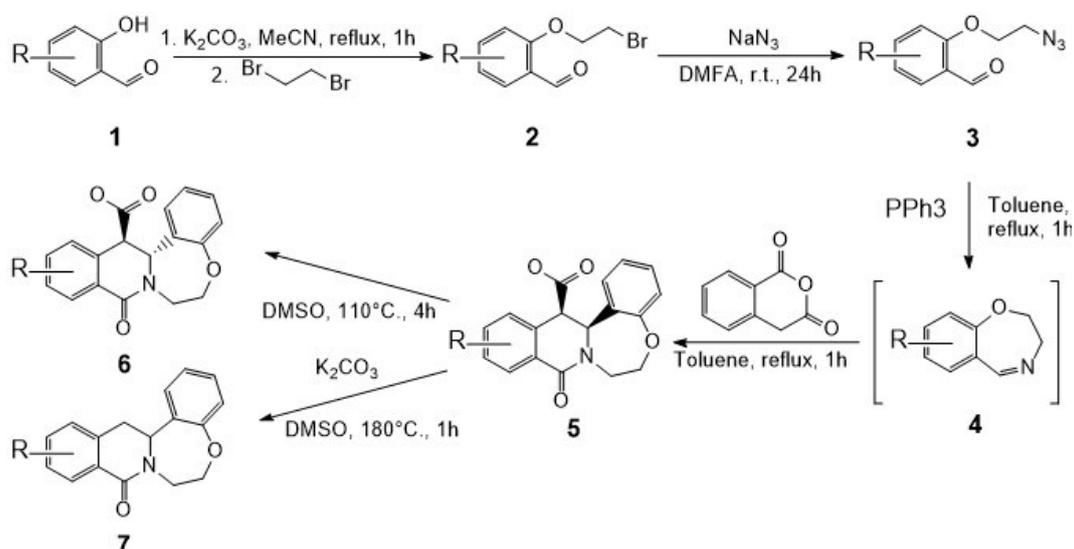
Saint-Petersburg State University,

Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: rodionleb71@gmail.com

Due to wide application and popularity of heterocycles in medicinal chemistry development of convenient approaches to new heterocyclic scaffolds appears to be an actual scientific problem. Castagnoli-Cushman reaction is a powerful synthetic instrument for *N*-heterocycles construction. Generally, this reaction represents interaction of cyclic anhydrides with imines. [1] In this work we report a novel one-pot approach including *in situ* generation of 2,3-dihydro-benzo[f][1,4]oxazepines (scheme 1, **4**) combined with Castagnoli-Cushman reaction.

2,3-Dihydro-benzo[f][1,4]oxazepines (scheme 1, **4**) are scarcely studied *N,O*-containing bicyclic imines. We propose *in situ* synthesis of these compounds from 2-(2-azidoethoxy)benzaldehydes (scheme 1, **3**) via the intramolecular aza-Wittig reaction. (scheme 1, **3-4**) Synthesis of 2-(2-azidoethoxy)benzaldehydes includes two steps giving good overall yields. (scheme 1, **1-3**). These aldehydes quantitatively convert into imines in toluene solution under the action of Ph_3P . (scheme 1, **3-4**) Thus *in situ* generated imines proved to be suitable for the Castagnoli-Cushman reaction. This allowed performing the one-pot synthesis of the target polycyclic lactams, which were isolated in good to high yields as a single *cis*-diastereomer. It was shown that heating in DMSO leads to quantitative isomerization to *trans*-form. (scheme 1, **5-6**) Moreover, we report on the efficient decarboxylation procedure of Castagnoli-Cushman products. (scheme 1, **6-7**)



Scheme 1. Synthesis of polycyclic lactams (**5**, **6**, **7**) through *in situ* generation of 2,3-dihydro-benzo[f][1,4]oxazepines (**4**)

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project grant 20-03-00922).

References

1. Krasavin M., Dar'in D. V., Current diversity of cyclic anhydrides for the Castagnoli-Cushman-type formal cycloaddition reactions: prospects and challenges // Tetrahedron Letters. 2016, Vol. 57. P. 1635-1640.





ПОДСЕКЦИЯ

РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- получение, выделение и применение радионуклидов,
- поведение радионуклидов в окружающей среде.

Жюри:

Бадун Геннадий Александрович, *к.х.н., доц. (председатель)*

Чернышева Мария Григорьевна, *к.х.н., доц. (секретарь)*

Бринкевич Святослав Дмитриевич, *к.х.н., доц., консультант по радиофармацевтике
(ООО «МИГ Сколково Ядерная Медицина»)*

Власова Ирина Энгельсовна, *к.х.н., с.н.с.*

Гопин Александр Викторович, *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.*

Фабричный Павел Борисович, *д.х.н., проф.*



**Распределение радиоцезия в почвах зоны наблюдения Ростовской АЭС****Бобылев В.А.¹, Бураева Е.А.²**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
Южный федеральный университет, физический факультет,

Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: slava_bobelev@mail.ru

В настоящее время многие предприятия ядерной топливной энергетики могут быть потенциальными источниками поступления в окружающую среду ИРН. В Ростовской области таким предприятием может быть Ростовская (Волгодонская) АЭС. В данной работе представлены результаты независимого мониторинга зоны наблюдения Ростовской АЭС.

Целью данной работы является изучение распределения ИРН ¹³⁷Cs в почвах тридцатикилометровой зоны наблюдения Ростовской АЭС.

Объектами исследования настоящей работы является каштановые почвы степной зоны Ростовской области, находящееся в 30-километровой зоне наблюдения Ростовской АЭС. Пробы почв отбирались каждый год на протяжении 20 лет с 1999 года.

Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения в зоне наблюдения Ростовской АЭС с 2000 по 2021 гг. не изменяется и в среднем составляет 0.13–0.15 мкЗв/ч, что не превышает допустимый гамма-фон [1], с максимальным значением в 0.3 мкЗв/ч. Полученные значения совпадают с [2].

Удельная активность ¹³⁷Cs в 0–10 см слое почве вблизи Ростовской АЭС с 2000 по 2019 гг. среднее значения уменьшилось с 32.6 Бк/кг до 14.6 Бк/кг соответственно. Эти значения соответствуют средним значениям по Ростовской области, а также среднемировым значениям [3]. Это связано из-за его естественного распада, выноса растительностью и перераспределением его по почвенному профилю, а также за счет его миграции в результате собственной диффузии и конвективного переноса, как водорастворимой форме.

Радиоцезий в почвенном профиле сосредоточен в верхних слоях почвы (0–15 см) и с увеличением глубины резко снижается. Запасы по почвенному профилю ¹³⁷Cs с 2000 года в целом уменьшаются, в 2000 году на КУ 3, 12 и 75а запасы ¹³⁷Cs составляли 58456, 63444, 89306 Бк/м³ соответственно, в 2019 году запасы на этих же КУ составляют 66660, 27929, 33943 Бк/м³. Стоит выделить КУ 3, на котором запас ¹³⁷Cs выше значений 2000 года, это связано с вынужденным смещением данного контрольного участка с выровненной территории на пологий склон овражно-балочной системы. На данном участке происходит непрерывный смыв радиоцезия по склону с его последующим накоплением на дне балки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032) / (БА30110/20-3-07ИФ).

Литература

1. СанПин 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Утверждены и введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г.Г. Онищенко от 7 июля 2009 г № 47 с 01 сентября 2009 г.
2. В.М. Шершаков, Булгаков В.Г., Крышев И.И., Вакуловский С.М., Каткова М.Н., Ким В.М., Крышев А. И. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2018 году // Обнинск – 2019 – С. 228-234.
3. A. M. Hejl, G.D. Roger Ottmar, J. Timothy, T. P Eddy, S.L. Rathbun, A. A. Commodore, J. L. Pearce. P. Naehar Radionuclide activity concentrations in forest surface fuels at the Savannah River Site // Journal of Environmental Management – 2013 – №115 – P. 217-226.



**Радиохимическое разделение актинидов, получаемых в ядерных реакциях передач****Бодров А.Ю.^{1,2}***Аспирант 4 года обучения*¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ, Дубна, Россия**E-mail: bodralex07@gmail.com*

Один из способов получения нейтронно-избыточных радиоизотопов актинидов и единственный способ получения Md, No и Lr – это ядерные реакции многонуклонных передач на ускорителях тяжелых ионов. Разделение смеси актинидов в классической для них системе катионит - α -гидроксиизобутират аммония осложнено различием в сечениях образования и периодах полураспада изотопов актинидов с увеличением заряда ядра Z [1]. Эта система предпочтительна тем, что для ионообменных систем имеется математическое описание процесса разделения [2], что дает возможность предсказывать положение элемента на хроматограмме.

Математическое моделирование процесса хроматографии необходимо также для решения проблемы чувствительности метода. Нами разработан прототип самообучающейся системы для определения коэффициентов распределения Am, Cm, Cf по экспериментальным данным катионообменной хроматографии в диапазоне концентраций α -гидроксиизобутирата аммония 0.2–0.5 моль/л. Определен алгоритм нахождения оптимальной функциональной зависимости коэффициента распределения актинидов Am, Cm, Cf от равновесной концентрации α -гидроксиизобутирата аммония, имеющий предсказательную способность для концентраций α -гидроксиизобутирата аммония ниже 0.2 моль/л. В качестве основы для определения вида этих функций взяты полиномы различных степеней. Метод оптимизации функций заключается в минимизации хи-квадрат в точке верификации, где концентрация α -гидроксиизобутирата аммония ниже 0.2 моль/л и длина колонки уменьшена в 2 раза. В результате предложен алгоритм для оценки поведения актинидов при подаче математически различных градиентов α -гидроксиизобутирата аммония и соответственно для эффективного разделения смеси актинидов.

Литература

1. J. V. Roberto, C.W. Alexander, R.A. Boll, J.D. Burns, J.G. Ezold, L.K. Felker, S.L. Hogle and K. P. Rykaczewski. Actinide targets for the synthesis of super-heavy elements // Nuclear Physics A. 2015, № 944, p. 99-116.
2. L. N. Jeong, Ray Sajulga, S. G. Forte, D. R. Stoll, S. C. Rutan Simulation of elution profiles in liquid chromatography—I: Gradient elution conditions, and with mismatched injection and mobile phase solvents // Journal of Chromatography A. 2016, №1457, p. 41–49.



**Сравнительная волоксияция UN и UO₂ в токе воздуха и N₂O****Волгин М.И.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail forfschool@mail.ru*

Волоксияция ядерного топлива, иными словами его окисление при нагревании в кислородсодержащей атмосфере, является перспективной операцией при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Волоксияция позволяет удалить летучие продукты деления из объёма отработавшего топлива, а также диспергировать его для лучшего растворения. Данный процесс проработан как в отношении широко используемого топлива на основе UO₂, так и для инновационного топлива на основе UN.

Известно, что одним из побочных газообразных продуктов в ядерном топливном цикле с участием UN является гемиоксид азота N₂O – труднолокализуемый газ с выраженным парниковым эффектом. При этом известно, что данное соединение является окислителем. Это свойство легло в основу идеи данной работы – утилизации N₂O за счет использования в роли окислителя при волоксияции ОЯТ. Для реализации такого подхода необходимо исследовать свойства основных компонентов оксидного и нитридного ОЯТ, таких как UO₂ и UN, по отношению к N₂O в широком диапазоне температур и сравнить полученные данные с окислением на воздухе в аналогичных условиях. Это и составило цель представленной работы.

Окисление образцов исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с одновременным термогравиметрическим (ТГ) анализом при нагреве в диапазоне температур от 40 до 1000 °С при различных скоростях нагрева. Реакционной средой служили смеси N₂O-N₂ и O₂-N₂ с объемной долей окислителя 20 %. Для исследования фазового состава продуктов окисления использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Состав газообразных продуктов окисления исследовали при помощи масс-спектрометрии (МС).

Основываясь на полученных в работе данных, можно сказать, что конечный продукт окисления на воздухе и в N₂O одинаков и представляет собой U₃O₈ как для диоксида, так и для нитрида урана. В обоих случаях N₂O ведёт себя как более мягкий по сравнению с кислородом воздуха окислитель. Окисление UO₂ в его токе начинается при температуре на 180 °С больше, чем на воздухе, а окисление UN начинается при температуре на 70 °С больше, чем на воздухе. Окисление нитрида в токе N₂O протекает в три стадии. На первой стадии продуктами являются UO₂ и U₂N₃, на второй стадии – UO₂, на третьей – U₃O₈. В случае окисления UO₂ выраженной стадийности процесса не наблюдается. Данные масс-спектрометрии подтверждают, что окислителем в реакции является именно N₂O, а не продукты его разложения. В настоящее время проводится кинетический анализ процессов окисления на воздухе и в N₂O путём регистрации изоконверсионных ТГ-кривых.





Адсорбция гиалуроновой кислоты и мирамистина на нанодиамазах детонационного синтеза

Вотякова В.С., Синолиц А.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: valerialerka@bk.ru

Разнообразие структур и уникальные свойства делают нанодиамаз перспективным материалом в различных областях современных технологий, в том числе как платформа-носитель лекарственных средств. Для решения задач, связанных с регулированием биодоступности вещества-лекарства и пролонгированием его действия, удобным подходом является инкапсулирование, которое часто используется в варианте соосаждения лекарств с полимером [1]. Видится перспективным использовать легко разрушающиеся дополнительные покрытия, позволяющие освобождать лекарство при создании необходимых условий. В данной работе в качестве такого дополнительного покрытия нанодиамазов предлагается гиалуроновая кислота, а в качестве модельного лекарственного средства использовали бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммонийхлорид, известный под коммерческим названием Мирамистин®.

В работе получали покрытия из гиалуроновой кислоты (ГК) (Lifecore, MM 200 кДа) с добавками Мирамистина на поверхности нанодиамазов (SDND, PlasmaChem). Для определения количества ГК и Мирамистина, связавшихся с SDND, использовали меченные тритием соединения. Эксперимент проводили по методике, описанной в работе [2].

Получена изотерма адсорбции Мирамистина на SDND в диапазоне концентраций от 0.1 до 9.0 ммоль/л. Описание изотермы адсорбции с помощью моделей Лэнгмюра и Дубинина-Радушкевича позволило определить параметры адсорбции мирамистина на SDND и выявить механизм адсорбции.

Найдено, что при адсорбции Мирамистина на SDND изменяется электрокинетический потенциал частиц нанодиамазов в водной суспензии –40 до +30 мВ с увеличением содержания Мирамистина от 0.2 до 175 мкмоль/г, что существенно влияет на связывание ГК с такими частицами. Найдено, что максимальная поверхностная концентрация гиалуроновой кислоты достигается для нанодиамазов, электрокинетический потенциал которых близок к нейтральному. Снижение величины адсорбции ГК при отрицательных значениях ζ -потенциала обусловлены электростатическим отталкиванием между полиэлектролитом и поверхностью. Для нанодиамазов с положительно заряженной поверхностью снижение адсорбции ГК, вероятно, связано с конформационными особенностями полимера на такой поверхности [3]. Таким образом, в работе найдены условия получения адсорбционных комплексов нанодиамаз-мирамистин-гиалуроновая кислота с наибольшим содержанием полимера.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00019)

Литература

1. Rivas C.J.M. et al // Int. J. Pharmaceutics 2017. V. 532. P. 66–81
2. Chernysheva M.G. et al // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 256.
3. Carnal F., Stoll S. // J. Phys. Chem. B 2011. V. 115. P. 12007.





Влияние химического и цветового гашения в двухфазных системах на определение пертехнетат-аниона методом ЖСС

Глушков Е.Д., Лексина У.М., Матвеев П.И.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: egorunium@gmail.com

⁹⁹Tc является одним из основных долгоживущих изотопов, содержащихся в жидких отходах ядерно-топливного цикла. В своей наиболее устойчивой форме пертехнетат-аниона TcO_4^- он обладает высокой миграционной подвижностью в почве и грунтовых водах, обуславливая их радиационное загрязнение. Пертехнетат-ион зачастую встречается в отходах в составе растворов с концентрацией HNO_3 около 3 М, поэтому его извлечение именно из таких растворов носит наибольшее практическое значение. [1]

Необходимым условием для разработки методик экстракции TcO_4^- является возможность его точного определения в исследуемых образцах. Наиболее распространенным методом определения пертехнетат-иона является жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия (ЖСС) [2]. Проведение ЖС-анализа в данных условиях осложняется протеканием различных процессов гашения – снижения яркости и числа сцинтилляций под действием примесей. [3]

В рамках данной работы было исследовано влияние химического и цветового гашения на процесс определения пертехнетат-иона. Среди химических гасителей были рассмотрены 3-нитробензотрифторид (“Ф-3”), цианобензол, бромбензол и нитробензол; цветовое гашение в первую очередь обуславливалось присутствием в растворе солей Nd(III). Была установлена зависимость величины параметров гашения от растворимости гасителей в воде при различных концентрациях HNO_3 .

Таким образом, полученные результаты позволяют вводить поправку на гашение при определении пертехнетат-иона в растворах, содержащих рассмотренные органические растворители. Это может быть использовано при анализе образцов, полученных при извлечении TcO_4^- из жидких высокоактивных отходов ядерно-топливного цикла.

Литература

1. Chaudhury S., Mishra V. G., Shah D. J. Highly selective separation of pertechnetate from waste water // Journal of Water Process Engineering. 2019. (31). С. 100896.
2. Lawson B. L., Powell C. R., Pinkerton T. C. Quantification of ⁹⁹Tc by liquid scintillation counting: An evaluation of chemical quenching by liquid chromatographic eluents // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters. 1985. № 2 (94). С. 71–86.
3. Сапожников Ю. А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды / Ю. А. Сапожников, Алиев Р.А., Калмыков С.Н., БИНОМ, 2006.



Квантовохимическое изучение процесса введения тритиевой метки в наноалмазы**Денисик М.Г., Митрофанов А.А.**

Аспирант 4-ого год обучения, кафедра радиохимии
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: m.g.dzianisik@gmail.com

Наноалмазы – перспективный материал, который может использоваться для избирательной доставки лекарств. Введение тритиевой метки в состав детонационных наноалмазов позволяет легко получить информацию о распределении такого рода комплексов в организме [1]. Экспериментальное введение трития в состав наноалмазов методом термической активации на вольфрамовой проволоке позволило накопить определенный набор данных, которые невозможно объяснить без изучения механизмов реакции. [2]

Для расчета энергий активации в реакциях замещения трития в наноалмазах были использованы модельные молекулы производных адамантана с различными функциональными группами, которые присутствуют на поверхности наноалмазов. Модельные вещества представлены на рисунке.

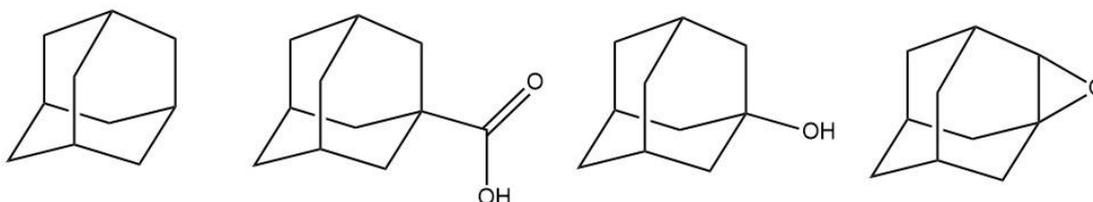


Рис. 1. Модельные молекулы, используемые для расчета энергии активации

Все расчеты производились в программе Orca версии 5.0.0 [3]. Для оптимизации геометрии исходных веществ использовался метод DFT с использованием гибридного функционала TPSSH и эмпирической поправки D4, базисный набор - ma-def2-TZVP. Для нахождения переходного состояния и последующего расчета энергии активации полученные на предыдущем этапе оптимизированные структуры были использованы совместно с методом NEB [4].

Полученные значения энергий активации представлены в таблице. Погрешность метода 0.5 ккал/моль.

Соединение	E_{act} , ккал/моль
Адамантан	17.6
Кислота	41.2
Спирт	32.8
Эфир	30.4

Рассчитанные значения энергий активации коррелируют с экспериментальными данными по доле различных продуктов введения метки.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00019).

Литература

1. Kuznetsov O. et al. Water-soluble nanodiamond. *Langmuir*. 2012. V. 28. №. 11. P. 5243-5248.
2. Badun G. A. et al. A novel approach radiolabeling detonation nanodiamonds through the tritium thermal activation method // *Radiochimica Acta*. 2014. V. 102. №. 10. P. 941-946.
3. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. Art # 224108.
4. Jónsson H., Mills G., Jacobsen K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. 1998.



Разработка экстракционной системы с применением аддитивных технологий и её динамические испытания с использованием N, O-донорных лигандов

Домников К.С.

Студент 6 курса специалитета

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

E-mail: ksdomnikov@outlook.com

Одной из важнейших задач радиохимии и радиохимической технологии является замыкание ядерного топливного цикла. Под этим понимается в том числе и обращение с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и продуктом его переработки – высокоактивными отходами (ВАО). Наибольший вклад в радиоактивность ВАО в долгосрочной перспективе вносят минорные актиниды: америций-243 ($T_{1/2} = 7430$ лет), и нептуний-237 ($T_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ лет). Выделение из ВАО америция(III) актуальная задача в развитии атомной энергетики.

В промышленном масштабе жидкость-жидкостная экстракция – один из оптимальных методов переработки ВАО. Для практического разделения радионуклидов целесообразно проводить эксперименты по подбору экстракционных условий при противоточной реализации жидкостной экстракции.

Разрабатываемые в нашей лаборатории N,O-донорные лиганды для селективной экстракции минорных актинидов первоначально синтезируются в малых количествах. Поэтому целью работы является проектирование прототипа каскада противоточных экстракторов с минимальным объемом. Это позволит упростить проведение динамических испытаний и уменьшит количества дорогостоящих реагентов (в том числе и синтезируемых лигандов) требуемых для проведения полноценного эксперимента определения эффективности выделения целевых компонентов

В ходе работы разработан и напечатан на 3D-принтере прототип каскада противоточных экстракторов, написана программа управления перемешиванием и перекачиванием двух фаз, проводятся динамические испытания в экстракционных системах: 20% раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керосине и 3М водный раствор азотной кислоты, 0,05М раствор модифицированного диамида 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты в метанитробензотрифториде (Ф-3) и раствора имитатора (ВАО) в 3М водном растворе азотной кислоты.

Литература

1. Cao S. et al. Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with tridentate N,N-dialkyl-1,10-phenanthroline-2-amide-derived ligands: extraction, complexation and theoretical study // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, № 12. P. 10560–10568.
2. Law J.D. et al. Oxidation and extraction of Am(VI) using a monoamidic extractant in 3D printed centrifugal contactors // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318, № 1. P. 35–41.
3. Miguiriditchian M. et al. Complexation of lanthanides (III), americium (III), and uranium (VI) with bitopic N, O ligands: an experimental and theoretical study // *Inorganic chemistry*. 2011. Vol. 50, № 14. P. 6557–6566.





Выявление особенностей распределения америция в почвенном профиле чернозема на основе модельного эксперимента

Егоров Ф.С.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: fedor.egorov.90@mail.ru

Америций (Am) – искусственный радионуклид, образующийся в результате испытаний ядерного оружия, а также поступающий в окружающую среду в составе комплекса трансурановых элементов при авариях на производствах, входящих в ядерно-топливный цикл. В отличие от многих других техногенных радионуклидов, подвергающихся после аэрогенных выпадений радиоактивному распаду, содержание Am в наземных экосистемах увеличивается из-за распада плутония, дочерним продуктом которого он является. Таким образом, в отдаленном периоде после ядерных инцидентов относительная радиэкологическая роль Am в пуле радионуклидов может стать доминирующей.

Для выявления особенностей пространственного распределения и фиксации Am в пахотных горизонтах легкоглинистых выщелоченных черноземов был проведен модельный эксперимент с имитацией поступления америция в составе атмосферных осадков на поверхность почвы. Суммарная активность Am-243 составила 35кБк, при этом внесение радионуклида было проведено в 2 этапа, чтобы обеспечить равномерное загрязнение поверхности почвы, а общая норма полива была взята как региональная летняя полугодовая норма осадков (50 мм). Общий уровень загрязнения поверхности почвенных монолитов составил 634 кБк/м². После внесения раствора ²⁴³Am(NO₃)₃ проводился периодический полив почвенного монолита в течении двух месяцев «чистыми» осадками, для имитации дальнейшей миграции америция по профилю почвы с почвенными растворами. После окончания модельного эксперимента из загрязненной почвы были выделены продольные и поперечные мини-монолиты, которые исследовались с помощью γ-спектрометрии и автордиографии.

Пространственное распределение Am-243 в монолитах горизонта A_{пах} черноземов было весьма неоднородным: значения удельной активности радионуклида в верхнем 0-1 см слое варьировала от 5.5 до 128 кБк/кг, а общие запасы Am-243 в продольных монолитах (объемом 4x2.5x15 см³) изменялись от 1.3 до 20.9 кБк/м². Визуализация накопления Am-243 в поверхностном слое почвы горизонтального сечения (диаметром 9 см и высотой 1см) с помощью автордиографии также выявила существенную неоднородность в виде «горячих пятен» со средним диаметром 2.5–3 см, однако на глубине 3–4 см и более распределение радионуклида стало однороднее, так же активность в образцах вертикального сечения активность Am-243 снизилась до 4.1-9.5 кБк/кг. Это свидетельствует о быстрой и прочной фиксации Am-243 в самых верхних слоях легкоглинистых черноземов вблизи треков фильтрации атмосферных осадков по порам почв.

Доминирующий характер вертикального распределения Am-243 – поверхностно-аккумулятивный. Лишь в некоторых случаях пик фиксации радионуклида был обнаружен не с поверхности, а на глубине 4–5 см. По-видимому, эти локусы аккумуляции Am-243 могут возникать в случаях быстрой фильтрации почвенного раствора по крупным трещинам и порам. Однако во всех случаях автордиография загрязненных Am-243 монолитов почв демонстрировала размытые границы «горячих пятен», что может говорить о достаточно быстром проникновении радионуклида во внутренне пространство почвенных агрегатов после его первичного закрепления на их поверхности.





Влияние фосфат-анионов на фазовые превращения диоксида церия в водных средах

Есипенко П.А.

Студент 2 курса специалитета

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

E-mail: pol.esipenko@mail.ru

Диоксид церия (CeO_2) является нерадиоактивным химическим аналогом PuO_2 в восстановительных средах, поэтому исследования поведения наноагрегатов диоксида церия могут быть использованы для понимания поведения плутония в окружающей среде. Следует отметить, что CeO_2 является востребованным перспективным материалом в современных технологических отраслях промышленности. Диоксид церия, а также композиты и твердые растворы на его основе, находят широкое применение в производстве полирующих смесей, защитных антикоррозионных покрытий, катализаторов. Широкое применение диоксида церия влечет за собой его попадание и накопление в окружающей среде. Примечательно, что изменения, происходящие с CeO_2 в окружающей среде и в условиях организма, существенно влияют на его токсичность. Таким образом, целью настоящей работы является исследование фазовых превращений CeO_2 в средах, содержащих фосфат-анионы.

В данной работе нанодисперсный CeO_2 был синтезирован методом быстрого химического осаждения. К избытку 3 М водного раствора аммиака при перемешивании добавляли 0.1 М или 0.001 М раствор нитрата церия (III). Полученные образцы были помещены в 1 М фосфатные буферные растворы (pH 4.5–7.5) и подвергнуты гидротермальной обработке. Фазовый состав и структурные особенности полученных образцов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) непосредственно после синтеза, а также после гидротермальной обработки при 150 °С в течение 48 часов с указанными растворами.

По данным РФА в ходе синтеза были получены кристаллические наночастицы CeO_2 со средним размером кристаллитов 2 и 5 нм, в зависимости от концентрации исходного раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. В условиях ГТ обработки в среде 1М фосфатного буфера исходные кристаллиты CeO_2 переформируются в фосфат церия (III, IV) при pH = 4.9, в более щелочных условиях (pH = 7.6) переформирования не происходит. По данным ТГ/ДСК установлено, что фосфат церия (III, IV) является кристаллогидратом.

В ходе экспериментов по изучению растворимости, для определения концентрации церия в растворе был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения церия в растворе проводили после отделения твердой фазы путем длительного центрифугирования. По данным ИСП-МС растворимость синтезированной фазы фосфатов церия значительно зависит от pH среды и уменьшается от 0.1 моль/л до 0.001 моль/л при увеличении значения pH от 1 до 8.

Значения ζ -потенциала при различных значениях pH были определены методом динамического светорассеяния. Области агрегативной устойчивости образцов наночастиц CeO_2 и фосфата церия (III, IV) отличаются. Значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ составляет 6.4 для образца наночастиц CeO_2 и 3.6 для образца фосфата церия (III, IV).





Моделирование радиационной стойкости матриц на основе боросиликатных стёкол методами молекулярной динамики

Иванов Д.В.

Студент, 4 курс специалитета

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ), Москва, Россия

E-mail: id6800@mail.ru

Ядерная энергетика – одно из ведущих мировых энергетических направлений, позволяющих вырабатывать большое количество энергии с высокой мощностью и экологичностью. Но с развитием атомной промышленности возрастает и количество высокоактивных отходов (ВАО), которые необходимо захоранивать, что является одной из важнейших проблем атомной энергетики. Захоронение ВАО подразумевает под собой многобарьерную систему защиты, включающую в себя иммобилизацию отходов в подходящую по физико-химическим и радиационным свойствам матрицу. В настоящее время перспективными для иммобилизации ВАО считаются матрицы на основе боросиликатных стёкол, содержащие в своём составе оксиды различных элементов. К плюсам данного метода относится то, что технология получения стекла давно известна человечеству и хорошо отработана, а особенности химического строения позволяют осуществлять гибкий подбор состава матрицы для различных видов ВАО.

При высокой радиационной нагрузке, возникающей в основном за счёт альфа-распада и движения атомов отдачи, стекло может кристаллизоваться, что приводит к повышению его хрупкости и увеличивает вероятность выхода радионуклидов из матрицы и образования отдельных металлических фаз радиоактивных элементов. Разрабатывая новые составы матриц, необходимо гарантировать радиационную стабильность стекла на протяжении нескольких тысячелетий. Поскольку иммобилизация ВАО подразумевает хранение радиоактивных веществ в течение длительного времени (сотни или даже тысячи лет), возникают закономерные сложности с экспериментальным определением устойчивости стекла. Целью нашей исследовательской работы является разработка методов теоретического моделирования радиационных процессов, происходящих в стеклах в условиях высокой дозовой нагрузки, а также оценки их радиационной устойчивости.

Кристаллизация стекла происходит вследствие разрушения тетраэдрических структур кислорода и кремния. Мы создали уникальный компьютерный код, с помощью которого можно отслеживать разрушение таких связей, что позволяет нам оценивать устойчивость матрицы в ходе моделирования различных процессов. Нами было осуществлено моделирование синтеза стёкол заданного состава методами молекулярной динамики с использованием программы DLPOLY 4. Для оценки устойчивости матрицы к собственному излучению мы моделировали радиационные нагрузки с помощью движения ядер отдачи заданной энергии в объеме матрицы, а затем анализировали изменение состава и структуры матрицы.



Связывание Cu^{2+} и Y^{3+} лигандами, содержащими ацетатные и пиколинатные фрагменты

Иконникова И.С.¹, Щукина А.А.², Пашинова А.В.², Замуруева Л.С.¹

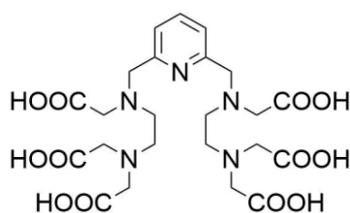
Студентка, 5 курс специалитета

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

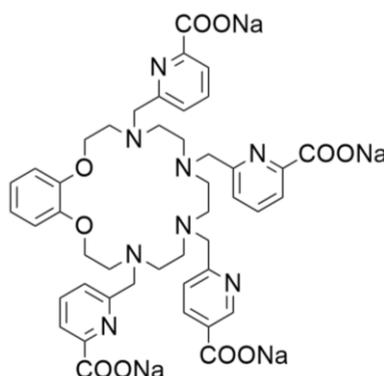
² ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: Ikonnikova.i.s@mail.ru

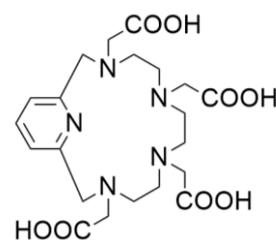
Визуализация и терапия раковых заболеваний основана на точной доставке радионуклида к очагу поражения. Изотопы меди и иттрия обладают высоким потенциалом для применения в ядерной медицине. Радиофармпрепараты с изотопами ^{64}Cu , ^{67}Cu и ^{90}Y используются в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и для терапии раковых опухолей. С точки зрения теории ЖМКО катион Y^{3+} ($R = 1.02 \text{ \AA}$) жесткий и хорошо связывается жесткими донорными атомами кислорода, а катион Cu^{2+} ($R = 0.73 \text{ \AA}$) относится к пограничным катионами и проявляет сродство как к атомам кислорода, так и основным атомам азота, в том числе более мягким ароматическим. Одним из подходов для улучшения кинетики связывания макроциклическими лигандами и термодинамической стабильности лигандов с катионами металлов является введение в структуру хелатора карбоксильных и пиколинатных фрагментов. В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны комплексы катионов Cu^{2+} и Y^{3+} с ациклическим лигандом L1, содержащим ацетатные группы, а также с азраун-эфирами с пиколинатными и ацетатными группами (лиганды L2-L3).



L1



L2



L3

В данной работе были получены меченные ^{88}Y и ^{90}Y комплексы иттрия и меди ($^{61,64}\text{Cu}$) с лигандами L1-L3. Были подобраны ТСХ-системы для определения эффективности мечения и оптимальные концентрации лиганда. Также была исследована устойчивость данных комплексов в среде катионов микроэлементов. Все изученные комплексы оказались устойчивы в среде катионов Zn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Для изучения устойчивости комплексов в присутствии сывороточных белков растворы, содержащие комплексы и ацетатный буфер, смешивали с 10-кратным (по объему) избытком сыворотки крови (при температуре $37 \text{ }^\circ\text{C}$). Затем белки сыворотки осаждали этанолом в определенные моменты времени и получали зависимость доли перехелатированного белками радионуклида от времени.

Ациклический лиганд L1 не образует устойчивые комплексы с катионами Cu^{2+} и Y^{3+} . Для лиганда L2 наиболее устойчивым оказался комплекс с катионами Cu^{2+} , более 95 % комплекса оставались несвязанными с белками по истечению одних суток. Лиганд L3 образует устойчивый комплекс с катионами Y^{3+} , в данном случае через сутки более 95 % комплекса оставались несвязанными с белками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №18-73-10035

**Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды****Кадакина А.В.***Студентка, 4 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: alyonakad50@gmail.com*

Активное развитие атомной энергетики привело к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО), которые будут представлять угрозу для окружающей среды еще долгое время. В соответствии с требованиями радиационной безопасности для надежной изоляции РАО необходимо сооружение многобарьерной защитной системы, одним из наиболее перспективных компонентов которых признаны бентонитовые глины.

U(VI) представляет интерес, как распространенный компонент радиоактивных отходов, обладающий высокой миграционной способностью в условиях окружающей среды. Сорбция U(VI) может происходить по механизмам ионного обмена (преимущественно в области низких pH, уменьшается с увеличением ионной силы) и комплексообразования (при более высоких pH, не зависит от ионной силы). На процессы комплексообразования может существенно влиять состав раствора. Так, при насыщении раствора CO₂ из воздуха, уран формирует различные смешанные гидроксо- и карбонатные комплексы. Дополнительное присутствие в растворе катионов кальция может приводить к образованию тройных комплексов Ca-U-CO₃, что в свою очередь влияет на сорбцию.

Известно, что присутствие гетита в образце бентонита может повышать сорбцию некоторых актинидов [1,2]. Для оценки влияния роли гетита на сорбцию U(VI) были проведены эксперименты на образцах бентонитовых глин двух месторождений – Катч (Индия) и Зырянское (Россия), содержащих около 3 % по массе минерала гетита (α -FeOОН), и на очищенных от гетита формах.

Целью работы является определение влияния состава раствора и минеральных примесей на закономерности сорбции U(VI) на бентонитах. Сорбция U(VI) была исследована на образцах бентонитовых глин, содержащих гетит, и очищенных от него, а также при варьировании состава раствора (pH и ионной силы, содержания карбонат- и фосфат-анионов, катионов кальция).

Были проведены сорбционные эксперименты при различных ионных силах (0.01 М и 1 М NaClO₄) в широком диапазоне pH. В ходе работы было показано, что присутствие гетита не увеличивает сорбцию U(VI) на исследуемых бентонитах. Было установлено, что при повышении ионной силы раствора наблюдается снижение сорбции U(VI) на бентонитах при pH < 6, особенно на очищенных образцах, что свидетельствует о вкладе механизма ионного обмена. Показано понижение сорбции U(VI) при pH > 6, что обусловлено формированием в растворе карбонатных комплексов уранила, а также тройных комплексов Ca-U-CO₃. Присутствие катионов кальция, вымываемых из образцов в результате взаимодействия с раствором NaClO₄, было определено методом ICP-MS. Также было показано, что присутствие фосфат-анионов в растворе снижает сорбцию U(VI) на бентонитах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 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 актинидов (U, Pu, Am) и продуктов деления (Cs, Sr) в донных осадках В-17 ПО «Маяк»

Кангина О.А.

Студент, 6 курс специалитет

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

E-mail: kangina1998@mail.ru

На миграционную способность радионуклидов из донных осадков в поверхностные воды могут влиять физико-химические свойства донных отложений, пористость среды, а также наличие в системе комплексообразующих лигандов. Установлено, что отложения В-17, а также природные взвеси, на 90 % состоят из неорганических веществ, поступивших в результате сброса радиоактивных отходов производства в водоем. В основном, донные осадки состоят из полевого шпата и кварца, оставшиеся 10 % — органические вещества [1].

Формы нахождения радионуклидов можно определить с помощью последовательного выщелачивания. Этот метод дает информацию о биологической и физико-химической доступности, мобилизации и транспортировке радионуклидов. Один из наиболее широко применяемых методов был предложен более 30 лет назад Tessier [2]. Так же для сравнения были проведены эксперименты еще по двум методикам: Hirose [3] и Павлоцкой [4]. Для оценки статистических погрешностей метод был проведен в трех повторностях для каждого радионуклида. В результате использования нескольких методик было установлено, что процент выщелачивания радионуклидов зависит от реагентов, используемых в соответствующих фракциях.

Уран и плутоний являются основными дозообразующими α -излучающими радионуклидами. Урану характерна высокая мобильность из донных осадков водоема В-17 в грунтовые и поверхностные воды, о чем говорит наличие U в растворимой водной фазе (5–11 %). Во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами находится 25–33 %, с карбонатами - 25-27 %, в обменной — 15–25 %. Такое распределение можно объяснить наличием уранилкарбонатных минералов, а также присутствие растворимых комплексов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}_{(\text{aq})}$. Плутоний, возможно, образует микрочастицы PuO_2 или аморфных коллоидных частиц, поэтому изотопы преимущественно находятся в нерастворимой фракции (85 %). Для америция характерно образование соединений с карбонатами и карбонатными минералами. В связи с этим, наибольшее содержание наблюдалось во фракции, связанной с оксидами Fe-Mn (32 %). Цезий же образует первичные и вторичные минералы, где радионуклид находится в кристаллической решетке, разрушение которых достигается только под действием сильных кислот. Самое большое содержание цезия оказалось в нерастворимой фракции (74 %). Sr преимущественно находится в карбонатной фракции (77 %), что можно объяснить процессом образования арагонита, который накапливается в карбонатных породах. В результате, радионуклиды можно расположить по уменьшению миграционной способности из донных осадков в В-17 в следующем порядке: $\text{Sr} > \text{U} > \text{Am} > \text{Cs} > \text{Pu}$.

Литература

1. Стукалов П.М., Симкина Н.А. // ВРБ, 2008, т. 2, с. 44-60
2. Tessier A., Campbell P.G.C. and all Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Analytical Chemistry, 1979, № 51
3. Hirose M. et al. Chemical forms of radioactive Cs in soils originated from Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident studied by extraction experiments // J. Radioanal. Nucl. Chem., 2015, Vol. 303, № 2. P. 1357–1359
4. Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П. и др. Формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» // Радиохимия, 1998, т. 40, № 5





***De novo* дизайн лигандов комплексообразователей
для переработки отработанного ядерного топлива**

Карпов К.В., Митрофанов А.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: karpov@radio.chem.msu.ru

Вопрос переработки высокоактивных отходов атомных электростанций с целью замыкания ядерного топливного цикла - важная тема, над которой работают десятки научных групп по всему миру [1]. Значительное внимание уделяется поиску новых перспективных лигандов - малых органических молекул, с помощью которых из высокоактивных отходов выделяются вещества, пригодные для вторичного использования. Дизайн таких молекул - нетривиальная задача, помимо их основного свойства — образование более сильной связи с целевым химическим элементом, чем с любым другим, нужно также учитывать другие важные параметры, определяющие пригодность молекулы как экстрагента (радиационная устойчивость, коэффициент реэкстракции, и т.д.)

Применение методов машинного обучения для дизайна новых химических соединений - популярная и быстро развивающаяся область [2]. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является *de novo* дизайн — применение методов искусственного интеллекта для автоматической генерации химических объектов с заданными свойствами [3].

В рамках данной работы была разработана система на основе методологии трансферного обучения [4], что позволило применять методы машинного обучения для малых баз данных радиоактивных элементов. Также, используя разработанную систему трансферного обучения и генеративные модели, была создана система *de novo* дизайна малых молекул для поиска перспективных лигандов комплексообразователей ОЯТ.

Литература

1. Demir S. et al. Extraction of lanthanide and actinide ions from aqueous mixtures using a carboxylic acid-functionalized porous aromatic framework // ACS Cent. Sci. American Chemical Society, 2016. Vol. 2, № 4. P. 253–265.
2. Muratov E.N. et al. QSAR without borders // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 11. P. 3525–3564.
3. Meyers J., Fabian B., Brown N. De novo molecular design and generative models // Drug Discov. Today. Elsevier Current Trends, 2021. Vol. 26, № 11. P. 2707–2715.
4. Karpov K. et al. Size Doesn't Matter: Predicting Physico- or Biochemical Properties Based on Dozens of Molecules // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2021. Vol. 12, № 38. P. 9213–9219.



Пиридин-дифосфонаты как хелаторы f-элементов: кинетическое, термодинамическое и межфазное исследование экстракции катионов**Am(III)/Eu(III)****Конопкина Е.А.***Аспирант 1 года обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: konopkina.kate@gmail.com*

Переработка высокоактивных отходов (ВАО) – многостадийный процесс, направленный на извлечение и подготовку компонентов ВАО к повторному использованию или захоронению. Фракционирование позволяет упростить обращение с ВАО, снизить объем захоронения и значительно сократить время достижения радиационной эквивалентности. Одним из современных методов выделения целевых компонентов из высокоактивных рафинатов является жидкостная экстракция.

В данной работе были исследованы новые лиганды пиридин-дифосфонаты (Табл 1) для разделения пары катионов Am(III)/Eu(III).

Таблица 1. Структурные формулы новых пиридин-дифосфонатов

PO-Py-iPr	PO-Py-cHex	PO-Py-C5	PO-Py-2EtHex

Для данного ряда лигандов получены закономерности, описывающие связь структура – свойства. Показано, что увеличение предорганизации лиганда за счет циклических заместителей приводит к увеличению селективности по отношению к Am(III) в присутствии Eu(III) и увеличению эффективности экстракции. Более того, установлено, что лиганд PO-Py-cHex с циклогексильным фрагментом обеспечивает наибольшую скорость извлечения. Эта закономерность является логическим продолжением серии исследований, показавших увеличение эффективности экстракции для преорганизованных лигандов [1-4].

Было проанализировано влияние поверхностной активности лиганда на его экстракционные свойства. Показано, что поверхностная активность является необходимым, но недостаточным условием эффективной экстракции для этого ряда лигандов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10076).

Литература

1. De Sahb C. et al. Design criteria for polyazine extractants to separate AnIII from LnIII // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 18. P. 10632–10642.
2. Jansone-Popova S. et al. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a New Type of Preorganized Mixed N,O-Donor Ligand That Separates Am(III) over Eu(III) with Exceptionally High Efficiency // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 10. P. 5911–5917.
3. Lavrov H. V. et al. A novel highly selective ligand for separation of actinides and lanthanides in the nuclear fuel cycle. Experimental verification of the theoretical prediction // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 33. P. 10926–10934.
4. Healy M.R. et al. Efficient Separation of Light Lanthanides(III) by Using Bis-Lactam Phenanthroline Ligands // Chem. - A Eur. J. 2019. Vol. 25, № 25. P. 6326–6331.

**Исследование продуктов осаждения урана (VI) гидразингидратом****Крот А.Д.¹, Гербер Е.А.², Неволин Ю.М.^{2,3}***Студент, 3 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 физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия**E-mail: anna.d.krot@gmail.com*

Гидразин и его производные могут выступать в качестве эффективного восстанавливающего агента в низкотемпературном синтезе UO_2 , и, кроме того, способны осуществлять денитрацию (удаление нитрат-ионов) из радиоактивных отходов [1, 2]. Хотя эти процессы, вовлеченные в ядерно-топливный цикл, известны и уже частично изучались, структура образующихся продуктов осаждения и происходящие в процессе их нагрева внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения до сих пор не были изучены.

В этой работе наноразмерные (10–90 нм) продукты осаждения уранилнитрата с гидразином были синтезированы и изучены с помощью широкого спектра методов, включая порошковый РФА, Рамановскую спектроскопию, спектроскопию в УФ-видимой области, фотолюминесцентную спектроскопию. Рамановский сдвиг ν_1 валентных колебаний UO_2^{2+} свидетельствует о том, что длина связи $U=O$ в катионе уранила примерно равна 1.78 Å. Это значение близко к расстоянию, характерному для минерала скупита $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$. Этот вывод подтверждается и результатами фотолюминесценции. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, продукт осаждения содержит 2 кристаллические фазы со структурой, схожей со структурой полиуранатов аммония [3, 4]. Отсюда было сделано заключение, что продукт осаждения состоит из уранильных слоев с молекулами воды и гидразина в межслоевом пространстве. Хотя преобладающая степень окисления урана в продукте осаждения +6, спектр рентгеновского поглощения в высоком разрешении на M_4 -краю урана (HERFD XANES, high energy resolution fluorescence detected x-ray absorption near edge structure, [5]) показал присутствие незначительных примесей $U^{IV/V}$. Более детальное исследование кристаллической структуры продуктов осаждения проводится в настоящее время, одновременно с уточнением структуры родственных полиуранатов аммония. Для исследования термических превращений в продуктах осаждения и степень окисления урана в процессе нагрева вплоть до 560 °С, были использованы ТГ-ДСК и ряд in-situ методов: порошковая рентгеновская дифракция и спектроскопия рентгеновского поглощения на L_3 и M_4 -краях урана. In-situ измерения порошковой рентгеновской дифракции показали значительные изменения первоначальной слоистой структуры при нагреве до 90 °С, сопровождаемые дальнейшим образованием восстановленных оксидов урана при нагреве до 200 °С и выше. Степень окисления урана в процессе нагрева была детально изучена с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения (включая вариацию метода с детектированием флуоресценции в высоком разрешении). Было показано явное возрастание вкладов U^{IV} и U^V в процессе нагрева.

Работа была поддержана РНФ (грант №21-73-00138) и Министерством Науки и Образования России (грант №075-15-2019-1891). Раман, ТГ-ДСК и порошковая рентгеновская дифракция были выполнены с использованием оборудования ИФХЭ РАН.

Литература

1. Y.M. Kulyako et al., *Radiochemistry* **55**, 567-573 (2010).
2. E. G. Il'in, *Radiochemistry* **52**, 350-353 (2013).
3. P.C. Debets & B.O. Loopstra, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 945-953 (1963).
4. E.H.P. Cordfunke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3129-3131 (1970).
5. K.O. Kvashnina & S.M. Butorin, *ChemCommun.* **58**, 327-342 (2022).





Экстракционные системы для выделения пертехнетат-аниона из многокомпонентных растворов: влияние мешающих компонентов, резкстракция, исследование комплексообразования

Лексина У.М.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: leksina_ulyana@mail.ru

Технеций – единственный d-металл, не имеющий стабильных изотопов, обладает наиболее устойчивой степенью окисления +7 и присутствует в высокоактивных отходах (ВАО) как анион TcO_4^- . В процессах фракционирования, направленных на разделение ВАО, пертехнетат-анион выступает как мешающий компонент, распространяющийся по схеме выделения и накапливающийся в органической фазе при большом числе циклов экстракции. Пертехнетаты обладают низкой сорбируемостью на скальных и солевых минеральных породах и высокой подвижностью в поверхностных и приповерхностных слоях земной коры. В сочетании с большим периодом полураспада (^{99}Tc ($T_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ лет, β -излучатель, массовая активность $6.3 \cdot 10^2$ Бк/мкг), это делает пертехнетат-ион одним из наиболее опасных радиоактивных поллютантов. [1, 2]. Выделение технеция – важная стадия при переработке высокоактивных отходов (ВАО).

Исследование новых высокоэффективных, экологичных и селективных комплексообразователей для связывания пертехнетат-аниона – проблема, представляющая большой интерес как с технической, так и с фундаментальной точки зрения.

В настоящей работе были продолжены исследования координационных и экстракционных свойств ряда низкомолекулярных NH-рецепторов в метанитробензотрифториде («Ф-3»), получены и охарактеризованы методом РСА комплексы с анионами-структурными аналогами пертехнетата в твердой фазе: перхлорат (ClO_4^-), перренат-анион (ReO_4^-) и др. Также была установлена зависимость экстракционных параметров системы от содержания мешающих компонентов, температуры, исследованы различные способы извлечения пертехнетата из органической фазы в водную.

Литература

1. Rohal, Kristina M., Van Seggen, Dawn M., Clark, Jennifer F. et al. Solvent extraction of pertechnetate and perrenate ions from nitrate-rich acidic and alkaline aqueous solutions// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996, №14(3). p. 401-416.
2. Desai A. V. et al. A water-stable cationic metal–organic framework as a dual adsorbent of oxoanion pollutants //Angewandte Chemie. 2016, T. 128. №. 27. p. 7942-7946.



**Твердотельная иммобилизация стронция-90 в минералоподобные керамические матрицы SrWO₄ методом реакционного искрового плазменного спекания****Лембиков А.О., Иванова А.Е., Колодезников Э.С.***Студент, 2 курс бакалавриата**Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**E-mail: lembikov.ao@students.dvfu.ru*

В работе исследуется способ получения минералоподобных керамических матриц, пригодных для твердотельной иммобилизации высокоэнергетического изотопа стронция-90 [1], являющихся безопасными конфигурациями активных зон источников ионизирующего излучения [2]. Для синтеза минералоподобных керамических матриц SrWO₄ была использована одна из эффективных технологий на основе электрофизического разогрева путем пропускания через порошок материал импульсного тока высокой мощности (ИПС), а точнее ее модификация – реакционное искровое плазменное спекание [3]. Подготовку реакционной смеси на основе компонентов SrO и WO₃ в мольном соотношении 1:1 проводили методом механического измельчения в планетарной мельнице со скоростью 800 об/мин., время цикла 10 минут. Реакционную смесь помещали в цилиндрическую графитовую форму. Синтез керамики проводили методом ИПС при температурах 900, 1000, 1100, 1200 °С, скорость разогрева: 100 °С/мин. РФА, РЭМ, ЭДС использовали для определения фазового состава, элементного содержания и структуры полученной керамики. Изучена динамика уплотнения оксидной смеси в диапазоне 900–1200 °С, а также физико-механические свойства конечного консолидированного SrWO₄. Экспериментальная плотность измерялась гидростатическим взвешиванием. Согласно РФА, спекание до 1000 °С не приводит к полному взаимодействию между оксидами, поскольку WO₃ по-прежнему присутствует вместе с SrWO₄. Спекание при 1100 °С и выше обеспечивает глубокое взаимодействие между оксидами. Эта фаза стабильна в исследуемом диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № 00657-2020-0006

Литература

1. Semenishchev V.S., Voronina A.V. Isotopes of strontium: Properties and applications // Handbook of Environmental Chemistry. 2020. Vol. 88.
2. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. Vol. 12, № 16.
3. Dudina D. V., Mukherjee A.K. Reactive spark plasma sintering: Successes and challenges of nanomaterial synthesis // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013.





**Сравнительный анализ мощности эквивалентной дозы гамма-излучения
на особо охраняемых территориях Ростовской области
в зависимости от степени антропогенного влияния**

Маломыжева Н.В., Швецова Д.А.

Студент, 1 курса магистратуры

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: llia.2013@yandex.ru

Особо охраняемые природные территории (ООПТ) – это участки территории, на которых проводятся исключительно научные и образовательно-просветительские мероприятия с целью изучения и сохранения биологического разнообразия. Объектами исследования в данной работе являлся приземный слой воздуха особо охраняемых территорий Ростовской области: Ботанический сад Южного федерального университета.

Целью данного исследования является проведение сравнительного анализа радиоэкологического состояния ООПТ с дифференциацией по степени антропогенного влияния на гамма-фон (мощность эквивалентной дозы гамма-излучения (МЭД, мкЗв/ч)) данных территорий. Сравнение проводилось с помощью t-критерия Стьюдента [1, 2], с предварительной проверкой на соответствие законам распределения с помощью критерия Крамера-Мизеса-Смирнова [3].

В зависимости от расстояний от ООПТ до промышленных центров Ростовской области (городов – Ростова-на-Дону, Таганрога, Новочеркаска, Волгодонска), все ООПТ были разделены на три группы по степени оказываемого влияния урбанизации и промышленности на радиационную обстановку данных рекреационных территорий: Малое влияние (МВ – расстояние от городов до ООПТ более 100 км), среднее влияние (СВ – расстояние до ООПТ 30–100 км) и повышенное влияние (ПВ – расстояние до ООПТ менее 30 км).

В результате статистической обработки и сравнительного анализа распределения мощности эквивалентной дозы гамма-излучения на территориях ООПТ при уровне значимости $p=0,05$ было установлено, что распределения гамма-фона не подчиняются нормальному и логнормальному законам распределения. Следовательно, для характеристики радиационного фона на ООПТ будет использовано модальное значение мощности эквивалентной дозы гамма-излучения, которое составляет для территории МВ, СВ, ПВ соответственно 0.135, 0.108, 0.120 мкЗв/ч и не превышает норм радиационной безопасности НРБ-99/2009 (0.30 мкЗв/ч) [4].

Различия в МЭД для всех групп ООПТ варьируются в пределах 0.007–0.027 мкЗв/ч. Данные различия в мощности эквивалентной дозы гамма-излучения входят в пределы неопределенности измерений (0.04 мкЗв/ч).

В целом, различия в МЭД гамма-излучения могут быть обусловлены в большей степени неопределенностью измерений и, в меньшей степени, особенностями рельефа, содержанием радионуклидов в почве данных территорий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032) / (БАЗ0110/20-3-07ИФ).

Литература

1. Гаральд Крамер. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975.
2. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. М.: Физматлит, 2006.
3. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов: Пер. с нем. М.: Наука, 1980.
4. СанПин 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Утверждены и введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г.Г. Онищенко от 7 июля 2009 г № 47 с 01 сентября 2009 г.

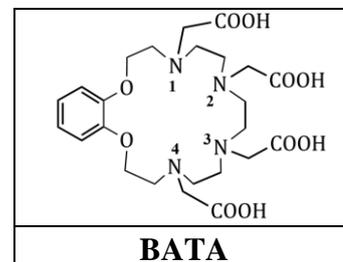


**Термодинамические и кинетические характеристики комплексообразования азакраун-лиганда ВАТА с Bi^{3+} , Sc^{3+} и Ac^{3+}** **Матазова Е.В.¹, Пашанова А.В.²**

Аспирант 4 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия²ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, РоссияE-mail: ek.matazova@yandex.ru

Синтез радиофармпрепаратов (РФП) направленного действия — активно развивающееся направление ядерной медицины. Исследуемые системы состоят из биологического вектора, имеющего сродство к рецепторам на поверхности раковой клетки, радионуклида, обеспечивающего диагностический или терапевтический эффект и лиганда, отвечающего за связывание катиона с биомолекулой, и Bi^{3+} , Pz^{3+} , Ac^{3+} — одни из наиболее перспективных радионуклидов.



В качестве лиганда чаще всего используют DOTA и ДТРА, но комплекс с ДТРА неустойчив *in vivo*, а DOTA медленно связывает катион (до 1 ч), либо требует повышенных температур (до 100 °С). Комплексы исследуемых катионов с лигандом ВАТА устойчивы *in vitro* и *in vivo*, поэтому важно определение термодинамических и кинетических параметров комплексообразования с ВАТА.

В работе показано, что методы конкурентных реакций (экстракция, осаждение) позволяют более точно определить значения констант устойчивости ($\lg\beta$) исследуемых комплексов с катионами Bi^{3+} и Sc^{3+} . Полученные значения оказываются выше, чем в случае потенциометрического титрования, а в случае Ac^{3+} метод конкурентных реакций — единственный доступный способ определения константы устойчивости. Также установлено влияние фонового электролита (K^+ и Na^+) на константу устойчивости комплексов с ВАТА и на кинетику комплексообразования на примере связывания с Bi^{3+} . Проведено сравнение полученных констант для комплексов с ВАТА с комплексами с DOTA и ДТРА, полученных также методами конкурентных реакций.

	$\lg\beta$ (МВАТА)	$\lg\beta$ (МНВАТА)	$\lg\beta$ (МН ₂ ВАТА)	$\lg\beta$ (М(ОН)ВАТА)
Sc^{3+}	30.7(1)	33.8(2)	36.3(2)	—
Bi^{3+}	31.5(2)	37.9(3)	39.9(3)	22.9(4)
Ac^{3+}	25.9(3)	—	—	—

Определены времена полупревращения ($\tau_{1/2}$) реакций диссоциации и комплексообразования для комплексов Bi^{3+} с ВАТА, указывающие на высокую скорость комплексообразования и высокую устойчивость комплекса в кислой среде.

T, °C	$\tau_{1/2}$ комплексообразования в 0.15 М HCl, мин	$\tau_{1/2}$ диссоциации в 0.10 М HCl, мин
25	3.9	184
35	2.2	126
45	1.3	81

Энергии активации (E_a) реакций комплексообразования и диссоциации в аналогичных условиях составили 148(5) и 115(6) кДж/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-33-90156





Углерод-14 в объектах окружающей среды в районе расположения объектов использования атомной энергии

Назаров Е.И., Васянович М.Е.

младший научный сотрудник

Институт промышленной экологии

Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: e.nazarov1005@gmail.com

В настоящее время более 10% всей электроэнергии в мире вырабатываются атомными электростанциями (АЭС). Необходимым условием нормальной эксплуатации АЭС является приемлемое воздействие или приемлемый риск для человека и окружающей среды. Польза от применения ядерных материалов и радиоактивных веществ всегда сопровождается негативными последствиями в виде ионизирующего излучения и поступления радионуклидов в объекты окружающей среды. Среди всех радионуклидов, присутствующих в выбросах любых ядерных реакторов, особое место занимает углерод-14 (^{14}C). Он вносит основной вклад в выбрасываемую атомными электростанциями активность, а также дозовые нагрузки на население [3]. По своим химическим свойствам ^{14}C идентичен стабильному углероду-12. Поступая в окружающую среду в основном в виде $^{14}\text{CO}_2$, он встраивается в естественный углеродный цикл, а затем за счет фотосинтеза способен накапливаться в растениях. Из биомассы растений ^{14}C переходит в биомассу животных и далее по пищевым цепочкам в организм человека. Опасность накопления ^{14}C в тканях живых организмов обусловлена двумя факторами [2]:

- ионизирующее действие β -частиц и ядер отдачи азота, возникающих в результате распада ядра ^{14}C непосредственно в молекулах органических соединений, для которых он становится внутренним облучателем.
- мутагенные нарушения в клетках живых организмов: изменение химического состава молекулы в результате превращения при радиоактивном распаде атома ^{14}C в атом ^{14}N .

Согласно публикации МАГАТЭ [1], для обеспечения радиационной безопасности необходимо осуществлять мониторинг не только источника радиационного воздействия, но и различных компонентов экосистем, подвергающихся этому воздействию. В качестве таких компонентов могут выступать годовые кольца деревьев.

В работе представлен анализ концентрации ^{14}C в годовых кольцах сосен в окрестности объектов использования атомной энергии. Анализ выполнен с помощью ускорительного масс-спектрометра в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН. Концентрация ^{14}C в годовых кольцах деревьев находится в диапазоне от 116.0 ± 4.4 до 192.0 ± 8.5 рМС.

Литература

1. Мониторинг окружающей среды и источников для целей радиационной защиты: серия норм безопасности МАГАТЭ. 2016. №. RS-G-1.8. 141 pp.
2. Рублевский В.П., Яценко В.Н. Энергетические ядерные реакторы АЭС как источники ^{14}C // Атомная энергия. 2018. Т. 125 (5). С. 301-306.
3. Vasyanovich M.E., et al. Special monitoring results for determination of radionuclide composition of Russian NPP atmospheric releases // Nuclear Engineering and Technology. 2019. V. 51 (4) P. 1176-1179.





Зондовая мессбауэровская диагностика структурных и магнитных фазовых переходов в манганите $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$

Ниценко В.И.

Студент, 6 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nvova.chem@gmail.com

В связи с развитием новых методов неорганического синтеза, в том числе синтеза с применением высокого давления при высокой температуре (НТ-НР), семейство двойных перовскитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$: новые перовскитоподобные структуры с необычными как с точки зрения геометрических размеров, так и с точки зрения электронной структуры катионами А (Pb, РЗЭ, Bi) были получены. Было показано, что отдельный интерес представляет введение в структуру катионов Bi^{3+} . Коллективное влияние стереохимически активной неподелённой электронной $6s^2$ -пары катиона Bi^{3+} и эффекта Яна-Теллера искажения, вызванного вырождением e_g электронных уровней октаэдрически скоординированного катиона Mn^{3+} , приводит к значительному искажению кристаллической решётки в данном соединении. Взаимодействие этих явлений приводит к появлению целого каскада термически индуцируемых структурных фазовых переходов в широком температурном диапазоне, при этом симметрия решётки последовательно меняется от триклинной до кубической ($P1 \rightarrow Im \rightarrow I2/m(o) \rightarrow Im\bar{3}$) при повышении температуры ($T_3 \approx 290$ К, $T_2 \approx 460$ К, $T_1 \approx 608$ К соответственно) [1].

В настоящей работе представлены результаты зондового мессбауэровского исследования двойного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$. Ранее данный подход был успешно применен для изучения особенностей структурных и магнитных фазовых переходов в манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$), также имеющих структуру двойного перовскита. В качестве зондов использовались атомы ^{57}Fe , которые вводились в структуру $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, получаемого в условиях высоких давлений и температур (6 ГПа, 1323 К).

В результате проведенных исследований было изучено влияние примесных зондовых катионов железа на макроскопические свойства манганита висмута (критические точки - температуры структурных фазовых переходов T_i , температуры Нееля T_N) по сравнению с недопированным образцом. Мессбауэровские измерения $\text{BiMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ проведены в широком диапазоне температур выше и ниже $T_{N1} \approx 53$ К. Показано, что зондовые атомы ^{57}Fe изовалентно замещают ян-теллеровские катионы Mn^{3+} в октаэдрической подрешётке, при этом каждому температурному диапазону соответствует свой вид мессбауэровского спектра.

Был исследован характер структурных, магнитных и электрических фазовых переходов у данного соединения в широком температурном диапазоне. В частности, показана температура появления ненулевого дипольного момента кристаллической решётки (температура появления ферроэлектрического упорядочения) и его влияние на кристаллическую структуру.

В магнитоупорядоченной области температур ($T < T_{N1}$) спектры представляют собой суперпозицию нескольких зеемановских секстетов, имеющих релаксационную структуру. Предполагается, что наблюдаемая сложная сверхтонкая структура спектров обусловлена динамическим поведением фрустрированных состояний парамагнитных примесных центров ^{57}Fe .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20214.

Литература

1. Belik, A.A. et al. Complex Structural Behavior of $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ Quadruple Perovskite // Inorganic Chemistry. 2017, V. 56(20), p.12272–12281.





Синтез, молекулярная и кристаллическая структура, анализ поверхности Хиршфельда новых комплексов Тс(III) с тиомочевинной

Новиков А.П.^{1,2}

Аспирант 1 года обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: tony.novickoff@yandex.ru

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов два новых комплекса $[(\text{TcTu}_5\text{X})\text{X}_2]$, где X = Cl (**1**), Br (**2**), Tu = тиомочевина. К раствору Tu в EtOH и NH₃, добавляли пертехнетат аммония и в результате через несколько часов выпадали ярко-красные кристаллы. Проведено их рентгеноструктурное исследование и анализ поверхности Хиршфельда. В работе нами были получены и охарактеризованы побочные продукты реакции, содержащие двухзарядные катионы дитиомочевинны: $(\text{Tu}_2)\text{X}_2$, (X = Cl(**3**), Br (**4**)), $(\text{Tu}_2)_2[\text{TcX}_6]\text{X}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (X = Cl(**5**), Br (**6**)). Последние два соединения получены впервые. Для соединения **3** структура известна, для **4** – соединение уже известно, но структура определена впервые.

Комплексы $[(\text{TcTu}_5\text{X})\text{X}_2]$ кристаллизуются в достаточно редкой для соединений такого типа пространственной группе P1. Ранее был получен centrosymmetric комплекс $[(\text{TcTu}_6)\text{Cl}_3]$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии. Атом технеция в $[(\text{TcTu}_5\text{X})\text{X}_2]$ связывается с пятью молекулами тиомочевинны координационными связями через атомы серы и с атомом галогена. Во внешней сфере есть два галогенид-аниона. Средние расстояния Tc–S в **1** = 2.42(2) Å, но связь Tc–S в *транс*-положении к атому хлора короче (2.386(3) Å), что обеспечивает более прочное связывание атома технеция с молекулой тиомочевинны. Расстояния Tc–S в **2** немного длиннее, чем в **1** (среднее = 2.44(2) Å). Однако связь Tc–S в *транс*-положении к атому брома наоборот удлиняется и составляет 2,473(2) Å. В **1** заметно трансвлияние атома Cl. Расстояния C–S в молекулах тиомочевинны составляют в среднем 1.73(4) Å в обоих комплексах, что соответствует расстоянию в молекуле свободной тиомочевинны 1.71 Å. Отличие углов Tc–S–C от 180° вероятно может быть связано с ионным характером координационной связи.

В **1** и **2** образуются две бифуркатные внутримолекулярные водородные связи между аминогруппами и атомами серы в **1** и атомами серы и атомом брома в **2**. Внутримолекулярные водородные связи типов N–H...S и N–H...Hal придают дополнительную стабильность полученному комплексу. Атомы серы участвуют только во внутримолекулярных H-связях. Упаковку можно представить как чередующиеся катионные и анионные слои параллельные плоскости (010). Межмолекулярные H-связи типа N–H...Hal связывают как катионы в слоях, так и катионы с внешнесферными галогенид-ионами, образуя тем самым трехмерный каркас.

В отличие от **1** и **2**, в структурах исследованных ранее комплексов Тс(III) с тиомочевинной присутствуют молекулы воды. Для производных тиомочевинны, содержащих фенильные кольца отсутствуют молекулы H₂O, вследствие увеличения его гидрофобности.

Анализ невалентных взаимодействий показал, что в соединениях **1** и **2** основной вклад вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа H...H (40.8–42.3%) и водородные связи Hal...H/H...Hal и H...S/S...H, которые в сумме составляют 41.6–44.5%. При понижении температуры (структура **1** была определена при температурах 296 и 100 K) происходит незначительное уменьшение доли H...H контактов и H-связей. При замене галогена (Cl на Br) незначительно повышается доля водородных связей и уменьшается доля ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Было показано, что введение тиомочевинны в бентонитовую глину повышает иммобилизацию Тс, что может объясняться образованием подобных комплексов, но объяснению механизма процесса будет посвящена наша дальнейшая работа.





**Получение конъюгата наночастиц Fe_3O_4 и лиганда DOTA-SCN
для применения в радиофармпрепаратах
Олейниченко К.Н.**

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: oleinichenko.he@yandex.ru

В наши дни исследование радиофармацевтических препаратов (РФП) для диагностики и терапии онкологических заболеваний вызывает всё больший интерес. Создание РФП на основе наночастиц позволяет доставлять радионуклид ближе к ядру поражённой клетки, тем самым значительно снижая негативное воздействие на здоровые ткани. Это вызвано тем, что из-за своих малых размеров частицы способны проникать внутрь мутировавшей клетки вследствие эффекта «повышенной проницаемости и удержания». Основной составляющей РФП является радионуклид. Одним из элементов, представляющим интерес для применения в ядерной медицине, является цинк. Так, ^{63}Zn обладает периодом полураспада $T_{1/2} = 38.47$ мин, высоким выходом β^+ -излучения (92.7%) и низкой долей испускания γ -квантов, что делает его подходящим для позитронно-эмиссионной томографии, а ^{62}Zn (β^+ , $T_{1/2} = 9.26$ ч) может быть использован в качестве материнского изотопа для генерации *in vivo* короткоживущего ^{62}Cu (β^+ , $t_{1/2} = 9.7$ мин). Однако, короткий период полураспада данных изотопов не позволяет применять их для проведения лабораторных исследований. В свою очередь, большой период полураспада ^{65}Zn (электронный захват, β^+ , $T_{1/2} = 244.26$ суток) даёт возможность изучить свойства РФП, содержащего радиоактивный изотоп цинка. Бифункциональные хелаторы (БХ) позволяют создать устойчивую систему наночастицы и радионуклида. С помощью БХ модифицируется поверхность наночастиц и затем образуется комплексное соединение с радионуклидом.

В рамках данного исследования были выбраны наночастицы Fe_3O_4 , обладающие магнитными свойствами, которые дают ряд преимуществ: направленная доставка РФП, возможность сочетания диагностических методов и терапевтических методов, например, МРТ и управляемой локальной гипертермии.

В ходе работы был выполнен синтез наночастиц Fe_3O_4 методом химического осаждения из раствора Fe^{2+} и Fe^{3+} основанием, а также модификация их поверхности линкером 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). После этого было выполнено присоединение лиганда *p*-SCN-Bn-DOTA. Связывание лиганда с поверхностью наночастиц было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ходе измерений ζ -потенциала в широком диапазоне значений pH было показано смещение изоэлектрической точки (ИЭТ) вправо по шкале pH при насыщении поверхности аминокетонами и сдвиг ИЭТ в область более кислых pH после присоединения лиганда. Количественно успешность конъюгирования была подтверждена методом термогравиметрического анализа. Потеря массы наблюдалась в температурном диапазоне от 30 до 500 °C.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований синтезированных конъюгатов в качестве потенциальной платформы для РФП.





**Электронно-микроскопические исследования выщелоченного
Nd боросиликатного стекла**

Ореховский А.А.¹, Никольский М.С.²

Студент, 4 курс бакалавриата

*¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), Кафедра ЮНЕСКО
"Зелёная химия для устойчивого развития", Москва, Россия*

*²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, Москва, Россия*

E-mail: metrahero@gmail.com

Наиболее эффективные приемы обращения с высокоактивными отходами (ВАО) переработанного облученного ядерного топлива (ОЯТ) заключаются в их включении в специальные материалы (матрицы) для размещения в подземном хранилище. В настоящее время для этого применяют стекла боросиликатного и алюмофосфатного состава. Такие стекла обладают высокой термической и химической стойкостью, в том числе при контакте с природными водами, имеют простую и экономичную технологию производства, а также надежно поглощают широкий спектр изотопов.

В данной работе были синтезированы и исследованы образцы Nd боросиликатного стекла. Выбор Nd обусловлен тем, что этот элемент является одним из основных компонентов редкоземельной фракции ВАО и одновременно является имитатором актинидов. Основной целью исследования было изучение устойчивости стекол к выщелачиванию в различных физико-химических условиях.

Для синтеза стекла использовалась шихта состава (масс. %): 0.613 SrCO₃, 1.721 ZrO₂, 1.577 MoO₃, 1.488 CsNO₃, 0.754 BaO, 0.717 La₂O₃, 2.868 Nd₂O₃, 0.359 UO₂, 2.151 CeO₂, 32.697 SiO₂, 18.334 H₃BO₃, 4.964 Li₂CO₃, 1.721 Al₂O₃, 26.345 NaNO₃, 1.721 CaO, 1.434 Fe₂O₃, 0.359 NiO, 0.359 Cr₂O₃. Порошки стеклообразующих элементов и имитаторов актинидных соединений готовились отдельно и смешивались непосредственно перед экспериментом. Синтез проводился при 1150 °С в течение 2 часов. Отжиг про при температуре 400–450 °С в течение 1–2 часов. Полученные образцы стекла изучались на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610lv, оснащённом ЭДС спектрометром.

Эксперименты по выщелачиванию стекла состоял из двух параллельных серий. В первой серии экспериментов использовалась дистиллированная вода, во второй серии – дистиллированная вода, уравновешенная с бентонитом в соотношении 2:1. Образцы стекол помещались в титановые автоклавы из сплава ВТ-8 с фторопластовыми стаканами. Выщелачивание проводилось при температурах 20 и 90 °С в течение 15 суток. Растворы сливались и заменялись свежими на 1, 3 и 10 сутки эксперимента. По окончании эксперимента все образцы стекол были повторно исследованы на сканирующем электронном микроскопе.

Полученные результаты показали, что взаимодействие с водой при температуре 20 °С не приводит к видимым изменениям поверхности стекла. Образцы, выдержанные при 90 °С, сильно изменились. Поверхность стекла покрыта коркой, состав которой значительно отличается от состава исходного стекла.





Исследование адсорбции нанокompозитных антимикробных покрытий на основе хитозана в угольной кислоте под высоким давлением на биоматрицы

Перепелкин Е.И.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: perepelkinj@mail.ru

В настоящее время стремительно развивается направление, связанное с разработкой биосовместимых покрытий, на основе полимерных нанокompозитов, применяемых в биомедицинских технологиях. В частности такие покрытия с усиленными антимикробными свойствами могут находить широкое применение в кардиохирургической практике для предупреждения развития инфекционного эндокардита, как протекторные покрытия биологических протезов клапанов сердца [1, 2]. Например, перспективным направлением модификации поверхности биопротеза является создание на ней полиэлектролитного нанопокрyтия хитозан/триполифосфат, допированных наночастицами серебра (ХТЗ/ТПП/Ag). Такие нанокompозиты могут быть получены и нанесены на ксеноткань в среде не только классического растворителя – уксусной кислоты, но и «зеленого» растворителя – угольной кислоты под высоким давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода).

Исследование направлено на изучение адсорбционного связывания покрытия на основе ХТЗ/ТПП/Ag с коллагеновым матриксом. Для определения ХТЗ/ТПП/Ag в матрицах использовали хитозан меченный тритием, который получали с помощью метода термической активации трития [3]. Кроме того, оценена устойчивость биопротеза, модифицированного покрытием ХТЗ/ТПП/Ag, к микробной колонизации биоматериалов музейными и клиническими штаммами микроорганизмов, моделирующих инфекционное заражение. С использованием микроскопии высокого разрешения, были исследованы морфологические особенности полученного биомедицинского устройства.

С помощью высокоточного метода радиоактивных индикаторов были исследованы закономерности адсорбции ХТЗ/ТПП/Ag на ксеноткань в растворе уксусной и угольной кислоты под высоким давлением. Установлено, что адсорбция [³H] ХТЗ/ТПП/Ag на коллагеновых матрицах в угольной кислоте в 3–4 раза больше, чем в уксусной, за счет лучшей импрегнации в поры ксеноткани, обусловленной высоким давлением. Определено, что нанопокрyтие на основе ХТЗ/ТПП/Ag полностью подавляет адгезию как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий на матрицу перикарда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00468 «а».

Литература

1. Bruun N.E., Habib G., Thuny F. Cardiac imaging in infectious endocarditis // Eur. Heart J. 2014. Vol. 35. P. 624–632.
2. Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigoriev T.E., Krashennnikov S.V., Anuchina N.M., Bakuleva N.P. Structural and mechanical characteristics of collagen tissue coated with chitosan in a liquid CO₂/water system at different pressures // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Vol. 94. 2019. P. 213–221.
3. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. Increase in the specific radioactivity of tritium-labeled compounds obtained by tritium thermal activation method // Radiochim. Acta. 2012. Vol. 100. P. 401–408.





Изучение тонких ускорительных мишеней, полученных методом высокотемпературного связывающего восстановления

Пищальникова Е.В.¹, Штайнеггер П.³, Айхлер Р.³, Сабельников А.В.², Аксенов Н.В.²

Аспирантка 2 года обучения

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

³*Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария*

E-mail: elizamelnik@jinr.ru

Получение ускорительных мишеней, устойчивых в условиях длительного интенсивного облучения тяжелыми ионами, имеет большое значение для радиохимии и ядерной химии [1]. Основными факторами, влияющими на разрушение мишеней, является высокая температура, радиационная диффузия и химические реакции. Известно, что интерметаллические соединения обладают более высокой температурной, механической и химической стабильностью [2]. Целью данной работы являлось изучение синтеза интерметаллических соединений актинидов (Am, Pu и т.д.) в тонком слое мишенного материала методом высокотемпературного «связывающего восстановления» [3]. Выбор материалов был сделан, используя модель Eichler-Miedema учитывающую энтальпии растворения твердого раствора, чтобы предотвратить распространение мишенного материала в поддерживающую фольгу [4]. В качестве материала подложки мы использовали никелевую фольгу. Палладий наносили на никель методом вакуумного напыления. В качестве мишенного материала использовали аналог америция – европий, который наносили на поверхность палладия методом молекулярного электроосаждения из раствора в разных соотношениях Eu:Pd. Затем фольгу нагревали в токе чистого водорода при температуре 1100°C для образования тонкого мишенного слоя состоящего из сплава европия с палладием. Полученный таким образом тонкий слой анализировали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и радиографии в сравнении с образцами, полученными только методом электроосаждения. Показаны изменения морфологии поверхности образцов. Результаты ЭДС показали распределение элементов до и после связывающего восстановления. Сделаны предварительные выводы об образовании интерметаллического соединения между европием и палладием в полученном тонком слое сплава.

Литература

1. Dmitriev S.N., Popoko A.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015, № 305(3). p. 927-33.
2. C 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.





Исследование локального окружения тория, иммобилизованного в титано-цирконатную керамику на основе муратаита

Путков А.Е.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: Andy1995@list.ru

Знание степеней окисления и локального окружения ионов актиноидов в матрицах для иммобилизации актиноид-содержащих отходов имеет важное значение при прогнозе их долгосрочного поведения в геологическом хранилище. Это связано с тем, что актиноиды обладают широким диапазоном значений степеней окисления, от которых зависит вхождение актиноидов в те или иные фазы матриц с разной способностью к удержанию при взаимодействии с подземными водами.

В настоящей работе на основании результатов обработки EXAFS-спектров титано-цирконатной керамики на основе муратаита с иммобилизованным в нее торием [1] (далее керамика) впервые установлено строение ближайших координационных сфер по отношению к торию. С целью корректной расшифровки EXAFS спектра образца керамики, в качестве эталона использован спектр кристаллической пленки ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) [2].

Из результатов обработки EXAFS спектров керамики найдено, что атом тория, как и в эталонной кристаллической пленке ThO_2 , окружен восемью атомами кислорода. Найдено, что длина связи Th-O в образце керамики $r_{\text{Th-O}} = 2.38 \pm 0.03 \text{ \AA}$, а вторая координационная сфера атома тория ($r_{\text{Th-M}} \sim 3.5 \text{ \AA}$) может быть образована 3d-металлами (Rf): титаном (0.008), железом (0.004) или марганцем (0.004), где в скобках приведены R-факторы.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации подбора состава шихты с целью получения керамики на основе муратаита для захоронения радиоактивных отходов.

Автор выражает искреннюю благодарность д.г.-м.н., чл.-корр. РАН С.В. Юдинцеву, к.х.н. О.И. Стефановской, к.ф.-м.н. А.Л. Тригубу и д.ф.-м.н., проф. Ю.А. Тетерину за предоставление образцов и участие в работе.

Литература

1. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. Characterization of modified murataite based ceramics as a perspective hosts for actinides, fission, and corrosion products of HLW. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 529. P. 151958.
2. Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е. Влияние многоэлектронных эффектов на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров Th 5p- и 5s-электронов ThO_2 . Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 10. С. 661-668.





**Оценка контрольных уровней содержания техногенных радионуклидов в воде
для биоты Баренцева моря
Росновская Н.А.^{1,2}**

Студент, 1 курс магистратуры

¹Обнинский институт атомной энергетики – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Обнинск, Россия

²Научно-производственное объединение «Тайфун», Обнинск, Россия

E-mail: rosnovskaya@rpatyphoon.ru

В Баренцевом море находится достаточное количество потенциальных радиационно-опасных источников. В настоящий момент превышений концентраций радионуклидов на данной территории не зафиксировано. Значения удельных активностей содержания ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{90}Sr в воде и компонентах морской биоты, полученные по результатам российско-норвежского мониторинга, позволяют рассчитать коэффициенты перехода и контрольные уровни, которые обеспечат защиту обитателей Баренцева моря в случае утечки радионуклидов. В качестве референтных организмов были выбраны: рыба (треска), моллюск (мидия), водное растение (фукус) и морское млекопитающее (гренландский тюлень). Полученные коэффициенты перехода радионуклидов из воды в морскую биоту сравнили с мировыми значениями из рекомендаций [1], основанных на данных МАГАТЭ [2].

Коэффициенты перехода ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{90}Sr в рыбе составили 93, 262, 12 л/кг соответственно; в моллюсках: 51, 1180, 21 л/кг; в морских растениях: 69, 732, 19 л/кг; в морских млекопитающих: 63, 222, 14 л/кг. Большинство коэффициентов перехода коррелируют со значениями из рекомендаций [1]. Коэффициент распределения ^{137}Cs между водой и донными отложениями составил 426 л/кг; по $^{239+240}\text{Pu}$ 189610 л/кг; по ^{90}Sr 443 л/кг.

Рассмотрена динамика изменения коэффициентов перехода из воды в рыбу Баренцева моря с 1992 по 2020 год. Тренда повышения или понижения на графике не наблюдается, что указывает на установление равновесия между компонентами морской среды.

Контрольные уровни содержания ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{90}Sr в морской воде для рыбы по данным мониторинга составили: 878; 1; 4370 Бк/л; для моллюсков: 5530; 2; 14500 Бк/л; для водных растений: 920; 0,4; 1360 Бк/л; для морских млекопитающих: 115; 0,1; 439 Бк/л. Таким образом, контрольные уровни радионуклидов в морской воде составили: ^{137}Cs – 115; $^{239+240}\text{Pu}$ – 0,1; ^{90}Sr – 439 Бк/л.

С использованием полученных контрольных уровней рассчитали индексы загрязнения воды Баренцева моря. Существенный вклад в полученные индексы загрязнения внес радионуклид $^{239+240}\text{Pu}$.

Литература

1. Оценка радиационно-экологического воздействия на объекты природной среды по данным мониторинга радиационной обстановки. Рекомендации. Р 52.18.820–2015. Обнинск, ФГБУ «НПО «Тайфун», 2015. 60 с.
2. Sediment Distribution Coefficients and Concentration Factors for Biota in the Marine Environment. IAEA Technical Reports Series No. 422. IAEA, Vienna, 2004.





Влияние ^{137}Cs на всхожесть семян и параметры развития пшеницы (*Triticum aestivum* L.)

Савельева К.В.

Студентка, 1 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет почвоведения, Москва, Россия

E-mail: universe2910.67@gmail.com

В последние десятилетия все большую популярность приобретает метод фитотестирования, который позволяет наиболее точно оценить реакцию растений на воздействие экотоксикантов. В свою очередь приоритетным экотоксикантом чернобыльских выпадений является ^{137}Cs , воздействия которого на растения на ранних стадиях развития изучены мало.

В данном исследовании проводилась оценка острой фитотоксичности ^{137}Cs на примере проростков пшеницы мягкой (*Triticum aestivum* L.). В ходе работы определялись всхожесть семян, биомасса проростков (с разделением на корневую и побеговую части) и фазы роста под воздействием ^{137}Cs -содержащих растворов с удельной активностью 1.0; 0.5; 0.25; 0.1; 0.05 и 0.025 МБк/л (контролем служили проростки, выращенные на дистиллированной воде). На основе этих показателей, согласно российским и международным стандартам анализа фитотоксичности, устанавливались количественные показатели фитоэффекта (изменение морфометрических показателей проростков более, чем на 20 % по сравнению с контролем) [1,2].

По критерию всхожести семян отрицательный фитоэффект отмечался только в варианте воздействия на пшеницу раствора ^{137}Cs с удельной активностью 1.0 МБк/л, в остальных вариантах фиксировались малые отличия от контроля или небольшая стимуляция роста. При этом энергия прорастания семян (учет всхожести на третий день) в вариантах с удельной активностью ^{137}Cs от 0.025 до 0.5 МБк/л была выше, чем в контроле. Также в этом диапазоне наблюдался более быстрое развитие растений по фазам роста (набухание – появление зародышевого корешка из зерновки – появление боковых корней – появление первого видоизмененного листа). Доля растений, наиболее полно сформировавших корни и побеги, была максимальной при удельной активности ^{137}Cs 0.025 МБк/л. А под воздействием раствора с удельной активностью 1.0 МБк/л более 90 % семян задержались на фазе полного набухания.

Общая сырая биомасса проростков пшеницы в контроле в среднем составляла 0.047 г/шт (корни – 0.010 г/шт, побеги – 0.037 г/шт). Фитоэффект торможения биомассы наблюдался в вариантах с удельной активностью ^{137}Cs 0.025 и 0.05 МБк/л, где составлял ≈ 25 % для общей биомассы и ≈ 30 –45 % для биомассы побегов. В остальных вариантах опыта снижения биомассы проростков не наблюдалось, однако у части проростков отмечались повреждения тканей растений в виде некроза.

Таким образом, выраженный эффект острой фитотоксичности ^{137}Cs отмечался лишь в растворе с концентрацией 1.0 МБк/л и проявлялся в подавлении прорастания семян пшеницы. В растворах с меньшим содержанием ^{137}Cs фитотоксичность проявлялась не столь явно и не оказывала однозначного воздействия на рост и развитие растений пшеницы на ювенильном этапе.

Литература

- ГОСТ 33061-2014 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения: тест на всхожесть семян и развитие проростков. МКС 71.040.50. Дата введения 2015-08-01
- Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test



**Мониторинг радиационной обстановки возле Ростовской АЭС****Сайфудинов Т.К., Вячеслав Б.А.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tima.saufydionv2001@gmail.com

Ростовская АЭС (РоАЭС) располагается на берегу Цимлянского водохранилища. В зоне наблюдения РоАЭС активно ведется сельскохозяйственная деятельность. Поэтому, аэрозоли образованные во время нормальной работы АЭС могут осесть на поверхности земли, и радионуклиды, содержащиеся в аэрозолях, через растения по пищевым цепочкам могут попасть в организм человека.

В работе представлены данные начиная с 2000 года (предпусковой этап) по 2021 год на прилегающей к РоАЭС и г. Волгодонску территориях. Измерения гамма-фона (мощность эквивалентной дозы гамма-излучения (МЭД, мкЗв/ч)) проводилось на контрольных участках (КУ), заложенных в зоне наблюдения РоАЭС в рамках предпускового мониторинга. Гамма-фон измеряли дозиметрами-радиометрами ДРБП-03 и СПР-88н на высоте 100 см от поверхности почвы (грунта).

Как правило, распределение гамма-фона на КУ зоны наблюдения Ростовской АЭС достаточно равномерное. Также средние арифметические, средние геометрические, модальные и медианные значения МЭД в районе исследования варьируют в пределах неопределенности измерения (стандартного отклонения) и составляют 0.13–0.14 мкЗв/ч. Ниже, на рис. 1, представлены результаты длительных (20 лет) измерений МЭД на различной высоте от поверхности почвы в 30-километровой зоны наблюдения Ростовской АЭС.

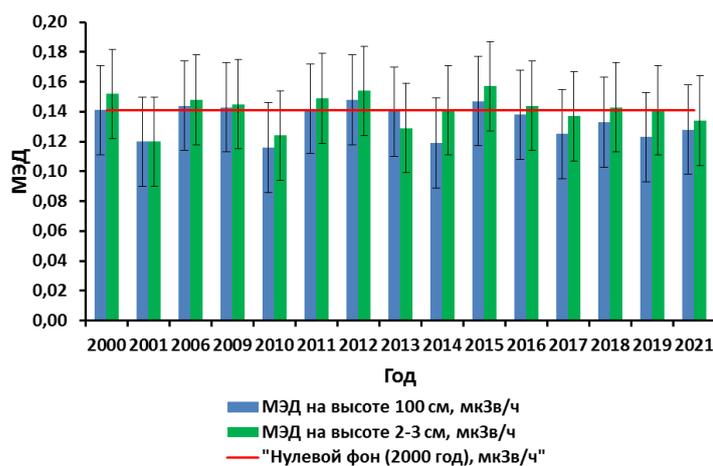


Рис. 1. Изменение средней арифметической мощности эквивалентной дозы гамма-излучения в зоне наблюдения Ростовской АЭС.

МЭД, измеренная в период мониторинговых исследований зоны наблюдения Ростовской АЭС, не превышает «нулевой фон» (рис. 1). При этом гамма-фон у поверхности почвы несколько выше, чем на высоте 100 см. Это обусловлено, как правило, тем, что поглощение низкоэнергетического (с энергиями менее 100–150 кэВ) гамма-излучения от природных радионуклидов на расстоянии 100 см от почвы выше.

Основным результатом длительного мониторинга зоны наблюдения Ростовской АЭС является подтверждение отсутствия влияния работы АЭС на окружающую среду. Это подтверждается не только нашими исследованиями, но и измерениями на пунктах АСКРО, данными НПП Тайфун и сторонними исследованиями [1].

Литература

1. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2020 году : ежегодник ФГБУ «НПО «Тайфун»; рук. В.С. Косых. ; исполн. : Каткова М.Н. [и др.]. - Обнинск, 2021. - 330 с.



**Синтез катиона гексакарбонила технеция (I) при атмосферном давлении****Сахоненкова А.П.^{1,2}***Аспирант, 2 год обучения*¹*Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*²*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: annash000@gmail.com*

Синтез при атмосферном давлении трикарбонил триаква комплекса технеция, $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ предложенный научной группой Р. Альберто в 2001 году [1], вызвал бурный интерес к карбонильной химии технеция. Однако, в настоящее время химия высших карбониллов технеция остается практически неизученной в связи с опасностью, вызванной необходимостью использования высоких давлений монооксида углерода при синтезе высших карбониллов радиоактивного элемента.

$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ был впервые получен научной группой профессора В. Хиберы в 1965 году при гетерогенном взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ с CO под давлением 300 атм в присутствии AlCl_3 [2]. Позднее научной группой Н. Абишера сообщалось об образовании $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^+$ ($n = 4-6$) в растворе 2M HClO_4 при комнатной температуре и давлении CO 50 атм [3]. Нашей научной группой была разработана методика получения $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$, использующая $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ в качестве исходного соединения и давление CO от 110 атм. [4]. Таким образом, все известные методы требуют применения высокого давления монооксида углерода, что противоречит требованиям безопасности при работе с радиоизотопами.

Цель настоящей работы заключалась в поиске метода, позволяющего получать $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ при атмосферном давлении. В качестве исходного соединения мы использовали $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$, который может быть получен без использования высоких давлений CO [5]. Нами был опробован подход, при котором галогенид-ион замещается легкоуходящей группой. Мы установили, что перхлорат ион и трифлат ион не замещаются карбонильным лигандом в комплексах $[\text{}^{99}\text{TcL}(\text{CO})_5]$ ($L = \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Для достижения поставленной цели был предложен метод, заключающийся во взаимодействии $[\text{}^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с CO при атмосферном давлении в присутствии сильной кислоты Льюиса (AlCl_3) в растворе CH_2Cl_2 . Данная методика позволяет получать целевой $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ с выходом 17%. Продукт был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, рентгено-фазового анализа, атомно-адсорбционного анализа. При изучении механизма методом ИК-спектроскопии нами был зафиксирован интермедиат данной реакции, предположительно $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5(\text{AlCl}_3\text{Br})]$. Было также показано, что менее слабые кислоты Льюиса FeCl_3 и SnCl_4 не катализируют реакцию.

Литература

1. R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli and A. P. Schubiger Synthesis and properties of boranocarbonate: a convenient in situ CO source for the aqueous preparation of $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ // J. Am. Chem. Soc. 2001, Vol. 123, P. 3135–3136.
2. W. Hieber, F. Lux and C. Herget über Kohlenoxidverbindungen des Technetiums // Z. Für Naturforschung B, 1965, Vol. 20, P. 1159–1165.
3. N. Aebischer, R. Schibli, R. Alberto and A. E. Merbach, Complete Carbonylation of fac- $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]$ under CO Pressure in Aqueous Media: A Single Sample Story!// Angew. Chem. Int. Ed., 2000, Vol. 39, P. 254–256.
4. A. E. Miroslavov, G. V. Sidorenko, A. A. Lumpov, V. A. Mikhalev and D. N. Suglobov Synthesis and Properties of $^{99}\text{Tc}(\text{I})$ and $^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{I})$ Hexacarbonyl in Aqueous Solutions// Radiochemistry, 2009, Vol. 51, P. 124–131.
5. A. E. Miroslavov, H. Braband, G. V. Sidorenko, E. S. Stepanova, A. A. Lumpov and R. Alberto Synthesis of $[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) at ambient pressure// J. Organomet. Chem., 2018, Vol. 871, P. 56–59.





Сопоставление возможности получения мирамистин-содержащих покрытий из хитозана и гиалуроновой кислоты, нанесенных на коллагеновую ткань бычьего перикарда из растворов в воде и в угольной кислоте под давлением

Синолиц М.А.¹, Чащин И.С.²

Аспирант, 4 год обучения

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

²*Научный сотрудник, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*
E-mail: Dmt1379@mail.ru

Для повышения устойчивости к бактериальной биодеградации протезов клапанов сердца на основе коллагеновой ткани бычьего перикарда предлагается наносить покрытия из хитозана и гиалуроновой кислоты, содержащие в своем составе антибиотики и антисептические вещества. Покрытие должно прочно удерживать лекарственный препарат, но высвобождать его при необходимости, например, при понижении pH среды в случае образования биопленки бактерий [1].

В данной работе рассмотрены различные варианты получения покрытий коллагеновой ткани хитозаном и гиалуроновой кислотой и введением в эти покрытия мирамистина. Нанесение хитозана на матрицы проводили из растворов в угольной кислоте под давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода). Введение гиалуроновой кислоты и мирамистина в покрытие проводили как с помощью растворов в угольной кислоте под давлением, так и из водных растворов без избыточного давления.

Для определения количества гиалуроновой кислоты и мирамистина в коллагеновой ткани использовали меченные тритием препараты, которые получали с помощью метода термической активации трития. Проводили две серии экспериментов, в которых метка содержалась в одном из компонентов (мирамистин или гиалуроновая кислота). Коллагеновые матрицы с нанесенными покрытиями растворяли в 53 %-ной HNO₃ при нагревании по ранее разработанной методике [2] и измеряли радиоактивность полученного раствора.

Определено влияние различных факторов (концентрация, давление, pH) на образование рассматриваемых покрытий при двух способах получения. Выявлено существенное влияние хитозана на связывание гиалуроновой кислоты и мирамистина. Рассматриваются перспективы использования получаемых покрытий с учетом их сохранности в различных средах, в том числе моделирующих бактерицидное воздействие.

Работа выполнена при финансовой поддержке (грант № РФФИ 20-03-00468-а).

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. Синолиц М.А. Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021». М.: МАКС Пресс, 2021. Секция ХИМИЯ. С. 48.





Образование комплексов лизоцима с амикацином, левофлоксацином и мирамистином по данным спектрофотометрических и радиохимических методов
Скребкова А.С.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: skrebkova.a@gmail.com

Изучение образования комплексов белков с лигандами, которые являются компонентами лекарственных препаратов, является важной научной задачей, так как при образовании комплексов может изменяться конформация белков, что повлияет на их биологические функции. С другой стороны, образование устойчивых лиганд-белковых комплексов будет влиять на метаболизм лекарственных препаратов.

Многие биологические жидкости содержат лизоцим, поэтому он может участвовать в образовании комплексов с веществами, входящими в состав лекарственных препаратов. В работе исследуется взаимодействие с лизоцимом белка куриного яйца амикацина, левофлоксацина и мирамистина, представляющих собой лекарственные препараты с различным действием и значительно отличающихся по химической структуре. Для выявления способности этих веществ образовывать комплексы с лизоцимом использовали как традиционные спектрофотометрические методы, так и радиохимические методы с применением меченных тритием соединений. Адсорбцию веществ на межфазной границе водный раствор – органическая жидкость изучали с помощью метода сцинтиллирующей фазы. Для выявления мест взаимодействия лигандов с белком применили метод тритиевого зонда. В этом случае полученные комплексы обрабатывали атомами трития как в виде замороженных растворов, так и в виде лиофильно-сухих препаратов. После очистки белка от лабильного трития, проводили кислотный гидролиз и с помощью аминокислотного анализа определили удельную радиоактивность аминокислотных остатков. Изменение ферментативной активности лизоцима в составе комплекса определяли турбодиметрическим методом.

Было обнаружено, что флуоресценция лизоцима меняется в присутствии исследуемых веществ. С увеличением концентрации амикацина максимум флуоресценции сдвигается в более длинноволновую область, в присутствии левофлоксацина происходит тушение флуоресценции, в присутствии мирамистина наблюдалось увеличение флуоресценции.

Определили влияние исследуемых веществ на ферментативную активность лизоцима по отношению к *Micrococcus luteus*. Найдено, что в присутствии амикацина скорость лизиса падает, левофлоксацин не влиял на ферментативную активность лизоцима, а мирамистин увеличивал ее в 1.5–2 раза.

Оказалось, что обработка атомарным тритием растворов лизоцима (0.5 г/л) и смесей лизоцима с исследуемыми препаратами в эквимолярном соотношении не приводила к существенному включению трития в аминокислотные остатки лизоцима. Для повышения достоверности получаемых результатов атомами трития обрабатывали препараты, в которых после выдерживания смеси белка с лигандом в течение 1 сут воду удаляли лиофилизацией. В результате были получены меченые препараты с удельной радиоактивностью лизоцима от 2 до 3 Ки/ммоль, что позволило надежно определить различие в распределении трития по аминокислотным остаткам.

Образование комплекса лизоцима с амикацином, левофлоксацином и мирамистином было также подтверждено данными, полученными с помощью метода сцинтиллирующей фазы в системе водный раствор/п-ксилол.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в водных растворах образуются комплексы лизоцима с амикацином, левофлоксацином и мирамистином. Особенности их состава и предполагаемые места контактов белка с лигандами обсуждаются в докладе.





**Применение метода последовательного выщелачивания
для установления форм нахождения техногенных радионуклидов в почвах**

Скрылева П.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: pskryleva666@mail.ru

Загрязнение окружающей среды техногенными радионуклидами в результате антропогенной деятельности – актуальная проблема во многих странах, в частности в России, поскольку эксплуатация объектов ядерного топливного цикла приводит к образованию радиоактивных отходов, которые потенциально (например, в ходе аварии) могут попасть в окружающую среду. Возможность миграции радионуклидов-загрязнителей определяется многими факторами, в том числе формой нахождения элемента в почве [1].

В данной работе в качестве способа установления формы нахождения радионуклидов используется метод последовательного выщелачивания, заключающийся в проведении последовательных обработок образца в порядке усиления агрессивности условий воздействия (понижения pH, повышения концентраций реагентов, температуры раствора). Полученные результаты по распределению активности элемента по фракциям почвенного горизонта дают понимание предпочтительной для связывания конкретного радионуклида фракции и возможности перехода рассматриваемых в работе металлов в биодоступную форму. В качестве используемых методик последовательного выщелачивания были выбраны модифицированная методика Тессьера [2] (выделяются шесть фракций почвы: легкодоступные (водорастворимая, обменная, карбонатная), труднодоступные (связанная с оксидами Fe/Mn, связанная с органическим веществом), недоступная (остаточная)), методика Мера-Джексона (выделяются две фракции: связанная с несиликатным железом, остаточная) [3], обработка перекисью (выделяются две фракции: связанная с органическим веществом, остаточная).

Проведены модельные эксперименты по инкубации радионуклидов с почвами в условиях, имитирующих природные (периоды «засухи» и «дождя», температура 10 °С), на четырёх хорошо охарактеризованных горизонтах почв, отобранных на территории Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника. Получены распределения активности для ^{137}Cs , ^{22}Na , ^{85}Sr , ^{241}Am , ^{239}Pu , $^{232+233}\text{U}$ по фракциям, проведено сравнение результатов для разных методик, свидетельствующих о разном поведении металлов при попадании в почву. Показано, что в случае ^{137}Cs и ^{239}Pu преобладающей фракцией является остаточная, в то время как ^{22}Na в основном содержится в легкодоступных фракциях и практически не наблюдается в остаточной. Схожее поведение наблюдается для ^{85}Sr , преобладающего в легкодоступных и связанных с несиликатным железом и органическим веществом фракциях. Для ^{241}Am преобладающими фракциями являются труднодоступные, а для $^{232+233}\text{U}$ в зависимости от методики либо легкодоступные (в особенности карбонатная), либо остаточная.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Литература

1. Poinssot C., Geckeis H. Radionuclide behaviour in the natural environment: An overview // Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites. Elsevier Ltd, 2015. 57–82 p.
2. Tessier P.A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, № 7.
3. Mehra O.P., Jackson M.L. Iron Oxide Removal From Soils and Clays By a Dithionite–Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate // Clays Clay Miner. 2013. P. 317–327.



**Синтез оксидов урана как простейших моделей топливных «горячих» частиц****Смирнова А.Д.***Студентка 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: SAlexa2807@mail.ru*

«Горячие» частицы, которые возникают в окружающей среде из-за атмосферных и наземных ядерных испытаний или в результате аварийных ситуаций на атомных электростанциях, представляют опасность для человека и окружающей среды. Эта опасность обуславливается содержанием высокоактивных радионуклидов, заключенных в «горячих» частицах, а также их способностью легко распространяться в форме аэрозоля с частицами размером от 20 до 100 микрон. «Горячие» частицы могут легко существовать в различных средах, переходить из почвы в аэрозоли, попадать в поверхностные и грунтовые воды. Топливные «горячие» частицы, которые возникают в результате аварий с разрушением активной зоны реактора, состоят, преимущественно, из оксидов урана. Важной научной задачей является исследование поведения урановых «горячих» частиц в различных средах для предсказания их миграционного поведения. Поскольку «горячие» частицы являются уникальными объектами, невозможно получить их широкую выборку для проведения модельных экспериментов. Именно поэтому необходимо синтезировать ряд оксидов урана с его различными степенями окисления как простейшие модели «горячих» частиц. Была поставлена следующая цель работы: синтезировать оксиды урана с его различными степенями окисления с целью получения большой выборки материала для исследования его миграционного поведения в различных средах.

В работе будут рассмотрены такие оксиды как α - UO_3 , β - UO_3 , U_3O_7 . α - UO_3 был получен при нагревании дигидрата пероксида урана, непромытого от нитрат-ионов, в сушильном шкафу при 525 °С [1]. β - UO_3 получен в результате обжига нитрата уранила в течение 60 часов при 450 °С [2]. Для получения U_3O_7 $\text{UO}_{2,05}$ нагревали до 250 °С со скоростью 5 К/мин в печи при нормальных атмосферных условиях. Отжиг проводили 7 часов, далее охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 К/мин [3].

Каждый из оксидов был охарактеризован с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и порошковой рентгеновской дифракции.

Литература

1. E. H. P. Cordfunke, J. Inorg. Nucl. Chem.//1961, Vol. 23, pp, 285 to 286
2. E. Shields, Brianna S. Barth, Jeremiah D. Gruidl, Jennifer L. Niedziela, Roger J. Kapsimalis, and Andrew Miskowiec, Inorganic Chemistry// April 29, 2020, p. A
3. Leinders, G., Baldinozzi, G., Ritter, C., Saniz, R., Arts, I., Lamoen, D., & Verwerft, M., Inorg. Chem. 2021, 60, 10550–10564





Новые подходы к моделированию процессов комплексообразования и радиолиза фенантролиновых экстрагентов для разделения f-элементов

Смирнова А.А.

Аспирант 3 г.о.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: smirnova.anastasia2304@gmail.com

Одной из важнейших проблем атомной отрасли является огромное количество отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов, которые необходимо захоранивать. Однако его предварительная переработка позволяет существенно снизить радиоактивность отходов в долгосрочной перспективе. Переработка включает в себя несколько стадий разделения различных элементов. Жидкость-жидкостная экстракция является наиболее подходящим промышленным процессом для этой цели.

Мы рассматриваем проблему разделения f-элементов с помощью жидкостно-жидкостной экстракции с использованием органических лигандов в качестве экстрагентов. F-металлы имеют близкие ионные радиусы, одинаковые устойчивые степени окисления в растворах и схожую электронную структуру, эти факторы очень затрудняют процесс разделения из-за схожего химического поведения атомов. Основной силой процесса разделения в этом случае является разница в ковалентности связей.

Органические лиганды на основе 1,10-фенантролина имеют подходящие параметры экстракции для разделения f-металлов. Но добавление различных функциональных групп в структуру фенантролинов изменяет свойства лигандов (например, селективность, эффективность, радиолитическую стабильность). Мы провели углубленное изучение электронной структуры лигандов с использованием квантово-химических расчетов, реализованных в ORCA5.0.

Чтобы понять электронную структуру, мы проанализировали атомные заряды, используя теорию функционала плотности на уровне теории D4 RI-MP2/cc-PCVTZ RIJCOSX после оптимизации геометрии на уровне теории D4 TPSSH cc-PCVTZ RIJCOSX. Мы также сравнили расчетные характеристики, полученные с использованием подходов RI-MP2 и DFT TPSSH с использованием оптимизированных по ядру и def2 групп базовых наборов. Чтобы оценить степень ковалентности связи металл-лиганд, мы использовали QTAИМ-анализ комплексных систем.

Кроме того, мы провели XAS анализ на K-краях атомов азота для набора лигандов с различными функциональными группами для изучения электронной структуры молекул. Для моделирования спектров использовали подход TDDFT D4 TPSSH CPCM. Мы также сравнили набор функционалов (B3LYP, TPSSH, PBE0, WB97X) для этой задачи. Полученные данные демонстрируют отличную корреляцию между экспериментальной и теоретической частью работы и позволяют в будущем проводить тонкую настройку структуры лигандов для задач по разделению.



**Иммобилизация технеция и селена природными сульфидными минералами****Соловьева Д.А.¹, Сафонов А.В.²***Студент, 6 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия**E-mail: daria.soloveva@chemistry.msu*

Одной из актуальных проблем для атомной промышленности является безопасное захоронение радиоактивных отходов (РАО), особенно содержащих в составе долгоживущие и высокоподвижные радионуклиды ⁹⁹Tc ($T_{1/2} = 2.1 \cdot 10^5$) и ⁷⁵Se. Обладая высокой подвижностью в анионной форме, технеций и селен характеризуются низкой сорбционной активностью отношению ко многим барьерным материалам [1,2], а также низкой степенью иммобилизации в материалах матриц, используемых для захоронения РАО. Для решения проблемы высокой степени выщелачивания анионов из матриц и повышения защитных свойств инженерных барьеров рядом исследователей предложено использовать природные и искусственные серосодержащие материалы, обеспечивающие восстановление технеция и селена в малорастворимые формы [3]. Целью данной работы является оценка возможности использования природных сульфидных минералов для иммобилизации технеция и селена в глинистых материалах в условиях, моделирующих геохимические условия пунктов глубинного захоронения РАО.

На первом этапе работы был проведен скрининг природных сульфидных минералов и были выбраны наиболее перспективные материалы для иммобилизации селена и технеция среди которых были: стибнит, аурипигмент, сфалерит, борнит, марказит и пентландит. Медленная скорость иммобилизации анионов говорит о восстановительном механизме иммобилизации. На основании данных радиографии было установлено, что на большинстве материалов распределение технеция и селена было достаточно равномерно, с некоторым эффектом концентрирования на дефектах поверхности. Включение выбранных минералов в глинистые материалы позволило получить материал с большей иммобилизующей способностью, чем исходная глина.

Литература

1. Masters-Waage N., Morris K., Lloyd J.R., Shaw S., Mosselmans J.F.W., Boothman C., Bots P., Rizoulis A., Livens F.R., Gareth T.W., Law G.T.W. Impacts of repeated redox cycling on technetium mobility in the environment // *Environ. Sci. Technol.*, 2017, № 51, p. 14301-14310.
2. Goldberg S. Modeling selenate adsorption envelopes on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2014, № 77, p. 64-71.
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С., Никольский М.С. Геохимические условия изоляции долгоживущего радионуклида технеций-99 // *Геохимия*, 2011, № 10, с. 1011-1024.





Мониторинг Cs-137 в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей

Суетина А.К.

Студент, 1 курс магистратуры

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: annasuetina@mail.ru

Проблема мониторинга искусственных радионуклидов в поверхностных и подземных водах является актуальной не только в связи с растущим загрязнением окружающей среды, но и необходимостью мониторинга радионуклидов в местах захоронения радиоактивных отходов. Штатная деятельность предприятий ГК Росатом, аварии на ПО «Маяк», Чернобыльской АЭС и АЭС «Фукусима» привели к загрязнению природных вод Cs-137. Водный и воздушный пути поступления радионуклида обусловили неравномерность его выпадений и особенность миграции в различных объектах окружающей среды. Реки и озера – основные источники пресной воды. В Челябинской области среди водных объектов особую озабоченность вызывает река Теча, в которую с 1949 по 1956 г. сбрасывали жидкие радиоактивные отходы.

В работе проведен мониторинг содержания Cs-137 в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей. Точки отбора проб включали зону влияния предприятий ядерного топливного цикла, зону, подвергшуюся загрязнению в результате радиационных аварий на Чернобыльской АЭС и ПО «МАЯК». Пробы были отобраны в период с сентября 2021 по март 2022 г. Концентрирование Cs-137 проводили из проб воды объемом 5–10 литров смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (НКФ-ГДТ) в динамических условиях. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента представлен в работе [1]. Концентрат высушивали при комнатной температуре 23 ± 2 °С, измеряли на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315 (Беларусь). Концентрации элементов в пробе воды до и после фильтрации через сорбент измеряли на масс-спектрометре NexION 350X (Perkin Elmer, США), используя для обработки результатов программу TotalQuant.

Достоверно не выявлено загрязнения Cs-137 воды в реке Исеть в районе г. Каменск-Уральский (зона Восточно-Уральского радиоактивного следа) и вод Белоярского водохранилища (зона влияния Белояркой АЭС). Содержание Cs-137 в водах озёр на территории Челябинской области (Сунгуль, Большие Касли) и реке Исеть в районе Муслюмова (зона влияния ПО «Маяк») согласуется с ранее представленными в литературе данными радиоэкологического мониторинга [2]. Загрязнение Cs-137 вод городского пруда и Нижне-Исетского водохранилища на реке Исеть в черте г. Екатеринбурга предположительно связано с Чернобыльским следом.

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.

Литература

1. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента (варианты). Патент на изобретение № 2746194.
2. Линге И.И., Крышева И.И. Радиоэкологическая обстановка в регионах расположения предприятий Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» // М., 2021. С. 555.





Радиационная стойкость дифосфонатов на основе N-гетероциклических соединений

Суркова У.В.

Студентка 6 курса специалитета

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

E-mail: uvsurkova@gmail.com

Дальнейшее устойчивое развитие ядерной энергетики неразрывно связано с решением проблемы обращения с отработавшего ядерным топливом и отходами его переработки. Высокоактивные отходы (ВАО) являются азотнокислым растворами, содержащими различные изотопы элементов, представляющих половину таблицы Менделеева. Основной вклад в долгосрочную радиоактивность ВАО вносят минорные актиниды (Am, Np), извлечение с последующим дожиганием которых является приоритетной задачей замыкания ядерного топливного цикла.

Жидкостная экстракция является наиболее одним из оптимальных способов разделения радионуклидов. Одним из значимых для технологического применения свойств исследуемых экстрагентов является радиационная стойкость. Именно ее изучение стало главной задачей данной работы.

Дифосфонаты N-гетероциклов представляют собой достаточно интересный с точки зрения селективности класс экстрагентов. Проведено облучение экстракционных систем (раствор лигандов в F-3 в контакте с водой и 3M азотной кислотой) электронами с энергиями 3 МэВ. Величины поглощенных доз: 50, 100 и 200 кГр.

Полученные в результате облучения системы лигандов с пиридилным, бипиридилным и фенантролиновым «ядром» исследовали 3-мя методами: экстракционным, спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения до и после облучения образцов тетраизопропил-дифосфонат-пиридина

Поглощенная доза, кГр	D(Am)	D(Eu)
0	1.33	0.24
200	3.25	0.73

Приведенные выше результаты показали, что несмотря на происходящий радиолитический распад органических лигандов, экстракционные свойства систем не ухудшаются. С помощью масс-спектрометрии была обнаружена поочередная потеря радикалов фосфатных групп в результате облучения.

Литература

1. Mincher B. J., Modolo G., Mezyk S. P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction: 1. Conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2009. – Т. 27. – №. 1. – С. 1-25.
2. Mincher B. J., Modolo G., Mezyk S. P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction 3: a review of actinide and lanthanide extraction //Solvent extraction and ion exchange. – 2009. – Т. 27. – №. 5-6. – С. 579-606.





Оценка эффективности экспрессной методики определения стронция-90 в пресных водах Тарасовских Т.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: tarasovskihmaya@yandex.ru

Атомные электростанции позволяют сократить выбросы парниковых газов, но в то же время они несут риски радиоактивного загрязнения в результате радиационных аварий и инцидентов. Поэтому контроль за радиоактивными изотопами, которые образуются в результате деятельности АЭС, является важной экологической задачей. Одним из таких радиоизотопов является стронций-90 (^{90}Sr). Он обладает большим периодом полураспада (28,9 лет), имеет свойство прочно удерживаться в организме и при его распаде образуется высокоэнергетичный β -излучатель – иттрий-90 (^{90}Y) с периодом полураспада 64 ч [1].

Большинство используемых методов определения ^{90}Sr не удовлетворяют требованиям по экспрессности, так как измерения проводят после установления радиоактивного равновесия между ^{90}Sr и ^{90}Y (через 640 часов) [2].

Разделение радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y после их концентрирования и последующее измерение чистого ^{90}Sr позволит значительно сократить время анализа. Задача разделения была решена на основе различной способности стронция и иттрия образовывать комплексные соединения с органическими лигандами [3]. Концентрирование радионуклидов из пресных вод проводили с использованием неорганического сорбента Термоксид-3К (Т-3К) производства АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный.

На основании полученных ранее результатов [3] была предложена методика экспрессного определения ^{90}Sr в пресных водах, включающая концентрирование радионуклидов в динамических условиях с использованием сорбента Т-3К, обработку сорбента раствором сульфосалициловой кислоты для отделения ^{90}Y , последующую десорбцию ^{90}Sr раствором соляной кислоты и его измерение на β -радиометре сразу после выделения. Были определены некоторые характеристики методики: выход ^{90}Sr , равный 1.01 ± 0.04 ; радионуклидная чистота (РНЧ) – $(86 \pm 6) \%$ и общее время анализа, включая измерение – $6 \text{ ч} \pm 30 \text{ мин}$.

Полученные в результате работы результаты свидетельствуют о достаточно высокой степени разделения ^{90}Sr и ^{90}Y и возможности реализации экспрессной методики определения ^{90}Sr в пресных водных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках проекта № 20-43-660055.

Выражаю благодарность научному руководителю Недобух Татьяне Алексеевне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.

Литература

1. Nedobukh T.A., Semenishchev V.S. Handbook of Environmental Chemistry. 2020. 88, 1-23.
2. Direct strontium determination in aqueous samples – Version 1.0 – 14/09/15 – TKI – URL: <https://www.triskem-international.com/tki-methods-ru.php>.
3. Тарасовских Т.В. Разделение стронция-90 и иттрия-90 в присутствии сульфосалициловой кислоты с использованием сорбента Т-3К. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». М.: Перо, 827, (2021)





Влияние условий гидротермальной обработки ThO₂ на размер кристаллитов и фазовый состав образцов

Тетерин Ю.А.

Студент 2 курса специалитета

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

E-mail: teterin02@bk.ru

Диоксид тория является перспективным для применения в разных отраслях промышленности ввиду своих уникальных свойств: высокой температуре плавления и высокой стехиометричности. Самой значимой областью применения ThO₂ на данный момент является катализ. Например, в качестве катализатора ThO₂ применяется в реакциях окисления аммиака до азотной кислоты, дегидрировании углеводородов и т.д. В последние годы развивается идея использования ThO₂ в составе ядерного топлива. Стоит отметить значимость ThO₂ для фундаментальных исследований четырехвалентных актинидов. Торий является простейшим, с точки зрения поведения, представителем ряда актинидов, так как он не образует нестехиометричных оксидов и не чувствителен к окислительно-восстановительным процессам (в отличие от других представителей ряда). Использование ThO₂ в качестве модельного соединения для изучения процессов миграции частиц оксидов актинидов необходимо для надежного предсказания возможного нахождения таких опасных элементов, как плутоний, в окружающей среде. Таким образом, целью работы стало исследование процесса формирования наночастиц оксида и фосфата тория в водных растворах.

В данной работе в качестве метода синтеза ThO₂ был выбран метод химического осаждения из раствора солей аммиаком. В качестве раствора исходной соли для синтеза наночастиц ThO₂ был использован пятиводный кристаллогидрат нитрат тория (IV) (Th(NO₃)₄·5H₂O). Далее синтезированные наночастицы были подвергнуты гидротермальной обработке (ГТ) в разных условиях при 150 °С. В частности, варьировалось значение рН среды обработки в диапазоне 4–10. Также ГТ обработку свежесоздаваемых образцов ThO₂ проводили в среде 1 М фосфатных буферов (Na₂HPO₄ и NaH₂PO₄), значения рН которых составляло 4.8 и 7.5. Твердая фаза, полученная в результате ГТ обработки ThO₂ была исследована методами РФА, КР, EXAFS. Для определения области агрегативной устойчивости полученных образцов было определено значений ζ-потенциала при различных значениях рН методом ДСР.

Установлено, что в результате химического осаждения из раствора соли тория образуется рентгеноаморфный осадок ThO₂.

Различные значения рН ГТ обработки влияют на размер частиц диоксида тория. При увеличении значения рН от 4 до 10 происходит уменьшение размера частиц от 7.9 ± 0.8 до 5.3 ± 0.5. В результате ГТ обработки ThO₂ в 1 М фосфатном буфере при рН = 4.8 был получен фосфат тория со структурой грейта (группа рабдофана).

В рамках работы также была исследована растворимость частиц ThO₂ до и после ГТ обработки. Концентрацию тория в растворе над осадком определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП). Показано, что растворимость зависит от значения рН. При растворении рентгеноаморфного ThO₂ концентрация тория в растворе уменьшается от 5.5·10⁻³ до 2.6·10⁻⁸ при увеличении рН от 1 до 10. В случае растворения наночастиц ThO₂ размером 5.9 нм, полученных в результате ГТ обработки, концентрация тория в растворе уменьшается от 8.4·10⁻⁵ до 1.1·10⁻⁶ в том же диапазоне рН.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353





Исследование растворов смесей соляной и лимонной кислот для применения в генераторе $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$

Титченко Н.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: nikolaytitchenko@yandex.ru

^{44}Sc ($T_{1/2} = 3.97$ ч, $E_{\beta^+} = 652$ кэВ, $p = 94\%$) является перспективным радионуклидом для применения в ПЭТ диагностике. Одним из способов его получения является генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$.

В данной работе исследовались растворы смесей соляной и лимонной кислот в качестве элюента для генераторной системы на основе анионообменной смолы TEVA (TrisKem Int.). Были определены коэффициенты распределения Ti(IV) и Sc(III) в растворах смесей H_3Cit и HCl различных концентраций на смоле TEVA в статических условиях (таблица 1). По полученным данным, растворы № 4-6 могут быть применены в качестве элюентов за счёт высоких значений K_d для Ti(IV) и низких для Sc(III).

Таблица 1. Коэффициенты распределения Ti(IV), Sc(III) для смолы TEVA в растворах смесей лимонной и соляной кислот

№	C, моль/л		Kd	
	H_3Cit	HCl	Ti(IV)	Sc(III)
1	0,005	0,125	0	0
2	0,005	0,063	30	1
3	0,005	0,032	1150	1
4	0,005	0,016	12000	2
5	0,005	0,008	24000	1
6	0,005	0,004	29000	1
7	0,005	0,000	20000	12

Для создания генераторной системы стеклянную колонку ($\varnothing=3,5$ мм) заполняли смолой TEVA, уравновешенной в растворе №4 (0,005 М H_3Cit + 0,016 М HCl), добавляли 1,9 кБк ^{44}Ti и элюировали раствором №4. Типичная кривая элюирования представлена на рисунке 1. Выход ^{44}Sc составил 49% в 3 мл элюата, что недостаточно для эффективного использования генераторной системы.

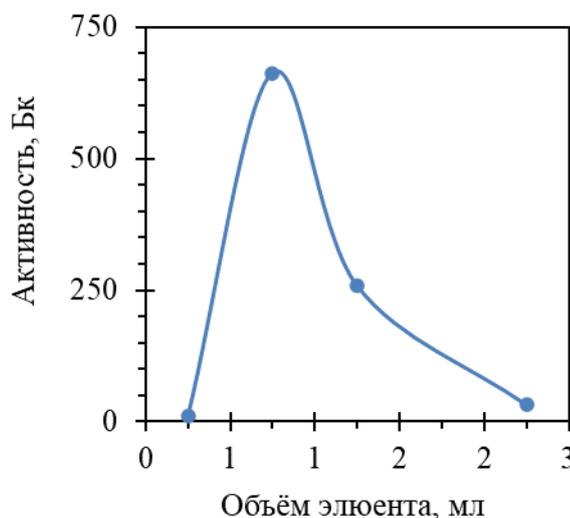


Рис. 1. Кривая элюирования генераторной системы $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ на основе TEVA, элюент: 0.005 М H_3Cit + 0.016 М HCl .



**Влияние температуры на сорбцию Na^+ , Cs^+ и Sr^{2+} на бентонитовых глинах****Тонян И.Р.***Студентка, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: iton612@yandex.ru*

Захоронения радиоактивных отходов (РАО) предусматривают создание защитной системы инженерных барьеров, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на длительные периоды. Для данных целей предполагается использование барьерных материалов, которые ввиду высокой сорбционной способности и низкой водопроницаемости способны предотвратить поступление радионуклидов в окружающую среду. Перспективным материалом являются бентонитовые глины, свойства которых обеспечиваются присутствием минералов подгруппы смектита. Концепции глубинного захоронения высокоактивных отходов предполагают повышение температур на контактной поверхности контейнеров до 100 °С [1]. Повышение температуры может изменить физические свойства глины и повлиять на сорбцию радионуклидов [2]. Поэтому при оценке эффективности хранилища ядерных отходов необходимо учитывать влияние температуры.

В данной работе было исследовано влияние температуры на сорбционные свойства бентонитовой глины по отношению к ряду радионуклидов — ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{22}Na . В качестве сорбента была использована Na-фракция глины российского месторождения — 10-й Хутор. Влияние температуры изучалось при 25 °С и 75 °С в широком диапазоне pH (2 – 10) при различных концентрациях радионуклидов: для Cs^+ — 10^{-6} и 10^{-11} М, для Na^+ — 10^{-7} М, для Sr^{2+} — 10^{-11} М.

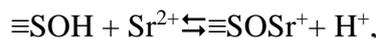
Механизм сорбции радионуклидов играет важную роль в сорбционной способности минералов.

Взаимодействие Cs^+ и Na^+ происходит по механизму ионного обмена:



где $\equiv\text{X}$ сорбционные центры.

Взаимодействие Sr^{2+} происходит по механизму ионного обмена, а также за счет комплексообразования:



где $\equiv\text{SOH}$ – краевой сорбционный центр глинистого минерала.

Были обнаружены различия в сорбционном поведении изученных радионуклидов при различных температурах. Для Cs^+ при концентрациях 10^{-6} и 10^{-11} М прослеживается небольшое снижение сорбции в кислой среде при повышении температуры. В случае Na^+ повышение температуры приводит к незначительному повышению сорбции при pH 2–5.

Для Sr^{2+} наблюдаются различия в зависимостях сорбции при pH 2–4 и 7–9 при разных температурах. В кислой среде при повышении температуры значения сорбции снижаются (аналогично цезию), в щелочной — повышаются. Выдерживание образцов в течение 2 месяцев при температуре 75 °С приводит к увеличению сорбции Sr^{2+} в диапазоне pH 3–7.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00135)

Литература

1. Bennett D.G., Gens R. Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 379, № 1–3. P. 1–8.
2. Kasar S. et al. Mechanistic and thermodynamic aspects of Cs(I) and Sr(II) interactions with smectite-rich natural clay // Environ. Earth Sci. Springer Verlag, 2017. Vol. 76, № 7.





Роль хлорид-ионов в разработке радиофармпрепаратов на базе технеция- ^{99m}Tc с применением подхода «2+1»

Тюпина М.Ю.^{1,2}

Научный сотрудник, аспирант 4 года обучения

¹Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: mtupina@mail.ru

Широкое применение в исследованиях направленных на разработку новых диагностических радиофармпрепаратов получил комплекс $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ за счет достаточно простой процедуры получения и возможности использования в качестве универсального стартового соединения для введения метки технеция- ^{99m}Tc в форме трикарбонильного ядра в биомолекулы [1,2]. Для этой цели молекула должна быть модифицирована координационным узлом, в основном для этого используют тридентатные хелаторы, но не менее интересна для исследования так называемая система «2+1» (бидентатный + монодентатный лиганды). Среди монодентатных лигандов для реализации подхода 2+1_B (связывание биомолекулы происходит через монодентатный лиганд) изонитрильные соединения являются перспективными благодаря благоприятному сочетанию σ -донорных и π -акцепторных свойств (что приводит к высокой стабильности комплексов), низкой стерической нагрузки, хорошей кинетике комплексообразования и универсальности связывания с биомолекулами.

Целью работы является изучение условий образования «2+1» комплексов технеция и рения в присутствии хлорид-ионов.

Попыток синтеза комплексов с лигандами дииминового типа и изонитрилов с ядром $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ используя подход «2+1» практически не предпринималось. Ключевым вопросом данного исследования является оценка степени, с которой ионы хлора, неизбежно присутствующие в элюате технециевого генератора, в физиологической среде, мешают образованию дииминизонитрильных «2+1» комплексов.

Для решения этого вопроса нами синтезированы и выделены «2+1» трикарбонильные хлоридные комплексы технеция(I) и рения(I) с лигандами дииминового типа (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин). В полученных комплексах изучили замещение хлоридных лигандов на этилизоцианацетат (рис. 1). Результаты наших кинетических исследований показали, что хлорид-ионы практически не мешают образованию «2+1» комплексов с этилизоцианацетатом для технеция, в случае рениевого аналога замещение проходит дольше и влияние хлорид-иона значительно.

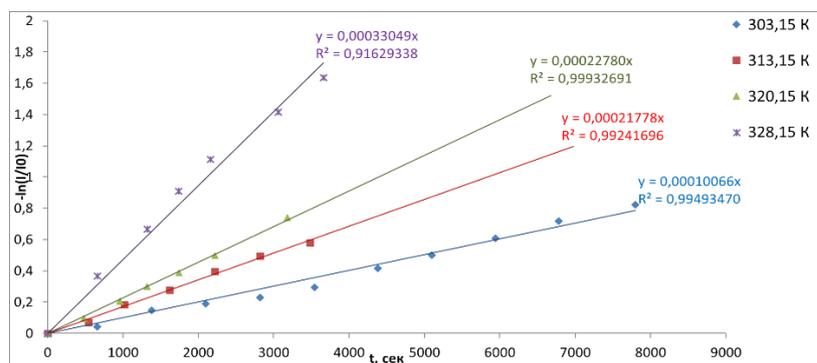


Рис. 1. Кинетика замещения в реакции $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Cl})] + \text{CNCH}_2\text{COOEt}$.

Литература

1. R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A.P. Schubiger A Novel Organometallic Aqua Complex of Technetium for the Labeling of Biomolecules: Synthesis of $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ from $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4^-]$ in Aqueous Solution and Its Reaction with a Bifunctional Ligand // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, P.7987-7988.
2. R. Alberto, K. Ortner, N.Wheatley, R.Schibli, A.P. Schubiger Synthesis and Properties of Boranocarbonate // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, P. 3135-3136.





Поведение плутония в системе гетит-природное органическое вещество

Фаддеева А.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: annafaddeeva@yandex.ru

С начала атомной эры перед человечеством остро встал вопрос о предотвращении загрязнения окружающей среды радионуклидами. Поэтому одной из самых актуальных и современных задач является изучение миграционного поведения радионуклидов в загрязненных объектах окружающей среды. В России эксплуатируются бассейны-хранилища жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Ввиду специфики эксплуатации в них создаются особые геохимические условия, которые определяют возможные пути миграции радионуклидов из них. При этом важно обеспечить безопасность таких объектов на весь срок их эксплуатации, а также продумать меры по дальнейшей реабилитации этих объектов и территории вокруг них.

Плутоний – один из наиболее токсичных техногенных радионуклидов, при этом обладает крайне сложными химическими свойствами. В окружающей среде, основными реакциями, определяющими поведение плутония, являются реакции сорбции, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции. Целью данной работы стало исследование поведения в системе Pu(V)-гетит-природное органическое вещество, в том числе в условиях эксплуатации бассейнов-хранилищ ЖРО.

В работе в качестве материалов были использованы синтезированный и охарактеризованный образец гетита (α -FeOOH) и стандартные образцы гуминовых (гумат калия (Powhumus, Humintech) и фульвокислот (Fulvagra, Humintech)). В ходе работы было исследовано влияние времени и значения pH на сорбцию Pu(V) в индивидуальных и тройных системах. Эксперименты проводили в диапазоне pH от 2.0 до 11.5 в растворе 0.05 M NaNO₃.

Для изучения коллоидных свойств систем было проведено исследование ζ -потенциала в диапазоне pH от 2.0 до 11.5. В результате этого эксперимента было выявлено, что коллоидная система гумат калия – гетит устойчива при значениях pH от 4 и выше, система гумат калия устойчива при pH выше 9, система гетита устойчива при pH ниже 3 и выше 8. Для контроля растворения природных органических веществ была использована спектрофотометрия. Для фульвокислоты не было выявлено зависимости растворимости от pH, однако для гумата калия наблюдается увеличение растворения с увеличением значения pH.

В результате работы были получены зависимости сорбции Pu(V) в системах, указанных выше, а также были построены кинетические зависимости для систем, pH которых совпадает с pH водоема для хранения ЖРО. Было установлено изменение величины сорбции со временем, что свидетельствует о протекании в системе окислительно-восстановительных реакций. Также удалось установить, что присутствие природных органических веществ сильно влияет на сорбцию Pu(V) и агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00076.





Синтез, молекулярная и кристаллическая структура и анализ поверхности Хиршфельда перренатов двухвалентных катионов кадмия, кобальта с кофеином Фролкова Д.В.^{1,2}

Студент, 1 курс специалитета

¹Московский медицинский университет «Реавиз», Москва, Россия

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

E-mail: frolkova.95@gmail.com

Возможности координации кофеина на фрагментах молекул, входящих в состав клеток, представляют большой теоретический интерес. Использование металлов в синтезированных соединениях позволило радикально повысить точность определения структур, систем водородных связей и межмолекулярных взаимодействий кофеина, а добавленный к ним рений позволил создать модель для оценки связывания технеция с производными аденина. В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов перренаты кадмия, кобальта и магния. Проведен рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker KAPPA APEX II (MoK α – излучение, $\lambda = 0.71073$ Å) при 293 К) и анализ поверхности Хиршфельда (ПХ) для изучения роли невалентных взаимодействий в структурах с помощью программы *CrystalExplorer21.5*.

Кристаллографические данные: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (**I**): $a = 7.3324(7)$, $b = 9.2224(8)$, $c = 12.6095(10)$ Å, $\beta = 89.935(3)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. P-1; $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (**II**): $a = 7.8915(6)$, $b = 9.1643(6)$, $c = 11.3145(8)$ Å, $\beta = 82.337(4)^\circ$, $Z = 1$, пр. гр. P-1; $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (**III**): $a = 7.6349(4)$, $b = 9.5755(4)$, $c = 11.4413(5)$ Å, $\beta = 100.663(2)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. P-1.

В отличие от катионов Co^{2+} и Mg^{2+} , Cd^{2+} образует связь Cd–O с молекулой кофеина. Co^{2+} и Mg^{2+} в $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ координируется шестью атомами кислорода молекул воды, образуя при этом centrosymmetric катион. Средняя длина связи Me–O(w) составляет 2.087(5) Å (для **I**) и 2.0529(2) Å (для **III**). В структуре **II** наблюдается увеличение средней длины Cd–O(w) до 2.233(3) Å, и Cd–O(2) до 2.329(3) Å, что обусловлено пространственной необходимостью. Также в соединении **I** наблюдается сильное искажение перренат-анионов, вызванное, по-видимому, псевдо-эффектом Яна-Теллера. Длины связей в молекуле кофеина соответствуют типичным расстояниям, описанным в литературе.

Водородные связи O–H \cdots O и O–H \cdots N соединяют в единую сеть молекулы кофеина, перренат-анионы, гидратированные катионы металлов и молекулы кристаллизационной воды, выполняющую функцию доноров и акцепторов протона. Слои дополнительно стабилизированы π -стэкингом.

При анализе рассчитанных ПХ определено, что основной вклад в упаковку кристалла вносят контакты типов O \cdots H/H \cdots O, H \cdots H, C \cdots H/H \cdots C (для **I**, **II**) и N \cdots H/H \cdots N (для **III**). Замена атома металла в полученных соединениях приводит к разным типам полученных соединений. Несмотря на то, что во всех структурах молекула кофеина электронейтральна, в случае с атомом Cd образуется координационная связь Me–O.

Исследование показывает, что рентгеноструктурный анализ в купе с анализом поверхности Хиршфельда глубже освещают природу межмолекулярных контактов по сравнению с более традиционными методами.





Определение содержания химических форм йода в растворе прямка защитной оболочки на АЭС с ВВЭР

Хорошилова К.Д., Грачев В.А., Сорокопод М.О.

Аспирант, 2 год обучения

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: krisssi95@yandex.ru

Для расчета утечки радиоактивных продуктов деления (ПД) в окружающую среду при авариях на АЭС с ВВЭР применяется аттестованное программное средство (ПС) «LEAK3» [1]. В рамках этого ПС при оценке выбросов радиоактивного йода используется величина коэффициента распределения (КР) йода между паром и раствором прямка защитной оболочки. Однако на сегодняшний день в данном ПС отсутствует методика расчета этой величины: используются лишь отдельные значения КР для разных диапазонов рН раствора.

На КР йода между водной и парогазовой фазой влияют, в первую очередь, его химические превращения. В растворе аварийного прямка йод присутствует сразу в нескольких химических формах: I_2 , I^- , I_3^- , HOI , IO_3^- и др. Так как все химические формы йода обладают различной летучестью, необходимо оценить, какие из них и в каком количестве образуются в растворе прямка при протекании аварии согласно заданному сценарию. Все химические формы йода обладают различной летучестью. На установления равновесия между образующимися формами и кинетикой перехода из одной формы в другую оказывают влияние следующие факторы: температура, водородный показатель, концентрации растворенных реагентов систем безопасности, ионов металлов, кислорода, а также мощность дозы ионизирующего излучения присутствующих в растворе радионуклидов.

Разработанная методика базируется на решении модельной системы уравнений химической кинетики, записанной в следующем виде:

$$\frac{dC_i}{dt} = P\rho G_{0i} - C_i \sum_j k_{ij} C_j + \sum_m \sum_n k_{mn} C_m C_n \delta_i(m, n),$$

где C_i – концентрация i -й частицы, t – время, P – мощность поглощенной дозы, ρ – плотность раствора, G_{0i} – первичный радиационно-химический выход образования (разложения) i -й частицы, k_{ij} – константа скорости бимолекулярной реакции между i -й и j -й частицами [2], $\delta_i(m, n) = 1$, если в ходе реакции между m -й и n -й частицами в качестве продукта образуется i -я частица (и 0 в остальных случаях).

Суммирование ведется по всем видам частиц, включая основные химические формы йода, воду и продукты ее радиолиза, а также промежуточные активные частицы (радикалы и ион-радикалы); в результате система включает около 30 уравнений. Все реакции в описанной модели представляются как бимолекулярные. Пересчет значений k_{ij} на произвольную температуру проводится с использованием уравнения Аррениуса. Если значение энергии активации для реакции отсутствует в базах данных, оно принимается равным энергии активации самодиффузии воды: 12.6 кДж/моль. Мощность дозы излучения рассчитывается по текущей активности ПД в растворе в приближении полного поглощения β -частиц и частичного поглощения энергии γ -квантов.

Решение жесткой нелинейной системы дифференциальных уравнений производится с помощью метода формул дифференцирования назад. Проведенные тестовые расчеты показывают хорошее качественное согласие с экспериментальными данными литературы.

Литература

1. Программа LEAK3. Федеральный надзор России по ядерной и радиационной безопасности. НТЦ ЯРБ Аттестационный паспорт программного средства. Регистрационный номер 118 от 02.03.2000 г.
2. <http://kinetics.nist.gov/solution>



**Формы нахождения Cs и Am в донных осадках водоема 4 ПО «Маяк»****Чуприкова О.В.**

Студент 4 курса бакалавриата

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина,
Саратов, РоссияE-mail: o_chuprikova@bk.ru

В настоящее время важным вопросом является безопасность промышленной эксплуатации Теченского каскада водоемов при текущих уровнях радиоактивного загрязнения [1]. Цель данной работы – определить формы нахождения радионуклидов ^{241}Am и ^{137}Cs в донных осадках водоема В-4 ПО «Маяк» для прогноза опасности радиационного заражения окружающей территории.

Исследования проводились по двум методикам последовательного выщелачивания – Tessier [2] и Hirose [4]. Методики отличаются подбором реагентов и порядком фракций. Порядок фракционирования играет важную роль в селективности процедур последовательного выщелачивания [3].

Проведенное исследование показало, что по Tessier в подвижных и биологически доступных фракциях (водорастворимая, обменная и карбонатная) содержание ^{241}Am (0.6–1.7 %), ^{137}Cs (0.2–1 %), что составляет $(2.1–4.5) \cdot 10^3$ Бк/кг и $(9–53) \cdot 10^3$ Бк/кг соответственно. Содержание цезия в органической фракции 3.9 % и америция 21.6 %. С большинством органических кислот америций образует комплексные соединения. Соли америция обладают хорошей растворимостью и, следовательно, большой миграционной способностью. Значительная часть америция обнаружена в фракции, связанной с железо-марганцевыми оксидами (8.9 %). Выщелачивание проходило в кислой среде (рН = 3.6), что говорит о том, что фракция биологически недоступная. Большая часть цезия (94 %) и америция (67 %) обнаружена в остаточной нерастворимой фракции. Это характеризует замещение одновалентных металлов в кристаллической решетке глинистых минералов. Поэтому радионуклиды останутся в водоеме и не проникнут в окружающую среду.

При сравнении сумм фракций для ^{137}Cs по Hirose (водорастворимая, обменная и кислоторастворимая фракции) и по Tessier (обменная, карбонатная и связанная с оксидами Fe и Mn фракции) получаются величины: 4.3 и 1.7 % соответственно. Сумма фракций по Hirose больше, так как обменная фракция включает в себя часть цезия, связанного с органическим веществом. Преимуществом метода Tessiera является то, что он предусматривает селективное выделение радионуклидов, связанных с органическим веществом, в то время как в методе Hirose связанные с органическим веществом радионуклиды попадают в состав обменной и кислоторастворимой фракций.

В методике Hirose цезия в обменной фракции до 3.3 %, а по Tessier до 0.6 %, это обусловлено более высокой вытесняющей способностью ионов NH_4^+ по сравнению с ионами Mg^{2+} . Отсюда можно сделать вывод, что при попадании в водоем веществ с NH_4 -группами, цезий может образовывать соединения с аммонием и мигрировать.

Литература

1. Пряхин Е.А., Т. Г. (2011). Современное состояние экосистем водоёмов В-11, В-10, В-4, В-17 И В-9 ПО "МАЯК". Озёрск
2. 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
3. Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 50, 1986, pp. 598–601
4. Hirose, Masaaki; Kikawada, Yoshikazu; Tsukamoto, Atsushi; Oi, Takao; Honda, Teruyuki; Hirose, Katsumi; Takahashi, Hiroaki // Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. Feb2015, Vol. 303 Issue 2, p1357-1359. 3p.





Применение меченных тритием соединений для выявления особенностей наноалмазных пленок на поверхности коллагеновой ткани

Шэнь Тяньи

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: tianyi.shen@chemistry.msu.ru

Биодеградируемые синтетические полимерные материалы безопасны и надежны, они обладают хорошей биосовместимостью и становятся предпочтительным материалом для носителей доставки лекарств. Материалы с высокой биосовместимостью также могут быть использованы для улучшения некоторых свойств протезов *in vivo*; хитозан полимерная пленка играет важную роль в снижении токсичности лекарств и улучшении их действия; наноалмаз могут значительно улучшить устойчивое высвобождение лекарств. Система контролируемого высвобождения лекарственных средств демонстрирует множество преимуществ *in vivo*, таких как пассивное нацеливание и устойчивое высвобождение, она является важным компонентом системы доставки лекарств и основным фактором, влияющим на эффективность. Наноалмаз также улучшает механические свойства биопротезных материалов, такие как напряжение разрушения, удлинение при разрыве и модуль упругости (модуль Юнга).

В работе получены меченные тритием антибиотики: амикацин и левофлоксацин, хитозан и наноалмазы. С их помощью получено и количественно охарактеризовано покрытие коллагеновых матриц - основы для изготовления биологических ксеногенных протезов клапанов сердца. Антибактериальные препараты амикацин и левофлоксацин обладают хорошей адсорбционной способностью на наноалмазах. В присутствии альбумина с поверхности наноалмаза антибиотики постепенно десорбируются. Показано, что наноалмаз содержащие пленки на поверхности коллагеновых матриц не влияют на адсорбцию хитозана в условиях сверхкритического диоксида углерода.

Будучи нанесенными на поверхность наноалмаза амикацин и левофлоксацин сохраняют антисептические свойства, что было подтверждено при проведении оценки адгезии и выживаемости бактерий для модифицированных и контрольных образцов коллагеновых матриц перикарда (в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11737-1-2000 «Стерилизация медицинских изделий. Микробиологические методы. Часть 1. Оценка популяции микроорганизмов на продукции»). В качестве тест-культур были выбраны клинические штаммы бактерий (золотистый стафилококк), вызывающие осложнения после проведения операции по замене клапана. В работе показано, что комплексы наноалмаз-антибиотик можно наносить в качестве антимикробного материала на протезы сердечных клапанов, повышая эффективность и долговечность биопротеза и снижая риски, связанные с повторной операцией.

Работа выпалена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00019).





ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

I

(МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ)

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- 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.*





Расчет одночастичных молекулярных свойств методом связанных кластеров с применением теории отклика

Алексеев И.С., Пунеза А. К.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: alekseevivansergeevich@mail.ru

Согласно постулату волновой квантовой механики Шредингера, вся информация о квантовой системе, находящейся в чистом состоянии, может быть получена из волновой функции. Вместе с тем хорошо известно, что волновая функция системы эквивалентных частиц хранит в себе много избыточной информации, если нас интересует только расчет одночастичных или двухчастичных свойств. В этом случае можно редуцировать волновую функцию до соответствующей матрицы плотности. Также в ряде методов, таких как многоференсные подходы, только такое представление позволяет выполнить расчет за адекватное время.

На сегодняшний день один из наиболее точных подходов к описанию невырожденных молекулярных систем в основном электронном состоянии вблизи положения равновесия является метод связанных кластеров. Анзац данного метода, обеспечивающий его точность, вместе с тем не позволяет получить редуцированную матрицу плотности для больших систем. В данном случае для расчета матрицы плотности используется методика теории отклика, которая основана на применении теоремы Гельмана-Феймана [1]. Существует два основных подхода к расчету матрицы плотности – релаксационный, в котором фоковские орбитали полагаются зависимыми от возмущения, и нерелаксационный, в котором от возмущения зависит только корреляционная часть волновой функции. В данной работе были получены и реализованы в виде компьютерного кода на языке C++ выражения для нерелаксированной одночастичной матрицы плотности метода CCSD. Полученные матрицы плотности для ряда модельных молекул были использованы для расчета значения электронной плотности на ядрах, после чего был проведен сравнительный анализ с результатами, полученным в программном пакете ORCA [2].

Авторы выражают благодарность Павлу Похилько за консультации и обсуждение. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-01180).

Литература

1. Kraka E., Gauss J., Cremer D. // J. Mol. Str. (Theochem). 1991. Vol. 80. P. 95-126.
2. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2017. Vol. 8. e1327.



Синтез, спектральные и магнитные свойства тетраэдрических комплексов кобальта

Аничкин А.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: anichkin_artem@mail.ru

Мономолекулярные магниты (МММ) – перспективные соединения в области квантовых вычислений, спинтроники и устройств хранения информации сверхвысокой плотности. МММ представляют собой соединения на основе d и f элементов и проявляют медленную магнитную релаксацию. Среди всего множества 3d-МММ, наиболее изучены соединения на основе кобальта (II) [1]. Это обусловлено электронной структурой иона кобальта, обеспечивающей его существование в двух устойчивых спиновых состояниях $M_S = \pm 3/2$ и сохранение сильного орбитального момента, не погашенного кристаллическим полем.

В настоящей работе получены три новых моноядерных комплекса кобальта (II) общего состава $[\text{CoI}_2\text{L}_2]$, где L = 3,5-диметилпиразол (dmPz), 2,4-лутидин (lut), 1,2-диметилимидазол (dmIm). Методом РСА установлена их кристаллическая структура, методом диффузного отражения получены спектры поглощения в УФ-видимом и ближнем ИК диапазонах, а также исследованы магнитные свойства в статическом и динамическом поле.

Комплексы имеют искаженное тетраэдрическое строение (рис. 1А). Координационная сфера иона Co(II) образована двумя атомами азота монодентатных лигандов и двумя атомами иода. Аппроксимацией экспериментальных оптических спектров набором функций Гаусса определены энергии двух наблюдаемых d-d переходов, на основании которых выполнена оценка параметров кристаллического поля для тетраэдрических систем. Несмотря на полученные близкие параметры, магнитные свойства комплексов значительно отличаются. Так, в комплексе $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$ наблюдается медленная магнитная релаксация в нулевом постоянном поле (рис. 1В), в комплексе $[\text{CoI}_2(\text{lut})_2]$ – только в приложенном поле, а комплекс $[\text{CoI}_2(\text{dmIm})_2]$ не обладает свойствами МММ.

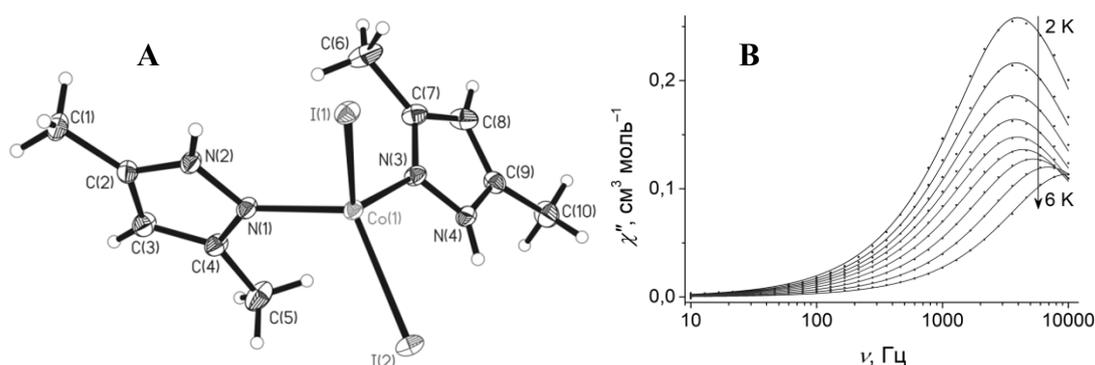


Рис. 1. А Молекулярная структура комплекса $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$; В Частотные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости для комплекса $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$ в отсутствие постоянного поля при температурах от 2.0 до 6.0 К.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Юрьевой Е. А., а также к.х.н., в.н.с. Корчагину Д. В. и к.ф.-м.н., в.н.с. Шилову Г. В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119092390079-8).

Литература

1. Tong M.-L., Feng M. Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 7574-7594.

Влияние окружения хромофора на сечение двухфотонного поглощения белка EGFP

Аслоповский В.Р., Фархутдинова Д.А.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aslopovskiyvladislav@gmail.com

Флуоресцентные белки используются в биологических исследованиях в качестве маркеров для изучения живых клеток и тканей. Модифицированный зеленый флуоресцентный белок EGFP с улучшенными спектральными характеристиками является одним из наиболее широко используемых для этих целей. В настоящее время активно развивается и применяется двухфотонная флуоресцентная микроскопия, которая имеет ряд преимуществ перед традиционной конфокальной. Поскольку метод должен быть чувствительным, яркость флуоресценции должна быть как можно выше. Она зависит, в частности, от сечения двухфотонного поглощения и квадрата интенсивности падающего излучения, поэтому поиск флуоресцентных белков с большим сечением двухфотонного поглощения является важной задачей. Целью данной работы является анализ влияния окружения хромофора на сечение двухфотонного поглощения в белке EGFP.

В работе построена полная атомистическая модель мутации EGFP T203I, оптимизирована ее геометрия, рассчитано сечение двухфотонного поглощения и проведен анализ факторов, влияющих на него. Оптимизация геометрии проводилась методом QM/MM в варианте PBE0/(aug)-cc-pVDZ//CHARMM; квантовая часть содержала 159 атомов, включающих в себя хромофор и его ближайшее окружение. Энергии электронных уровней S_0 и S_1 рассчитаны методом XMCQDPT2 с векторами нулевого приближения, полученными методом CASSCF с усреднением электронной плотности по двум и по семи состояниям, а расчет момента перехода и разности средних дипольных моментов проведен в нулевом порядке этой теории в базисе (aug)-cc-pVDZ. В рамках двухуровневой модели показано, что основной вклад в сечение двухфотонного поглощения вносит разница средних дипольных моментов при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ ($\Delta\mu$). В случае EGFP изменение вектора разности средних дипольных моментов направлено от имидазольного кольца хромофора к фенольному (см. рис. 1).

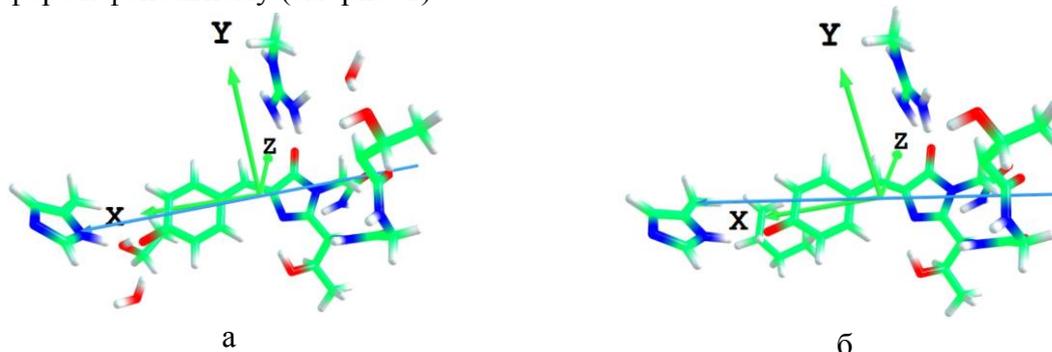


Рис. 1. Направление вектора $\Delta\mu$ для EGFP (а) и его мутанта T203I (б).

Таким образом, установлено, что увеличение сечения двухфотонного поглощения EGFP может быть достигнуто путем модификации белкового окружения хромофора при введении точечных мутаций, влияющих на электростатическое поле белка вблизи хромофора. Увеличению сечения отвечает изменение заряда окружения фенольного кольца хромофора на более положительный, а имидазольного – на более отрицательный.

Авторы благодарны научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-13-00126 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.



Молекулярно-динамическое исследование ориентации алкогольдегидрогеназы на поверхности графитоподобного сорбента

Байгунов И.А.¹, Холмуродов Х.Т.^{1,2}, Грибова Е.Д.¹, Гладышев П.П.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

²Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: vanes1997fev@gmail.com

Вопросы изучения межбелковых взаимодействий, взаимодействий ферментов с коферментами и субстратами, а также сорбции белков с учетом различных химических взаимодействий с молекулами растворителя и конкретными фрагментами поверхности сорбентов, представляют собой актуальнейшими задачами для современной науки и технологии. Применительно к задачам моделирования влияния pH на ориентацию сорбции белков ранее в [1-3] было изучено сорбционное поведение фермента алкогольдегидрогеназы, исходя из конкретных взаимодействий групп белка с группами на поверхности и ее заряда. Однако, важно отметить, что сорбционные процессы для белков в большинстве случаев определяются зарядами поверхности сорбента и белковых глобул, которые являются функциями pH. Следовательно, при проведении тех или иных МД-моделирований вышеуказанные обстоятельства нельзя игнорировать. В настоящей работе было проведено исследование конформации алкогольдегидрогеназы и ее ориентации относительно графитоподобного сорбента в зависимости от pH раствора. Использовалась алкогольдегидрогеназа печени человека класса II (PDB ID 3cos). Моделирование проводилось в пакете AmberTools, при этом решались две задачи с использованием программы для генерации pH и программы для расчета конформации и сорбции АДГ [4-5]. В результате проведенных вычислений была получена полноатомная модель системы «АДГ – солевой раствор – поверхность». Таким образом, можно сделать вывод, что методы компьютерного моделирования позволяют рассчитать конформационное и ориентационное поведение белковой молекулы на поверхности при влиянии внешних факторов.

Литература

1. Гладышев П.П., Горяев М.И., Шпильберг И.Г., Шаповалов Ю.А. Сорбционная иммобилизация НАД зависимых ферментных систем. Сообщ. I. Влияние электростатических взаимодействий на ориентацию алкогольдегидрогеназы на поверхности носителя Молекулярная биология, 1982, т.16, №5, с. 938-942.
2. Гладышев П.П., Горяев М.И., Шпильберг И.Г. Сорбционная иммобилизация НАД зависимых ферментных систем. Сообщ. II. Влияние гидрофобных взаимодействий на ориентацию алкогольдегидрогеназы на поверхности носителя Молекулярная биология, 1982, т.16, №5, с. 943-947.
3. Гладышев П.П., Шаповалов Ю.А., Квасова В.П. Реконструированные оксидоредуктазные системы. – Наука. КазССР, 1987.
4. Mongan J., Case D. A., McCAMMON J. A. Constant pH molecular dynamics in generalized Born implicit solvent // Journal of computational chemistry. 2004. Vol. 25. P. 2038- 2048.
5. Heinz H., Lin T.-J., Mishra R.K., Emami F.S. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The INTERFACE force field // Langmuir. 2013. № 29. P. 1754-1765.





Механизм колебательной автоэмиссии электронов из электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов

Белецан О.Б., Бойченко А.Н.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: ol.beletsan2015@yandex.ru

Фотоиндуцированный перенос электрона играет ключевую роль в таких процессах как радиационное повреждение ДНК, фотоактивация сенсорных белков, процессах астрофизики. Механизмы образования и релаксации метастабильных электронно-возбужденных состояний, являющихся ключевыми в процессах переноса электрона, в настоящее время изучаются с помощью фотоэлектронной спектроскопии молекулярных анионов в газовой фазе. Процессы переноса электрона из слабосвязанных электронно-возбужденных состояний приводят к появлению низкоэнергетических электронов в фотоэлектронных спектрах. Целью данной работы является развитие теоретических подходов изучения механизмов образования низкоэнергетических электронов из слабосвязанных состояний анионов биологических хромофоров.

В работе разработан и реализован метод расчета фотоэлектронных спектров при колебательной автоэмиссии электронов из слабосвязанных электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов. Метод основан на расчете матричных элементов неадиабатического взаимодействия в пространстве как электронных, так и ядерных переменных. Матричные элементы неадиабатического взаимодействия в пространстве ядерных переменных рассчитывались в базисе колебательных волновых функций в модели смещенных многомерных гармонических поверхностей. При расчетах также учитывалась заселенность колебательных уровней в электронно-возбужденном состоянии молекулярного аниона при возбуждении из основного электронного состояния лазерными импульсами с различной энергией. Матричные элементы вектора неадиабатической связи между электронно-возбужденным и ионизированным состоянием молекулярного аниона в пространстве электронных переменных, рассчитывались с помощью многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF(12,12)/(aug)-cc-pVDZ+. Вычисления энергий и градиентов в различных электронных состояниях аниона проведены с использованием инвариантной многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ+.

С помощью разработанного метода исследован механизм колебательной электронной эмиссии из первого электронно-возбужденного состояния S1 аниона хромофора зеленого флуоресцентного белка pHBD1 при его возбуждении в видимом диапазоне, а также проведена интерпретация низкоэнергетической области его экспериментальных фотоэлектронных спектров. Установлено, что электронно-возбужденное состояние S1 изолированного анионного хромофора pHBD1 является слабосвязанным. Показано, что распределение электронов по кинетической энергии в фотоэлектронных спектрах этого аниона определяется матричными элементами неадиабатического взаимодействия S1/D0+e⁻, связанными с определенными колебательными модами. Полученные результаты позволили идентифицировать канал колебательной автоэмиссии электронов в экспериментальных спектрах и разделить несколько каналов эмиссии, приводящих к образованию низкоэнергетических электронов.

Авторы благодарны научному руководителю к.ф.-м.н. 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 грантом РФФИ №20-33-90183.





Моделирование электронных уровней атомов II периода в присутствии сильных магнитных полей

Бодунов А.А.¹, Озеров Г.К.²

Аспирант, 1 год обучения

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

²*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

E-mail: artembodunov@mail.ru

Исследование спектров астрофизических объектов является единственным способом получения информации о строении таких объектах и процессах, протекающих внутри них. Одним из интересных примеров таких объектов являются звезды типа «белые карлики». Исследование химического состава звезд и их остатков важно для понимания их жизненного цикла. Для белых карликов это было проведено и обнаружено, что в их состав помимо легких водорода и гелия входят также более тяжелые элементы второго и даже третьего периодов [1–2]. Вместе с тем экспериментальная интерпретация данных объектов весьма затруднена, поскольку специфической особенностью данных систем является наличие очень сильных магнитных полей, которые невозможно получить искусственным образом в лаборатории.

Целью настоящей работы было моделирование электронной структуры атомов второго периода в сильных магнитных полях с помощью модификации стандартных методов квантовой химии. Основным способом на сегодняшний день является способ, разработанный в группе проф. Стопкович, основанный на модификации одночастичной части электронного гамильтониана введение трех дополнительных слагаемых, ответственных за различные магнитные взаимодействия. Учет эффектов электронной корреляции проводится в рамках однореференсных подходов, и ограничивается основным образом на применении методов связанных кластеров [3–4] и его варианта EOM-CC для расчета возбужденных состояний. Такой подход не позволяет как учитывать эффекты статической электронной корреляции и позволяет получать качественное согласие в первую очередь для элементов I и VII группы периодической таблицы.

В настоящей работе предложен способ расчета электронной структуры в варианте методов UHF, UMP2 и FullCI в рамках аналогичного формализма; проведен расчет элементов II периода; изучена картина изменения орбитальной энергии и состава орбиталей в случае последовательного увеличения значения внешнего магнитного до экстремальных значений. Отдельно рассчитаны энергетические вклады в различные компоненты магнитных взаимодействий и выявлены общие закономерности в зависимостях энергий электронных уровней от внешнего магнитного поля от параметров изучаемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-01180).

Литература

1. Kepler S. O., Koester D., Ourique G. A white dwarf with an oxygen atmosphere // *Science*. 2016. Vol. 352. P. 67-69.
2. Dufour P. et al. White dwarf stars with carbon atmospheres // *Nature*. 2007. Vol. 450. P. 522-524.
3. Stopkowicz S. et al. Coupled-cluster theory for atoms and molecules in strong magnetic fields // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143. P. 074110.
4. Hampe F., Stopkowicz S. Equation-of-motion coupled-cluster methods for atoms and molecules in strong magnetic fields // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 146. P. 154105.





Роль электронно-возбужденных состояний в процессе эмиссии фотоэлектронов биологических хромофоров

Бойченко А.Н.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: aboichenko@qpd.chem.msu.ru

Зеленый флуоресцентный белок и его производные широко применяются в качестве флуоресцентной метки для визуализации процессов в живой клетке. Известно, что такие белки могут подвергаться реакциям фотоиндуцированного окисления, которые могут потенциально ограничить область их применения. Метастабильные электронно-возбужденные состояния играют ключевую роль в таких процессах. Однако такие состояния в настоящее время изучены мало. Целью данной работы является установление роли электронно-возбужденных состояний в процессе фотоиндуцированного переноса электрона в анионном хромофоре зеленого флуоресцентного белка и его производных.

В работе предложен метод расчета энергии связи диполь-связанных состояний с использованием стабилизационной техники в рамках теории возмущения в варианте ХМСQDPT2. Базисный набор aug-cc-pVTZ используется для описания состояний валентного типа и молекулярного остова. Для расчета энергии диполь-связанного состояния проводится серия расчетов с базисными наборами, включающими ряд диффузных функций spd типа с убывающим показателем экспоненты. Для расчета энергии вертикальной ионизации к базисному набору добавлялись функции с очень маленьким показателем экспоненты. Активное пространство выбирается таким образом, чтобы одновременно описывать состояния валентного, невалентного и ионизационного типов. Энергия вертикальной ионизации и энергия диполь-связанного состояния получаются в рамках одного расчета.

Фотоэлектронные спектры хромофоров были рассчитаны с использованием модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами при возбуждении в широком интервале энергий, учитывающей наличие двух конкурирующих каналов фотоэмиссии - резонансного и прямого, а также природу резонансов (резонансы формы и резонансы Фешбаха). Метод основан на расчете перекрытия колебательных волновых функций определенного электронного состояния аниона и нейтрального остова с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в резонансном состоянии в зависимости от длины волны возбуждения. Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и резонансам Фешбаха. В работе проведено сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для немодифицированного аниона зеленого флуоресцентного белка как в газовой фазе, так и в водном растворе. Показано, что резонансы формы играют ключевую роль в процессах переноса электрона как в газовой фазе, так и на растворитель.

Автор выражает благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №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.



Конформационный анализ 3,7-(окса/тиа)-дигетероаналогов бицикло[3.3.1]нонана**Бойченко И.В., Писарев С.А., Палюлин В.А.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: ivan.boychenko@bk.ru

Конформационное поведение бицикло[3.3.1]нонана (1) и его гетероаналогов изучается довольно давно [1,2]. Особого внимания требуют факторы стабилизации и дестабилизации различных пространственных форм бициклических соединений, поскольку именно предпочтительная пространственная структура во многом определяет их свойства и биологическую активность [3].

Данная работа посвящена неэмпирическому конформационному анализу 3,7-диоксибицикло[3.3.1]нонана (2), 3-окса-7-тиабицикло[3.3.1]нонана (3) и 3,7-дитиабицикло[3.3.1]нонана (4), для сравнения использовали бицикло[3.3.1]нонан (1).

При помощи гипергомодесмотических схем разделения связей мы рассчитали энергии напряжения индивидуальных конформеров 1-4 в конформациях кресло-кресло (КК), кресло-ванна (КВ) и твист-твист (ТТ) (Рис. 1) [4].

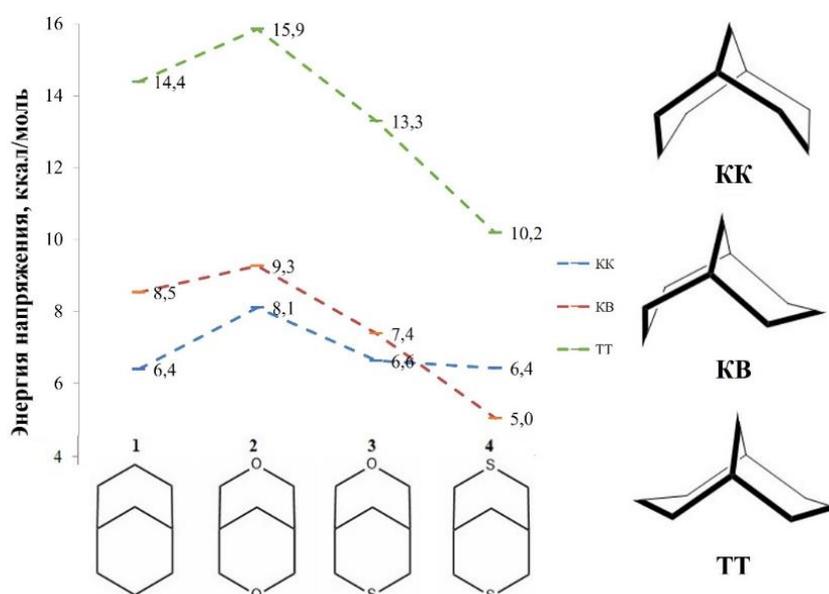


Рис. 1. Энергии напряжения индивидуальных конформеров молекул 1–4.

Две формы КВ и ВК в 3-тиа-7-оксибицикло[3.3.1]нонана 3 оказались практически эквивалентны по энергии. Введение двух атомов кислорода всех конформеров по сравнению с исходным углеводородом. При замене кислорода на серу напряжение постепенно понижается. В наименее напряжённом 3,7-дитиабицикло[3.3.1]нонана 4, в отличие от всех остальных соединений, энергетически оптимальной является конформация КВ.

Литература

1. Zefirov N. S., Rogozina S. V. Conformational study of heteroanalogues of bicycle[3.3.1]nonane // *Tetrahedron*. 1974. V. 30. № 15. P.2345–2352.
2. Zefirov N. S., Palyulin V. A. Conformational analysis of bicycle[3.3.1]nonanes and their hetero analogs // *Top. Stereochemistry*. 1991. V. 20. P.171–230.
3. Lavrov M. I., Karlov D. S., Palyulin V. A., Grigoriev V. V., Zamoyski V. L., Brkich G. E., Pyatigorskaya N. V., Zapolskiy M. E. Novel positive allosteric modulator of AMPA-receptors based on tricyclic scaffold // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 3. P.311–313.
4. S. E. Wheeler Homodesmotic reactions for thermochemistry // *WIREs: Comput. Mol. Sci.* 2011. V. 2. №2. P.204–220.



Взаимодействие спайкового белка SARS-CoV-2 с гетарилзамещенными порфиринами

Ведерникова И.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

E-mail: irusik.vedernikova@mail.ru

Всплеск инфекции, спровоцированной коронавирусом нового вида SARS-CoV-2, отмечен в Китае в декабре 2019 г. За короткое время эпидемия охватила многие страны на разных континентах. В последние несколько месяцев мы стали свидетелями появления вариантов SARS-CoV-2 с новыми мутациями спайкового белка, которые влияют на эпидемиологические и клинические аспекты пандемии COVID-19. Поэтому наиболее актуальны исследования, направленные на разработку препаратов способных прочно связываться с S-белком и приводить к ингибированию проникновения вируса в клетки, создавая конкуренцию связывания с ACE 2 или осуществлять конформационные изменения в S-белке, препятствующие слиянию мембран вируса и клетки хозяина.

Целью данной работы было экспериментальное исследование взаимодействия несимметричных гетарилзамещенных порфиринов с S-белком SARS-CoV-2. В качестве объектов исследования были выбраны моногетарилзамещенные порфирины содержащие остатки бензотиазола (S-prog), бензооксазола (O-prog) и бензоимидазола (N-prog). Результаты молекулярного докинга показали, что эти соединения способны конкурировать с ACE 2 за связывание с S-белком. Спектральными методами изучено взаимодействие гетарилзамещенных порфиринов с S-белком SARS-CoV-2. Установлено, что синтезированные порфирины высокоаффинно связываются с рецептор связывающим мотивом S-белка. Следует отметить, что связывание всех изученных гетарилпорфиринов происходит в одних и тех же сайтах S-белка, а именно на поверхности RBD каждой цепи, точнее порфириновое соединение расположено между RBD областями двух соседних цепей, одновременно взаимодействуя с обеими аминокислотными последовательностями RBD.

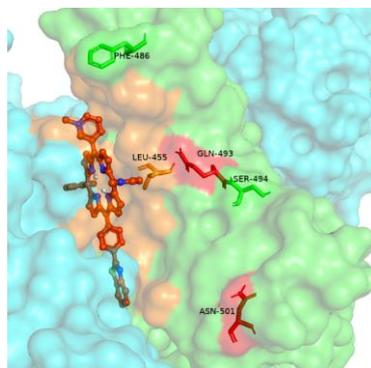


Рис. 1. Результаты молекулярного докинга Sprog с S-белком. Оранжевым выделен сайт связывания АЗ, красным обозначены критические аминокислотные остатки RBD.

Связывание порфиринов белком протекает ступенчато, на первом этапе движущими силами комплексообразования являются электростатические взаимодействия между поверхностными отрицательно заряженными областями белка и катионными заместителями порфиринов. На втором этапе происходит образование целевого комплекса S-белка с порфиринами. Аффинность S-белка к порфиринам увеличивается в ряду: Sprog < Oprog < Nprog. Экспериментально доказано, что гетарилзамещенные порфирины образуют прочные комплексы с RBD, нарушающие функциональность S-белка и ингибируя его в взаимодействии ACE2.

Автор выражает благодарность руководителям д.х.н. Лебедевой Н.Ш. и к.х.н. Юриной Е.С. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-04-60067).





Развитие методов расчёта оптических спектров комплексообразующего внутриклеточного индикатора кальция Fura-2 в растворе

Волдаева О.Н.¹, Клещина Н.Н.²

Студентка, 2 курс магистратуры

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

²Московский 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. С его помощью, например, изучают осцилляции концентрации ионов Ca^{2+} внутри тромбоцитов, что в свою очередь позволяет больше узнать о процессах сигнализации в этих клетках. В состав красителя входят 5 карбоксильных групп, которые могут образовывать хелатный комплекс с ионом Ca^{2+} . На способность данного красителя к комплексообразованию и на его спектральные характеристики влияет pH, а также наличие других ионов в растворе. Исследование фотофизических свойств флуоресцентных индикаторов с помощью методов квантовой химии высокого уровня точности позволяет получить информацию об основных факторах, влияющих на форму и положение их спектров в различном окружении. Однако моделирование спектров поглощения в реальном окружении – нетривиальная и до конца не решенная задача из-за наличия неоднородного уширения спектров как за счет окружения, так и конформационной подвижности красителя. Целью данной работы является разработка методики моделирования структуры и фотофизических свойств комплексообразующего красителя Fura-2 в растворе и создание автоматизированного алгоритма для моделирования формы его спектральных полос.

В работе предложена методика моделирования спектров поглощения комплексообразующих красителей в водном растворе в присутствии различных катионов металлов, которая включает в себя следующие этапы: (1) молекулярно-динамическое моделирование в NPT ансамбле при 300 K с использованием параметров силового поля CHARMM с целью выбора конфигураций для последующих этапов моделирования и усреднения; (2) оптимизация геометрических параметров выбранных структур с помощью метода КМ/ММ с использованием гибридного функционала PBE0 в сочетании с параметрами силового поля CHARMM в варианте механического внедрения; (3) расчёт энергий вертикального возбуждения, вероятности переходов и параметров вибронной модели с помощью инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка ХМСQDPT2 с учетом влияния окружения в рамках метода потенциала эффективных фрагментов EFP; (4) моделирование вибронной структуры спектра при гомогенном уширении на основе расчета перекрытия колебательных волновых функций различных электронных состояний в модели линейной связи в приближении Франка-Кондона; (5) расчёт интегрального электронно-колебательного спектра путем усреднения вдоль молекулярно-динамической траектории.

С использованием разработанной методики установлены основные факторы, влияющие на форму и положение полос в спектрах поглощения кальциевого индикатора Fura-2, выявлены вклады однородного и неоднородного уширения, а также объяснена природа сдвига максимумов поглощения при связывании ионов кальция.

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 №21-73-00145).



Синтез и строение ацетилацетонатных комплексов диспрозия с лигандами фенантролинового ряда

Горшков Е.В.^{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: e.gor@icp.ac.ru

Металлоорганические комплексы лантаноидов, обладающие большим непогашенным орбитальным моментом, в последнее время стали предметом многих исследований. Интерес к этим соединениям обусловлен перспективностью их применения в качестве мономолекулярных магнитов (SMM) [1].

Особое внимание в области SMM уделяется β -дикетоновым лигандам из-за наличия одной оси высокого порядка, определяющей локальную симметрию и обеспечивающей подходящее координационное окружение металла [2].

Хотя на сегодняшний день не существует однозначных рекомендаций по созданию SMM с заданными свойствами. Незначительные на первый взгляд изменения в молекулярном строении могут существенно повлиять на магнитные свойства.

Основной целью работы стало получение комплексов диспрозия с β -дикетонами и N-донорными хелатирующими со-лигандами. В качестве β -дикетона был выбран простейший представитель – пентан-2,4-дион (ацетилацетон), а в качестве со-лигандов – такие производные фенантролина, как 1,10-фенантролин-5,6-дион (комплекс I) и 2,2-диметил[1,3]диоксо[4,5-f][1,10]фенантролин (комплекс II) (рис. 1).

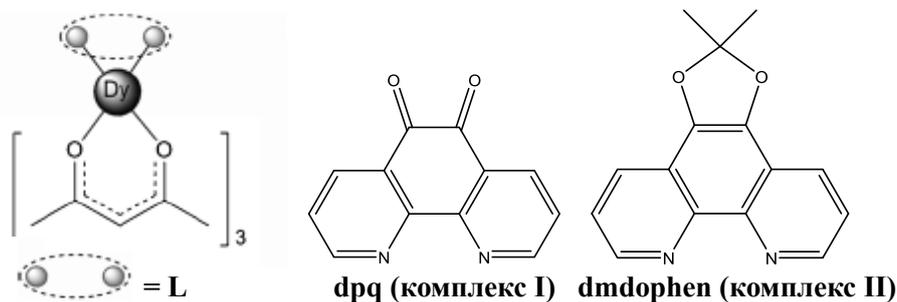


Рис. 1. Строение полученных ацетилацетонатных комплексов.

Полученные комплексы кристаллизуются в триклинной R пространственной группе. В обоих соединениях ион металла находится в N₂O₆ квадратном антипризматическом окружении из двух атомов азота со-лиганда и шести атомов кислорода трех ацетилацетонатных лигандов. Углы между двумя базальными плоскостями комплексов I и II составляют 2.40° и 2.56° соответственно. В кристаллическую структуру комплекса I так же входит молекула растворителя – ацетонитрила.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (грант No. 075-15-2020-779).

Литература

- Vitali L., Fabris S., Conte A.M. et al. // NanoLett. 2008. Vol. 8. P. 3364–3368.
- Sun O., Chen P., Li H.-F., et al. // CrystEngComm. 2016. Vol. 18. P. 4627-4635.



Теоретическое исследование ближней координационной сферы Fe-центра в молекуле гемоглобина с помощью XANES-спектроскопии

Горячевский А.В.^{1,2}

Аспирант, 4 год обучения

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

E-mail: goryachevsky94@gmail.com

Выполненные в НИЦ «Курчатовский институт» экспериментальные исследования протеиновых плёнок (в частности, гемоглобина) [1, 2] на поверхности жидкости делают актуальными вопросы интерпретации XANES (X-ray absorption near-edge structure) [3] спектров для моделирования процессов, происходящих в ближней координационной сфере Fe-центра гемоглобина.

Для разработки оптимальной расчетной методики между точностью рассчитываемых характеристик и затратами компьютерных ресурсов методом теории функционала плотности (ТФП) V3LYP [4-7] выполнен кластерный расчет D4h-симметричного Fe-порфиринового комплекса с оптимизацией геометрии. При этом использовались разные базисы Попла [8]: 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G** и 6-31++G**. Равновесные значения декартовых координат атомов комплекса оказались в пределах 0.02 Å устойчивыми к расширению базисного набора. Рассчитанные расстояния Fe-N согласуются с измеренными [9] в пределах экспериментальных погрешностей. Заряд по Малликену на атоме железа также практически не зависит от базисного набора, поэтому есть основания считать расчетную методику устойчивой и применить ее к моделированию геометрического строения и электронной структуры ближней координационной сферы Fe-центра гемоглобина.

Методом V3LYP/6-31G** выполнен квантово-химический расчет молекулы гема (активного комплекса в молекуле гемоглобина человека) в синглетном состоянии и при фиксированной геометрии как для нейтрального, так и заряженных кластеров (заряд +2 и +4). Получена энергия связи 6.97 кэВ остовных электронов Fe1s, которая с точностью 2 % совпадает с положением края XANES спектра поглощения гемоглобина. Для нейтрального кластера построена высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО). Анализ формы ВЗМО молекулы гема, рассчитанной по ТФП при пороговом значении плотности вероятности 0.02, показал, что заселенность валентных орбиталей определяется не только заселенностью орбиталей на атоме железа, но и преимущественно заселенностью на порфириновом комплексе. Анализ заселенностей по Малликену [10] показывает, что при зарядке кластера заряд Fe-центра меняется незначительно (в пределах 0.2 заряда электрона), и можно говорить о сохранении степени окисления атома железа при зарядке молекулы. Сделан вывод о том, что на степень окисления координационного центра влияют наличие внешних лигандов, их тип и расположение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90246.

Литература

1. Novikova N.N. et al. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 8370-8377.
2. Novikova N.N. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64, № 6. P. 952-957.
3. Joly Y. // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2001. V. 63. P. 125120.
4. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 4. P. A1133.
5. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098-3100.
6. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. № 2. P. 1372-1377.
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785-789.
8. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision A.02. // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
9. Lima F.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 1617.
10. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. Пер. с японск. М.: Мир, 1983. 461 с.





**Плазмон-индуцированные фотопревращения диаминотолана,
адсорбированного на наночастицах золота**

Деменьшин А.И., Соловьева Е.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st087334@student.spbu.ru

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – оптический метод химического анализа, отличающийся высокой чувствительностью и информативностью [1]. Спектроскопия ГКР находит своё применение во многих областях науки и техники: от биохимической диагностики и криминалистики до охраны окружающей среды и контроля качества пищевых продуктов. Одним из актуальных приложений метода ГКР является исследование плазмон-связанных каталитических фотореакций (plasmon coupled catalytic photoreaction), протекающих на наноструктурированной поверхности благородных металлов. Настоящая работа посвящена выявлению условий возникновения плазмон-индуцированного фотопревращения 4,4'-диаминотолана (ДАТ), адсорбированного на поверхности золотых наночастиц. Всестороннее исследование эффекта плазмон-индуцированных фотопревращений, а также расширение перечня соединений, для которых он выявлен, важно для развития новых приложений материалов плазмоники в области гетерогенного катализа.

ГКР спектры ДАТ в золотом коллоиде регистрировались на КР спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon). В качестве источника возбуждения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм. Для проведения эксперимента были синтезированы золотые сферические наночастицы (НЧ) четырех типов: цитрат-стабилизированные диаметром 13 ± 3 нм по методу Фримена, диаметром 20 ± 5 нм по методу Френса, диаметром 50 ± 10 нм по методу Шона и ЦТАБ-стабилизированные НЧ диаметром 20 ± 5 нм [2]. Каталитическую активность проявили лишь НЧ, полученные по методу Фримена. В нормированных ГКР спектрах ДАТ, адсорбированного на поверхности данных частиц, обнаружены новые полосы в области 1450 см^{-1} , характерные для колебаний азогруппы N=N. На протекание азоконверсии также указывает ИК спектр, полученный для аналогичных частиц: в спектре проявляется интенсивная полоса 1383 см^{-1} , которая может быть отнесена колебанию азогруппы в ароматических соединениях. Спектр поглощения раствора золотых НЧ с добавкой ДАТ свидетельствует о возникновении электронного перехода металл-лиганд, сопровождающего фотоконверсию. Агрегация НЧ, которая также может выступать причиной появления длинноволновой компоненты в спектрах поглощения, не подтверждается изображениями просвечивающей электронной микроскопии. Результаты работы показывают, что высокая каталитическая активность золотых наночастиц, получаемых по методу Фримена, может быть связана как с наименее плотным монослоем цитрат анионов, присутствующим на поверхности частиц данного типа, так и с наиболее высокой концентрацией самих частиц в коллоидном растворе.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 92350587). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности».

Литература

1. Schlücker S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : Concepts and Chemical Applications Angewandte. 2014. P. 4756–4795.
2. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом. 2009. С. 35.





Анализ ИК-спектров соединений состава $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$ с помощью квантово-химического моделирования.

Загайнова Е.А.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: zagaynova_evg@mail.ru

Представители семейства димеров низкомолекулярных DNICs с серосодержащими лигандами ряда (нитрофенил)-4-Н-1,2,4-триазол-3-тиолила представляют собой новое поколение антибактериальных агентов [1], что было вызвано введением NO_2 -заместителей в орто-, мета- и пара-положения фенольного фрагмента в исходный лиганд комплекса $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$. Следовательно, влияние положения NO_2 -заместителей в лиганде комплекса требует пристального изучения различными методами, в том числе с помощью ИК-спектроскопии.

Было проведено квантово-химическое моделирование ИК-спектров исследуемых комплексов из процедуры расчета частот колебаний. Это позволило, сопоставляя полученные расчетные и экспериментальные данные, объяснить все полосы в спектрах, а также сравнить их между собой, чтобы объяснить, влияет ли положение NO_2 -группы на свойства комплекса. Теоретические ИК-спектры комплексов представлены на графике ниже.

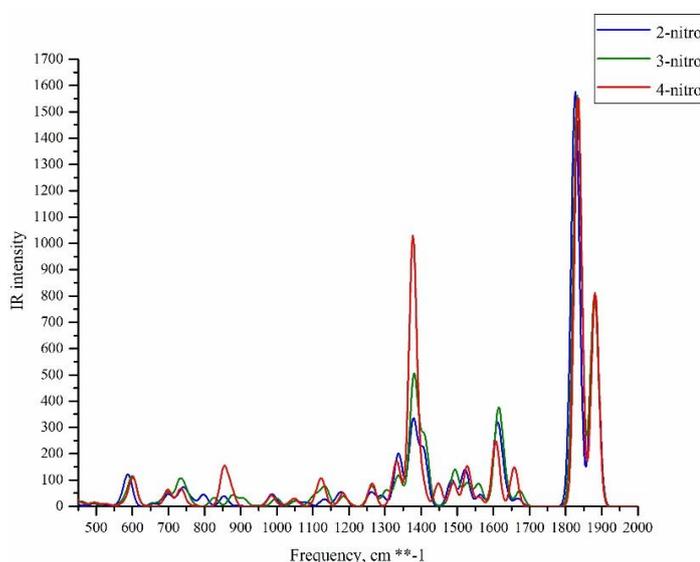
Полученные ИК-спектры имеют вид, характерный для нитрозильных комплексов железа, где присутствуют две сильные полосы, ответственные за колебания NO -групп. Полоса ассиметричных колебаний оказывается более интенсивной, что связано с увеличением дипольного момента молекулы комплекса. $\Delta\nu$ – важный параметр, характеризующий ИК-спектры и являющийся разностью между двумя соседними частотами. Для исследуемых комплексов это значение не является заниженным или завышенным, а укладывается в область значений для нейтральных комплексов с $\mu\text{-SCN}$ -мостиками.

Также интересны валентные колебания NO_2 -группы, поскольку ИК-спектры исследуемых комплексов железа отличаются друг от друга только интенсивностью колебаний данной группы, что видно на представленном графике.

Самое важное, что удалось зафиксировать – это валентные колебания Fe-NO связи. У колебания этой связи небольшая интенсивность, но оно является одним из самых важных колебаний в исследуемых соединениях, так как определяет важнейшее свойство данных комплексов – NO -донорную активность.

Литература

1. Natalia A. Sanina and all: DNIC dimers functionalized by 5-(nitrophenyl)-4-Н-1,2,4-triazole-3-thiolyls and their antibacterial activity with respect to *Escherichia coli* and *Micrococcus luteus*. Tetrahedron in pres.





Расчёт параметров спектров электронного парамагнитного резонанса и кинетических характеристик матрично-изолированных атомов 1А

Измоленов Д.В.¹, Лейбин И.В.²

Студент, 6 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

Метод матричной изоляции в настоящее время снова заинтересовал исследователей из разных областей химии. В процессе исследования матрично-изолированных веществ очень часто применяется оптическая спектроскопия, а также спектроскопия парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения частиц с ненулевым спином.

В настоящей работе была поставлена цель найти стабильные сайты захвата для атомов 1А группы внутри матрицы инертных газов. Из модели выпуклой оболочки, которая уже много раз успешно применялась в подобных исследованиях нашей группы [1-2], был установлен предположительный список возможных стабильных сайтов в матрице для каждого исследуемого атома. Доказательство правильности соотнесения было проведено путём моделирования параметров ЭПР спектра, сравнив полученные данные с экспериментальными. Для этого были рассчитаны матричные сдвиги констант СТВ и g-факторов для пар атомов M-Rg (M = H, Li, Na, K; Rg = Ne, Ar, Kr, Xe) методом связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями (CCSD) с аппроксимацией к бесконечному базисному набору. Далее, в предположении аддитивности двух перечисленных свойств матричные сдвиги были вычислены для каждого потенциального сайта захвата в матрице. Данная схема уже хорошо себя показала в подобной задаче для системы Li@Rg [3]. Полуширины соответствующих полос в спектре были рассчитаны при помощи интегрирования вдоль молекулярно-механической кривой.

Кроме структуры матрицы, содержащей атомы щелочных металлов и водорода, многих исследователей в данной области также интересуют процессы миграции атома-гостя по кристаллической решетке матрицы. Для решения этой задачи был рассчитан путь минимальной энергии для миграции из одного стабильного сайта захвата в другой при помощи метода эластичной ленты (NEB).

В итоге рассчитанные параметры спектра для каждого предполагаемого сайта захвата совпадают с видимыми в эксперименте, что дает уверенность в правильности отнесения. Также для случая водорода в неоне был обнаружен сайт захвата Tv, который ранее отсутствовал в работах по данной теме. По теме мобильности были построены пути реакции для возможных переходов. Рассчитанные энергии активации описанных процессов также совпадают с энергиями активации, полученными из эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-01180).

Литература

1. Ozerov G. K., Bezrukov D. S., Buchachenko A. A. Accommodation of a dimer in an Ar-like lattice: exploring the generic structural motifs // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Vol. 21. P. 16549-16563.
2. Kleshchina N. N. et al. Stable axially symmetric atomic impurity in an fcc solid—Ba in rare gases // The Journal of chemical physics. 2019. Vol. 151. P. 121104.
3. Tarakanova A. S., Buchachenko A. A., Bezrukov D. S. Trapping sites of Li atom in the rare gas crystals Ar, Kr, and Xe: Analysis of stability and manifestation in the EPR spectra // Low Temperature Physics. 2020. Vol. 46. P. 165-172.





Моделирование спектральных и фотофизических свойств мутантных форм микробиального родопсина KR2

Казанцев С.А., Кусочек П.А.

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

E-mail: kazancevs977@gmail.com

Родопсины – светочувствительные трансмембранные белки, играющие важную роль в зрительном восприятии позвоночных животных, а также в катализе фотохимических реакций в бактериальных процессах. Они включают в себя белковую часть (опсин) и протонированное основание Шиффа ретиналя. Биологическая функция родопсинов заключается во взаимодействии с электромагнитным излучением, его поглощении и иницировании фотохимических реакций. Микробиальные родопсины, способные к пассивному или активному транспорту ионов через мембрану, являются перспективными для оптогенетики. Путем встраивания в мембрану изучаемых клеток они способны вызывать деполяризацию или гиперполяризацию клеточной мембраны, что приводит к возбуждению или, наоборот, выключению рассматриваемой клетки, таким образом, позволяя контролировать активность определенных типов клеток с высоким временным и пространственным разрешением. Данное направление наиболее перспективно при использовании родопсинов или их мутантных форм, поглощающих в длинноволновом диапазоне, который попадает в окно оптической прозрачности биологических тканей (750-1000 нм). Целью данной работы является поиск мутантных форм микробиальных родопсинов со смещенными в длинноволновую область максимумами поглощения.

В работе с помощью методов молекулярной динамики и комбинированных методов квантовой химии и молекулярной механики (КМ/ММ) проведено исследование фотофизических свойств и спектральных характеристик мутантных форм микробиального родопсина KR2 (PDB ID 6YC3), в которых проведены замены пролинового и серинового остатков P219 и S254 на треонин и аланин соответственно. Молекулярная динамика исходной структуры проводилась для физиологически активной пентамерной формы белка в липидном бислое. Дальнейшие КМ/ММ расчеты проводились для выбранного мономера. Описание квантовой подсистемы проводилось с помощью теории функционала электронной плотности в варианте PBE0/(aug)-cc-pVDZ, Классическая подсистема описывалась с использованием параметров поля AMBER. Расчет энергий вертикального возбуждения проводился в рамках расширенного варианта многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений ХМСQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов (EFP).

В работе проведен анализ конформационной подвижности боковых цепей мутированных остатков и их влияния на спектры однофотонного поглощения. Показано, что полярность аминокислотных остатков вблизи хромофорной группы родопсинов значительно влияет на положение максимума в их спектрах поглощения. Введение точечных мутаций, которые увеличивают гидрофильность и полярность окружения около \square -иононового кольца и/или уменьшают эти параметры у окружения рядом с атомом азота протонированного основания Шиффа ретиналя, приводит к сдвигу максимума поглощения в красную сторону. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Авторы благодарны научному руководителю к.ф.-м.н. 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 выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00126.



Квантово-химическое исследование водородосвязанных комплексов арсиновой кислоты H_2AsOOH и их изменение в неспецифично сольватируемой среде**Коростелев В.О.**

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, РоссияE-mail: vladfromlive@yandex.ru

Известно, что эффекты сольватации значительно влияют на все химические процессы в растворе, индивидуальные свойства молекул и водородных связей с их участием могут изменяться значительно в растворах в сравнении с вакуумом. Существует два наиболее распространенных метода учета эффектов сольватации в компьютерной химии: модель супермолекулы (SM) и модель поляризуемого континуума (PCM). Общая идея SM заключается в том, чтобы моделировать ограниченное число молекул растворителя вместе с молекулой, как одну молекулярную систему. В основе PCM лежит рассмотрение растворителя как сплошной среды, которая характеризуется значением диэлектрической проницаемости ϵ . Основным преимуществом PCM является эффективный способ моделирования дальнедействующих электростатических взаимодействий по сравнению с SM. В данной работе был использован PCM.

Соединения, содержащие группу XOOH ($X = \text{C}, \text{P}, \text{As}$), могут участвовать в образовании водородных связей как в качестве доноров (по XO-H), так и в качестве акцепторов (по X=O). Рассматриваемые системы могут выступать в качестве как доноров $\text{XOH} \cdots \text{B}$ (B – акцептор), так и акцепторов $\text{X=O} \cdots \text{HA}$ (HA – донор) протона. Связанные водородной связью комплексы карбоновых RCOOH и фосфиновых R_2POOH кислот широко исследованы экспериментальными методами, такими как ИК, ЯМР-спектроскопия, а также методами квантовой химии [1,2].

В настоящее время способность мышьяковистых кислот R_2AsOOH (где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$) участвовать в образовании водородных связей находится на начальной стадии [3]. Данная работа посвящена квантово-химическому исследованию (MP2/def2-TZVP) геометрии и спектральных параметров водородно-связанных комплексов арсиновых кислот H_2AsOOH . Был промоделировано 40 комплексов, как доноров водородной связи (Рис. 1 b), так и 40 комплексов, как акцепторов водородной связи (Рис. 1 a) в вакууме ($\epsilon=1$). Также, мы были сосредоточены на изменении свойств в изотропных поляризованных средах ($\epsilon=5, 10, 20, 40, 80$) по сравнению с комплексами в вакууме.

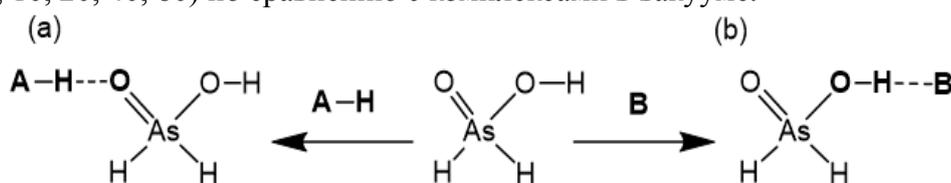


Рис. 1. Схема изучаемых комплексов: (a) H_2AsOOH – акцептор водородной связи с донором (HA), (b) донор водородной связи с акцептором (B).

Данная работа была спонсирована грантом РФФИ 20-03-00231. Автор выражает благодарность научному руководителю Тупкиной Е.Ю.

Литература

1. Koeppel B. Polar solvent fluctuations drive proton transfer in hydrogen bonded complexes of carboxylic acid with pyridines: NMR, IR and ab initio MD study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 2 (19). P. 1010–1028.
2. Mulloyarova V. V. Cyclic trimers of phosphinic acids in polar aprotic solvent: Symmetry, chirality and H/D isotope effects on NMR chemical shifts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 7 (20). P. 4901–4910.
3. Mulloyarova V. V. Solid-state and solution-state self-association of dimethylarsinic acid: IR, NMR and theoretical study // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1234. P. 130176.

Изучение реакций распада серанитрозильных комплексов железа в водном растворе квантово-химическими методами

Крапивин В.Б.¹, Лужков В.Б.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

E-mail: krapivin-vb@mail.ru

Синтетические динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) с серосодержащими лигандами являются перспективными биологически активными соединениями, относящимися к классу доноров монооксида азота (NO•). В организмах млекопитающих наиболее устойчивыми ДНКЖ являются высокомолекулярные комплексы на основе белков, прежде всего альбумина. В то же время низкомолекулярные вещества, такие как цистеин и глутатион, способны образовывать парамагнитные димеры, содержащие мостиковые атомы серы. Для создания лекарственных средств интерес представляют катионные железо-нитрозильные комплексы с тиокарбонильными лигандами, поскольку они достаточно лабильны и обладают парамагнитными свойствами, что позволяет исследовать их взаимодействие с биомолекулами методом ЭПР. К преимуществам ДНКЖ относятся также низкий барьер высвобождения NO• и синергетическое действие серосодержащих лигандов [1].

Донорная активность ДНКЖ зависит от состава окружающей среды и структуры комплекса. Целью настоящего исследования было определение механизма разложения катионных серанитрозильных комплексов железа в бескислородном водном растворе и сравнение устойчивости продуктов гидролиза для ряда ДНКЖ с тиокарбонильными лигандами. Для этого были проведены квантово-химические расчеты в теории функционала плотности продуктов замещения лигандов на молекулы воды для ряда комплексов (рис. 1).

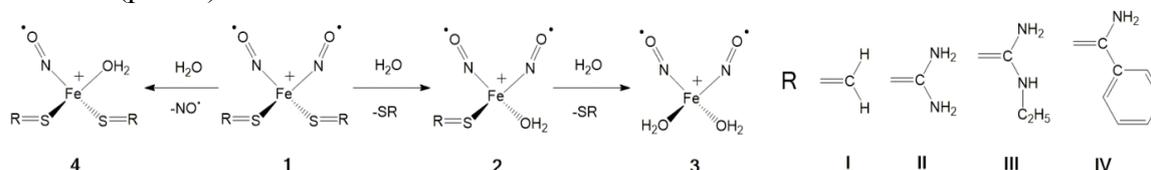


Рис. 1. Схема гидролиза ДНКЖ и структура изучаемых лигандов.

Таблица 1. Свободные энергии (кДж/моль, относительно комплекса 1) продуктов гидролиза для ДНКЖ с лигандами I-VI, при температуре 298.15 К

Комплекс	I	II	III	IV
2	-30.2	11.6	7.3	3.3
3	-60.0	1.0	4.4	-12.7
4	16.5	54.1	63.3	57.3

Относительные свободные энергии комплексов 2-4 представлены в таблице 1. По данным расчетов относительная устойчивость продукта 3 возрастает в ряду I<IV<II<III, что может быть связано с большей делокализацией отрицательного заряда на атоме S и стабилизацией связи Fe-S в случае тиомочевины по сравнению с тиокарбамидом и особенно тиоформальдегидом. Отщепление NO• является энергетически невыгодным по сравнению с замещением серосодержащего лиганда во всех случаях. Проведенные расчеты позволяют выявить зависимость NO-донорной активности ДНКЖ от структуры лиганда и предсказать свойства новых синтетических комплексов.

Литература

1. Санина Н.А., Алдошин С.М. Строение и свойства нитрозильных комплексов железа с функциональными серосодержащими лигандами // Изв. АН. Сер. хим. 2011. №. 7. С. 1199.

Конформационный анализ 1-метил-1,3,5-трисилациклогексана

Кузьмина Л.Е.¹, Чан Динь Фиен²

Аспирант, 4 год обучения

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

²Отделение химии и окружающей среды, вьетнамско-российский тропический центр,
Нгуен Ван Хуен, Кау Жай, Ханой, Вьетнам

E-mail: Luba-8may@mail.ru

Данная работа продолжает нашу серию исследований конформационных свойств производных силациклогексанов. Объектом настоящего исследования является 1-метил-1,3,5-трисилациклогексан **1**.

Выполненное сканирование профиля поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для внутреннего вращения инверсии цикла молекулы **1** показали, что у молекулы имеется два конформера: с аксиальным (**Ax**) и экваториальным (**Eq**) расположением метильной группы относительно шестичленного каркаса (рис. 1). Последний имеет предпочтительную конфигурацию 'кресло', а конформация 'твист' имеет существенно более высокую энергию.

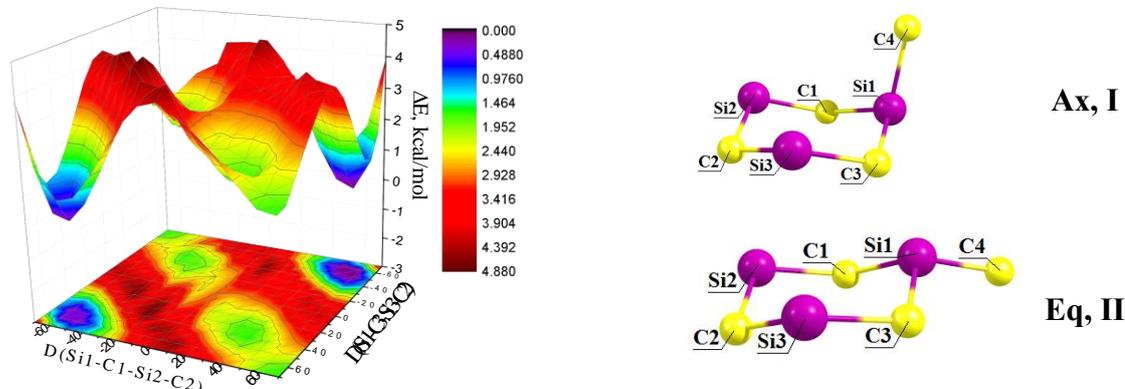


Рис. 1. ППЭ инверсии цикла и конформеры **1**. Атомы водорода не показаны.

Оба они соответствуют минимумам потенциальной энергии, что подтверждено расчетом гармонических частот колебаний. Структура и конформационные свойства определены методами квантовой химии B3LYP, B3LYP-D3, M062X и MP2 с базисными наборами 6-311G** и cc-pVTZ (табл. 1). Выполнен синхронный электронографический /масс-спектрометрический эксперимент, проводится структурный анализ.

Таблица 1. Относительная энергия ΔE , энергия Гиббса ΔG и вклад X форм **1**

Method/basis set	$\Delta E + ZPE$, kcal/mol		$\Delta G^\circ(298K)$, kcal/mol		X, %	
	I	II	I	II	I	II
B3LYP/6-311**	0.00	-0.47	0.00	-0.49	30	70
B3LYP-D3/6-311G**	0.00	0.06	0.00	-0.07	47	53
M062X/6-311G**	0.00	0.01	0.00	0.00	50	50
MP2(FC)/6-311G**	0.00	-0.61	0.00	-0.32	37	63
B3LYP/CC-pVTZ	0.00	-0.50	0.00	-0.51	30	70
B3LYP-D3/CC-pVTZ	0.00	0.06	0.00	-0.05	48	52
M062X/CC-pVTZ	0.00	-0.02	0.00	-0.15	44	56

Результаты КХ расчетов показывают, что в газовой фазе **Eq**-конформер более предпочтителен, чем **Ax**-конформер; соотношение **I:II**=(30-50):(70-50)%.

Научный руководитель – Шлыков С.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект 20-33-90301) Министерства науки и высшего образования РФ проект № FZZW-2020-0007.

Геометрическое строение 5,10,15,20-тетра(фенил/перфторфенил)-порфиринов платины(II)

Курочкин И.Ю.¹, Ольшевская В.А.², Зайцев А.В.², Гиричев Г.В.¹

Аспирант, 3 год обучения

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

E-mail: ivan.kurochkin.95@bk.ru

Данная работа посвящена экспериментальному определению геометрических параметров двух соединений: 5,10,15,20-тетра(фенил)порфирина (PtTPP) и 5,10,15,20-тетра(перфторфенил)порфирина (PtF₅TPP) платины(II).

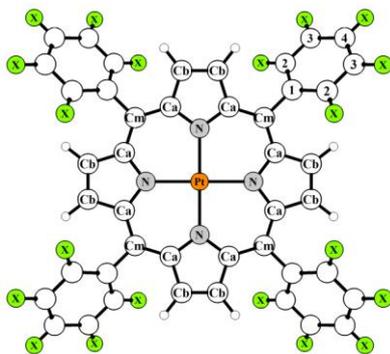


Рис.1. Модель PtTXPP (X: H, F).

Основным методом исследования в данной работе является синхронная электронография/масс-спектрометрия (ЭГ/МС). Квантово-химические (КХ) методы использовались для изучения конформационного многообразия, оптимизации стартовых геометрий и силовых полей: функционалы DFT B3LYP и B97D. Базисный наборы: cc-pVTZ (C, N, H, F); aug-cc-pVTZ-PP (Pt). Для PtTPP и PtF₅PP выполнено по два варианта обработки экспериментальных данных: использовались гармонические силовые поля и стартовые геометрии как из B3LYP, так и B97D расчетов.

Таблица 1. Основные геометрические параметры PtTPP и PtF₅PP по данным ГЭ и КХ (расстояния в Å)

	GED r _{h1}				B3LYP r _e		B97D r _e	
	PtTPP B3LYP (D _{2d})	PtTPP B97D (D _{2d})	PtF ₅ PP B3LYP (D _{4h})	PtF ₅ PP B97D (D _{2d})	PtTPP (D _{2d})	PtF ₅ PP (D _{4h})	PtTPP (D _{2d})	PtF ₅ PP (D _{2d})
r(Pt-N)	2.024(4)	2.027(4)	2.021(4)	2.032(5)	2.027	2.026	2.032	2.030
r(C _a -N)	1.380(3)	1.383(3)	1.376(3)	1.378(3)	1.375	1.373	1.383	1.380
r(C _a -C _b)	1.446(3)	1.440(3)	1.446(3)	1.437(3)	1.439	1.439	1.440	1.440
r(C _b -C _b)	1.362(3)	1.359(3)	1.357(3)	1.354(3)	1.352	1.351	1.360	1.359
r(C _m -C _a)	1.398(3)	1.398(3)	1.394(3)	1.393(3)	1.393	1.391	1.399	1.395
r(C-C _{Ph}) _{ave}	1.396(3)	1.399(3)	1.392(3)	1.396(3)	1.392	1.389	1.399	1.398
r(C-F) _{ave}	–	–	1.336(3)	1.337(3)	–	1.334	–	1.340
R _f , %	4.6	4.0	5.8	4.4				

Разные варианты КХ расчетов находятся в неплохом согласии результатами ЭГ для PtTPP и PtF₅PP. Различия для длин связей не превышает ~0.005 Å. Тем, не менее, экспериментальные данные лучше согласуются с предсказаниями расчетов B97D. Замена атомов водорода на атомы фтора в фенильных фрагментах, не приводит к существенным изменениям в геометрической структуре порфиринового макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№ 20-13-00359).

**Связь динамики фотохромных реакций на ранних временах со структурой активного центра в различных микробных и животных родопсинах****Кусочек П.А., Логвинов В.В***Младший научный сотрудник**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: paul_kus@mail.ru*

Родопсины - белки, содержащие хромофорную группу, протонированное основание Шиффа ретиналя (РПШО), и способные использовать энергию света для проведения биологических процессов. Родопсины есть у бактерий и животных, хромофорная группа которых при поглощении фотона подвергается реакции фотоизомеризации либо из полностью-транс РПШО в 13-цис, либо из 11-цис в полностью-транс, соответственно. Фотоизомеризации РПШО — один из самых быстрых процессов в живых организмах, протекающий за сотни фемтосекунд. Животные и бактериальные родопсины по-разному добиваются высокой эффективности данной реакции. Первые, как нами было показано ранее, полагаются на внутренние фотофизические свойства 11-цис изомера РПШО, тогда как последние меняют специфичность и скорость изомеризации полностью-транс хромофора. Целью работы является установление влияния белкового окружения на динамику протекания фотохромных реакций фотоизомеризации РПШО на ранних временах в разных бактериальных и животных родопсинах.

Предметом исследования являлись бактериальные родопсины, KR2 и бактериородопсин, бычий зрительный родопсин, а также их первичные интермедиаты, KKR2, KBR и батородопсин, соответственно. В результате анализа вибронной структуры электронно-колебательных спектров РПШО, полученных для реагентов и интермедиатов методом многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений (ХМСВДТ2) в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов (ЕФР), установлено, что колебательные моды в сопряженной цепи хромофора обладают разной активностью и специфичностью в различных белковых окружениях. Мода, соответствующая валентным колебаниям двойных связей ретиналя, в обоих бактериальных родопсинах локализована на связи C13=C14, тогда как в бычьем родопсине наиболее интенсивным является колебание вдоль связи C11=C12. Такая селективность возбуждения валентных колебаний определенных двойных связей в начальный момент времени способствует реакции фотоизомеризации в обоих типах белков. Еще одним фактором, способствующим реакции фотоизомеризации, является возбуждение внеплоскостных колебаний атомов водорода (НООР) при связи C13=C14 в родопсине KR2 и при связи C11=C12 — в зрительном родопсине. Данный вид колебаний в бактериородопсине обладает меньшей активностью, чем в других родопсинах, что объясняется отличной структурой его активного центра. Обратные реакции фотоизомеризации 13-цис изомеров РПШО в бактериальных интермедиатах также обладают селективностью, которая сильнее всего выражена для KKR2, тогда как полностью-транс батородопсин изомеризуется неселективно. Таким образом, в работе показано, что динамика на ранних временах в возбужденном состоянии зависит от структуры реакционного центра родопсинов обоих типов и способствует фотоизомеризации при наличии сильной водородной связи между РПШО и его первичном противоионом, приводя к наиболее быстрой реакции в зрительном родопсине и микробном родопсине KR2.

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 кето-енольной таутомерии

Левина Е.О.^{1,2}

Аспирант, 4 год обучения

¹Московский физико-технический институт, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии»

РАН, Москва, Россия

E-mail: 113033@mail.ru

Исследование кето-енольной таутомерии новыми дескрипторами химического связывания (тензором делокализации, обменным и фермионным потенциалами) для β -дикетонов показало, что степень енолизации оказывается связана с особенностями делокализации электронов в $C=C-C$ фрагменте енольных форм. Более стабильные енолы имеют более близкие по кратности связи $C=C$ и $C-C$, что указывает на более интенсивную делокализацию электронов в области $C=C-C$ связей (Рисунок 1). Поскольку электронная делокализация вызвана особенностями обменной корреляции, указанные различия между более и менее стабильными енолами можно рассматривать с точки зрения ограничений в потенциальной и кинетической энергии, диктуемыми принципом Паули, то есть статической и кинетической обменной корреляцией. Анализ обменного потенциала позволяет установить, что статическая обменная корреляция (определяющаяся пространственной атомной структурой) определяет общие паттерны делокализации во всех рассмотренных енолах, не позволяя различить соединения, для которых характерно большее или меньшее присутствие енольной формы в равновесной смеси. Исследование фермионного потенциала, учитывающего наряду со статической кинетическую обменную корреляцию (связанную с эффектами электронного движения), указывает, что именно локальное уменьшение кинетической обменной корреляции оказывается ответственно за увеличение стабильности определенных енольных форм.

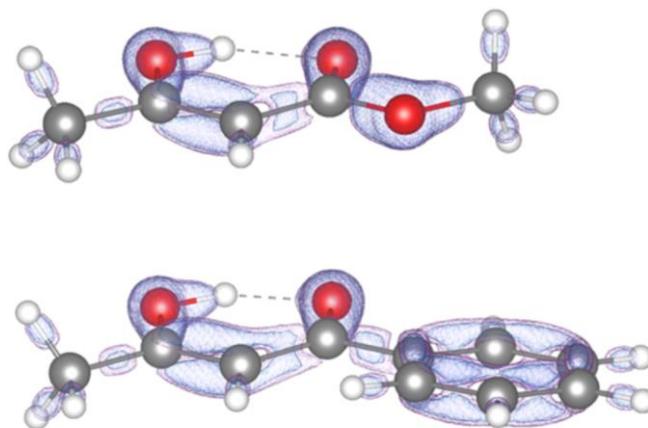


Рис. 1. Распределение первого собственного значения плотности тензора делокализации в менее (верхняя панель) и более (нижняя панель) стабильных енольных формах (изоповерхности 0.24 и 0.26 отмечены розовым и голубым). Большая степень слияния домена формально двойной связи $C=C$ с доменом формально одинарной связи $C-C$ указывает на большую степень делокализации электронов в $C=C-C$ фрагменте.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 20-33-90021).

Компьютерное моделирование комплексных соединений ампициллина с катионами лантаноидов

Макарова Е.А.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: makarova.1998k@gmail.com

Методом DFT/M-06-HF/CSDZ++** в программе Maestro проведен расчет структуры и энергии (в единицах Хартри) комплексных соединений ампициллина с лантаном, церием и лютецием (рис. 1).

Согласно имеющимся литературным данным для лантаноидов характерно образование с ампициллином гидроксокомплексов [1]. Последовательное введение в систему молекул воды показало, что ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Lu^{3+} помимо анионов OH^- и Amp^- может координировать до 5 молекул воды, что соответствует типичному для Ln (III) КЧ = 8.

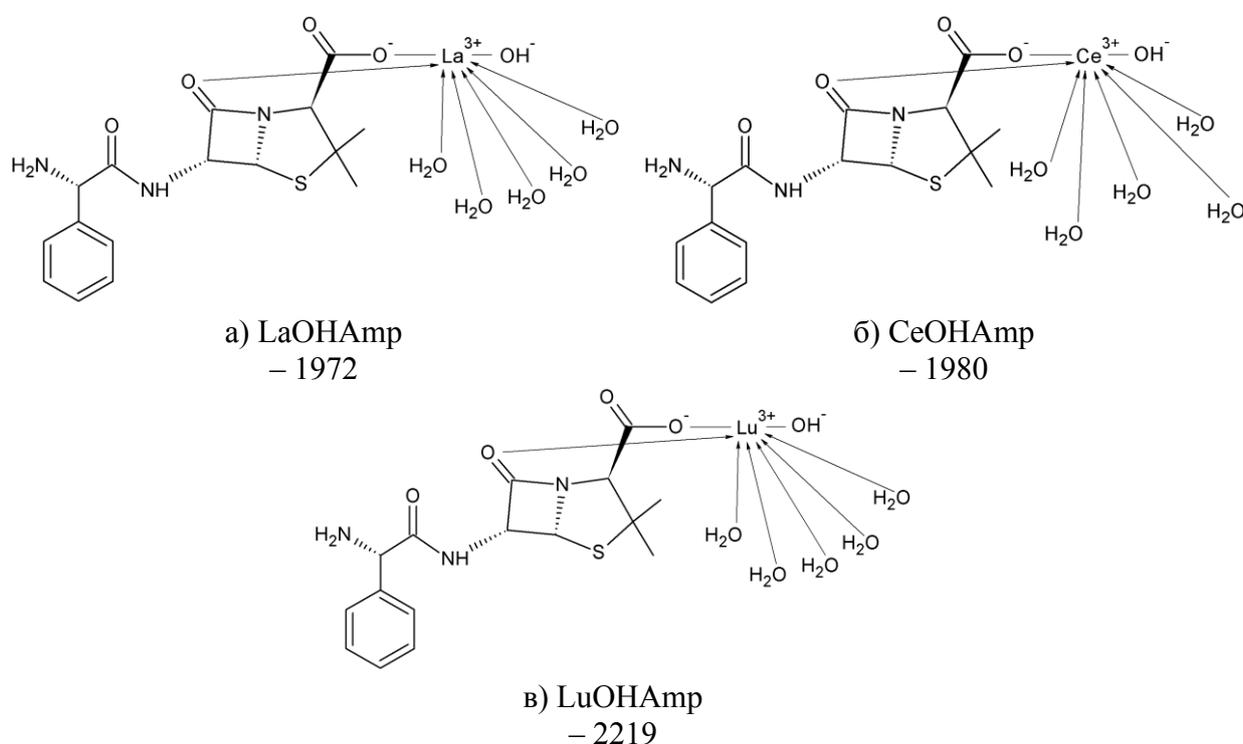


Рис. 1. Структуры и значения энергии (в единицах Хартри) комплексных соединений ампициллина с лантаном (а), церием (б) и лютецием (в).

По результатам компьютерного моделирования можно сделать вывод, что анион Amp^- бидентатно координирован с образованием семичленного хелатного цикла.

Литература

1. Алексеев В.Г., Голубева М.В., Якубович Ю.Я. Комплексообразование катионов лантаноидов с ампициллином // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 680-684.



Моделирование электронной структуры молекулярного иона PaO^+ для поиска новой физики

Макинский Д.А.^{1,2}, Зайцевский А.В.^{1,2}, Олейниченко А.В.¹, Титов А.В.¹

Студент, 6 курс специалитета

¹НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ, Гатчина, Россия

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

E-mail: makinskii_da@pnpi.nrcki.ru

Протактиний в периодической системе химических элементов расположен между торием, по преимуществу d-элементом, и типичными f-элементами (ураном и трансурановыми актинидами). В различных соединениях и в различных электронных состояниях молекулы одного соединения протактиний может проявлять свойства как d-, так и f-элемента; исследование перехода между этими случаями представляет собой фундаментальную задачу теоретической химии протактиния [1]. Кроме того, молекулы и ионы, содержащие протактиний, рассматриваются как перспективные объекты для возможного обнаружения P,T-нечётных эффектов в низкоэнергетических процессах («настоельных экспериментах»), так как для ядра протактиния предсказано большое значение шиффовского момента [2]. Наибольший интерес представляют полярные линейные молекулярные ионы, характеризующиеся интенсивным взаимодействием электронной оболочки с шиффовским моментом и удобные для удержания в ловушке. Для организации подобных экспериментов необходима информация об особенностях электронного строения молекулы или молекулярного иона в низколежащих состояниях и электронных переходах.

В работе выполнено моделирование электронной структуры молекулярного иона PaO^+ релятивистским методом связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCCSD) [3]. Расчёты проводились с использованием высокоточных согласованных по форме релятивистских псевдопотенциалов [4] с помощью программных пакетов DIRAC и EXP-T. Исследованы состояния с двумя электронами над состоянием с заполненными оболочками PaO^{3+} .

Получены кривые потенциальной энергии низколежащих электронных состояний иона PaO^+ . Предсказана высокая плотность состояний в низкоэнергетической области. Основное состояние иона PaO^+ предположительно имеет проекцию полного электронного углового момента, равную 1. Состояние 0^+ «с замкнутой оболочкой», удобное для обнаружения P,T-нечётных эффектов, связанных с большим шиффовским моментом, является первым возбуждённым и, по всей видимости, долгоживущим. Качественные особенности исследованных электронных состояний интерпретированы в терминах натуральных спинов, для представления и предварительного анализа которых применён новый способ визуализации [5].

Литература

1. Wilson R.E. et al. Protactinium and the intersection of actinide and transition metal chemistry // Nat. Commun. 2018. Vol. 9. P. 622.
2. Auerbach N. et al. Collective T- and P-Odd Electromagnetic Moments in Nuclei with Octupole Deformations // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4316..
3. Zaitsevskii A., Eliav E. Pade extrapolated effective Hamiltonians in the Fock space relativistic coupled cluster method // Int. J. Quantum Chem. 2018. Vol. 118. P. e25772.
4. Mosyagin N.S. et al. Generalized relativistic effective core potentials for actinides // Int. J. Quantum Chem. 2016. Vol. 116. P. 301– 315.
5. Макинский Д.А. Натуральные спиноры переходов и прогнозирование возможности лазерного охлаждения молекул // Сборник тезисов VIII Всероссийского молодежного научного форума «Open Science 2021». 17 – 19 ноября 2021 г. С. 20. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Гатчина, 2021.





Разработка алгоритма быстрого расчета констант скоростей неадиабатических переходов с аппроксимацией части колебательных мод

Мартынов А.И.¹, Белов А.С.²

Аспирант, 4 год обучения

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

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

E-mail: i.martinov2@rambler.ru

Чтобы найти константы скоростей неадиабатического (IC) и интеркомбинационного (ISC) переходов, нужно обратиться к численным методам [1]. Для проведения расчета требуется знать координаты атомов, энергии переходов, константы неадиабатического и спин-орбитального взаимодействий, которые получают с помощью *ab initio* методов. Так же требуется предварительная подготовка данных с целью того, чтобы они соответствовали условиям Экарта. Находить скорости IC и ISC переходов умеют такие программы, как RATE [2], MOMAP [3], которые используют выходные данные, полученные из расчетов на проприетарных программах TurboMol и Gaussian [2].

В данной работе был разработан алгоритм расчета IC и ISC переходов на базе метода Биксона-Джортнера-Плотникова[1] с использованием трех типов аппроксимации для плотности состояний. Плотность аппроксимируется тремя типами функций: Пекара[4], Гаусса, а так же гибридной функцией. В последнем случае только часть мод аппроксимируется Гауссовой функцией, а вклад остальных находится прямым перебором. В расчет включаются только те моды, чьи факторы Хуанга-Риса и константы взаимодействия соответствуют заданному порогу. На основе алгоритма написана программа NATRC[5], которая использует в качестве входных параметров выходные данные расчетов, проведенных на GAMESS.

Работа программы была апробирована на полиаценах, на которых были получены IC и ISC скорости, совпадающие по порядку величины с экспериментальными. Так же, программа успешно определяет, является ли рассматриваемый случай исключением из правила Каша или нет. Например, расчет показывает, что для нафталина квантовый выход флуоресценции с S1 в 7.5 млн раз выше, чем с S2, в то время как для азулена выход с S1 в 902 раза меньше, чем S2. Полученные данные говорят о том, что разработанная программа может использоваться для теоретического исследования кинетики фотовозбужденных состояний.

Литература

1. Valiev R. R. et al. First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions //Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. Vol. 20. P. 6121-6133.
2. Валиев Р. Р. Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрөгетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены: дис... докт. хим. наук: 02.00.04 – НИ ТГУ, Томск, 2019 – 230 с.
3. Niu Y. et al. MOlecular MAterials Property Prediction Package (MOMAP) 1.0: a software package for predicting the luminescent properties and mobility of organic functional materials //Molecular Physics. 2018. Vol. 116. P. 1078-1090.
4. Пекар С. И. Избранные труды / Под ред. В. Г. Барьяхтара. Киев: Наук. Думка. 1988.
5. <https://github.com/Arthur140/NATRC> (Исходный код программы NATRC).



Определение ориентационной упорядоченности слоев в мембране из оксида графита методом спинового зонда

Матвеев М.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: matveev2002@yandex.ru

Оксид графита – слоистый материал, состоящий из графеновых слоев, несущих кислородсодержащие группы (гидроксильные, карбонильные, эпоксидные и т.д.). Мембраны из оксида графита (mGO) обладают уникальной избирательной проницаемостью для жидкостей и газов. Одним из факторов, определяющих проницаемость мембран, является упорядоченность графеновых слоев [1], однако до недавнего времени не существовало надежных экспериментальных методик, позволяющих количественно характеризовать ориентационную упорядоченность мембран. В работе [2] была показана принципиальная возможность определения ориентационных параметров порядка графеновых слоев в mGO методом спинового зонда. Методика основана на сорбции стабильных парамагнитных молекул на внутреннюю поверхность мембраны, при этом упорядоченность зонда отражает упорядоченность слоев.

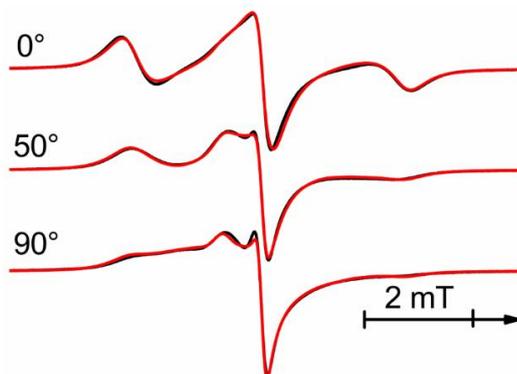


Рис. 1. Угловая зависимость спектров ЭПР системы TEMPOL-mHGO-CH₃OH; черным - экспериментальный спектр, красным - результат моделирования.

Настоящая работа посвящена изучению зависимости упорядоченности нитроксильных спиновых зондов в мембранах из оксида графита от природы зонда, условий сорбции парамагнитной примеси на внутреннюю поверхность mGO и способа получения мембраны. Ориентационные параметры порядка зондов в мембранах определялись с помощью численного моделирования серии спектров ЭПР, зарегистрированных при разных положениях мембраны относительно силовых линий магнитного поля спектрометра. На рис. 1 приведена угловая зависимость спектра ЭПР системы TEMPOL-mGO-MeOH и результат совместного компьютерного моделирования спектров. Установлено, что зонды, содержащие ароматические фрагменты, более чувствительны к ориентационной упорядоченности слоев в mGO. Кроме того, существенное влияние на упорядоченность слоев оказывает способ получения мембраны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-19120 мк.

Литература

1. Abozar Akbari, et al. Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide // Nature communication, 2015, V 7.
2. N.A. Chumakova, A.T. Rebrikova, A.V. Talyzin, N.A. Paramonov, A.Kh. Vorobiev and M.V. Korobov, Properties of Graphite Oxide Powders and Membranes as Revealed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // J. Phys. Chem. C., 2018, V. 122, P. 22750–22759.

Фотофизические свойства диметиламино-замещённых стироловых красителей в протонированной и непротонированной формах

Медянцева Е.С.^{1,2}, Шпота В.А.¹, Лобова Н.А.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Московский физико-технический институт, Москва, Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Центр Фотохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: evgenkuppfer@gmail.com

Рассмотрено фотофизическое поведение красителей DAST и DASPI при изменении pH среды. Исследование было проведено методами спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, а также расчётными методами квантовой химии.

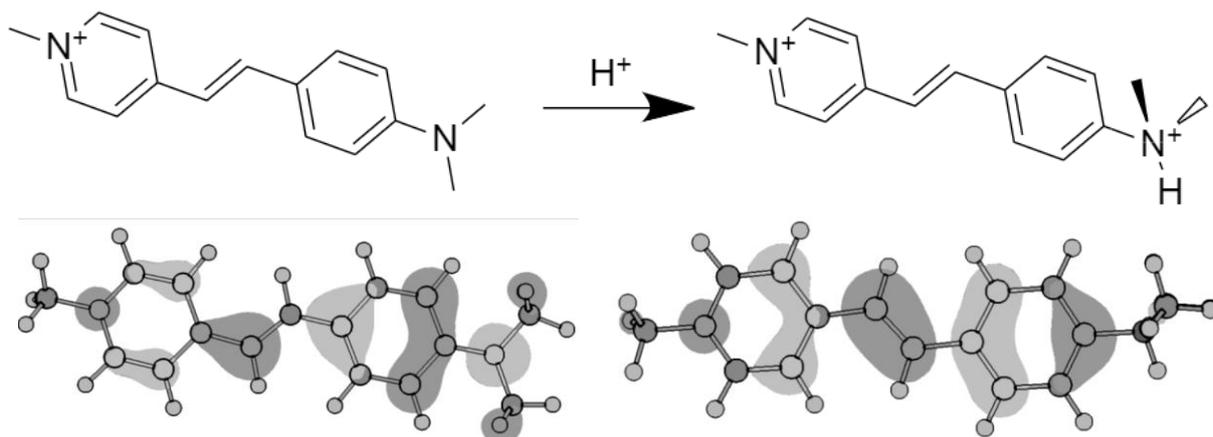


Рис. 1. ВЗМО непротонированной формы катионной части красителя (слева) и ВЗМО протонированной формы (справа).

Появление заряда на атоме азота диметиламино-группы вследствие протонирования приводит к укорачиванию хромофора красителя и выведению атома азота из сопряжения. При этом, длина волны поглощения сокращается более чем на 100 нм ($\lambda = 450$ нм для непротонированного раствора красителя в воде и $\lambda = 330$ для протонированного), что хорошо согласуется с теоритическими расчётами методом функционала плотности ($\Delta\lambda \approx 100$ нм).

Данные красители являются перспективными в области разработки супрамолекулярных систем типа «гость хозяин». Комплексы данного типа обладают высокой устойчивостью к фотодеструкции, что делает исследование этих систем особенно важным в области разработки органических лазеров и материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами.

Литература

1. Ushakov E. N. et al. Supramolecular dimerization and [2+ 2] photocycloaddition reactions of crown ether styryl dyes containing a tethered ammonium group: structure–property relationships // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 119. – P. 13025-13037.
2. Koshkin A. V., Aleksandrova N. A., Ivanov D. A. The fluorescence study of a styryl dye supramolecular complexes with cucurbit [6] uril and cucurbit [7] uril included in gels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – V. 81. – P. 303-310.
3. Tian T. et al. DAST optical damage tolerance enhancement and robust lasing via supramolecular strategy // *ACS Photonics*. – 2020. – V. 7. – P. 2132-2138.



Молекулярное моделирование реакции гидролиза в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE

Мулашкина Т.И.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: arxipova.t.i@gmail.com

Фосфотриэстеразы известны своей способностью гидролизовать органофосфаты. В данной работе исследован гидролиз субстратов с различной нуклеофугностью: дибутил-4-нитро-фенилфосфат (**1**) и дибутилфенилфосфат (**2**) в активном центре фосфотриэстеразы из бактерии *Pseudomonas diminuta* (Pd-PTE). По данным рентгеноструктурного анализа активный центр фермента включает в себя два катиона d-металлов, которые координированы четырьмя остатками гистидина (His55, His57, His201, His230), аспартатом (Asp301), карбоксилированным остатком Lys169 и субстратом. Кроме того, трехмерная структура показывает, что оба катиона металла взаимодействуют с мостиковым гидроксид-анионом, который непосредственно участвует в реакции гидролиза.

В активном центре фосфотриэстераз могут встречаться различные двузаряженные катионы металлов. Для Pd-PTE нативным металлом является цинк, однако более высокую активность фермент проявляет с кадмием и кобальтом. В связи с этим нами были изучены системы и с цинком, и с кобальтом в активном центре фосфотриэстеразы.

В данной работе были проведены расчеты молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ): для геометрических оценок – без добавления смещающего потенциала, для построения профиля – с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки. В обоих случаях, активный центр фосфотриэстеразы и органосфосфат описывались неограниченным методом теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G**, для описания катионов металлов использовался псевдопотенциал LANL2DZ. Важно отметить, что при образовании катиона кобальт может образовывать низко- и высокоспиновые комплексы. В нашей структуре был взят высокоспиновый комплекс и общая мультиплетность для двух катионов кобальта составила 7. В случае системы с цинком в активном центре мультиплетность была равна 1. Для описания молекулярно-механической части использовалось силовое поле CHARMM.

В качестве геометрических критериев были выбраны расстояния нуклеофильной атаки (P-O_N) и разрывающейся связи (P-O_{Ph}), анализ которых показал, что в соединении **1** с хорошей уходящей группой связь P-O_N больше, чем в соединении **2** с плохой уходящей группой. А связь P-O_{Ph} более склонна к разрыву в соединении **1**, чем в соединении **2**.

Результаты КМ/ММ-МД моделирования с зонтичной выборкой, обработанные методами анализа взвешенных гистограмм (WHAM) и зонтичного интегрирования (UI) позволили получить профили энергии Гиббса реакций гидролиза. Их анализ показал, что гидролиз дибутил-4-нитро-фенилфосфата (**1**) происходит с невысокими барьерами (< 3 ккал/моль), тогда как гидролиз дибутилфенилфосфата (**2**) не осуществим, так как образование фермент-продукта энергетически не выгодно. Таким образом, показана неспособность Pd-PTE гидролизовать органофосфаты с плохой уходящей группой.

Полученные результаты верны как для системы с цинком, так и для системы с кобальтом, что говорит о не существенном различии в эффективности реакции гидролиза рассмотренных металлов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-33-70001).





QТАИМ сравнение аминобензола и белого стрептоцида

Нефедова И.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: irina.nefedova1998@gmail.com

Белый стрептоцид (I) применяют, как противомикробное бактериостатическое средство, синтезируемое из аминобензола (II) [1]. В структуре молекул I и II присутствуют общие элементы (Рис.), поэтому квантово-химическое исследование этих веществ позволит описать изменения в перераспределении электронной плотности аминобензольного фрагмента C_6H_6N , возникающие под воздействием $-SO_2NH_2$.

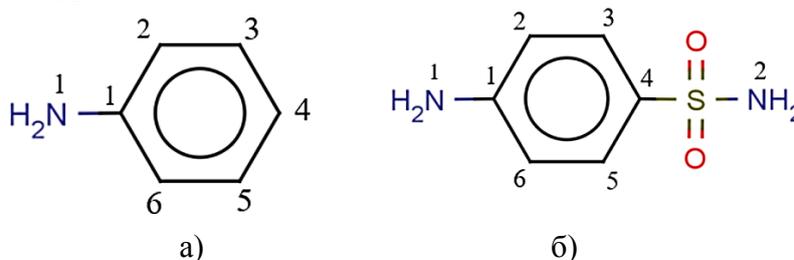


Рис. 1. а) аминобензол (I), б) белый стрептоцид (II).

Геометрия I и II оптимизирована методом B3LYP в программе Gaussian 03 [2]. Объемы $V(\Omega)$ и заряды атомов $q(\Omega)$ получены в «квантовой теории атомов в молекулах» - QТАИМ [3] с помощью пакета программ AIMALL [4], суммированы в параметры групп и сведены в Таблицу (нумерация атомов С и N в Таблице соответствует Рис. 1).

Таблица 1. Заряды и объемы групп ($q(R)$, $V(R)$) и атома Н ($q(\Omega)$, $V(\Omega)$) в ($C_6H_4NH_2$, $C_6H_8N_2O_2S$)

Параметр	Молекула	1NH ₂	1C	2CH	3CH	4C	5CH	6CH	H/SO ₂ *	2NH ₂
$q(R)$, а.е.	I	-0.350	0.388	-0.018	0.003	0.001	0.003	-0.018	-0.009	-
	II	-0.341	0.419	0.008	0.078	-0.156	0.078	0.008	0.349	-0.443
$V(R)$, А ³	I	27.09	9.06	19.96	19.74	20.15	19.74	19.96	7.52	-
	II	26.78	8.91	19.74	18.47	10.90	18.47	19.74	46.21	26.55

*для молекулы I указаны параметры Н, для II – группы SO₂

Аминогруппа в I понижает заряды и увеличивает объем CH, находящихся в орто-положении (Таблица), присутствие фрагмента SO₂NH₂ в II ослабляет влияние, оказываемое NH₂ на данные CH. Кроме того, наличие SO₂ приводит к изменению $q(R)$, $V(R)$ группы 1NH₂, так $q(1NH_2)$ увеличен на 0.009 а.е., $V(1NH_2)$ снижен на 0.32 А³. Соседство с SO₂ аминогрупп в II отражается в понижении $q(2NH_2)$ на 0.097 а.е. и $V(2NH_2)$ на 0.54 А³, по сравнению с аналогичными параметрами для 1NH₂ в I. Присутствие в составе II атомов кислорода, которые являются акцепторами электронной плотности ($\rho(r)$), приводит к оттоку доли $\rho(r)$ атомов и групп ароматического кольца в сторону О. Это перераспределение $\rho(r)$ в II сопровождается увеличением заряда бензольного цикла на 0.184 а.е. и уменьшением его объема на 12.58 А³ (в сравнении с -C₆H₄- молекулы I).

Литература

- Петров А.Ю., Зырянов В.А. Анализ лекарственных веществ, производных амидов бензосульфокислоты // Учебно-методическое пособие. 2015. С. 159.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
- Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. С. 532.
- Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>).



**Гетерометаллические терефталаты европия-лютеция:
фазовый состав и люминесцентные свойства****Носов В.Г., Колесник С.С., Мерещенко А.С.***Студент, 2 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: nosoff.vitia2018@yandex.ru*

Гетерометаллические терефталаты состава $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3 \cdot yH_2O$ ($x = 0-1$; $y = 0-4$; $1,4-BDC = n-C_6H_4(COO)_2$) были синтезированы напрямую из водных растворов. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии было доказано соответствие соотношений ионов европия и лютеция в жидкой и твёрдой фазах. Фазовый состав изучался методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии. По результатам исследования было обнаружено, что при низком содержании европия (1 ат.%) твердые растворы кристаллизуются в виде безводных терефталатов $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3$, при содержании европия более 40 ат.% происходит образование кристаллогидрата $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3 \cdot 4H_2O$, а в диапазоне 2-40 ат.% европия образуется смесь приведенных выше фаз. Для фазы $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3 \cdot 4H_2O$ параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением концентрации ионов лютеция.

Смешанные терефталаты европия-лютеция проявляют стоксовую фотолюминесценцию возбуждению ультрафиолетовым светом с длиной волны 280 нм в полосу поглощения терефталат-иона. В спектре люминесценции наблюдаются характерные узкие полосы иона Eu^{3+} , соответствующие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (577.6 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (587.9 и 591.5 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614.0 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (649.0 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (697.0 нм) при содержании европия более 6 ат. % и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (577.2 нм и 577.6 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (585.9, 588.4, 595.6 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (606.6, 610.2, 616.6, 619.4 (плечо), 621.8 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (649.0 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700.0 нм) при содержании европия 2 и 4 ат.%. Исходя из тонкой структуры спектров люминесценции и термогравиметрического анализа сделан вывод о неравномерном распределении иона европия между фазами. Измерены времена жизни возбуждённого состояния европия в зависимости от фазового состава (таблица 1). Выявлено, что для структуры для безводного терефталата время жизни люминесценции существенно больше, чем для структуры кристаллогидрата.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

Таблица 1. Времена жизни возбуждённого состояния 5D_0 для гетерометаллических терефталатов европия-лютеция в зависимости от соотношения ионов РЗЭ

χ_{Eu} (%)	τ_1 , мс	τ_2 , мс	Φ , %
100	0.390		10 ± 1
60	0.435		11 ± 1
10	0.449		12 ± 1
6	0.459		16 ± 1
4	0.392	1.602	22 ± 1
2	0.367	1.878	22 ± 1





Синтез и строение октаэдрического комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$

Петин А.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: pvo73a@gmail.com

Моноядерные комплексы железа представляют значительный интерес в качестве моноионных магнитов, поскольку обладают магнитной анизотропией и проявляют медленную релаксацию намагниченности [1]. Однако, изучено не так много моноионных магнитов на основе комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Также, соединения железа широко известны в качестве систем со спиновыми переходами [2,3]. Поэтому синтез и исследование таких комплексов является важной задачей.

В работе представлены синтез, строение и спектральные свойства комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ (hfac – гексафторацетилацетонат анион, Ph_3PO – трифенилфосфин оксид). Структура соединения установлена методом рентгеноструктурного анализа. Координационный полиэдр атома железа представляет собой вытянутый октаэдр. Экваториальная плоскость образована четырьмя атомами кислорода hfac лигандов, в аксиальных позициях находятся атомы кислорода, принадлежащие Ph_3PO . Проведена УФ-видимая спектроскопия комплекса в растворах и в кристаллическом состоянии.

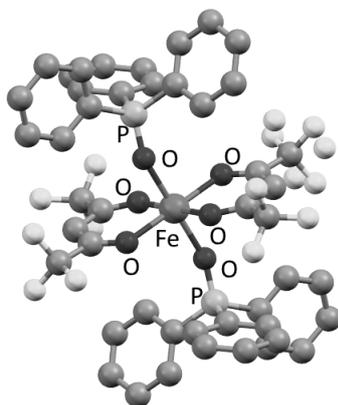


Рис.1. Молекулярная структура комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Юрьевой Е. А., а также к.х.н., в.н.с. Корчагину Д. В. и к.ф.-м.н., в.н.с. Шилову Г. В.

Литература

1. Feng M., Tong M.-L., 2018, Chem. Eur. J., 24, 7574 – 7594.
2. Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H., 2007, Coord. Chem. Rev., 251, 2606–2621.
3. A. Halcrow (ed), Spin-crossover materials – properties and applications, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2013, p. 568.





Структура и спектры эксиплексов дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, с бензолом и толуолом по данным квантовохимических расчётов

Самолыга А.А.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

¹*Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), кафедра физики супрамолекулярных систем и нанофотоники, Москва, Россия*

E-mail: kenegire@gmail.com

В приближении стационарной и нестационарной теории функционала плотности и нестационарной теории функционала плотности исследовано взаимодействие красителя дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF2) с поверхностью силикагеля и образование адсорбированным красителем эксиплексов с бензолом и толуолом.

Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики комплексов, проанализирована геометрия систем. Показан и объяснен батохромный сдвиг спектра флуоресценции DBMBF2 и его эксиплексов с бензолом и толуолом при адсорбции красителя на силикагеле.

На основании рассчитанных малликовских зарядов на атомах показано увеличение степени переноса заряда в эксиплексе DBMBF2 с бензолом при его адсорбции на силикагеле и объяснён батохромный сдвиг полосы флуоресценции эксиплекса при его взаимодействии с силикагелем.

Исследовано влияние слоя адсорбированных молекул воды на поверхности силикагеля на энергию адсорбции красителя и свойства эксиплексов.

Расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала BHHLYP и базисами SVP (оптимизация геометрии) и TZVP (энергетические характеристики) с учетом дисперсионной поправки в приближении D3BJ. Используются стандартные пакеты квантово-химических программ ORCA (v4.2.1), GAMESS US (version 11 Nov 2017 (R3)) и Firefly (v8.2.0 build 10258). Использована кластерная модель силикагеля Si10O11(OH)18, полученная ранее в ЦФ РАН вырезанием фрагмента Si10O11 из аморфной структуры SiO₂, построенной методом молекулярной динамики, с дополнением оборванных связей гидроксильными группами [1].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00383).

Литература

1. Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silica nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. N. 13. P. 1440–1447.





**Изучение особенностей реакций гидрирования
ненасыщенных углеводородов параводородом
Свиязов С.В.^{1,2}**

Студент, 5 курс специалитета

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: s.sviyazov@tomo.nsc.ru

Одним из наиболее перспективных методов гиперполяризации ядерных спинов является индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ). Суть метода ИППЯ заключается в том, что спиновая корреляция атомов параводорода может частично сохраняться в продуктах и интермедиатах реакции гидрирования параводородом за счет парного присоединения, что приводит к значительному усилению сигнала ЯМР.

Катализаторы с одноатомным распределением активного компонента являются одним из наиболее перспективных классов гетерогенных катализаторов. Недавно была разработана перспективная каталитическая система для селективного гидрирования ацетилена - одноатомный катализатор Pd, нанесенный на дефектный графит-алмазный композит – Pd₁/ND@G. Было показано, что катализатор демонстрирует замечательные характеристики для селективного превращения пропина в пропилен. Также был исследован катализатор с другим распределением Pd (в виде кластеров) – Pd_n/ND@G. Данный катализатор Pd_n/ND@G также продемонстрировал замечательные характеристики в селективном гидрировании пропина при еще более низких температурах реакции. При этом было показано, что катализатор с одноатомным распределением палладия Pd₁/ND@G значительно более активен в парном присоединении водорода к пропину по сравнению с катализатором Pd_n/ND@G - для Pd₁/ND@G максимально наблюдаемое усиление сигнала ЯМР для продукта реакции (пропилена) составило порядка 89, в то время как для Pd_n/ND@G – 15 [1].

Для каталитического получения ядерных спиновых изомеров этилена перспективно использовать катализаторы гомогенного гидрирования. В данной работе использовался катализатор Уилкинсона ([Rh(PPh₃)₃Cl]) для селективного гидрирования ацетилена до этилена в CDCl₃. Было показано, что в спектрах ЯМР ¹H раствора сразу после гидрирования параводородом наблюдаются сателлитные сигналы, за счет естественного содержания изотопа ¹³C, что косвенно подтверждает обогащение спиновых изомеров этилена [2].

Перенос поляризации с ядер ¹H на ядра ¹³C интересен для изучения механизмов релаксации в газовой фазе. В данной работе получали гиперполяризованный пропан в реакции гетерогенного гидрирования пропилена параводородом на Rh/TiO₂. Далее поляризацию переносили с ядер ¹H на ядра ¹³C пропана с помощью импульсной последовательности PH-INEPT. В результате максимальная наблюдаемая поляризация на ядрах ¹³C составила 0.07 ± 0.01% и 0.030 ± 0.006% для метильной группы [1-¹³C]пропана и метиленовой группы [2-¹³C]пропана соответственно. В итоге в данной работе удалось впервые зарегистрировать спектры ЯМР ¹³C гиперполяризованного газа.

Литература

1. Dudari B. Burueva, Sergey V. Sviyazov, Fei Huang, Igor P. Prosvirin, Andrey V. Bukhtiyarov, Valerii I. Bukhtiyarov, Hongyang Liu, and Igor V. Koptuyug // Pd on Nanodiamond/Graphene in Hydrogenation of Propyne with Parahydrogen // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125 (49). P. 27221-27229.
2. K. V. Kovtunov, D. B. Burueva, S. V. Sviyazov, O. G. Salnikov, B. M. Goodson, E. Y. Chekmenev, I. V. Koptuyug // New aspects of parahydrogen-induced nuclear polarization for C₂-C₃ hydrocarbons using metal complexes // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70 (12). P. 2382-2389.





Электронная структура и оптические свойства спириборатов

Сидорин А.Е.¹, Самойлов И.С.²

Аспирант, 4 год обучения

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

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

E-mail: sae94@mail.ru

Среди координационных соединений бора можно выделить спирибораты, т.к. они проявляют интенсивную флуоресценцию в твердом состоянии и слабую - в растворе, что определяет перспективы их использования в промышленных и медицинских технологиях. Для повышения эффективности направленного синтеза новых функциональных материалов необходимо подробное изучение электронной структуры 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» трех спириборатных комплексов. В двух из которых лигандами выступают β -кетоимины с различными заместителями, а в третьем комплексе – ацетилацетон.

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/BHLYP/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 кафедры общей, неорганической и элементорганической химии Дальневосточного федерального университета.

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 замещение ацетилацетона β -кетоиминном приводит к уменьшению энергий электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ на 1.26 эВ, вследствие чего наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы абсорбционного спектра.

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 процессов электронной релаксации возбуждённых состояний органических хромофоров

Синенко Г.Д., Фархутдинова Д.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: grigorisin@gmail.com

Флуоресцентные производные пиранона-2 находят применение в органических диодах и в качестве меток в биоимиджинге. Было установлено, что среди впервые синтезированных веществ типа **A** лишь вещества **2** и **3-H⁺** демонстрировали высокие квантовые выходы флуоресценции (КВФ) (рис. 1). Для объяснения отличий в КВФ веществ **2** и **3-H⁺** по сравнению с веществами **1** и **3** соответственно было проведено квантовохимическое моделирование их фотофизических свойств в состояниях S_0 и S_1 .

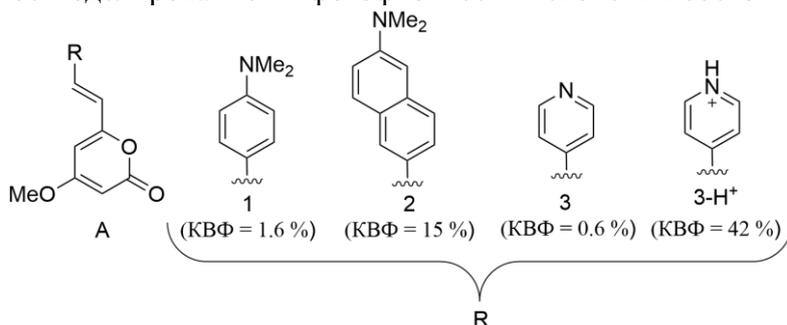


Рис. 1. Исследованные соединения **1**, **2**, **3** и **3-H⁺** структурного типа **A**. Представленные КВФ соответствуют растворителям диоксану (**1**, **2** и **3**) и воде (**3-H⁺**, pH = 2).

Параметры равновесной геометрии состояния S_0 были рассчитаны на уровне MP2/(aug)-cc-pVDZ. Дискретная модель метода потенциала эффективных фрагментов была использована для учёта влияния водного окружения на фотофизические свойства и геометрию состояния S_0 соединения **3-H⁺**. Энергии и силы осцилляторов вертикальных электронных переходов, а также равновесные геометрические конфигурации состояний S_1 и конических пересечений S_0 - S_1 для исследуемых веществ были рассчитаны с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ.

Рассчитанные длины волн вертикальных переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что в случае соединения **2** необходимо учитывать влияние внутримолекулярного вращения, связанного с изменением двугранного угла $H_3C-N-C-C$, и пирамидализации атома N на энергии вертикальных переходов. Для построения профиля минимальной энергии в электронно-возбужденном состоянии вдоль координаты внутренней конверсии и оценки энергетических барьеров на пути к коническому пересечению на уровне XMCQDPT2 разработана имплементация метода NEB поиска переходных состояний в рамках программного пакета Firefly.

Установлено, что безызлучательные переходы через коническое пересечение контролируются различными энергетическими барьерами в состоянии S_1 . Анализ разностных электронных плотностей для исследованных соединений выявил структурную и зарядовую зависимость в величинах данных барьеров и, как следствие, в КВФ.

Авторы благодарны своему научному руководителю, к.ф.-м.н. Боченковой А.В., за ценные советы при выполнении работы. 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 выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00126).



In silico исследование взаимодействия белка ORF8 SARS-CoV-2 с рядом макроциклических соединений

Смирнова Д.С, Малясова А.С.

Студент, 2 курс специалитета

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: 89605069250@mail.ru

Во всем мире сложилась сложная эпидемиологическая обстановка, связанная с возникновением в 2019 году новой коронавирусной инфекции, вызванной SARS-CoV-2. Этот коронавирус является третьим высокопатогенным коронавирусом наряду с SARS-CoV и MERS появившимся за последние два десятилетия. Лечение COVID-19, как и других вирусных заболеваний, в настоящее время находится на недостаточно развитом уровне. Данный факт обуславливает необходимость поиска новых лекарственных средств и методов лечения, которые позволят эффективно нарушать жизненный цикл вируса. Большой проблемой в терапии вирусных заболеваний является способность вирусов уклоняться от иммунного ответа хозяина. Мы полагаем, что поиск лекарственных препаратов, способных изменить уклончивость вируса от иммунного ответа хозяина очень перспективная стратегия, позволяющая организму справиться с инфекцией. Белок SARS-CoV-2 ORF8 является одним из ключевых белков, которые могут подавлять противовирусный иммунитет, причем белки нуклеокапсида, ORF8 и ORF3b SARS-CoV-2 вызывают самые сильные специфические ответы антител [1]. Анализ антител ORF8 и ORF3b позволяет диагностировать COVID-19 на ранней и поздней стадиях заболевания со специфичностью 99.5 %, т.е. данные антитела являются основными серологическими маркерами инфекции SARS-CoV-2.

Поэтому целью работы являлся анализ имеющихся сведений о строении и функционировании ORF8 и выполнение *in silico* исследования методом молекулярного докинга белка ORF8 к широкому ряду тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, способных к генерации активных форм кислорода при фотооблучении. Этот принцип фотоинактивации биосубстратов лежит в основе методов фотодинамической терапии онкозаболеваний, фотоинактивации лекарственно устойчивых форм бактерий и некоторых вирусов [2] и может быть полезен при борьбе с COVID 19 и другими вирусными инфекциями.

Исходя из литературных сведений выделены наиболее перспективные мишени в ORF8: консервативный N-концевой сигнальный пептид и структурный мотив (остатки 73-76), играющие определяющую роль в процессах накопления в эндоплазматическом ретикулуме, агрегации белка ORF8 и его взаимодействии с главным комплексом гистосовместимости I. Был осуществлен молекулярный докинг белка ORF8 с широким рядом макрогетероциклических соединений и установлено 6 сайтов связывания белка ORF8 с проанализированными МГЦ. Два сайта расположены непосредственно в области вышеупомянутых N-концевого сигнального пептида и структурного мотива 73-76.

В результате выполнения данного исследования были установлены соединения, наиболее эффективно связывающиеся с ORF8, а их фотодинамическая активность обуславливает потенциальную способность вызвать изменения в первичной структуре ORF8 и тем самым исключать его функцию по уклонению от иммунного ответа хозяина. Данные вещества планируются к синтезу и экспериментальному исследованию с белком ORF8.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-04-60108.

Литература

1. Nachim A., Kavian N., Cohen C. A., Chin A. W., Chu D. K., Mok C. K., Tsang O. T., Yeung Y. C., Perera R. A., Poon L. L. ORF8 and ORF3b antibodies are accurate serological markers of early and late SARS-CoV-2 infection // *Nature immunology*. 2020. V. 21. P. 1293-1301.
2. Lebedeva N., Gubarev Y., Koifman M., Koifman O. The Application of Porphyrins and Their Analogues for Inactivation of Viruses // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 4368.



**Адсорбция и Гигантское комбинационное рассеяние****додекантетрауксусной кислоты****Смирнов А.А., Стрельников А.С.***Студент, 2 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: st086257@student.spbu.ru*

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) современный метод колебательной спектроскопии, с помощью которого возможен анализ растворов очень низких концентраций благодаря большим коэффициентам усиления оптического сигнала [1]. Для исследований методом ГКР высокий интерес представляют практически значимые соединения, имеющие несколько разнесённых функциональных групп, каждая из которых способна к взаимодействию с поверхностью металла. Интерес к таким соединениям обусловлен их потенциалом инициировать формирование «горячих точек» за счёт сшивки наночастиц, что является предпосылкой для разработки новых эффективных методик их определения с повышенной чувствительностью. В настоящей работе представлено исследование методом ГКР додекантетрауксусной кислоты (ДОТК), известной также как тетракетан и являющейся основой широко используемых МРТ контрастов, таких как Гадотеровая кислота, Дотарем, Кларискан. ДОТК является производным циклена и имеет в центральном циклическом фрагменте четыре аминогруппы, к которым через вторичные атомы углерода присоединены карбоксильные группы. Все функциональные группы потенциально могут взаимодействовать с поверхностью металла при адсорбции молекулы на ГКР-субстрате.

Концентрационные и pH зависимости ГКР спектров ДОТК, полученные на наночастицах серебра, синтезированных по методу Крайтона [2], свидетельствуют о том, что адсорбция молекул на поверхности осуществляется через карбоксильные группы и сопровождается частичной агрегацией частиц. Исследование ДОТК, хелатированной гадолинием 3+, показало, что комплекс также способен удерживаться на поверхности и имеет характеристичный ГКР сигнал. Данный результат открывает принципиальную возможность разработки методики экспресс анализа гадотеровой кислоты в лекарственных препаратах с целью контроля их качества, а также использования комплекса ДОТК с гадолинием в мультимодальных МРТ-ГКР диагностических контрастах.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 92350587). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования».

Литература

1. Le Ru E.C., Etchegoin P.G. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. Vol. 63, № 1. P. 65–87.
2. Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1979. Vol. 75. P. 790.



Избирательная сольватация красителя 4-DASPI в бинарном растворителе вода этиленгликоль

Степко А.С.¹, Медведева А.А.²

Младший научный сотрудник

¹ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН, Москва, Россия

²Институт Кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: stepko.a@crys.ras.ru

В работе впервые представлены результаты эксперимента по исследованию спектра поглощения красителя 4-DASPI в бинарном растворителе этиленгликоль-вода при изменении доли этиленгликоля от 0 до 100 %. Из эксперимента получены зависимости положения максимума спектра поглощения и оптической плотности от концентрации бинарного растворителя. Интерес к данной паре растворителей имеет как фундаментальный, так и прикладной (использование в качестве фармацевтических наполнителей и т. д.) аспекты.

Опираясь на экспериментальные данные по положениям максимумов спектра поглощения, на основе модели Онзагера-Липтэя были найдены соответствующие этим положениям эффективные диэлектрические проницаемости растворов. Значения диэлектрической проницаемости, полученные из расчета, очевидно, соответствующие сольватной оболочке красителя, существенно отличаются от известных табличных значений макроскопической диэлектрической проницаемости для тех концентраций бинарного растворителя, которые были взяты в эксперименте, что указывает на эффект избирательной сольватации. При этом характер отклонения локальной диэлектрической проницаемости в сольватной оболочке от табличных значений свидетельствует о существенном обогащении сольватной оболочки этиленгликолем. Произведена оценка локального изменения мольной доли этиленгликоля в сольватной оболочке хромофора 4-DASPI. Показано, что приблизительно в середине диапазона изменения макроскопической объемной доли имеет место абсолютный максимум отличия локальной X_L и макроскопической X_M концентраций (рис.1). В этой точке происходит перестройка сольватной оболочки, характеризующаяся практически полным доминированием этиленгликоля над водой (рис.1), что соответствует точке перегиба на графике изменения оптической плотности с концентрацией.

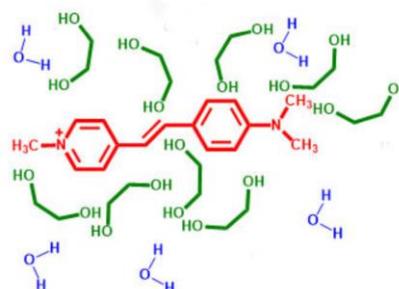
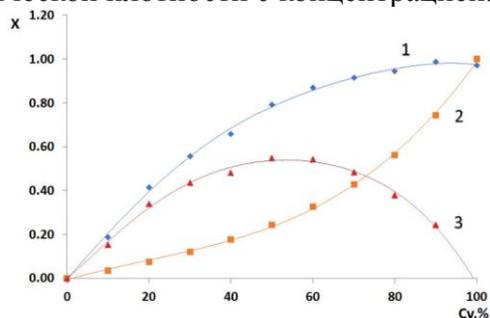


Рис.1. Слева: зависимость локальной мольной доли этиленгликоля в бинарном растворителе от его макроскопической объемной доли. 1 - этиленгликоль X_L , 2 - этиленгликоль X_M , 3 - ($X_L - X_M$). Справа: строение сольватной оболочки 4-DASPI в бинарной смеси вода-этиленгликоль.

Молекулярно-динамические и квантово-химические расчеты с явным рассмотрением молекул растворителя чрезвычайно сложны, ресурсоемки и малонадежны в связи с практическими ограничениями на размеры системы. В этой связи предлагаемый метод расчета относительно прост и позволяет выявить, по крайней мере, в полуколичественном приближении, наличие и основные особенности избирательной сольватации в полярных растворителях, состав сольватной оболочки, а также построить шкалу полярности на основе бинарного раствора с учетом избирательной сольватации хромофора.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.



Дизайн сольватохромного флуоресцентного красителя на основе модифицированного хромофора белка GFP

Фархутдинова Д.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: farkhutdinovada@gmail.com

Разнообразие фотохимических и спектральных свойств синтетических производных хромофоров флуоресцентных белков, обуславливает их использование в качестве флуоресцентных меток, а также при создании твердотельных излучателей и полимерных красителей. В данной работе методами квантовой химии высокого уровня точности исследованы фотофизические и фотохимические свойства новой модификации хромофора зеленого флуоресцентного белка GFP с CF3-заместителем в мета-положении. Для модифицированного хромофора экспериментально наблюдается большой квантовый выход флуоресценции в отличие от природного аналога несмотря на то, что в обоих хромофорах внутримолекулярное вращение не осложнено введением дополнительных групп.

Равновесные геометрические конфигурации хромофора в газовой фазе в основном и возбужденных электронных состояниях, а также энергии вертикальных переходов в спектрах поглощения и флуоресценции рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений ХМСҚДРТ2. Расчет энергетического спектра и анализ характера низколежащих электронно-возбужденных состояний продемонстрировал наличие оптически разрешенного возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Найдена геометрия конического пересечения основного и возбужденного состояний. Установлено, что геометрия конического пересечения обладает неплоской структурой и характеризуется поворотом вокруг двойной мостиковой связи и значительной пирамидализацией атома углерода имидазольного кольца. Анализ топографии поверхностей потенциальной энергии в области минимума на поверхности возбужденного состояния и вблизи конического пересечения позволил найти седловую точку вдоль координаты внутренней конверсии. Рассчитанное из значения энергетического барьера время жизни флуоресценции хорошо согласуется с экспериментальными данными. Высокие значения средних дипольных моментов в геометрии переходного состояния и конического пересечения, а также сильное разделение зарядов в данных структурах способствует их стабилизации в полярных растворителях и объясняет наблюдаемый сольватохромизм и зависимость квантового выхода флуоресценции от растворителя.

Полученные результаты впервые позволяют сделать вывод о влиянии индуктивных электроноакцепторных заместителей на механизм внутренней конверсии в модифицированных хромофорах белка GFP и установить важную роль электронных эффектов, влияющих на величину барьеров в электронно-возбужденных состояниях и значительно меняющих время жизни флуоресценции этих хромофоров в различных растворителях. Сольватохромные свойства новой флуоресцирующей модификации хромофора GFP являются ценными для биоимиджинга.

Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00126) 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.





Фотопроцессы в димерах 3,3'-диэтилтиакарбоцианина, 9-метилзамещённого красителя и димерных комплексах с кукурбит[8]урилом

Федотова Т.В.^{1,2}

Аспирант, 4 год обучения

¹Московский физико-технический институт (государственный университет), факультет молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия

²Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: tatyana.fedotova@phystech.edu

Для мономеров тиакробоцианиновых красителей характерным является существование в растворах равновесия между *транс*- и *цис*-изомерами. Для незамещённых тиакробоцианинов, а именно, для 3,3'-диэтилтиакробоцианина, стабильным является *транс*-изомер, тогда как для алкилмезозамещённого тиакробоцианина, 3,3'-диэтил-9-метилтиакробоцианина, имеет место равновесие между *транс*- и *цис*-изомерами [1-2]. Переход между изомерами тиакробоцианинов может происходить в основном состоянии, при изменении полярности среды, в результате димеризации или взаимодействия с молекулами иного рода, например, с фрагментами ДНК [3], а также в результате фотовозбуждения. Более того, при добавлении кавитандов – кукурбит[8]урила – к растворам полиметинов имеет место образование димерных комплексов [4], что приводит к значительному изменению спектрально-люминесцентных и спектрально-кинетических свойств таких супрамолекулярных систем, и в частности, к увеличению времени жизни молекул красителей в триплетном состоянии, к возникновению термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции в растворах при комнатной температуре. Такие особенности супрамолекулярных систем позволяют использовать их для создания фотоуправляемых молекулярных машин, флуоресцентных меток, а также для создания нового поколения материалов для устройств гибкой электроники.

В настоящей работе методами абсорбционной спектроскопии, флуориметрии и наносекундного лазерного фотолиза проведено сравнительное исследование 3,3'-диэтил-9-метилтиакробоцианина (МТКЦ) и 3,3'-диэтилтиакробоцианина (ТКЦ) и их комплексов с кукурбит[8]урилом в водных растворах. Димерные комплексы ТКЦ с кукурбит[8]урилом, состоящие из *транс*-изомеров, проявляют только термически активированную замедленную флуоресценцию, тогда как димерные комплексы МТКЦ, состоящие из *цис*-изомеров, проявляют как замедленную флуоресценцию, так и фосфоресценцию при комнатной температуре. Показано, что димерные комплексы МТКЦ и ТКЦ с кукурбит[8]урилом участвуют в реакции одноэлектронного фотоокисления.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Автор выражает благодарность Захаровой Г.В. и Чибисову А.К.

Литература

1. Chibisov A.K., Shvedov S.V., Görner H. // J. Photochem. Photobiology A: Chemistry. 2001, V. 141. N 1. P. 39.
2. Vladimirova K.G., Freidzon A.Y., Bagatur'yants A.A. et al. // High Energy Chem. 2008, V. 42. N 4. P. 275.
3. Tatikolov A. S. et al. Enhancement of photoisomerization of polymethine dyes in complexes with biomacromolecules // Chemical Physics Letters. 2013, V. 556. P. 287.
4. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Авакян Л.С., Федотова Т.В., Гутров В.Н. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022, № 2. С. 199.



Моделирование квазиadiaбатического перехода протона и оценка Н/Д изотопных эффектов в гомосопряженных анионах фосфорсодержащих кислот

Чакалов Э.Р.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: st086266@student.spbu.ru

Изучение геометрии короткой прочной водородной связи, а именно положения мостикового протона, делокализованного между двумя тяжелыми атомами, является интенсивно обсуждаемой и быстро развивающейся частью физической химии в связи с актуальными вопросами в современной теории химической связи и реакционной способности, биохимии и ферментативного катализа, прикладной электрохимии.

Одними из самых известных типов комплексов с сильными водородными связями являются гомосопряженные анионы – комплексы кислот (АН) с их сопряженными основаниями (А⁻), т.е. комплексы вида (АН)_nА⁻ ($n = 1, 2, \dots$). Однако, для случая фосфорсодержащих кислот (фосфиновых, фосфиновых, фосфорных), гомосопряженные анионы фактически не изучены. В частности, в литературе почти отсутствуют данные о положениях и динамике мостиковых протонов, а также о взаимном влиянии водородных связей в комплексах с $n > 1$ [1].

В настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты (DFT) гомосопряженных анионов дифенилфосфорной (PhO)₂POOH и дифенилфосфиновой Ph₂POOH кислот [2] с $n = 1, 2$ (Рис. 1). Для комплексов состава 1 : 1 построен двумный ангармонический потенциал квазиadiaбатического перехода мостикового протона для определения его наиболее вероятного и колебательно усредненного положения, а также спектральных свойств: химических сдвигов, усредненных по колебательной волновой функции нулевого колебательного уровня, и Н/Д изотопных эффектов на химических сдвигах ¹H и ³¹P при замене протона на дейтрон. Для комплексов состава 1 : 2 построена поверхность потенциальной энергии как функция положений двух мостиковых протонов, показывающая антикооперативность двух эквивалентных водородных связей, т.е. взаимное ослабление (удлинение) их вследствие противоположных направлений электронной поляризации центрального фрагмента POO⁻.

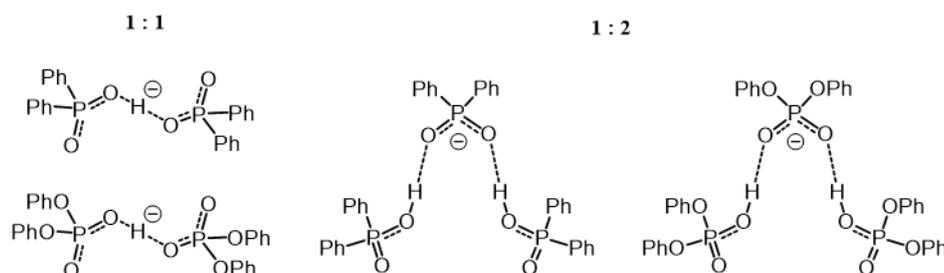


Рис. 1. Схематичные структуры комплексов, рассмотренные в настоящей работе.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю П.М. Толстому. Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ» при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-13-00050).

Литература

1. Detering C., Tolstoy P. M., Golubev N. S., Denisov G. S., Limbach H.-H., Vicinal H/D Isotope Effects in NMR Spectra of Complexes with Coupled Hydrogen Bonds. *Phosphoric Acids // Doklady Physical Chemistry*, 2001, № 379, p. 1–4.
2. Mulloyarova V. V., Giba I. S., Kostin M. A., Denisov G. S., Shenderovich I. G., Tolstoy P. M. Cyclic Trimers of Phosphinic Acids in Polar Aprotic Solvent: Symmetry, Chirality and H/D Isotope Effects on NMR Chemical Shifts // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, № 20, p. 4901–4910.

**Магнитно-структурные корреляции в пиридил-замещённых нитронилнитроксильных радикалах****Чернавин П.А.^{1,2}, Богомяков А.С.^{1,2}, Толстиков С.Е.¹, Романенко Г.В.¹, Летагин Г.А.²***Студент, 1 курс магистратуры*¹*ФБГУН Институт Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*²*ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия**E-mail: p.chernavin@g.nsu.ru*

Активное развитие области химии, связанной с дизайном молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами, обусловлено высокой вариативностью физико-химических свойств данного класса соединений. Магнитные свойства данных систем связаны с наличием ферромагнитных или антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, которые можно разделить на внутримолекулярные (между ионом металла и радикалами) и межмолекулярные взаимодействия, возникающих из-за коротких контактов радикальных фрагментов друг с другом. Для систематизации накопленной информации и установления общих механизмов возникновения обменных взаимодействий исследователи прибегают к поиску корреляций между структурой и магнитными свойствами.

В данной работе проведёно исследование магнитно-структурных корреляций для ряда пиридил-замещённых нитронилнитроксидов NN^R ($R = Me, Et, n-Pr, i-Pr, c-Pent, c-Hex, Ph, OMe$). Анализ кристаллической структуры с использованием результатов квантово-химических расчётов позволил выявить эффективные каналы обменных взаимодействий и установить магнитную структуру NN^R . На основе полученных данных были подобраны подходящие модели обменно-связанного кластера и выполнен анализ экспериментальных магнетохимических данных (температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_M и эффективного магнитного момента μ_{eff}) с использованием уравнения Ван-Флека. Для радикала NN^{Me} обнаружено, что квантово-химические расчёты с использованием данных структуры при комнатной температуре не согласуются с данными зависимости μ_{eff} от температуры. Исследование структуры при 140 К показало, что происходит структурный переход при понижении температуры, в результате которого меняется магнитный мотив.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-13-00380).



Эффективность усиления флуоресценции анизотропными наночастицами с несколькими плазмонными модами при двухфотонном возбуждении

Шокова М.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: shokova-masha@mail.ru

Известно, что при взаимодействии наночастиц благородных металлов с длиной волны в видимом диапазоне возможно возбуждение локализованного поверхностно-плазмонного резонанса (ППР), приводящее к появлению областей с повышенной интенсивностью электромагнитного поля. В свою очередь, это может значительно повлиять на процессы возбуждения и релаксации молекул флуорофоров, находящихся вблизи наночастиц [1]. В зависимости от степени спектрального перекрытия между полосой ППР и полосой поглощения либо испускания флуорофора можно достичь увеличения констант скоростей возбуждения или испускания.

В последнее время активно изучаются металлические наноструктуры с несколькими плазмонными модами для одновременного перекрытия с полосами поглощения и испускания белка [2]. При однофотонном возбуждении указанные вклады в усиление сигнала примерно одинаковы. С практической точки зрения интерес вызывает возможность двухфотонного возбуждения флуоресценции светом ближнего ИК-диапазона.

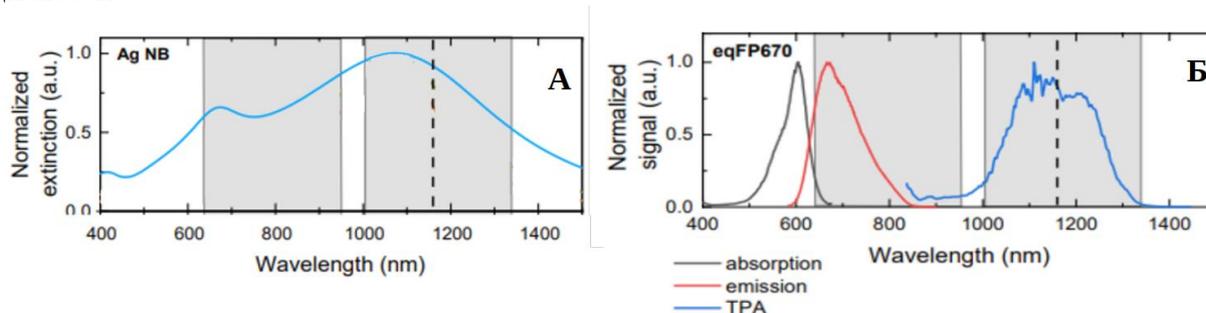


Рис.1. А Рассчитанный спектр экстинкции нанобрусков Ag с соотношением длины и ширины 1:1.55; Б Спектры поглощения при одно-(черный) и двухфотонном возбуждении (синий) и спектр испускания (красный) белка eqFP670.

В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD) было изучено усиление флуоресценции красного флуоресцентного белка eqFP670 вблизи наночастицы серебра с формой нанобруса и соотношением длины к толщине 1:1.55. Данная частица имеет две плазмонные моды, близкие по энергии к полосам двухфотонного поглощения (1180 нм) и испускания (670 нм) хромофора eqFP670 (рис.1).

Показано, что при двухфотонном возбуждении коэффициент усиления оказался равен 103, основной вклад вносит локальное усиление электромагнитного поля на длине волны двухфотонного поглощения флуорофора.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-23-00454.

Литература

1. Олейников В.А., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю. Нанобиогридные структуры на основе плазмонных или флуоресцентных наночастиц и ретиналь-содержащих белков // Успехи биологической химии. 2020, т. 60. с. 411-444.
2. Bochenkov, V., Lobanova, E., Shakhov, A., Astafiev, A., Bogdanov, A., Timoshenko, V., Bochenkova, A. Plasmon-enhanced fluorescence of EGFP on short-range ordered ag nanohole arrays // Nanomaterials. 2020, №10. p. 2563-2574.

Энергии групп *цис* и *транс* изомеров метилового красного

Щенухина А.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Тверской государственный университет, химико-технологический факультет,

Тверь, Россия

E-mail: alinaschenuhina@gmail.com

Методом B3LYP оптимизирована геометрия двух изомеров метилового красного с *транс*- (I) и *цис*-положением (II) ароматических колец относительно диазогруппы $-N=N-$ (Рис.). В рамках QTAIM [1] получены полные электронные энергии групп - $E(R)$. Ранее внутримолекулярные взаимодействия в I и II рассмотрены в [2].

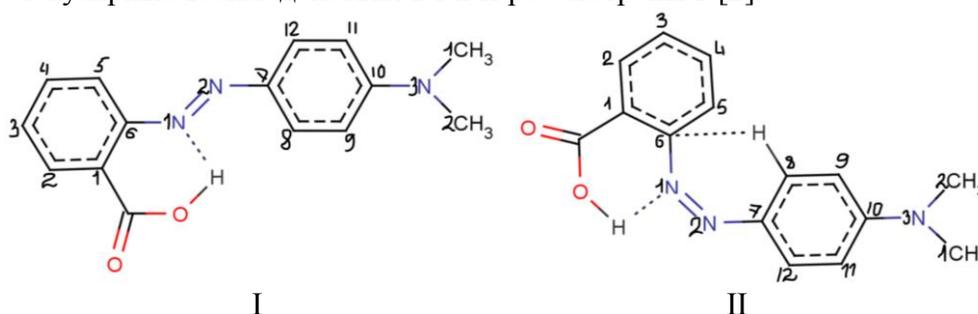


Рис. 1. *Транс*-изомер метилового красного — I, *цис*-форма — II.

Поскольку $E(R)$ зависит от метода и расчетного базиса, то для сравнения групп наиболее удобно использовать ее относительное значение $\Delta E(R)$ (Таблица). Вычисление $\Delta E(R)$ проводилось вычитанием из текущей величины $E(R_i)$ стандартного параметра $E(R_{cm})$, в качестве которого выбраны $E(R)$ наиболее стабильной и энергетически выгодной молекулы — I.

Таблица 1. Относительные энергии групп* $\Delta E(R)$ изомеров метилового красного, в кДж/моль

	COOH	1C	2CH	3CH	4CH	5CH	6C	1N	2N
I	0	0	30	20	20	20	480	0	80
II	40	-10	40	30	20	0	380	80	200
	7C	8CH	9CH	10C	11CH	12CH	3N	1CH ₃	2CH ₃
I	540	10	10	710	10	0	0	0	0
II	460	-10	10	700	10	10	20	0	0

*нумерация групп и атомов соответствует нумерации на рисунке, в затемненных ячейках показаны $E(R_{cm})$

Стабилизация $E(C)$ отмечена в I для 1C, связанного с COOH, тогда как в случае 6C, 7C и 10C происходит значительное увеличение $E(C)$ (Таблица). В изомере II величина $E(C)$ на соответствующих атомах несколько снижена, что приводит к снижению полной электронной энергии каждого ароматического цикла *цис*-формы на 100 кДж/моль, в сравнении с $E(C_6H_4)$ соответствующих фрагментов структуры I. Атомы азота диазогруппы в I отличаются параметром $E(N)$: значение $\Delta E(N)$ показывает дестабилизацию $E(2N)$ и увеличение $E(2N)$ на 80 кДж/моль, тогда как 1N обладает минимальным значением и принято за $E(N_{cm})$. По отношению к I в конформере II величина $E(N)$ выше, для $E(1N)$ - на 80 кДж/моль, для $E(2N)$ - на 120 кДж/моль. Таким образом, с появлением второго внутримолекулярного слабого взаимодействия в II энергия бензольных фрагментов снижается, а $-N=N-$ увеличивается.

Литература

- Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. С. 532.
- Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Внутримолекулярные слабые взаимодействия в метиловом красном // Математика и математическое моделирование. Сборник материалов XV Всероссийской молодежной научно-инновационной школы (13-15 апреля 2021. Саров). Саров. 2021. С. 31–33.



ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

II

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- химическая термодинамика и термохимия,
- гомогенная и гетерогенная кинетика,
- механизмы и кинетика некаталитических процессов в газовой, жидкой и твёрдой фазах,
- биофизическая химия,
- фотохимия,
- физическая химия материалов и растворов,
- поверхностные явления и адсорбция,
- проведение физико-химических исследований (методы и приборная база).

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.*

Зубанова Екатерина Михайловна, *к.х.н., н.с.*

Янкова Татьяна Сергеевна, *к.х.н., м.н.с.*





**Термодинамика молекулярного комплексообразования рутина
с гидроксипропил- β -циклодекстрином в водно-этанольных растворителях**

Алистер Д.А., Кушнир Р.А.

Магистрант, 2 год обучения

Ивановский химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: matchoaa@mail.ru

Всё более востребованным продуктом на фармацевтическом рынке становятся флавоноиды — природные соединения растительного происхождения. Флавоноиды представляют собой природные полифенольные соединения, которые являются перспективными при лечении нейродегенеративных и сердечно-сосудистых заболеваний [1]. Рутин (Rut), один из представителей флавоноидов, обладает противовирусной, противовоспалительной, противораковой активностью [2, 3], однако имеет низкую растворимость в воде. Использование циклодекстринов для увеличения растворимости гидрофобных молекул в водных и в водно-органических растворителях может быть одним из путей решения этой задачи и даёт предпосылку к созданию новых более эффективных лекарственных форм.

В данной работе методом изотермической калориметрии титрования на калориметре ТАМ III (TA Instruments, США) впервые определены термодинамические параметры ($\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $T\Delta_r S$) реакции образования молекулярного комплекса гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP- β -CD) с рутином ($[Rut\text{-}HP\text{-}\beta\text{-}CD]$) в водно-этанольных растворителях с содержанием 0.05 и 0.1 мол. доли этанола при $T = 298.15$ К (Табл. 1).

Таблица 1. Термодинамические параметры реакции образования молекулярного комплекса $[Rut\text{-}HP\text{-}\beta\text{-}CD]$ в водно-этанольных растворителях при $T = 298.15$ К

$x(\text{EtOH})$, мольн. д.	$\lg K$	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль·К
0.05	3.3	-16.0	-18.99	10.3
0.10	2.7	-11.0	-15.3	15.1

Проведён сравнительный анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования молекулярного комплекса $[Rut\text{-}HP\text{-}\beta\text{-}CD]$. Установлено, что усиление сольватации реагентов при увеличении концентрации этанола в растворителе приводит к ослаблению устойчивости комплекса. Изменение устойчивости $[Rut\text{-}HP\text{-}\beta\text{-}CD]$ определяется энтальпийным вкладом в изменение энергии Гиббса реакции.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671 и гранта ИГХТУ 16-ISUCT-21.

Литература

- Zamanian M., Bazmandegan G., Sureda A., et al. The Protective Roles and Molecular Mechanisms of Troxerutin (Vitamin P4) for the Treatment of Chronic Diseases: A Mechanistic Review // Current Neuropharma. 2021. Vol. 19. №1. PP. 97–110. DOI:10.2174/1570159X18666200510020744.
- Tian C., Liu X., Chang Y., et al. Rutin prevents inflammation induced by lipopolysaccharide in RAW 264.7 cells via conquering the TLR4-MyD88-TRAF6-NF- κ B signalling pathway // J Pharm Pharmacol. 2021. Vol.73. №1. P.110–117. DOI: 10.1093/jpp/rgaa015.
- Agrawal P.K., Agrawal C., Blunden G. Rutin: A Potential Antiviral for Repurposing as a SARS-CoV-2 Main Protease (M^{pro}) Inhibitor // Natural Product Communications. 2021. Vol. 16. №4. DOI: 10.1177/1934578X21991723.





Сопоставление устойчивости зародышей поли-L-лактида согласно классической теории нуклеации и по данным быстрой сканирующей калориметрии

Андреанов Р.А.¹, Мухаметзянов Т.А.¹, Шик К.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Казанский федеральный университет,

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

²Университет Росток, Институт физики, Росток, Германия

E-mail: ruslandomoney@mail.ru

Поли-L-лактид (PLLA) – важный термопластичный материал, используемый в разных областях промышленности: автомобильной, спортивной, аэрокосмической, пищевой. Особенностями PLLA, обуславливающими его популярность, являются биоразлагаемость и биосовместимость. Проблемой при использовании PLLA является относительно низкая скорость нуклеации и роста зародышей до кристаллов по сравнению с другими термопластами (например, полиамидом-6,6). Такое поведение PLLA связано с низкой термической стабильностью зародышей нуклеации, которые согласно классической теории нуклеации (CNT) в дальнейшем увеличиваются в размерах и образуют кристаллическую фазу.

Исследование кинетических характеристик процесса нуклеации PLLA при температурах, близких к температуре стеклования, может быть выполнено с использованием метода быстрой сканирующей калориметрии (FSC). В данном методе за счёт малой теплоемкости и размеров калориметрического чип-сенсора могут быть достигнуты скорости нагрева и охлаждения вплоть до 10^6 К/с.

В основу температурной программы лег метод Таммана, в котором варьировалась скорость перехода от стадии нуклеации к стадии роста зародышей до кристаллов. С применением описанной температурной программы были получены зависимости энтальпии плавления кристаллической фазы от длительности стадии нуклеации и скорости перехода от стадии нуклеации к стадии роста.

Из полученных зависимостей была определена критическая скорость нагрева, выше которой зародыши, сформировавшиеся на стадии нуклеации, уже не могут стабилизироваться во время перехода от стадии нуклеации к стадии роста. Для PLLA эта скорость составляет 1000 К/с.

Далее была предпринята попытка оценить распределение образующихся на стадии нуклеации зародышей по размерам и сопоставить полученные данные с теоретическими предсказаниями CNT. Для этого зародыши, сформированные на стадии нуклеации в диапазоне температур от 55 до 75 °С и разном времени изотермического выдерживания от 100 до 2000 с, подвергались промежуточному нагреву до температур от 130 до 180 °С непосредственно сразу после стадии нуклеации, дальнейшие этапы температурной программы не менялись. Полученные зависимости энтальпии плавления кристаллической фазы от температуры промежуточного нагрева качественно согласуются с предсказаниями CNT [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (постановление правительства Российской Федерации №220, грант №14.Y26.31.0019).

Литература

1. Andrianov, R.A., Androsch, R., Zhang, R., et al. Growth and dissolution of crystal nuclei in poly(L-lactic acid) (PLLA) in Tamman's development method // Polymer, 2020, V. 196, N. 122453.





Термодинамическое исследование образца металлоорганического кластерного соединения MIL-53(Al)

Бахтин А.Т.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: allexx.03@mail.ru

Металлоорганические кластерные соединения являются координационными соединениями металлов, содержащими органические лиганды. Они представляют собой кристаллические соединения и имеют большой объём элементарной ячейки, что обуславливает их пористую структуру и большую удельную площадь поверхности [1]. Имея хорошие адсорбционные свойства, они нашли применение в качестве катализаторов [2,3], сорбирующего хранилища водорода [4] и селективных газовых адсорбентов [5]. Кластеры MIL-53(Al) привлекли внимание благодаря наличию нескольких метастабильных фаз, переход между которыми может происходить при достижении температурной точки; этим фазам соответствуют различные объёмы элементарной ячейки и пористость, что может позволить использовать их в нескольких режимах, а также для создания чувствительных термодатчиков [6]. Кроме всего прочего эти соединения, как правило, термически устойчивы до ~ 300 °С.

Цель данной работы состояла в оценке значения стандартной энтальпии образования исследуемого образца металлоорганического каркаса типа MIL-53(Al) методом кислородной бомбовой калориметрии сгорания.

Были проведены калибровка калориметра с использованием стандартного вещества — бензойной кислоты и найдено тепловое значение калориметра, а также выполнена проверка правильности результата калибровки с использованием полученного теплового значения при сжигании бензойной кислоты.

Была проведена серия «примерочных» измерений для оценки оптимальной массы сжигаемой навески образца, после чего, основываясь на полученных данных, был проведён эксперимент и измерена с учётом необходимых поправок удельная теплота его сгорания, пересчитанная на стандартную мольную энтальпию образования. Относительная погрешность определённой величины не превышает 0.5 % для 95 % доверительной вероятности, что для многих целей является приемлемым уровнем точности.

Литература

1. Batten S. R., et al. // Pure Appl. Chem., 2013, V. 85, I. 8, p. 1715–1724.
2. Llabrés i Xamena F. X., et al. // J. Catal., 2007, V. 250, p. 294–298.
3. Horike S., et al. // J. Am. Chem. Soc., 2008, V. 130, p. 5854–5855.
4. Murray L. J., Dincă M., Long J. R. // Chem. Soc. Rev., 2009, V. 38, p. 1294–1314.
5. Lee J., et al. // Angew. Chem. Int. Ed., 2018, V. 57, p. 7869–7873.
6. Chen L., et al. // J. Am. Chem. Soc., 2013, V. 135, p. 15763–15773.



**Реакции атомов фтора с хлор- и фторзамещёнными бензола****Волков Н.Д., Хомякова П.С., Нигматуллин Д.Р., Синюков К.О**

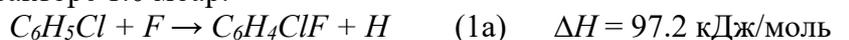
Аспирант, 4 год обучения

ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

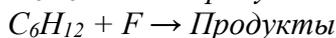
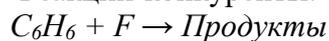
E-mail: volkovnd@outlook.com

Для построения химического блока модели изменения климата необходимы знания элементарных реакций галогенированных углеводородов. В данной работе рассматриваются галогензамещённые бензолы. Первоочередная цель — изучение реакций свободных радикалов галогензамещённых бензолов с молекулярным кислородом атмосферы. В лабораторных условиях трудно получить достаточно высокие концентрации радикалов в реакциях с частицами ОН. Поэтому предлагается альтернативный способ получения таких радикалов через реакции с атомов фтора с галогенбензолами.

Методом конкурирующих реакций с применением проточного реактора и молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена кинетика реакций атомарного фтора с хлор- и фторбензолом. Условия реакции: температура 293 К, атомы фтора получали в ВЧ разряде, скорость газового потока в реакторе составляла 2.7 м/с, общее давление в реакторе 1.0 мбар.



Реакции-конкуренты:



В таблице 1 приведены измеренные нами константы скорости реакций галогенбензолов с атомарным фтором, а также галогенбензолов с радикалом ОН и атомарным хлором по данным литературы. Можно видеть, что реакции галогенбензолов с атомарным фтором на несколько порядков быстрее по сравнению с реакциями этих веществ с атомарным хлором и радикалом ОН.

Таблица 1. Сравнение величин константы скорости реакций галогенбензолов с радикалами ОН и атомарными F и Cl по данным этой работы и [1].

Галогенбензол	k_{OH} , $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	k_{Cl} , $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	k_F , $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
C_6H_5Cl	$(6.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-13}$ $(7.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-13}$	$(9.8 \pm 2.4) \cdot 10^{-16}$	$(1.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$
C_6H_5F	$(6.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-13}$	–	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$

Полученные кинетические данные планируется использовать при выборе условий лабораторного получения первичных радикалов, образующихся в реакциях 1 и 2, при изучении реакций этих радикалов с молекулярным кислородом.

Работа частично поддержана грантом Госзадания АААА-А20-120021390044-2 и грантом РФФИ 19-05-50076 – Микромир.

Литература

1. Волков Н.Д. и др. Масс-спектрометрическое исследование реакции фтора с бензолом, Ж. Физ. Хим., 2020, 94, 10, с. 1–6. doi: 10.31857/S0044453720100295



**Синтез и изучение термодинамических свойств кестерита****Ганичев Я.А., Полотнянко Н.А., Чареев Д.А.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Государственный университет «Дубна»,

факультет естественных и инженерных наук, Дубна, Россия

E-mail: ganicevaroslav5@gmail.com

Определение новых термодинамических характеристик для кристаллов кестерита ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), встречающегося в природе в виде минерала, открытого более 70 лет назад, представляет научный интерес, так как имеющиеся литературные данные недостаточны и слабо согласуются между собой.

В настоящей работе исследовали образец, для синтеза которого использовали метод «получения кристаллов из раствора в расплаве с использованием стационарного температурного градиента». Готовую шихту со стехиометрическим содержанием элементов помещали на дно кварцевой ампулы, затем в ампулы засыпали солевую смесь $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$. Ампулы вакуумировали, запаивали и помещали в электрическую печь сопротивления (температура холодного конца 650°C и горячего – 700°C). Синтез длился 50 дней. Результаты рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа подтвердили, что кристаллическая структура и стехиометрическое соотношение компонентов исследуемого образца соответствуют $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Для изучения изобарной теплоемкости (C_p) кестерита применяли метод адиабатической калориметрии, измерения проводили в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН под руководством А.В. Тюрина. Теплоёмкость образца была измерена в интервале $4.91\text{--}348.38\text{ K}$ (144 экспериментальные точки) с помощью адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 с дискретным нагревом. Как видно на рисунке 1, теплоёмкость образца во всем изученном интервале температур возрастает монотонно и не проявляет аномалий.

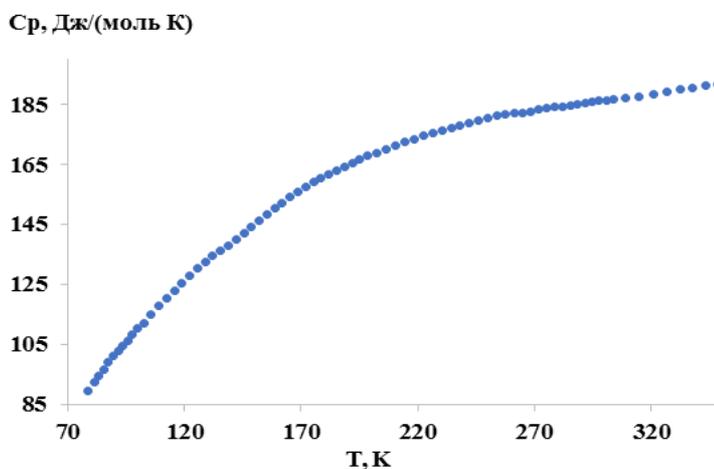


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплоёмкости для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

По полученным данным $C_p = f(T)$ в изученном интервале температур были рассчитаны стандартные термодинамические функции, которые при 298.15 K составили: $C_p^\circ = 186.9 \pm 0.4\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $S^\circ = 263.5 \pm 0.5\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $H^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 37.35 \pm 0.07\text{ кДж}/\text{моль}$; $\Phi^\circ = 138.1 \pm 0.3\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

В заключение отметим, что в будущем планируются экспериментальные измерения C_p в высокотемпературной области методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ Российской Федерации в рамках проекта «Халькогениды: рост кристаллов, геохимия, термодинамика и физические свойства» (НШ-2394.2022.1.5).





Термодинамика комплексообразования природного и модифицированных β -циклодекстринов с барицитинибом - иммуномодулятором нового поколения

Гарибян А.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: g.anyu97@mail.ru

Барицитиниб (BCN, рис. 1) является селективным ингибитором Янус-киназ и проявляет противовоспалительный, иммуномодулирующий, а также противоопухолевый эффекты. В 2017 году BCN был одобрен для лечения ревматоидного артрита и появился на фармацевтическом рынке. Из-за плохой растворимости в воде эффективность терапии данным лекарственным соединением понижается, и BCN вызывает ряд нежелательных побочных эффектов. В данной работе была определена растворимость BCN в буферных растворах, моделирующих среду ЖКТ. Установлено, что растворимость BCN в кислой и щелочной средах выше, чем в нейтральной, что обусловлено процессами ионизации.

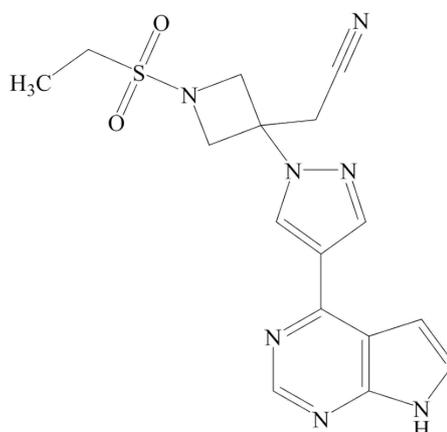
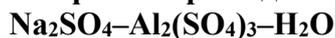


Рис. 1. Структурная формула барицитиниба

Важной задачей следующего этапа работы являлся поиск эффективных солюбилизаторов для BCN. Такими солюбилизаторами могут являться циклодекстрины (cyclodextrins, CDs) – олигосахариды природного происхождения, которые способны образовывать комплексы по типу «хозяин-гость» с различными молекулами, в том числе и с лекарственными соединениями. За счет инкапсуляции молекулы гостя в гидрофобную полость CDs и образования комплекса включения растворимость лекарственного соединения повышается. Важным фактором образования комплекса является соотношение размера молекулы гостя с размером внутренней полости циклодекстрина. Установлено, что β -CD является наиболее эффективным солюбилизатором барицитиниба по сравнению с другими природными CDs, поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение процессов комплексообразования BCN с модифицированными β -CDs. Получены термодинамические параметры комплексообразования BCN с метилированным и гидроксипропилированным β -циклодекстринами в буферных растворах с физиологическим значением pH. Выявлено влияние модифицированных CDs на растворимость и мембранную проницаемость BCN. Полученные данные проанализированы с точки зрения влияния наличия и природы заместителей в молекуле β -CD, а также pH среды на процессы комплексообразования и проявление солюбилизирующего эффекта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-00119.



**Термодинамические свойства фаз и парожидкостные равновесия в системе****Демченко А.М., Нестеров А.В.***Студент, 2 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: demchenko345@gmail.com*

Теплоаккумулирующие материалы – экологичный способ хранения энергии, принцип действия которых преимущественно основан на поглощении или выделении теплоты при фазовых или химических превращениях. Теплоаккумулирующие материалы на основе смесей неорганических солей находят широкое применение в различных областях техники, так как они характеризуются большой энтальпией фазового перехода, не являются огнеопасными и позволяют изменять рабочую температуру за счет изменения состава смеси.

В системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} – H_2O существует большое количество соединений с высокой энтальпией плавления, на основе которых потенциально можно создать солевые теплоаккумулирующие композиции с необходимыми температурами плавления для различных применений. Оптимальный состав многокомпонентных систем может быть подобран экспериментально, но эффективнее использовать для этого термодинамическое моделирование. Так как построение термодинамических моделей ведётся по «принципу пирамиды», в рамках данного исследования была рассмотрена тройная подсистема $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$. Целью данной работы является построение термодинамической модели указанной системы.

Одним из этапов работы стало получение экспериментальных данных об активности воды в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$. Для этого использовали специально созданную в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ установку по измерению давления пара статическим методом. Непосредственно перед измерением растворы дегазировали не менее 8 часов, чтобы удалить растворённые в них газы. В результате измерено давление паров воды при 25 °С над 6-ю растворами, точность измерения p^{sat} не хуже 0.5 %.

Для описания термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ использована модель Питцера – Симонсона – Клегга (ПСК), так как она применима к многокомпонентным системам и позволяет описывать растворы различных концентраций вплоть до насыщения. Для подсистемы сульфат натрия – вода в литературе опубликованы параметры модели ПСК, которые были использованы нами для построения модели системы большей компонентности. Однако для второй подсистемы сульфат алюминия – вода надежных термодинамических моделей в литературе не представлено, поэтому в рамках настоящей работы параметры модели находили на основе имеющихся литературных данных по растворимости и парожидкостным равновесиям. На основе моделей двойных подсистем была построена модель исследуемой тройной системы. Оптимизация параметров модели ПСК и константы диссоциации двойной соли только на основе литературных данных о растворимости солей приводила к тому, что отклонения между расчетными значениями давления пара и экспериментальными значениями, полученными в настоящей работе, доходили до 2 %. С целью увеличения надёжности предлагаемой модели экспериментальные данные о давлении пара над тройными растворами были включены в оптимизацию. В итоге удалось получить модельное описание с ошибкой, не превышающей 1 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70031.





**Термодинамические свойства растворов в системах
вода – метансульфоновая кислота – метансульфонат кобальта (никеля)**

Епишев В.В., Шакирова Ю. Д., Белова Е.В.

Студент, 6 курса специалитета

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

E-mail: epishevsevolod@inbox.ru

В настоящее время метансульфоновая кислота получает широкое применение в различных гидро- и электрометаллургических процессах. Благодаря её присутствию удается обеспечить ряд практически полезных физических и химических свойств, таких как высокая термическая стабильность и низкое давление паров. Среди прочего она является более безопасной для окружающей среды и входит в природный цикл серы, а также разлагается некоторыми бактериями [1].

Несмотря на перспективы использования $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, её термодинамические свойства изучены недостаточно полно, например, объёмные характеристики водных растворов метансульфоновой кислоты описаны только в одной работе в ограниченном интервале температур [2], т.е. по классификации ИЮПАК относятся к классу предварительных.

В настоящей работе при $T = 288.1\text{--}308.1\text{ K}$ в системах $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\text{--}\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\text{--}\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и их подсистемах соль – вода были экспериментально получены данные по плотности (на вибрационном плотномере) и давлению насыщенного пара воды (статическим методом). В температурном диапазоне $263\text{--}273\text{ K}$ изучены кривые ликвидуса со стороны H_2O в соответствующих подсистемах вода – соль.

С помощью инкрементной схемы Лалиберте по данным в двойных подсистемах параметризована модель, которая позволяет предсказывать плотности растворов в температурном диапазоне $0\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ без введения тройных параметров в системах метансульфонат $3d$ металла – метансульфоновая кислота с ошибкой, не превышающей отклонения измеренных и расчётных величин при параметризации моделей соответствующих двухкомпонентных систем

Для описания избыточной энергии Гиббса системы выбрана модель Питцера – Симонсона – Клегга. Оптимизация бинарных параметров проводилась по литературным данным для подсистемы вода – метансульфоновая кислота (активности воды, температура плавления льда) и по данным настоящей работы для подсистем вода – метансульфонат.

Работа проведена при поддержке гранта РФФ 21-73-00039.

Литература

1. Hopf J., et al. Refining of Precious Metal Bearing Materials from Secondary Sources- Methanesulfonic Acid Leaching of Raw Silver Granules as a Promising Approach towards a Green Way of Silver Refining // *Materials*. 2021. V.14. P. 6095.
2. Teng T., Lenzi F. Methanesulfonic and trichloroacetic acids. Densities of aqueous solutions at 20. deg., 25. deg., and 35. deg. // *J. Chem. Eng. Data*. 1975. V. 20. P. 432.



**Исследование взаимодействия водорода с $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ калориметрическим методом****Ёров Н. У.***Магистрант, 1 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: narzullo.yorov06.98@mail.ru*

Целью данной работы является исследование взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ калориметрическим методом.

Исходное интерметаллическое соединение (ИМС) было получено сплавлением шихты из металлов на водоохлаждаемом медном поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1-1.5 атм. Для дополнительной очистки аргона от примесей кислорода и азота перед началом плавки расплавлялся титановый геттер. С целью получения однородного по составу сплава образец переворачивали и переплавляли 4 раза.

Выплавленный сплав для гомогенизации подвергали высокотемпературному отжигу. Отжиг проводился в вакуумной печи сопротивления. Продолжительность отжига составляла 40 часов при температуре 1100 °С. После отжига ампула с образцом медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного сплава $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.0}$ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в режиме фокусировки по Брегг-Брентано с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда при использовании программы RIETAN'97. На основании полученных данных РФА было установлено, что исходный образец $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ является однофазным. Синтезированное интерметаллическое соединение имеет гексагональную структуру типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, пространственная группа ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). Параметры элементарной ячейки: $a = 8.438 \text{ \AA}$, $c = 8.31 \text{ \AA}$, $c/a = 0.985$, что хорошо согласуется с литературными данными [1]. Исходный интерметаллид $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ был прогидрирован до состава $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.0}$ при температуре 23 °С и давлении водорода 50 атм. Рентгенофазовый анализ гидрида показал, что в процессе взаимодействия $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ с водородом структура исходного соединения не изменилась, а в результате гидрирования произошло расширение кристаллической решетки ($a = 8.53 \text{ \AA}$, $c = 8.32 \text{ \AA}$, $c/a = 0.975$).

Реакцию взаимодействия водорода с $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ исследовали на установке, состоящей из дифференциального калориметра ДАК-12, соединенного с волюметрической установкой Сиверта, служащей для дозированной подачи водорода (методика проведения эксперимента описана в работе [2]). Были получены зависимости P - C , ΔH - C и ΔS - C для процессов абсорбции и десорбции водорода при температурах 200 и 250 °С. Установлено, что энтальпии реакции абсорбции и десорбции водорода зависят от температуры исследуемого процесса, с увеличением температуры уменьшаются по абсолютной величине значения энтальпии.

Литература

- 1 Skripov A.V., et al. Hydrogen dynamics in the hexagonal $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_4$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.2}$: Inelastic and quasielastic neutron scattering studies // J Alloys Compd. 2017, №720. p. 277–283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.300>.
2. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.1}\text{V}_{0.1}$ // J. Alloys Compd, 2002, №330–332, p.45–47.



Растворимость и термодинамические свойства новых биоактивных производных 1,2,4-тиадиазола

Жирова Е.Д.

Магистрант, 1 год обучения

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: zhirowaekaterina@yandex.ru

Болезнь Альцгеймера относится к нейродегенеративным заболеваниям. Современное лечение болезни даёт симптоматический эффект, поэтому в настоящее время учёные пытаются создавать препараты с нейропротекторными свойствами. В качестве объектов исследования в данной работе были использованы новые производные 5-амино-3-(2-аминопропил)-1,2,4-тиадиазола с различными заместителями (Рис. 1), обладающие нейропротекторным действием. В качестве заместителей были использованы метил- (I), циклогексил- (II) и циклопентил- (III), метоксифенил- (IV), тетраметил-4-пиперидин (V), циклопропан- (VI), фенил-(VII), метилфенил- (VIII). Ключевым физико-химическим параметром для отбора соединений-лидеров для дорогостоящих *in vivo* тестов на стадии *in vitro* является растворимость. Цель данной работы заключалась в определении данной характеристики для производных тиодиазола в фармацевтически значимых растворителях: буферные растворы (рН 2.0 и 7.4), гексан и 1-октанол.

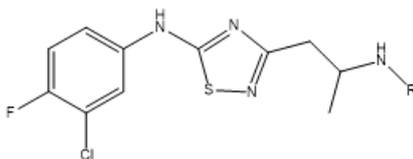


Рис. 1. Структурная формула исследованных производных 1,2,4-тиадиазола

Классическим методом «shake flask» получены температурные зависимости растворимости изученных веществ в температурном интервале 293.15–313.15 К. Сделан вывод, что растворимость всех исследованных соединений монотонно возрастает с ростом температуры во всех использованных в данной работе растворителях. Установлено, что исследуемые биоактивные производные 1,2,4-тиадиазола практически нерастворимы в буферных растворах $(0.02\text{--}27.5)\cdot 10^{-4}$ и гексане $(0.03\text{--}15.2)\cdot 10^{-4}$ и слабо растворимы в октанолу $(0.7\text{--}22.2)\cdot 10^{-2}$. Проведён анализ влияния химической природы заместителя на значения растворимости изученных соединений. Было установлено, что значение рН буферного раствора не влияет на значения растворимости изученных биоактивных соединений, поскольку молекулы веществ находятся в нейтральной форме в использованных модельных буферах. Рассчитаны стандартные термодинамические функции растворения биоактивных тиодиазолов в используемых растворителях и выявлены движущие силы процессов растворения.

**Термодинамические свойства майенита в аморфном состоянии****Жомин Г.М., Архипин А.С.***Студент, 1 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: georgy.zhomin@mail.ru*

Стекло – аморфное состояние вещества, отличающееся рядом физико-химических свойств, несвойственных кристаллическим фазам. Благодаря этому стёкла находят широкое применение в различных сферах: при изготовлении посуды, оптических устройств, в архитектуре. Хорошо изучены стёкла, полученные из диоксида кремния или оксида бора. Поэтому особое внимание привлекают системы на основе других оксидов. Известно, что система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает рядом уникальных свойств. Одно из них – способность к стеклообразованию в широком диапазоне соотношений компонентов: от 25 до 82 мольных процентов Al_2O_3 . В данный диапазон стеклообразования в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ попадает фаза $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (майенит). В кристаллической форме она состоит из каркаса $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}^{4+}$, внутри которого располагаются «свободные» анионы O^{2-} , поэтому данное соединение обладает полезными функциональными свойствами: ионной проводимостью и способностью к абсорбции.

В отличие от своих кристаллических аналогов, стёкла в бинарной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ изучены недостаточно. Для них подробно охарактеризовано строение, но данные о термодинамических свойствах имеются только для стекла состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: для него измерена низкотемпературная теплоёмкость. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование термодинамических свойств стекла на основе майенита.

Для стекла $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ стандартную энтальпию образования нельзя измерить напрямую, в настоящей работе ее рассчитывали, используя термодинамический цикл. Одним из вариантов получения экспериментальных данных является высокотемпературная калориметрия растворения. Она позволяет измерить теплоту растворения образца в расплаве. Небольшие кусочки $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ массой около 10 мг сбрасывали в платиновый тигель с расплавом $\text{PbO}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$. Полученное значение энтальпии растворения: $\Delta_{\text{ds}}H(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}) = 454.1 \pm 21$ кДж/моль. С использованием литературных данных об энтальпиях растворения CaO и Al_2O_3 , нами была рассчитана энтальпия образования стекла из оксидов $\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}) = 301.78 \pm 50$ кДж/моль.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоёмкость стекла в диапазоне температур от 5 до 350 К. Зависимость $C_p(T)$ была аппроксимирована суммой функций Планка – Эйнштейна.

$$C_p(T) = 3R \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}$$

Для адекватного описания экспериментальных данных оказалось достаточно пяти пар параметров ($N = 5$). Исходя из полученных коэффициентов были рассчитаны приращение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T)$ и изменение энергии Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для данного диапазона температур.

Таким образом, в данной работе образец стекла состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ был исследован с помощью высокотемпературной калориметрии растворения и адиабатической калориметрии; получены энтальпия растворения образца в расплаве бората свинца при 1073 К и зависимость низкотемпературной теплоёмкости от температуры (5–350 К). Из этих данных рассчитаны стандартная энтальпия образования стекла из оксидов при 298.15 К и термодинамические функции аморфной фазы в диапазоне температур от 5 до 350 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.



**Стандартная энтальпия образования 2-метилтетрагидрофурана****Ильин Д.Ю., Дружинина А.И., Дорофеева О.В.**

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: dima-1098@mail.ru

Переработка растительной биомассы является перспективным способом получения различных органических веществ, в том числе, производных фурана и его гидрированных аналогов. 2-Метилтетрагидрофуран (2-МТГФ, $C_5H_{10}O$, CAS: 96-47-9) находит широкое применение в органическом синтезе в качестве коммерчески доступного апротонного растворителя (например, в реакциях Гриньяра, Реформатского и др). Он обладает рядом преимуществ перед другими альтернативными растворителями (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир), например, 2-МТГФ стабилен к действию агрессивных сред. 2-МТГФ используют в качестве компонента в реакции полимеризации для улучшения модификации полимеров. Несмотря на широкое применение этого соединения, практически отсутствуют экспериментальные данные о его физико-химических характеристиках. Это можно объяснить его свойствами: 2-МТГФ — легковоспламеняющаяся летучая жидкость, легко образующая взрывоопасные пероксиды при контакте с кислородом.

В настоящей работе определены энтальпии сгорания и образования этого соединения методом бомбовой калориметрии.

Коммерческий образец 2-МТГФ (Tokyo Chemical Industry Company, LTD), согласно сертификату, содержал основного вещества 98.0 масс.%. Образец был очищен ректификацией при атмосферном давлении на колонке 100 см с коэффициентом дефлегмации 25–30 ед. Дистиллят высушен над хлоридом кальция и пропущен через слой силикогеля (25 мл, размер частиц 0.5–0.25 мм). После очистки чистота образца определена ГЖХ-методом (99.95 ± 0.02 масс. %), и методом фракционного плавления (99.87 ± 0.0 мол.%) и газовым анализом продуктов сгорания (99.98 ± 0.02 масс.%). Далее все экспериментальные операции проведены в атмосфере сухого аргона.

Энергию сгорания 2-МТГФ определяли в изопериболическом калориметре со стационарной самоуплотняющейся бомбой. Подъём температуры измеряли медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы. Плоские стеклянные ампулы в атмосфере сухого аргона наполняли жидким 2-МТГФ (около 0.01–0.04 г. Ампулу с веществом помещали в тигель между двумя таблетками бензойной кислоты (общий вес ~0.5 г). Сжигание проводили при начальном давлении кислорода в бомбе 3.0 МПа. В продуктах сгорания количественно определяли $CO_2(g)$. В двух из пяти опытов обнаружены следы сажи в платиновом тигле. На догорание сажи до диоксида углерода вводили поправки.

Получена мольная энергия сгорания $\Delta_c U_m^\circ(ж)$ 2-МТГФ для реакции

$$C_5H_{10}O(ж) + 7O_2(g) = 5CO_2(g) + 5H_2O(ж).$$

Таблица 1. Экспериментальные результаты для 2-МТГФ (в кДж/моль)

$\Delta_c U_m^\circ(ж)$	$\Delta_c H_m^\circ(ж)$	$\Delta_f H_m^\circ(ж)$
-3135.8 ± 1.9	-3140.8 ± 1.9	-255.9 ± 2.0

Вычислены энтальпии сгорания $\Delta_c H_m^\circ(ж)$ и образования $\Delta_f H_m^\circ(ж)$; погрешности $\Delta_c U_m^\circ(ж)$, $\Delta_c H_m^\circ(ж)$ выражены 95 %-м доверительным интервалом (Таблица 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90121.





Порошки и мембраны на основе оксида графита: синтез и исследование сорбционных свойств

Каплин А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: alex1997kaplin@mail.ru

Оксид графита — трёхмерный материал, получающийся окислением графита в кислой среде. Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные, карбонильные), придающие гидрофильность оксиду графита, позволяют ему сорбировать в межплоскостное пространство полярные молекулы, например, ацетонитрил, воду, метанол и др. В настоящее время выделяют два основных способа синтеза оксида графита — по методу Броди (B-GO) и по методу Хаммерса (H-GO).

На основе оксида графита можно получать мембраны, способные удерживать газы, в том числе и гелий, селективно сорбировать, разделять и очищать многие полярные растворители [1].

Цель данной работы — сравнение сорбционных свойств порошков и мембран на основе оксида графита. Получены порошки и мембраны на основе оксида графита с различными химическими предысториями - H-GO и B-GO, проведено сравнительное исследование их сорбционных свойств. Образцы порошков и мембран охарактеризованы методами РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии.

Получены значения сорбции для ацетонитрила, воды и октанола-1 порошками и мембранами (H-GO, B-GO) при прямом контакте с жидкой фазой (метод ДСК, $T_{пл}$) и при сорбции через газовую фазу (изопиестический метод, $T = 298$ К). Показаны различия в физико-химических свойствах порошков и мембран при переходе от H-GO к B-GO. Незначительные изменения внутри методик синтеза не меняют физико-химических свойств. Этот результат подтверждается измерением сорбционных свойств, анализом РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии.

Наблюдается значительное изменение значений сорбции при переходе от порошка к мембране, в случае сорбции через газовую фазу. Сорбционные свойства воды заметно отличаются от свойств других полярных жидкостей. Сорбция воды через газовую фазу для порошков и мембран одинакова. Полученный результат показывает возможность очистки воды от примесей других полярных жидкостей с помощью мембран на основе оксида графита.

Таблица 1. Результаты изопиестического эксперимента по сорбции

Образец	Сорбция при $T = 25$ °С, г/г	
	CH ₃ CN	H ₂ O
Порошок H-GO	0.36 ± 0.03	0.39 ± 0.02
Мембрана H-GO	0.16 ± 0.03	0.39 ± 0.03

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-03-00556, 18-2919120).

Литература

1. Talyzin A.V., et al. The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures. // *Nanoscale*. 2014. V.6. P. 272–281.





Объёмные свойства и фазовые равновесия в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция)

Каплина М.Д.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: maria.kaplina@student.msu.ru

Перспективным экстрагентом для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) с разбавителем. Органическая фаза подобных экстракционных систем состоит из Д2ЭГФК, разбавителя и ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов ($[\text{Ln}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3]$, LnA_3). Процесс экстракции может быть осложнен возникновением третьей фазы, которая представляет собой твёрдые комплексы LnA_3 , при потере устойчивости органической жидкой фазы.

Для реализации и оптимизации процесса экстракции в промышленности, необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентной экстракционной системы. Для определения параметров такой модели необходимо располагать согласованными экспериментальными данными о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях равновесных фаз, в том числе данными по растворимости LnA_3 в смешанном разбавителе.

Избыточные мольные объёмы и фазовые равновесия в системах Д2ЭГФК – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) – *o*-ксилол при 298.15 К и в их бинарных подсистемах представлены в работе [1]. Экспериментальные плотности растворов Д2ЭГФК – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) – *n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан) при разных температурах и аппроксимация экспериментальных избыточных мольных объёмов полиномом Редлиха–Кистера приведены в работе [2].

Цель настоящей работы – получение экспериментальных данных об объёмных свойствах и фазовых равновесиях в системах LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Ln}, \text{Lu}$) – Д2ЭГФК – *o*-ксилол при 298.15 К.

Для исследования объёмных свойств систем к смеси с постоянным соотношением Д2ЭГФК и *o*-ксилола добавляли точные навески ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ (Ln, Lu). Плотности растворов измеряли с помощью вибрационного плотномера ВИП-2МР со встроенным термостатом. Для описания полученных экспериментальных данных использовали полином Редлиха–Кистера.

Определение границы растворимости ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ в смешанном разбавителе проводили при 298.15 ± 0.5 К. Смешивали точные навески LnA_3 , *o*-ксилола и Д2ЭГФК в стеклянных ёмкостях с плотно закрывающимися крышками, выдерживали до достижения равновесия с постоянным перемешиванием. Концентрацию редкоземельного элемента в полученных равновесных составах находили с использованием многоступенчатой рекстракции лантаноида в водный раствор с последующим использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Состав растворов уточняли, используя зависимости плотности раствора от состава, полученные при исследовании объёмных свойств систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-29-24167.

Литература

1. Курдакова С.В. Термодинамические свойства и устойчивость органической фазы в экстракционных системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолия): дисс. канд. хим. наук: 02.00.04 МГУ имени М.В. Ломоносова, 2018.
2. Бабаян И.И., Курдакова С.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Объёмные свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолия) – органический разбавитель // ЖФХ, 2022, том 96, № 1, с. 61–69.





Термодинамика сольватации γ -циклодекстрина в водно-диметилсульфоксидных растворах

Кушнир Р.А., Алистер Д.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии, Иваново, Россия

E-mail: kushnir.chem@gmail.com

Повышение растворимости, регуляция скорости и степени высвобождения лекарственных средств из различных носителей — актуальные задачи современной фармацевтики. Для решения этих вопросов используют различные вспомогательные вещества, солюбилизацию, нанокапсулы и т.д. Перспективным является включение лекарственных средств в комплекс с циклодекстринами по типу «хозяин – гость». Пространственную структуру циклодекстрина можно изобразить в виде усечённого конуса, в полость которого могут помещаться молекулы других веществ, и при помощи гидрофобных взаимодействий и других связей образуются так называемые «соединения включения». В процессе такого комплексообразования изменяются свойства молекул «гостей». Научный подбор состава растворителя может способствовать усилению солюбилизующей способности циклодекстринов за счет изменения сольватного состояния реагентов.

В настоящей работе изучено влияние растворителя вода – диметилсульфоксид (H_2O –DMSO) на сольватацию γ -циклодекстрина (γCD), рассчитаны изменения энергии Гиббса переноса γCD из воды в растворители H_2O –DMSO. Методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами определяли коэффициенты распределения γCD в воде и ее смеси с DMSO. Расчет вели по формулам:

$$K_1 = [\gamma CD]^{Hex} / [\gamma CD]^{H_2O};$$
$$K_2 = [\gamma CD]^{Hex} / [\gamma CD]^{H_2O-DMSO}$$

Равновесные концентрации γ -циклодекстрина определяли рефрактометрически, используя калибровочные графики концентрационной зависимости коэффициента преломления раствора γCD .

Изменение энергии Гиббса γ -циклодекстрина при его переносе из воды в водно-диметилсульфоксидные растворы рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{tr}G^0(\gamma CD)^{H_2O-DMSO} = RT \ln([\gamma CD]^{H_2O} / [\gamma CD]^{H_2O-DMSO}) = RT \ln K_2 / K_1$$

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты распределения и изменение энергии Гиббса γ -циклодекстрина при его переносе из воды в водно-диметилсульфоксидные растворы, $T = 298.15$ К.

x_{DMSO} , мол. доли	0.0	0.05	0.10	0.15
K_1	0.08 ± 0.02	–	–	–
K_2	–	0.16 ± 0.13	0.13 ± 0.06	0.12 ± 0.07
$\Delta_{tr}G^0(\gamma CD)$, кДж·моль ⁻¹	0	1.64	1.11	0.96

В смешанных растворителях коэффициент распределения γCD выше, чем в воде. Изменения энергии Гиббса при переносе γCD из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом демонстрируют ослабление сольватации макроцикла. Таким образом, максимальную реакционную способность γ -циклодекстрина можно ожидать в растворителях с небольшим содержанием DMSO ($x_{DMSO} = 0.05$ мол. долей).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования (тема № FZZW-2020-0009) при поддержке гранта ИГХТУ 16-ISUCT-21.





Кинетика кристаллизации и стеклообразующая способность медленнокристаллизующихся сульфаниламидов

Лапук С.Е., Герасимов А.В.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: lapuksemen@gmail.com

Увеличение биодоступности плохо растворимых в воде лекарственных препаратов является актуальной задачей современной фармацевтики. Одним из методов повышения биодоступности является использование аморфной формы лекарства. В лабораторных масштабах для быстрого получения аморфного состояния лекарств возможно использование метода закалки расплава.

Известно, что аморфные вещества имеют низкую кинетическую и термодинамическую стабильности. Со временем аморфные лекарственные препараты могут переходить в кристаллическую форму, что сказывается на биодоступности и сроках хранения лекарственной формы. Основным методом определения кинетической стабильности является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Одним из способов определения кинетической стабильности аморфных форм лекарственных препаратов является использование методов неизотермической кинетики. Этот подход позволяет рассчитать время кристаллизации используя экспериментально определенные значения кинетического триплета.

Ещё один подход заключается в определении стеклообразующей способности аморфной фазы, которая может быть выражена через кинетическую хрупкость. Кинетическая хрупкость отражает степень отклонения температурной зависимости времени релаксации, вязкости от уравнения Аррениуса. Кроме того, параметром, характеризующим стеклообразующую способность аморфного состояния, является критическая скорость охлаждения расплава. Критическая скорость охлаждения — это минимальная скорость охлаждения, при которой не происходит кристаллизация переохлажденной жидкости.

В настоящей работе с привлечением подходов неизотермической кинетики с помощью метода ДСК были определены кинетические параметры холодной кристаллизации сульфагуанидина, сульфадимидина, сульфапиридина и сульфалена. На основании данных изоконверсионных и модельных подходов были предсказаны времена кристаллизации при температурах близких к комнатной. Полученные значения были подтверждены данными изотермической кинетики. Критические скорости охлаждения составили для сульфагуанидина и сульфадимидина 5 К/мин, сульфапиридина и сульфалена 10 К/мин. Кинетическая хрупкость составила для сульфалена — 51, сульфагуанидина — 53, сульфапиридина — 47, сульфадимидина — 61. Все изученные вещества показали высокую стабильность аморфного состояния, что коррелирует с высокой стеклообразующей способностью. Таким образом, используя метод «закалки» можно, в относительно мягких условиях, получить аморфную форму ряда сульфаниламидов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-00312, <https://rscf.ru/project/22-23-00312/>.





Моделирование экстракции фармацевтических препаратов сверхкритическим диоксидом углерода с добавлением этанола

Лоскутова С.П.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: loskutovaxsp@gmail.com

Сверхкритическая жидкостная экстракция — это технология разделения, которая может применяться для очистки и кристаллизации термически неустойчивых нелетучих фармацевтических препаратов. Использование сверхкритических флюидов для экстракции основано на высокой растворяющей способности различных сжатых газов, которая может быть сравнимой с таковой у жидких органических растворителей. Растворимость веществ в них заметно изменяется в околокритической области при небольших изменениях температуры и давления.

Диоксид углерода экологически безопасен, химически инертен, не горюч и нетоксичен, обладает относительно низким критическим давлением и критической температурой, поэтому его очень часто используют для сверхкритической жидкостной экстракции. Однако из-за неполярности CO_2 в нем плохо растворяются полярные органические соединения. Их растворимость можно повысить добавлением полярного соразрастворителя, например, этанола.

Цель работы — построение термодинамической модели, позволяющей описать растворимость аспирина в сверхкритическом диоксиде углерода с добавлением этанола. При моделировании использовалось кубическое уравнение состояния Пенга – Робинсона с правилом смешения Ван-дер-Ваальса и уравнение состояния CPA (Cubic plus Association). Сначала с их помощью были воспроизведены термодинамические свойства CO_2 и этанола, а затем построена p - x - y диаграмма двойной системы CO_2 – этанол при $p = 0.1$ – 10 МПа и $T = 291$ – 323 К. Затем с помощью полученной модели Пенга – Робинсона была рассчитана растворимость аспирина в смеси CO_2 – этанол при 313.15 К и 318.15 К и $p = 8$ – 40 МПа, полученные значения согласуются с экспериментальными. На рис. 1 показана расчётная и экспериментальная растворимость аспирина в системе CO_2 – этанол при $T = 318.15$ К.

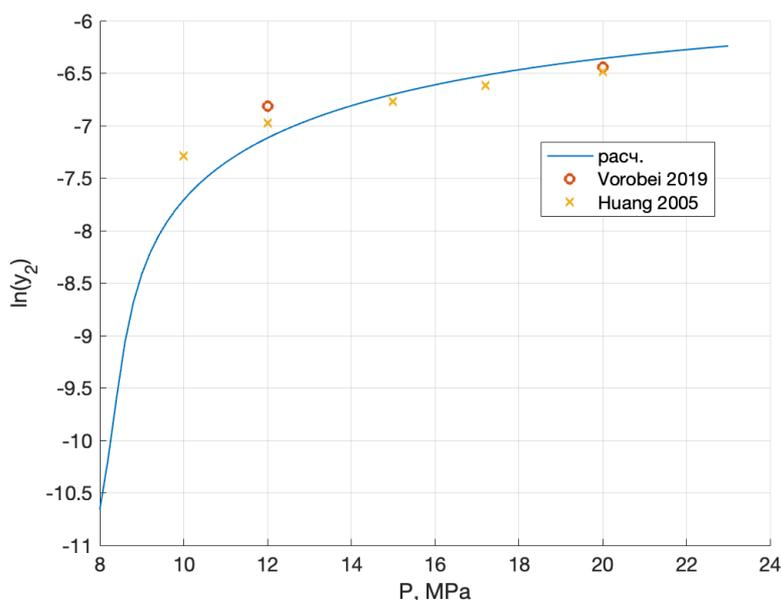


Рис. 1. Растворимость аспирина в системе CO_2 – этанол (мольная доля этанола 3%) при $T = 318.15$ К, y_2 – мольная доля аспирина. Линия – расчёт с помощью модели Пенга – Робинсона, точки – экспериментальные данные.





**Смесь производных изопропилбензола и изопропилбифенила
как перспективный жидкий органический носитель водорода**

Лучкова А.В., Коннова М.Е., Востриков С.В.

Магистрант, 2 год обучения

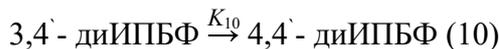
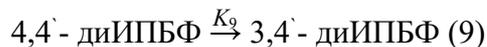
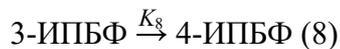
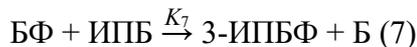
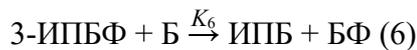
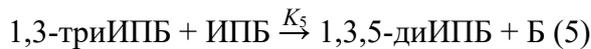
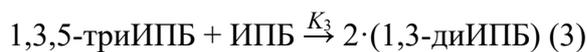
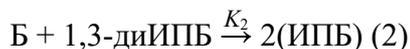
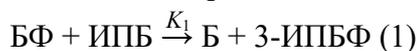
*Самарский государственный технический университет,
химический факультет, Самара, Россия*

E-mail: a-luchkova@list.ru

Многостадийность и энергозатратность химических процессов приводит к образованию большого количества побочных продуктов и отходов. Около половины из них утилизируется некачественно. Учёные и специалисты-технологи пытаются обеспечить глубокую переработку нефтехимического сырья и образующихся при этом отходов.

Нами была получена смесь производных изопропилбензола и изопропилбифенила путем реакции переалкилирования производных изопропилбензола и бифенила на алюминий бромистом катализаторе. Кроме смеси производных изопропилбензола и изопропилбифенила в ходе реакции образуется определенное количество бензола, оно зависит от начального соотношения реагентов. Изучая основное применение компонентов полученной смеси, можно сделать вывод, что большая часть их являются побочными продуктами в технологических процессах, их либо направляют на рецикл, либо находят для них более сложное использование, в качестве сырья органического синтеза. Поэтому предложена идея применения их в качестве жидких органических носителей водорода, что является более простым и эффективным способом.

Процесс переалкилирования производных изопропилбензола и бифенила проводился в стеклянном реакторе изотермического типа при интенсивном перемешивании при 303 К в жидкой фазе в присутствии катализаторного комплекса на основе $AlBr_3$ (5–7 масс.%). Состав исходной смеси имел молярные соотношения изопропил/арил = 0,4, 0,6 и 0,8. Из всего комплекса протекающих превращений для описания равновесия реакций переалкилирования выбраны 10 независимых реакций:



Также были изучены зависимости конверсии и селективности процесса гидрирования полученной смеси производных изопропилбензола и бифенила от температуры и объемной скорости подачи сырья.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №АААА-А12-1111100072-9).





Влияние переменного магнитного поля на окисление родамина С с использованием реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) и системы фото-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{УФ-свет}$)

Магомедова А.Г., Рабаданова А.А.

Аспирант, 4 год обучения

Дагестанский государственный университет,
химический факультет, Махачкала, Россия

E-mail: asiyat_magomedova1996@mail.ru

С момента как в 1894 году Фентон впервые сообщил о реакциях между ионами $\text{Fe}(\text{II})$ и H_2O_2 , данную реакцию широко используют для удаления органических загрязнителей за счет окисления гидроксильным радикалом [1]. Гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) является основной активной формой в реактиве Фентона и обладает высоким потенциалом окисления различных органических загрязнителей в сточных водах. В настоящее время существует большое количество окислительных процессов для удаления органических соединений, основанных на реакции Фентона. Среди них можно выделить Фентон-подобные гетерогенные системы ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{железосодержащие твёрдые катализаторы}$), соно-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{ультразвук}$), фото-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{УФ-свет}$), электро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{электролиз}$), фотоэлектро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{электролиз} + \text{УФ-свет}$), которые приводят к образованию гидроксильного радикала и являются перспективными для разработки на их основе современных технологий очистки сточных вод. Различные физические воздействия (фото-, электро-, кавитационные, магнитные, микроволновые) могут оказывать синергетическое влияние на протекание процессов окисления органических соединений с использованием Фентон-подобных систем [2].

Исходя из этого, в последние годы ведутся исследования по увеличению эффективности процессов окисления органических соединений с использованием различных физических воздействий. Нами проведены исследования по влиянию магнитного поля на эффективность окисления красителя родамина С реактивом Фентона и при использовании системы фото-Фентон. В качестве исходного раствора использовали раствор родамина С с концентрацией 5 мг/л. Концентрацию родамина С определяли с использованием спектрофотометра СФ-2000 при 554 нм. Исследование влияния магнитного поля проводили в химическом стакане объёмом 50 мл. В качестве источника переменного магнитного поля использовали катушку индуктивности, а качестве источника УФ-света – ртутную лампу мощностью 240 Вт. Стакан помещали в катушку и облучали сверху УФ-светом. Концентрация Fe^{2+} изменялась в пределах от 50 до 200 мг/л, а концентрация пероксида водорода — от 0.06 до 0.36 ммоль/л.

Изучена кинетика окисления молекул красителя родамина С с использованием реактива Фентона и процесса фото-Фентона под действием переменного магнитного поля. Рассчитаны значения константы скорости и начальной скорости окисления молекул родамина С при различных вариантах его окисления. Магнитное поле оказывает положительное влияние на скорость протекания процесса окисления красителя родамина С. Это связано с тем, что магнитное поле влияет на время жизни гидроксильных радикалов, подавляя реакции их рекомбинации за счёт взаимодействия с электронными спинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №20-33-90220\20.

Литература

1. Fenton H.J.H. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron // J. Chem. Soc., Trans. 1894. Vol. 65. P. 899–910
2. Milenković D.A., et al. Advanced oxidation process of coumarins by hydroxyl radical: Towards the new mechanism leading to less toxic products // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 395. P. 124971.





Границы полей кристаллизации метастабильного гексагидрата нитрата кальция из водных растворов различной компонентности в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Малютин А.С.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: alex-kla@yandex.ru

Нитрат кальция является основным компонентом ряда водных растворов, которые широко используются в промышленности и сельском хозяйстве. Так, указанные растворы применяются при производстве минеральных удобрений, бетона, а также могут образовываться на некоторых этапах переработки ядерных отходов [1,2]. В связи с этим изучение термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах, содержащих воду и нитрат кальция, в частности, системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, является актуальной задачей.

В литературе представлено современное термодинамическое описание системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в рамках модели Питцера – Симонсона – Клегга [3]. Данная термодинамическая модель позволяет корректно предсказывать фазовое поведение системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в широком интервале температур и составов. Тем не менее, при построении указанной модели авторы [3] не использовали данные о границе области кристаллизации твёрдой фазы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в четырёхкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [4], поскольку фаза $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ является метастабильной по отношению к другим известным кристаллогидратам нитрата кальция как в подсистеме $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, так и в подсистеме $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ [1,5]. В то же время, при описании реальных технологических процессов возможную неравновесную кристаллизацию также полезно учитывать. Таким образом, цель данной работы — дополнить модель [3], включив в неё средства описания равновесий жидкость–твёрдое с участием метастабильного кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В ходе данной работы при помощи сведений о мольной энергии Гиббса стабильных кристаллогидратов нитрата кальция [3] рассчитана зависимость произведения растворимости метастабильного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры. На основании предложенной зависимости рассчитаны границы области кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90322.

Литература

1. Novikov A.A. et al. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. 2021. Vol. 66, № 5. P. 1839–1855.
2. Oakes C.S., Felmy A.R., Sterner S.M. Thermodynamic properties of aqueous calcium nitrate to the temperature 373 K including new enthalpy of dilution data // J. Chem. Thermodyn. 2000. Vol. 32, № 1. P. 29–54.
3. Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. 2022. P. acs.jced.1c00849.
4. Курнакова А.Г., Николаев А.В. Диаграммы растворимости нитратов уранила и тория с высаливателями // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3, № 4. С. 1028–1036.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Москва-Ленинград: Изд-во Академии наук СССР, 1969.





Термическая стабильность гетероциклических производных динитропиридина по данным квантовой химии и термического анализа

Мельников И.Н.¹, Киселев В.Г.^{1,2}, Далингер И.Л.³, Муравьев Н.В.¹, Пивкина А.Н.¹

Аспирант, 3 год обучения

¹ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

²ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ИОХ РАН, Москва, Россия

E-mail: igor.n.melnikov@yandex.ru

Изучение термической стабильности новых химических соединений имеет первостепенное значение для установления их реакционной способности и определения безопасных условий обращения с ними. Объектами исследования в данной работе являются недавно синтезированные гибридные гетероциклические производные динитропиридина – DTP (6,8-динитро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридин) и ADTP (2-амино-6,8-динитро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридин) [1]. Дифференциальная сканирующая калориметрия показывает, что DTP и ADTP при скорости нагрева 5 °С/мин обладают высокой температурой начала разложения (281 и 339 °С соответственно). Однако механизм и кинетика термического разложения указанных соединений до сих пор остаются не исследованными, при этом природа их высокой термической стабильности также не ясна. Цель работы — определение кинетики и механизма термического разложения гетероциклических производных динитропиридина DTP и ADTP.

Механизм первичного разложения в газовой фазе исследован при помощи квантово-химических расчетов с применением высокоточной модификации метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Этот метод позволяет находить энергетические барьеры реакций с точностью около 4 кДж/моль [2]. Мы рассмотрели ряд первичных каналов разложения, среди которых — радикальный разрыв связи C–NO₂ и нитро-нитритная изомеризация. Расчеты показывают, что механизмы разложения обоих соединений в газовой фазе подобны. Энергетически предпочтительным процессом начала разложения DTP и ADTP является нитро-нитритная изомеризация. Однако для обоих веществ при температуре около 230 °С этот молекулярный механизм сменяется радикальным разрывом связи C–NO₂ с активационными барьерами 278 и 283 кДж/моль для соединений DTP и ADTP соответственно.

Экспериментально термическое разложение соединений в твердой фазе изучалось в неизотермических условиях методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при повышенном давлении 2.0 МПа, поскольку при атмосферном давлении образцы успевают испариться до начала разложения. Образцы массой от 0.1 до 6.2 мг исследовались при скоростях нагрева 0.13–20 °С/мин. Термокинетический анализ кривых ДСК проводился с помощью изоконверсионного и формально-кинетического подходов. Установлено, что в диапазоне скоростей нагревания 0.5–10 °С/мин термолиз DTP протекает в расплаве и описывается автокаталитической реакцией с параметрами $E_a = 135.1 \pm 0.4$ кДж/моль и $\log(A, \text{с}^{-1}) = 10.37 \pm 0.03$. В тоже время, термическое разложение ADTP как при низких (0.13–2 °С/мин), так и при высоких (5–20 °С/мин) скоростях нагрева не описывается реалистичными кинетическими параметрами. Полученные результаты свидетельствуют о наличии неучитываемых физических факторов, сопровождающих термолиз ADTP и влияющих на величину теплового потока, регистрируемую прибором ДСК. Сделан вывод о необходимости продолжения исследований с применением дополнительных методов анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-20217).

Литература

1. Starosotnikov A.M., Bastrakov M.A., et al. // Chemistry Select 2019, 4, p.1510–1515
2. Neese, F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018, 8 (1).



Антиоксидантные свойства (1R,9R,10R,13S)-9-метокси-8,11,15-триоксатетрацикло[7.4.1.110,13.02.7]пентадека-2,4,6-триен-5-ола
Мигранов А.Р.¹, Толстошеева С.А.¹, Халилова Ю.А.², Файзуллина Л.Х.²

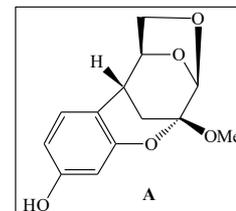
Магистрант, 1 год обучения

¹Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия

²УфИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: almazmigranov@yandex.ru

Рассмотрено влияние (1R,9R,10R,13S)-9-метокси-8,11,15-триоксатетрацикло[7.4.1.110,13.02.7]пентадека-2,4,6-триен-5-ола (**A**) на радикально-цепное окисление 1,4-диоксана. За кинетикой реакции следили по скорости поглощения кислорода манометрическим методом с помощью дифференциальной установки. Окисление инициировали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом при температуре 333 К.



Установлено, что скорость окисления 1,4-диоксана (w) в присутствии **A** снижается. Найдена зависимость w от концентрации **A** (рис. 1а). Для расчета эффективной константы скорости (fk_7) реакции пероксильного радикала 1,4-диоксана с **A** зависимость была преобразована в координатах уравнения (рис. 1б):

$$F = w_0 \cdot w^{-1} - w \cdot (w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [A] \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5}, \quad (1)$$

здесь w_i – скорость инициирования, f – стехиометрический коэффициент ингибирования, $[A]$ – начальная концентрация соединения **A** (в моль·л⁻¹), w_0 и w – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (в моль·л⁻¹·с⁻¹), $2k_6$ и fk_7 – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана и на молекулах ингибитора соответственно (в л·моль⁻¹·с⁻¹), $2k_6 = 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Линейная зависимость параметра F от $[A]$ (рис. 1б) позволила найти эффективную константу ингибирования $fk_7 = (5.1 \pm 0.4) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Это свидетельствует о том, что исследованное соединение является ингибитором окисления.

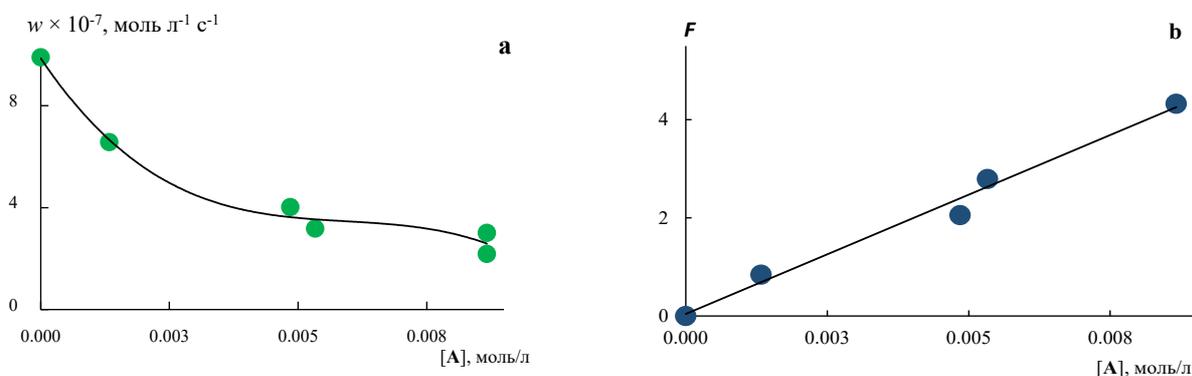


Рис. 1. Зависимость (а) начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации **A** и ее преобразование (б) в координатах уравнения (1).

Условия реакции: $[1,4\text{-диоксан}] = 10.5$ моль·л⁻¹, $w_i = 1.1 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, 333 К

Работа выполнена в соответствии с планом НИР УфИХ УФИЦ РАН по темам «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» и «Углеводы в синтезе хиральных карбо- и гетероциклических биологически активных соединений».



**Экспериментальное изучение и моделирование равновесия жидкость-пар в системе
уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода вблизи критического состояния
при изотермических условиях**

Мисиков Г.Х.

Магистрант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zakgeor@list.ru

Исследование равновесия между жидкостью и паром является важной фундаментальной и прикладной задачей химической термодинамики в силу ряда причин. С практической точки зрения, многие методы разделения веществ предполагают реализацию равновесий жидкость-пар, что свидетельствует об интеграции фазовых процессов в технологические схемы производства промышленно важных веществ. С другой стороны, на основе данных о давлении насыщенного пара над жидкостью можно перейти к рассмотрению не только концентрационных характеристик фазовых и химических процессов, но и термодинамических, например, константы равновесия.

Одним из наиболее перспективных объектов исследования представляются многокомпонентные системы с возможным химическим взаимодействием компонентов. Ярким примером таких систем, являются смеси, в которых протекает реакция этерификации. Система уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода (объект настоящего исследования) интересна тем, что бутилацетат находит применение в качестве органического растворителя в лакокрасочной промышленности, а также как добавка к биодизельному топливу, улучшающая его свойства [1].

В ходе работы было проведено измерение давления насыщенного пара над четырёхкомпонентными смесями уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода в околкритической (жидкость-жидкость) области при температуре 323.15 К, а также были определены составы равновесных жидкой и паровой фаз при данных условиях. На основании полученных результатов были рассчитаны коэффициенты активности компонентов системы. Предварительно был проведен титриметрический эксперимент по исследованию равновесия жидкость-жидкость в этой системе для определения границ околкритической области; результаты этого эксперимента были сопоставлены с литературной информацией о фазовом поведении [2,3], а также было проведено моделирование равновесия жидкость-пар с помощью аддитивной модели UNIFAC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00038). Автор выражает благодарность Самарову Артемию Андреевичу и Тойкка Александру Матвеевичу за помощь в планировании и проведении эксперимента и моделирования, а также Тойкка Марии Александровне за научное руководство исследованием.

Литература

1. Ali S., Al-Rashed O., Azeez F., Merchant S. Potential biofuel additive from renewable sources – Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol// Bioresour. Technol. 2011. Vol. 102. P. 10094–10103.
2. Smirnov A., Sadaeva A., Podryadova K., Toikka M. 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. 2019. Vol. 493. P. 102–108.
3. Smirnov A., Samarov A., Toikka M. Liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states in an acetic acid – n-butyl alcohol – n-butyl acetate – water system at 328.15 K and 101.3 kPa: topology of phase diagrams and NRTL modeling// J. Chem. Eng. Data. 2021. Vol. 66. № 3. P. 1466–1474.



Зависимость фазовых превращений в системах ВГО–СН₃CN от характеристик материала

Попов Д.С., Каплин А.В., Ребрикова А.Т.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: greendmitrymos@mail.ru

Известно, что гетерогенная система, включающая оксид графита, синтезированный по методу Броди, и избыток полярной жидкости, претерпевает обратимое фазовое превращение при изменении температуры. При охлаждении происходит вхождение, а при нагревании — высвобождение дополнительной порции полярной жидкости из межплоскостного пространства оксида графита. Превращение в системе ВГО–СН₃CN ранее наблюдали при помощи метода РФА [1] и при помощи метода ЭПР в варианте методики спинового зонда [2]. Было показано, что данное превращение происходит в широком температурном интервале (20–25 К).

В литературе описаны разные виды ВГО, полученные последовательным окислением графита, при этом описанное фазовое превращение изучают только на дважды окисленном материале. Целью данной работы является исследование фазового превращения в системах ВГО–СН₃CN, содержащих оксид графита с разной степенью окисления.

Последовательным окислением были получены материалы с возрастающей степенью окисления — ВГО-1, ВГО-2, ВГО-3. Фазовое превращение изучали при помощи метода спинового зонда. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал TEMPOL. Измеряемым параметром было расстояние между крайними компонентами спектра ЭПР радикалов, сорбированных на поверхности оксида графита (рис. 1а). Немонотонное изменение данной величины при понижении температуры свидетельствует об увеличении вращательной подвижности радикалов в ходе фазового превращения. Из рисунка 1б видно, что фазовое превращение происходит в одном и том же температурном интервале с материалами в разных степенях окисления, при этом увеличение подвижности радикалов для ВГО-1 значительно меньше, чем для ВГО-2 и ВГО-3. Данные по равновесной сорбции ацетонитрила изучаемыми материалами позволяют предположить, что этот эффект обусловлен меньшим количеством жидкости, входящим в ВГО-1 по сравнению с ВГО-2 и ВГО-3.

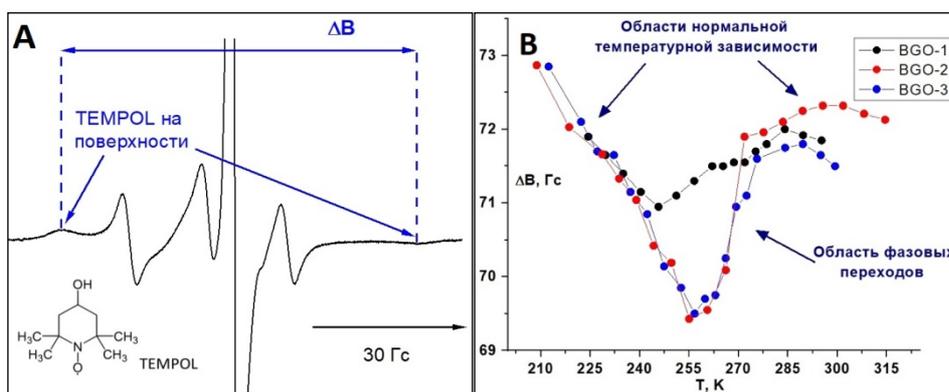


Рис. 1. А Спектр ЭПР TEMPOL в системе «ВГО–СН₃CN».

В Температурная зависимость параметра ΔB для изучаемых образцов

Литература

1. You, S.J., et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. Vol. 3. P. 812.
2. Chumakova N.A., et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122. P. 22750.

**Синтез и теплоёмкость кристаллического дителлурида рутения****Попов Е.А., Полотнянко Н.А., Чареев Д.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Государственный университет «Дубна»,

факультет естественных и инженерных наук, Дубна, Россия

E-mail: cool.egor0422@gmail.com

Определение термодинамических характеристик дителлурида рутения представляет несомненный интерес для исследования, так как эти данные имеют важное значение при физико-химическом моделировании условий образования минералов платиноидов.

Образец RuTe_2 получали методом «сухого» синтеза из простых веществ. В вакуумированной кварцевой ампуле смесь нагревали 25 дней при $550\text{ }^\circ\text{C}$, далее вещества извлекали, перетирали, затем запаивали в кварцевую ампулу и нагревали до $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 21 дня. Отметим, что теллур брали в избытке (10%), непрореагировавший халькоген конденсировали в холодной части ампулы, после чего отделяли. Для проверки чистоты образца синтезированный порошок RuTe_2 исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Результаты показали отсутствие примесных элементов и других фаз.

Температурную зависимость изобарной теплоёмкости (C_p) RuTe_2 изучали с помощью адиабатической (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), измерения проводили в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН под рук. А.В. Тюрина. Данные, полученные с помощью теплофизической установки БКТ-3 (80.48–335.11 К, 90 эксп. точек) и на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter® (315.3–835.3 К, шаг 10 К), приведены на рис. 1.

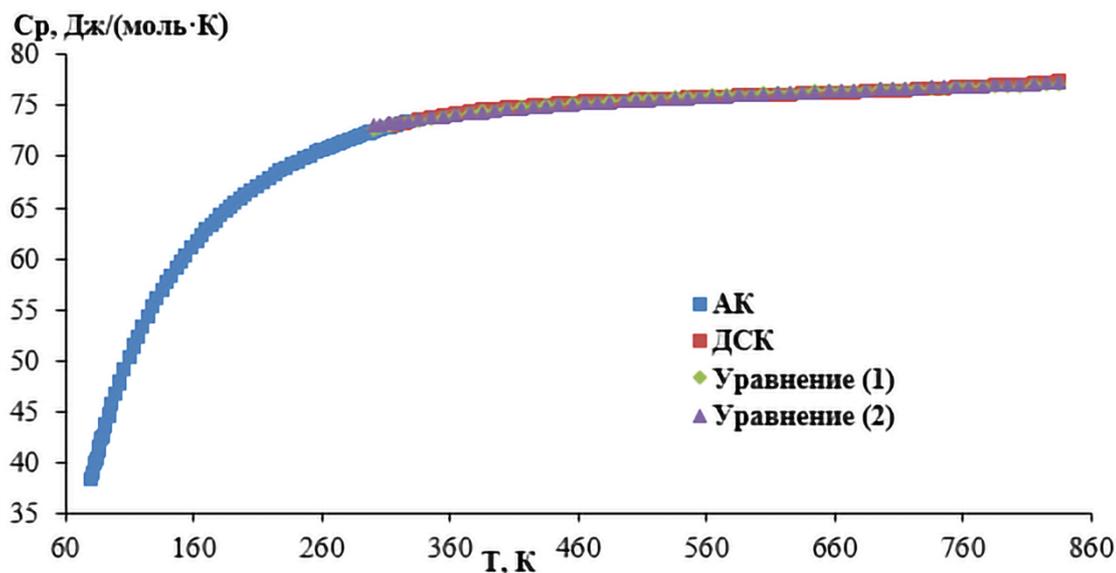


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплоёмкости для $\text{RuTe}_2(\text{k})$

Теплоёмкость образца во всем изученном интервале температур возрастает монотонно и не проявляет аномалий (рис. 1). Отметим также хорошее согласование величин C_p , полученных различными калориметрическими методами.

При температуре выше 298 К были проведены расчеты эмпирических коэффициентов уравнений $C_p = f(T)$ Майера – Келли (1) и Ходаковского (2). Как видно на рис.1, зависимости (1) и (2) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для изученного интервала температур были определены значения стандартных термодинамических функций: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта «Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы» (№ 22-23-00893).





Трансляционная подвижность TEMPONE в PMMA и PLA в среде сверхкритического CO₂: ЭПР-спектроскопия высокого давления Попова А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: nas.popova.04@gmail.com

На сегодняшний день сверхкритический диоксид углерода (скCO₂) широко используется для получения и модификации полимерных функциональных материалов. Для ряда процессов таких как импрегнация, пластификация или экстракция необходимо предсказывать коэффициенты диффузии низкомолекулярных соединений (НМС), а также предполагаемое время обработки полимерных матриц. Одним из способов определения коэффициентов диффузии для характеристики данных процессов является регистрация и математическая обработка кинетических данных накопления НМС. В данной работе для описания трансляционной диффузии НМС в набухшие в скCO₂ полимеры PMMA и PLA был рассмотрен случай однокомпонентной одномерной диффузии в плоский лист.

В качестве НМС был выбран стабильный нитроксильный радикал TEMPONE, концентрацию которого определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) путем двойного интегрирования изменяющихся во времени спектров. Эксперимент проводили с помощью оригинальной установки, позволяющей регистрировать спектры ЭПР непосредственно в сверхкритических условиях. Так же методами сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) и спектроскопии ЭПР *ex situ* были определены константы распределения спинового зонда в полимерной и флюидной фазах. Было показано соответствие типа массопереноса в пластифицированных скCO₂ PMMA и PLA механизму классической диффузии Фика, коэффициенты диффузии НМС определены по линейному участку кривой накопления и методом концентрационного уширения линий в спектрах ЭПР [1].

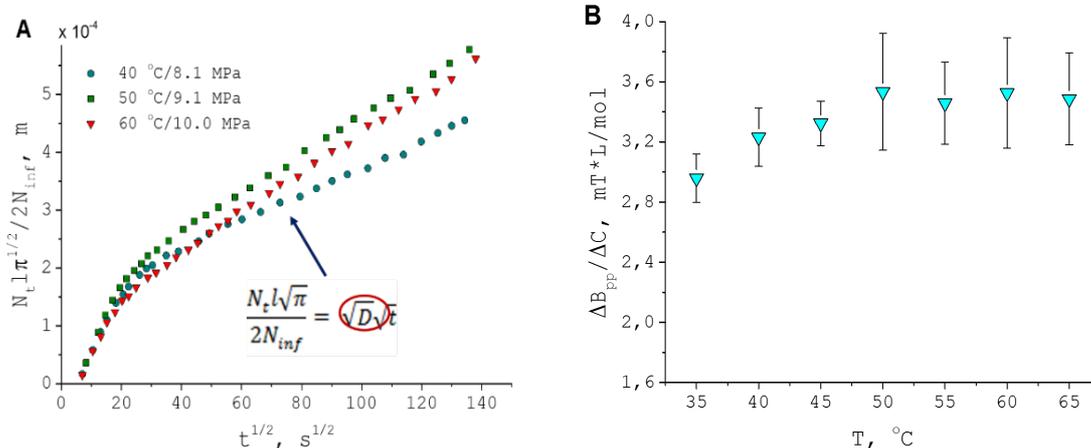


Рис. 1. А Кинетические кривые импрегнации PLA в скCO₂ ($\rho = 298 \text{ кг/м}^3$) при $T = 40, 50, 60 \text{ }^\circ\text{C}$; В Температурная зависимость концентрационного уширения спектров TEMPONE в PLA/скCO₂

Автор выражает благодарность научному руководителю Громову О.И. за оказанную помощь при проведении исследования.

Литература

1. Gromov O.I. et al. Solute Diffusion into Polymer Swollen by Supercritical CO₂ by High Pressure Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy and Chromatography // *Polymers*, Vol. 13, No. 18, P. 3059, Sep. 2021.



**Фазовые равновесия в системах этанол – этилформиат – DES****на основе хлорида холина****Смирнов А.А., Голикова А.Д., Тойкка М.А.***Аспирант, 1 год обучения**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: st049810@student.spbu.ru*

Развитие зелёной химии является важной актуальной задачей, направленной на снижение негативного воздействия химического производства на окружающую среду. В частности, большое внимание уделяется поиску новых, безопасных для экологии растворителей. Глубокие эвтектические растворители (Deep eutectic solvents – DESs) считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [1-2]. DES представляет собой жидкую при комнатной температуре систему, состоящую из донора и акцептора водородной связи, которые имеют более высокую температуру плавления, чем образованный ими DES.

Эффективное использование экологичных растворителей имеет большую значимость в оптимизации процессов синтеза и очистки в различных видах химической технологии, а в частности, в производстве сложных эфиров. В связи с этим, необходимы данные о фазовом поведении систем, с участием реагентов и продуктов синтеза, а также веществ, участвующих в процессе очистки.

В текущей работе было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в расслаивающейся системе этанол – этилформиат – DES при 20 и 40 °С и атмосферном давлении. Исследование проводили с двумя DES на основе хлорида холина (хлорид холина 1:2 глицерин, хлорид холина 1:2 этиленгликоль). Пробы каждой фазы в приготовленных системах этанол – этилформиат – DES с различным соотношением компонентов анализировали методом ¹H ЯМР-спектроскопии. По полученным в результате анализа данным были построены фазовые диаграммы, на которых изображены ноды, соединяющие составы сосуществующих равновесных фаз (Рис. 1).

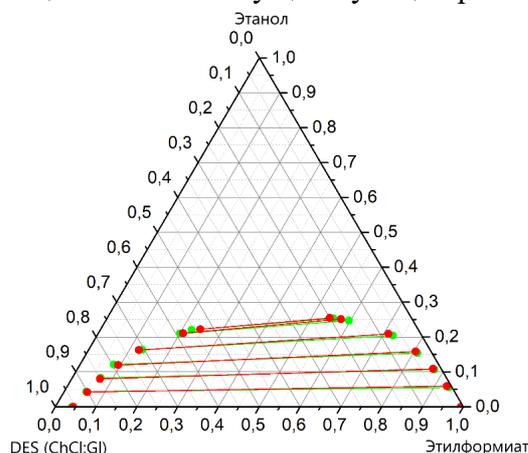


Рис. 1. Равновесие жидкость-жидкость в системе этанол – этилформиат – DES (ChCl:Gl) при 20 (●) и 40 (●) °С

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-3520.2022.1.3), а также при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10007).

Литература

- Oliveira M. V. S. et al. (Eco)Toxicity and Biodegradability of Protic Ionic Liquids. // *Chemosphere*. 2016. Vol. 147. P. 460–466.
- Dai Y., et al. Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. // *Anal. Chim. Acta*. 2013. Vol. 766. P. 61–68.



**Фармакологически значимые свойства ибупрофена,
включенного в металл-органический каркас на основе γ -циклодекстрина**

Смирнова А.Л.^{1,2}, Делягина Е.С.^{1,2}, Терехова И.В.¹

Студент, 5 курс специалитета

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

E-mail: Arina-20-09@mail.ru

Нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) — группа негормональных препаратов, которые обладают противовоспалительным, жаропонижающим и обезболивающим действием, благодаря чему активно используются в лечении широкого ряда заболеваний. Одним из таких соединений, представляющим собой производное арилпропионовой кислоты, является ибупрофен (IBU, рис. 1). Известно, что это соединение липофильной природы, с признанной низкой пероральной биодоступностью, обусловленной его нерастворимостью в воде [1]. Поэтому перед фармацевтической химией ставится задача разработать векторные системы доставки и солюбилизаторы для данного препарата.

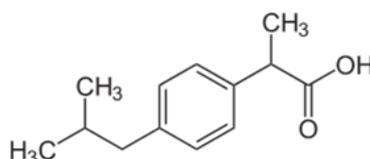


Рис. 1. Структурная формула ибупрофена

Модифицировать свойства лекарственного соединения без вмешательства в структуру самой молекулы возможно путём применения перспективных систем доставки лекарств на основе пористых металлоорганических каркасов, образующихся при комбинации ионов металлов и органических лигандов, в качестве которых могут выступать циклодекстрины — олигосахариды природного происхождения.

В связи с этим цель данной работы состояла в изучении биофармацевтических свойств ибупрофена, включенного в металлоорганический каркас на основе биосовместимых ионов калия и γ -циклодекстрина (γ CD-MOF).

Было изучено влияние иммобилизации в γ CD-MOF на растворимость IBU в буферных растворах, моделирующих среды ЖКТ. В водной среде γ CD-MOF разрушается на исходные компоненты — γ -циклодекстрин и катионы калия. Как известно, γ -циклодекстрин способен к комплексообразованию с IBU [2]. Именно за счет данного эффекта происходит улучшение растворимости НПВС. Изучено высвобождение лекарственного соединения из композита в стандартных буферах, имитирующих среду желудка (pH = 1.6) и кишечника (pH = 6.8). Полученные профили высвобождения описаны с использованием кинетических моделей нулевого, первого порядка и модели Корсмейера – Пеппаса. Результаты обсуждены с точки зрения влияния γ CD-MOF и pH среды на кинетику высвобождения IBU. Показано влияние γ CD-MOF на мембранную проницаемость IBU, рассчитаны и проанализированы коэффициенты проницаемости чистого IBU и его композита.

Литература

1. 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. Vol. 58. P. 219–224.
2. Wang R., et al. Comparison of Three Molecular Simulation Approaches for Cyclodextrin-Ibuprofen // J. Nanomater. 2015. Vol. 2015. P. 1–8.



**Способ предсказания температурной зависимости
энтальпий испарения арилалифатических соединений**
Соколов А.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: andsok1999@gmail.com

Энтальпия испарения является одной из важнейших термодинамических характеристик вещества благодаря широкому применению в промышленности и науке. Сведения о температурной зависимости этой величины требуются для решения многих задач, как фундаментальных, так и прикладных. Энтальпию испарения как функцию температуры можно рассчитать с помощью закона Кирхгофа при наличии данных о разности теплоёмкостей жидкости и газа. Однако определение этих величин для многих соединений является нетривиальной задачей, поэтому ранее Чикосом [1, 2] была предложена схема для оценки разности теплоёмкостей органических соединений в конденсированной и газовой фазах на основе молекулярной структуры, применявшаяся исследователями на протяжении 30 лет, несмотря на явные ограничения.

Недавно нашей группой были разработаны методики для оценки разности теплоёмкостей жидкости и газа для ароматических [3] и алифатических [4] соединений, основанные на корреляции с энтальпией испарения при 298.15 К. Объединяя эти два подхода с аддитивной схемой расчета энтальпии испарения при 298.15 К, предложенной в нашей лаборатории [5], можно получить универсальный способ расчета энтальпии испарения арилалифатических соединений при произвольной температуре на основании молекулярной структуры. Возможность его применения была проверена на алкилароматических углеводородах [6], при этом наблюдалось отличное соответствие с литературными данными ($СКО = 1.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), в то время как использование схемы Чикоса приводило к сильным отклонениям.

Для подтверждения правильности разработанных подходов была изучена термодинамика испарения нескольких тяжелолетучих арилалифатических соединений с помощью метода сверхбыстрой калориметрии. В качестве объектов исследования были выбраны октадеканофенон, 4,4'-Метиленбис(N,N-диметиланилин) и красители лейкокристаллический фиолетовый и лейкомалахитовый зеленый.

Литература

1. Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids // Struct. Chem. 1993. Vol. 4, № 4. P. 271–278.
2. Chickos J.S., Hesse D.G., Liebman J.F. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K // Struct. Chem. 1993. Vol. 4, № 4. P. 261–269.
3. Yagofarov M.I., Bolmatenkov D.N., Solomonov B.N. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities // J. Chem. Thermodyn. 2021. Vol. 158. P. 106443.
4. Sokolov A.A., et al. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds // Fluid Phase Equilib. 2022. Vol. 553. P. 113304.
5. Solomonov B.N., Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 342. P. 117472.
6. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Notfullin A.A., Solomonov B.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure // Fluid Phase Equilib. 2022. Vol. 554. P. 113303.





Оценка подвижности зелёного флуоресцентного белка с помощью окислительной фотоконверсии

Сопова Н.С.¹, Шахов А.М.², Астафьев А.А.², Боченков В.Е.¹

Студент, 2 курс специалитета

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

²Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: ninasopova@mail.ru

Важную роль в функционировании живых клеток играет динамика белковых молекул. Одними из наиболее актуальных методов исследования подвижности биомолекул являются релаксационные [1]. Они основаны на создании неравновесной локальной концентрации флуорофора при его фотообесцвечивании в части образца с последующим наблюдением за её выравниванием в результате диффузии.

Одной из наиболее широко применяемых в микробиологии флуоресцентных меток является зелёный флуоресцентный белок EGFP [2]. Известно, что при облучении белка в присутствии окислителя может происходить его фотоконверсия с образованием новой формы, излучающей в красной области спектра [3].

В данной работе предложен новый подход к определению вязкости среды с помощью окислительной фотоконверсии EGFP и измерения кинетики затухания флуоресценции в ходе релаксации системы. В качестве модельной системы использовали каплю раствора EGFP, содержащую гексоцианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Для фотоокисления использовали излучение лазерного диода с длиной волны 462 нм. За изменением концентрации обеих форм EGFP следили по кинетике затухания флуоресценции с помощью времякоррелированного счета одиночных фотонов при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 510 нм в центре облученного пятна. Результаты работы приведены на рис. 1.

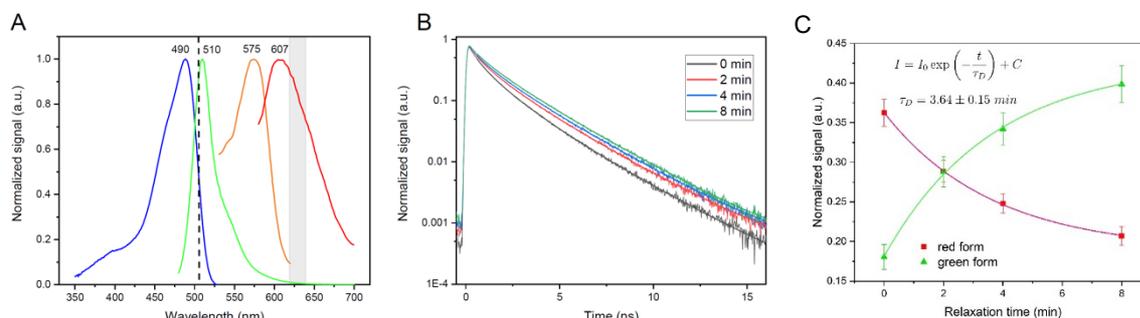


Рис. 1. Определение коэффициента диффузии с помощью фотоокисления: спектры поглощения и испускания зеленой и красной форм EGFP (А), сигнал затухания флуоресценции обеих форм после фотоконверсии (В) и относительные изменения концентрации двух форм во времени после облучения (С)

Установлено, что характеристическое время диффузии одинаково для обеих форм. Значение коэффициента диффузии D составило $92 \pm 4 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что согласуется с литературными данными для EGFP в водных растворах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-23-00454. Экспериментальные исследования проводили на оборудовании ЦКП ФИЦ ХФ (№ 506694).

Литература

1. Miyawaki A. Proteins on the move: insights gained from fluorescent protein technologies // Nature Reviews Molecular Cell Biology 2011. Vol. 12. P. 656–668.
2. Patterson G.H.; Lippincott-Schwartz J. A photoactivatable GFP for selective photolabeling of proteins and cells // Science (New York, N.Y.) 2002. Vol. 297. P. 1873–1877.
3. Bogdanov A.M., et al. Green fluorescent proteins are light-induced electron donors // Nature Chemical Biology 2009. Vol. 5. P. 459–461.



**Сорбционные свойства энтеросорбента «Полисорб»
по отношению к некоторым веществам-маркерам**
Цыганкова С.П., Мельниченко М.А.

Студент, 4 курса бакалавриата

Курский государственный университет,

естественно-географический факультет, Курск, Россия

E-mail: sofia.tsyganckowa@yandex.ru

Энтеросорбент (ЭС) «Полисорб» является одним из часто назначаемых лекарственных средств для эфферентной терапии. Он представляет собой порошок оксида кремния. Однако в научной литературе приводятся противоречивые данные о размерах частиц материала, недостаточно охарактеризованы его сорбционные свойства. Это затрудняет сравнение сорбционной активности указанного ЭС с другими препаратами данной фармако-терапевтической группы и делает актуальным исследование в данном направлении.

Исследовался образец энтеросорбента «Полисорб МП», производимый ННЦ «Фармаконадзор». Изучение морфологии образца при помощи растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650 FEG в режиме высокого вакуума (давление в камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па) показало, что препарат представлен наноразмерными полидисперсными частицами со средним размером 66–80 нм. Малый размер частиц может способствовать проявлению высокой сорбционной активности материала. Экспериментальная оценка термодинамических параметров сорбции для образца проводилась методом изотерм по отношению к модельным веществам-маркерам со средней молекулярной массой, наиболее часто используемым для этих целей: метиленовому синему (МС), конго красному (КК) и феноловому красному (ФК). Сорбцию проводили с фиксированной массой сорбента (0.05 г) и различной концентрацией вещества-маркера в растворах с pH 7.5, имитирующими среду кишечника. Время контакта сорбента с сорбатом в модельных растворах составляло 30 мин. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

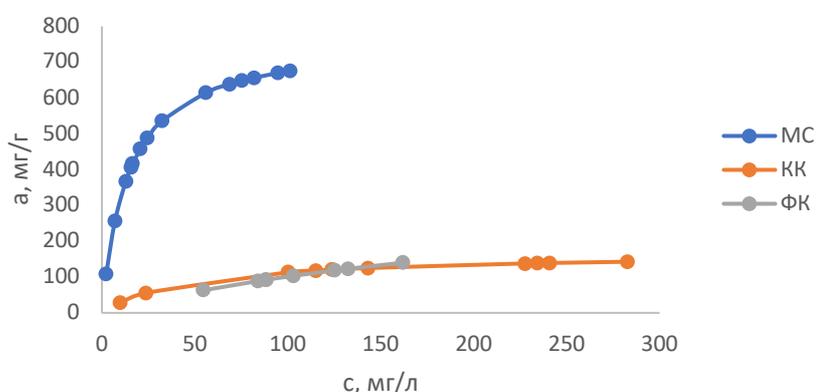


Рис. 1. Изотермы сорбции веществ-маркеров энтеросорбентом «Полисорб»

Полученные изотермы сорбции в анализируемом диапазоне концентраций с высокими коэффициентами детерминации аппроксимируются с помощью моделей Ленгмюра и Френдлиха [1]. Найденные значения сорбционной емкости ЭС «Полисорб» по отношению к веществам-маркерам достаточно высоки и составляют: 769.23 мг/г, 166.67 мг/г, 370.37 мг/г для катионного красителя МС, анионного красителя КК и нейтрального красителя ФК соответственно.

Литература

1. Gunay A., Arslankaya E., Tosun I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics // J. Hazard. Mater. 2007. V. 146. P. 362–371.



Исследование термических и теплофизических свойств гидрохлоротиазида**Черногорцева Н.И., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.***Магистрант, 1 год обучения**Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия**E-mail: n.chernogortseva@mail.ru*

Гидрохлоротиазид (CAS # 58-93-5, $C_7H_8ClN_3O_4S_2$, $M = 297.743$ г/моль) — это представитель класса диуретических (мочегонных) лекарственных средств. Благодаря специфическому действию он снижает реабсорбцию ионов натрия и хлора в почечных канальцах, усиливает выведение ионов калия, магния, бикарбоната из организма, но при этом задерживает в нём ионы кальция [1]. По данным фармакокинетических исследований диуретический эффект гидрохлоротиазида быстро развивается (через 30–60 мин), долго сохраняется (в течение 6–12 ч), а также не вызывает выраженных изменений в кислотно-основном состоянии. Благодаря этому он широко применяется для лечения артериальной гипертонии и почечной недостаточности [2, 3]. Структурная формула гидрохлоротиазида представлена на рис. 1.

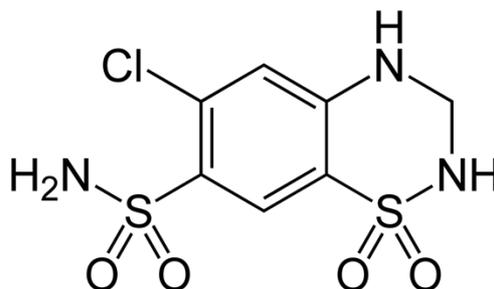


Рис. 1. Структурная формула гидрохлоротиазида $C_7H_8ClN_3O_4S_2$

В работе проведен термический анализ трёх образцов фармацевтической субстанции гидрохлоротиазида различных производителей из Индии и Польши. Методом термогравиметрического (ТГ) анализа изучена термическая устойчивость образцов в области температур 25–300 °С, а также исследованы их теплофизические свойства методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в температурном интервале 0–300 °С. В результате проведенного ТГ-анализа установлено, что исследуемые образцы гидрохлоротиазида проявляли схожую термическую стабильность: потеря массы ~2 %, обусловленная началом деструкции, наблюдалась при $t \sim 294$ °С. На ДСК-кривых образцов гидрохлоротиазида при $t \sim 270$ °С выявлено плавление (эндотермический эффект), сопровождающееся их последующим разложением (экзотермический эффект при $t \sim 300$ °С), что согласуется с результатами ТГ-анализа. Осуществлён сравнительный анализ теплофизических свойств изученных образцов гидрохлоротиазида с литературными данными [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Литература

1. *Hydrochlorothiazide* // IARC Monographs. 2015. V. 108. P. 285–318.
2. Beermann B., Groschinsky-Grind M., Rosén A. Absorption, metabolism, and excretion of hydrochlorothiazide // *Clin. Pharmacol. Ther.* 1976. V. 19. P. 531–537.
3. Duarte J.D., Cooper-DeHoff R.M. Mechanisms for blood pressure lowering and metabolic effects of thiazide and thiazide-like diuretics // *Expert Rev. Cardiovasc. Ther.* 2010. V. 8. P. 793–802.
4. Valladao D.M.S., de Oliveira L.C.S., Zuanon Netto J., Ionashiro M. Thermal decomposition of some diuretic agents // *J. Therm. Anal.* 1996. V. 46. P. 1291–1299.

**Термодинамика образования сложного оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$** **Яговитин Р.Е.**

Магистрант, 2 год обучения

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, РоссияE-mail: roman.iagovitin@urfu.ru

Оксиды с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R — редкоземельный элемент, являются перспективными материалами для создания катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Одними из наиболее важных характеристик оксидных материалов являются стандартные энтальпия и энергия Гиббса образования из простых веществ ($\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ соответственно). Данные величины позволяют оценивать химическую совместимость оксидов и устанавливать границы их термодинамической устойчивости, что особенно важно при проектировании ТОТЭ. В литературе приводятся сведения о термодинамических характеристиках оксидов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, содержащих элементы цериевой подгруппы [1]. В то же время свойства оксидов с элементами иттриевой подгруппы малоизучены. Настоящая работа посвящена изучению термодинамических характеристик сложного оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Синтез образца оксида проводился по стандартной керамической технологии. Аттестация синтезированного образца проводилась методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукт синтеза является однофазным. Стандартная энтальпия образования сложного оксида $\Delta_f H^\circ(\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta(s)})$ была определена методом калориметрии растворения. Термохимические измерения проводились с использованием калориметра Нернста. В ходе измерений были определены тепловые эффекты растворения Y , BaCO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 4.24\text{H}_2\text{O}$ и образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с разным содержанием кислорода в 4 М соляной кислоте с добавкой дигидрохлорида гидразина в количестве 1 г на 200 мл кислоты. Образцы сложного оксида с разным содержанием кислорода были получены путем отжига его навесок при заданных температуре и парциальном давлении кислорода с последующим закаливанием на комнатную температуру.

Выяснено, что зависимость $\Delta_f H^\circ(\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta(s)}) = f(\delta)$ в интервале $0.594 \leq \delta \leq 0.982$ является линейной. Уменьшение содержания кислорода в оксиде приводит к уменьшению абсолютного значения $\Delta_f H^\circ(\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta(s)})$. Была продемонстрирована связь термодинамических характеристик образования оксида и термодинамических характеристик процессов его разупорядочения [2]. Показано, что парциальная мольная энтальпия кислорода, определяемая как $d\Delta_f H^\circ(\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta(s)})/d\delta = (70 \pm 7)$ кДж/моль, хорошо согласуется с энтальпией выделения кислорода из решетки оксида [2]. Данный факт свидетельствует о подавленности процесса диспропорционирования атомов Co^{3+} в оксиде при комнатной температуре. При этом соотношение атомов кобальта в различных степенях окисления определяется индексом кислородной нестехиометрии δ . С привлечением данных работы [1] была рассчитана стандартная энергия Гиббса образования оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$. Результаты расчетов показывают, что $\Delta_f G^\circ(\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta(s)}) = -(1927 \pm 4)$ кДж/моль.

Литература

1. Цветков Д.С. Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M=Mn, Fe, Cu) со структурой двойного перовскита : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Екатеринбург, 2021. – 230 с.
2. Яговитин Р.Е. / Термодинамика процессов разупорядочения в сложном оксиде $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2021», 12–23 апреля 2021 г. Россия, Москва, 2021. С. 966. – 1220 с.





Liquid-liquid equilibrium data for quaternary systems with choline chloride and diols: separation of azeotropic mixtures

Liubichev D.A., Samarov A.A., Prikhodko I.V.

1st year PhD student

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

E-mail: dmitrylyubichev@gmail.com

Deep eutectic solvents (DES) which are intensively investigated in recent time present especial interest for scientists. They are considered as the way for 'green chemistry' future with minimized affection of chemical-based pollutants. DESs can be useful for solving different issues, according to published articles. For instance, some DESs show promise to be CO₂ capture with high carbon dioxide solubilities, low vapor pressures and high thermal stabilities [1]. Otherwise, DESs possess several key characteristics that demonstrate great potential to facilitate new biocatalytic pathways [2]. Furthermore, DESs can be used as extractants for separation different mixtures like biodiesel, aromatic hydrocarbons, gas and biologically active compounds [3]. Particularly, DESs are considered as new generation solvents for separation azeotropic mixtures e.g., for purification ester from alcohol in esterification reaction. This way opens the perspectives in using DES for ester-based second-generation biofuels and all-new fuel additives for gasoline [4].

This work is a continuation of the investigation of liquid-liquid equilibria (LLE) of DES formed by choline chloride and dibasic carboxylic acids/glycerol/urea in alcohol-ester systems [5]. In the present paper, we consider the ability of DESs based on choline chloride and diols (ethane-1,2-diol and propane-1,2-diol) for the separation of ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol with corresponding acetate esters. Tie-lines were obtained at temperatures 293.15 K and 313.15 K and atmospheric pressure. The compositions of coexisting organic and DES phases are determined by ¹H NMR spectroscopy. The extraction performance was characterized with distribution coefficients and values of selectivity for used alcohols. NRTL model was applied to correlate LLE in these systems.

This study was supported by the Russian Science Foundation (grant 19-73-00092). The experimental work was facilitated by the equipment of Magnetic Resonance Research Centre at St. Petersburg State University. Authors are grateful for support for Committee for Science and Higher Education of the Government of St. Petersburg.

References

1. Jenkins R. W. и др. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors // *Fuel*. 2013. Т. 103. С. 593–599.
2. Larriba M. и др. Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Dearomatization of Gasolines // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. Т. 6. № 1. С. 1039–1047.
3. Samarov A. и др. Liquid-liquid equilibrium of alcohol–ester systems with deep eutectic solvent on the base of choline chloride // *J. Chem. Thermodyn.* 2019a. Т. 131. С. 369–374.
4. Samarov A. и др. Liquid-Liquid Equilibria for Separation of Alcohols from Esters Using Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Experimental Study and Thermodynamic Modeling // *J. Chem. Eng. Data*. 2019b. Т. 64. № 12. С. 6049–6059.
5. Sarmad S., Mikkola J. P., Ji X. Carbon Dioxide Capture with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Sorbents // *ChemSusChem*. 2017. Т. 10. № 2. С. 324–352.





ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ III

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ И РАДИКАЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ (ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, СПИНОВАЯ ХИМИЯ)

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- кинетика и механизм указанных процессов,
- спектроскопия и динамика их интермедиатов,
- строение реакционных слоев,
- равновесные свойства систем, в которых возможна реализация указанных процессов.

Подсекция не рассматривает работы материаловедческой ориентации, в которых отсутствует систематическое исследование протекающих процессов — даже если потенциально эти работы связаны с электрохимическими и другими приложениями.

Жюри:

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.*





Определение состояния заряда ванадиевой проточной редокс-батареи с добавкой фосфорной кислоты с помощью деконволюции оптических спектров

Абунаева Л.З.¹, Локтионов П.А.^{1,2}, Пичугов Р.Д.¹, Конев Д.В.^{1,2}, Антипов А.Е.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: abunaeva_lily@mail.ru

Мониторинг состояния заряда батареи (СЗБ) является одной из наиболее важных задач технологии ванадиевых проточных батарей (ВПБ). Среди различных методов мониторинга СЗБ перспективным представляется оптическая спектроскопия за счет возможности использования относительно простых датчиков с несложной обработкой данных и реализации измерения СЗБ в *operando* режиме. Однако существующие подходы контроля СЗБ с помощью оптических методов имеют свои недостатки, в первую очередь из-за ограниченной применимости для высоких концентраций ванадия, недостоверность анализа оптического сигнала, связанная с сопоставлением с предварительно полученной зависимости оптического сигнала от СЗБ, не учитывающая дисбаланс электролитов, возникающих в процессе работы ВПБ, а также из-за ограничений применимости для электролитов со смешанно кислотным составом.

В настоящей работе предлагается оригинальный метод для анализа оптических спектров ванадиевого электролита, который можно применять к электролитам с различным фоновым раствором, и который позволит лучше понять механизм стабилизации электролитов. Метод заключается в непрерывной регистрации оптических спектров посолита и неголита в проточных оптических кюветах в процессе заряжения ВПБ с последующей деконволюцией спектров на вклады различных соединений ванадия.

Путем изменения эталонных спектров для деконволюции метод применим как для традиционного сернокислотного электролита, так и для электролита с добавками. С помощью процедуры деконволюции получен спектр комплекса. Данный метод был успешно продемонстрирован для сернокислых электролитов с концентрацией ванадия 0.5 М и 1 М и добавкой 0.05 М фосфорной кислоты и показал хорошую точность определения концентрации ванадия и СЗБ в обеих полужайках.

Данный метод позволил наглядно продемонстрировать оптическое поглощение комплекса $V_2O_3^{3+}$ в посолите. С помощью этой методики мы оценили константу образования этого комплекса, которая колеблется в пределах $0.4\text{--}0.47\text{ M}^{-1}$ и совпадает с ранее опубликованными данными. С применением двойной деконволюции спектров неголита (выделение вкладов V^{2+} и V^{3+}) обнаружено воспроизводимое остаточное поглощение неголита, предположительно соответствующего комплексу V^{+3} с анионами фонового электролита, ранее лишь предсказанного в литературе [1]. Введение добавки-стабилизатора – фосфорной кислоты – снижает это избыточное поглощение.

Исследовано выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-30029).

Литература

1. Agarwal H., Florian J., Goldsmith B. R., Singh N. The Effect of Anion Bridging on Heterogeneous Charge Transfer for V^{2+}/V^{3+} // ACS Energy Lett. 2019. Vol. 4. P. 2368–2377





Получение пленок меди с высокоразвитой поверхностью выщелачиванием сплавов CuZn

Амелина Н.С., Вяткина М.В.

Аспирант 1 года обучения

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: amelina-natasha@mail.ru

В последние годы нанопористые материалы нашли широкое применение во многих областях науки и технологий. Такой перспективный материал как нанопористая медь (НПМ) из-за высокоразвитой поверхности вызывает большой интерес для применения в катализе, в водородной и углеводородной энергетике, в биотехнологии, в производстве высокоселективных датчиков топливных элементов, в литий-ионных батареях. Ленты нанопористой меди могут служить модельными материалами для исследования механических, физических (например, удельного электрического сопротивления) и химических свойств, связанных со случайной пористой структурой нанопористых твердых тел [1].

В работе НПМ получали методом селективного растворения сплава CuZn в 1 М HCl. Исходный сплав CuZn был изготовлен методом гальванотермического цинкования меди. Перед нанесением цинкового покрытия, образцы меди подвергались предварительной обработке: прокаливанию, механической шлифовке, обезжириванию, химическому полированию поверхности. Подготовленные образцы меди закрепляли между двумя цинковыми анодами, и проводили электрохимическое осаждение цинка из цинкатного электролита при плотности тока 0.03 A/cm^2 в течение 5 минут. Получали покрытия серебристого цвета толщиной $16 \pm 2 \text{ мкм}$. После осаждения, образцы промывали в дистиллированной воде и тщательно высушивали. Далее нагревали покрытия в атмосфере азота при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Получали светло-желтые латунные пленки за счет диффузии цинка в медь.

Селективное растворение цинка из CuZn проводили в 1 М растворе HCl в течение 72 часов. После выдержки исследовали полученные пленки с помощью растровой электронной микроскопии. Поры на поверхности образцов с размерами до 100 нм являются результатом селективного растворения цинка с поверхности CuZn покрытия. Коррозия образцов имеет локальный характер, о чем свидетельствуют углубления на поверхности. Кроме того, на поверхности присутствуют в большом количестве кристаллы CuCl кубической формы размерами 100–200 нм. Химический состав данных кристаллов устанавливали при помощи микрорентгеноспектрального химического анализа.

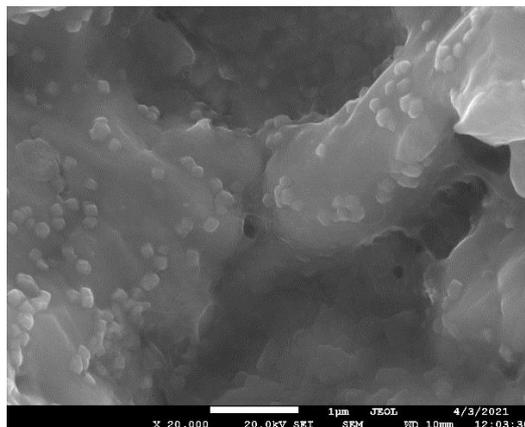


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения гальванотермического покрытия после выдержки в 1 М HCl.

Литература

1. Z. Qi, C. Zhao, X. Wang, et al. Formation and characterization of monolithic nanoporous copper by chemical dealloying of Al-Cu alloys // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. №. 16. P. 6694–6698.





Кинетика электродного процесса в низкотемпературном расплаве $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$

Бороздин А.В., Эльтерман В.А.

Студент 2 курса магистратуры

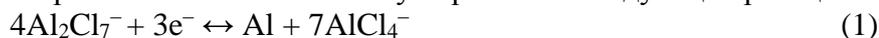
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения

Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: alix_1998@bk.ru

В современном мире значительно возрос спрос на источники возобновляемой энергии. Для обеспечения их бесперебойной работы необходимы безопасные системы хранения энергии большой емкости. Одной из таких систем может стать алюминий-ионный аккумулятор (АИА), так как он обладает высокой теоретической объемной емкостью по алюминию и высокой пожаробезопасностью.

На данный момент одним из наиболее дешевых электролитов для АИА является хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) на основе триэтиламин гидрохлорида (Et_3NHCl) [1]. В таком электролите на алюминии могут протекать следующие реакции:



Важным фактором работы АИА является электрохимическая активность алюминия в ИЖ. Поэтому целью данной работы является измерение токов обмена на границе $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ методом импедансной спектроскопии в диапазоне мольных отношений AlCl_3 к Et_3NHCl (N) равных 1.3–2.0.

Измерения токов обмена методом импедансной спектроскопии проводили на потенциостате-гальваностате Autolab 302N в потенциостатическом режиме при амплитуде 5 мВ и частотах от 1 МГц до 1 Гц в вакуумном перчаточном боксе MBraun Unilab с атмосферой осушенного высокочистого аргона при температуре 30 °С и N от 1.3 до 2.0. Для измерений использовали трехэлектродную ячейку. Торцевой рабочий электрод выполнен из высокочистого алюминия марки А5N, электродом сравнения является алюминиевая проволока, противозлектродом выступает корпус ячейки.

Годографы импеданса интерпретировали по модели Рендлса-Эршлера [2]. Результаты расчетов токов обмена представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость тока обмена в системе $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ от молярной концентрации Al_2Cl_7^-

$C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$, ммоль·мл ⁻¹	i_0 , мА·см ⁻²
1.21	1.02
1.88	1.53
2.61	1.87
3.24	2.50

Токи обмена увеличиваются с увеличением концентрации Al_2Cl_7^- в расплаве. По графику зависимости $\ln(C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-})-\ln(i_0)$ рассчитан коэффициент обмена электродной реакции по формуле (2) [3], который составил 0.13 и константа скорости электродной реакции, которая составила $2.7 \cdot 10^7$ см·с⁻¹.

$$i_0 = nFk^0 C_{\text{ox}}^\alpha C_{\text{red}}^{(1-\alpha)} \quad (2)$$

Литература

1. Hanyan X., Tianwen B., Hao Ch., Fan G., Jiabin X., Tieqi H., Shengying C., Xingyuan Ch., Jun L., Weiwei G., Zhen X., Chao G. Low-cost $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ electrolyte for high-performance aluminum-ion battery // *Energy Stor. Mater.* 2019. Vol. 17. P. 38-45.
2. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells: I. Theory // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 2010. Vol. 79. P. 1092–1100.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.:Химия, 2006. 672 с.





**Смесь фосфорнованадиевомолибденовых гетерополикислот
как перспективный катодный редокс-медиатор
гибридного водородно-воздушного топливного элемента**

Вераксо Д.Э., Абунаева Л.З., Антипов А.Е.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: darya.verakso@mail.ru

Водородно-воздушный топливный элемент (ТЭ) - это один из самых перспективных видов химических источников тока. Его главным недостатком является использование дорогостоящих катализаторов платиновой группы для проведения целевой реакции на катоде. Однако применение редокс-медиатора позволяет избежать использования катализатора. В качестве редокс-медиаторов могут выступать растворы полиоксометаллатов (ПОМ), механизм действия которых основан на их возможности электрохимически восстанавливаться без значительных перенапряжений на поверхности катодов без каталитических слоев, а потом химически окисляться кислородом в объеме отдельного реактора. Таким образом, заменив катодную часть привычного водородно-воздушного ТЭ на катод с применением редокс-медиатора, можно получить гибридную систему, стоимость которой будет в разы меньше.

Данная работа посвящена исследованию свойств смеси фосфорнованадиевомолибденовых гетерополикислот (ФМ ПОМ) и оценке перспективы ее использования в качестве редокс-медиатора с катодной стороны водородно-воздушного топливного элемента. За основу взяты первые исследования с использованием водного раствора полиоксометаллата с эмпирической формулой $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ в качестве католита в топливном элементе.

В результате работы была синтезирована смесь фосфорнованадиевомолибденовых гетерополикислот согласно патенту [1] состава $H_{3+n}P Mo_{12-n} V_n O_{40}$ со средним значением $n = 1.8$, а также проведена серия измерений для оценки перспектив использования данного состава в качестве редокс-медиатора, функционирующего с катодной стороны гибридного H_2/O_2 топливного элемента.

На основании циклических вольтамперограмм, полученных при различных значениях pH и скоростях развертки потенциала, было показано, что электрохимическое поведение ФМ ПОМ определяется редокс-парой V^{+4}/V^{+5} . Отмечено, что редокс-поведение ФМ ПОМ значительно зависит от величины pH: с повышением pH формальный потенциал реакции смещается в катодную сторону, что может негативно влиять на работоспособность редокс-медиатора.

Испытания ФМ ПОМ в гибридной разрядной ячейке показали, что удельная разрядная мощность такого элемента достигает 30.3 и 34.9 мВт/см² при температуре 25 и 50 °С, соответственно. Установлено, что максимальный ток регенерации наблюдается для полностью восстановленного ФМ-ПОМ и составляет 0.7 А.

Полученные данные указывают на то, что синтезированный ФМ ПОМ может применяться в качестве редокс-медиатора гибридного топливного элемента.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (Соглашение № 075-15-2021-458, внутренний номер МД-3844.2021.1.3).

Литература

1. Synthesis of polyoxometalates: pat. WO 2015/097459. fil. 19.12.14; publ. 02.07.15.





**Путь реакции электровосстановления кислорода
на модифицированных УНТ в щелочном электролите**
Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.

Аспирант, 2 год обучения

Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: msnoviinna@gmail.com

Реакция восстановления кислорода (РВК) является одной из наиболее важных в практическом отношении реакций, благодаря чему, изучению ее механизма уделяется большое внимание. Определяющую роль в механизме и пути реакции играет состав поверхности электрода и его взаимодействие с раствором электролита. По имеющимся литературным данными [1,2], углеродные нанотрубки (УНТ), подвергнутые модификации различными атомами проявляют наиболее высокую активность в РВК в щелочных электролитах.

В настоящей работе, методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) установлен путь РВК по мере изменения степени модифицирования поверхности УНТ атомами O, N, и FeCo, Pt. Показано, что доля реакции селективного восстановления кислорода до воды ($n = 4$) увеличивается в ряду: УНТ_{HNO₃} < УНТ_{HNO₃-N} < FeCo/УНТ_{HNO₃} < Pt/УНТ_{HNO₃}, то есть возрастает число переносимых электронов (рис.1. В). Отношения каталитических констант прямой РВК до воды и реакции через промежуточное образование пероксида водорода (k_1/k_2) для катализаторов данного ряда при 0.7 В составляет: 0.03, 0.45, 0.875, 2.15, соответственно. На УНТ_{HNO₃} РВК протекает преимущественно по двухэлектронному механизму, а в случае УНТ_{HNO₃-N} и FeCo/УНТ_{HNO₃} возрастает доля четырехэлектронной реакции восстановления кислорода непосредственно до воды. При этом, в области потенциалов близких к 0 В данные катализаторы по числу электронов приближаются к Pt-катализатору. Для Pt/УНТ_{HNO₃} отношение $k_1/k_2 > 1$, что свидетельствует преобладании прямого пути РВК непосредственно до H₂O.

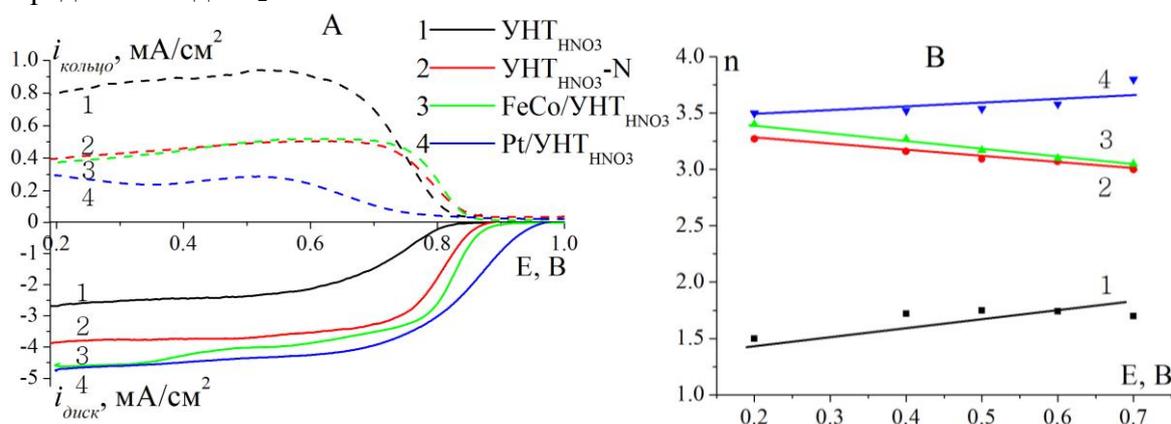


Рис. 1. **А** Поляризационные кривые восстановления O₂ на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления H₂O₂ на кольцевом электроде ($E_K = 1.2$ В) на модифицированных УНТ (указано на рисунке), 1500 об/мин, 0.1 М КОН, 100 мкг/см², 5 мВ/с.; **В** Зависимость числа электронов от потенциала электрода на исследуемых УНТ.

Литература

- Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M., Andreev V., Korchagin O., Novikov, V. Carbon Nanotube Modified by (O, N, P) Atoms as Effective Catalysts for Electroreduction of Oxygen in Alkaline Media // Catalysts. 2020. Vol. 10 (8). 892.
- Zhang X., Zhang X., Zhao S., Wang Y. Q., Lin X., Qun Tian Z., Shen P. K, Jiang S. P. Precursor modulated active sites of nitrogen doped graphene-based carbon catalysts via one-step pyrolysis method for the enhanced oxygen reduction reaction // Electrochimica Acta. 2021 Vol. 370. 137712.



**Синтез композитных катализаторов на основе оксидов марганца
в сверхкритическом диоксиде углерода
и исследование их электрокаталитических свойств**

Гусак Д.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: gusak.di18@physics.msu.ru

Катализ реакции восстановления кислорода является важным и проблемным местом в эффективном электрохимическом преобразовании энергии в топливных элементах и металл-воздушных батареях [1]. Широко изученные электрокатализаторы из платины и платиновых сплавов демонстрируют высокую активность в отношении данной реакции, но оказываются слишком дорогими для увеличения масштабов применения. Оксиды марганца рассматриваются как перспективные недорогие альтернативы в щелочных электролитах.

В данной работе предложен новый метод синтеза MnO_2 на многослойных углеродных нанотрубках путем термического разложения и окисления прекурсора $SrMn(CO)_3$ в сверхкритическом CO_2 (Рисунок 1). Фазовый состав был проанализирован методом рентгеновской дифракции, морфология изучена с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. С помощью циклической вольтамперометрии была исследована электрохимия полученных композитов в щелочном электролите, а активность в реакции восстановления кислорода – методом вращающегося дискового электрода. Варьирование концентрации прекурсора в процессе синтеза позволяет контролировать размеры частиц и удельную поверхность оксидной фазы [2]. Полученные композитные материалы продемонстрировали улучшенную массовую активность (до 45 А/г на 800 мВ относительно RHE) в реакции восстановления кислорода.

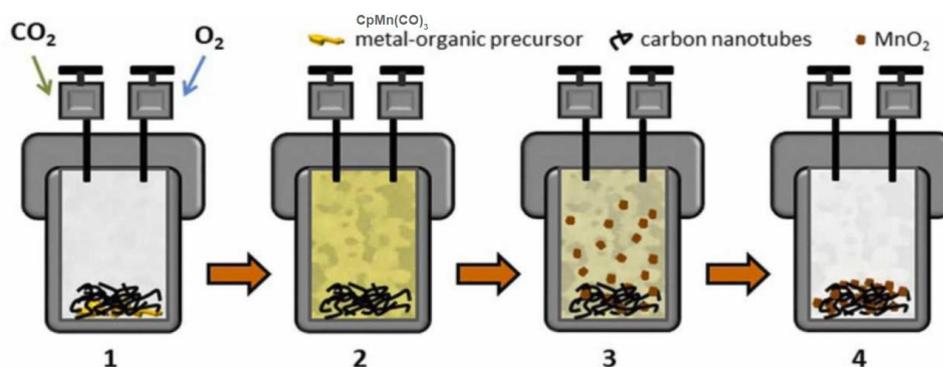


Рис. 1. Схематическое изображение процесса синтеза.

Работа поддержана грантом РФФ 20-33-70220.

Литература

1. K.A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn. Recent insights into manganese oxides in catalyzing oxygen reduction kinetics // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 6021–6031.
2. V.V. Zefirov, D.I. Gusak, V.E. Sizov, I.V. Elmanovich, M.S. Kondratenko. Direct synthesis of manganese oxide electrocatalysts on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids.* 2022. V. 181.

**Обратный электродиализ как альтернативный источник электроэнергии***Давыдов Д.В., Мельников С.С., Ачох А.Р., Коржов А.Н., Лоза С.А., Бондаренко И.Д.**Студент, 4 курс бакалавриата**Кубанский государственный университет, химический факультет, Краснодар, Россия**E-mail: davyd.denis00@mail.ru*

Одним из перспективных способов получения электроэнергии из градиента солёности является обратный электродиализ [1]. Он основан на извлечении полезной электроэнергии при смешивании двух водных растворов различной концентрации [2].

Объектами исследования являлись чешские гетерогенные ионообменные мембраны Ralex CM, Ralex AMH (Mega a.s., Czech Republic). Для исследования мощностных характеристик процесса обратного электродиализа использовался насыщенный раствор хлорида натрия, а в качестве пресной воды использовались растворы с различным содержанием NaCl от 0.5-2.5 г/л. Электродиализатор состоял из 9 парных камер.

Результаты измерений мощностных характеристик представлены на рисунке 1.

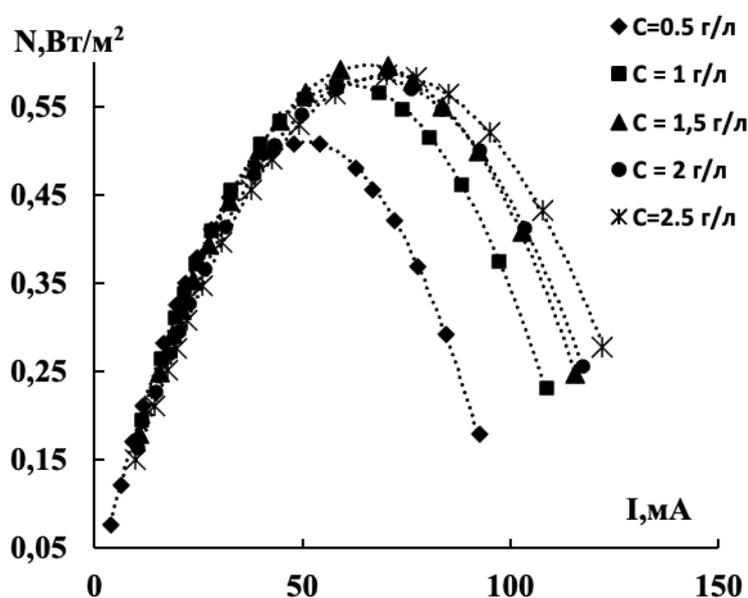


Рис. 1. Зависимость удельной мощности электродиализатора от плотности тока при различном солесодержании пресной воды.

Проведенные исследования показывают, что максимальная выходная мощность при данном градиенте солёности наблюдается при концентрации 1,5 г/л. При увеличении солесодержания NaCl в «пресной воде» сдвиг происходит в область большего тока. Это связано с зависимостью мощности от сопротивления и потенциала разомкнутой цепи. Общее сопротивление включает в себя как омическую составляющую (сопротивление используемых растворов и электрода, проводимость мембран), а также и неомическую составляющую (сопротивление диффузионного слоя). При концентрациях, меняющихся в пределах до 1,5 г/л, то есть до точки изоэлектропроводности выходная мощность возрастает по причине значительного вклада в общее сопротивление только растворов различной концентрации.

Литература

1. G.Z. Ramon., B.J. Feinberg, E.M.V. Hoek. Membrane-based production of salinity gradient power //Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 4. P. 4423–4434.
2. Y. Mei., C.Y. Tang. Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: a review // Desalination. 2018. Vol. 425. P. 156–174.





**Однореакторный радиационно-индуцированный синтез
металлополимерных нанокомпозитов в водных растворах
1-винил-1,2,4-триазола, содержащих ионы серебра**

**Жариков А.А.¹, Виноградов Р.А.¹, Зезина Е.А.¹, Емельянов А.И.³,
Прозорова Г.Ф.³, Поздняков А.С.³, Абрамчук С.С.¹, Зезин А.А.^{1,2}**

Аспирант, 2 год обучения

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

²*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

³*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*

E-mail: garikov-aleksey@mail.ru

Уникальные свойства наночастиц металлов, стабилизированных макромолекулами полимеров, обуславливают неугасающий интерес к разработке и совершенствованию методов их синтеза. Одним из главных подходов к получению металлополимерных нанокомпозитов является восстановление ионов металлов в растворах в присутствии подходящей полимерной матрицы. Однако в последние десятилетия стали интенсивно развиваться методы, в которых синтез наночастиц и формирование полимерной матрицы происходят в одном реакторе. Чрезвычайно плодотворным в этом отношении оказался радиационно-химический подход, позволяющий одновременно проводить радиационно-индуцированную полимеризацию мономера и восстановление ионов металлов [1]. Следует также отметить, что варьирование параметров облучения, например, поглощенной дозы, а также состава реакционной смеси открывает возможности для синтеза разнообразных металлополимерных композитов – от коллоидных растворов до полимерных гелей.

В данной работе сообщается о радиационно-индуцированном синтезе наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ), в водных растворах 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) (мономера), содержащих ионы Ag^+ . С помощью УФ-видимой спектроскопии были исследованы кинетические особенности процессов полимеризации и формирования наночастиц серебра. Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают образование относительно небольших наночастиц (2-3 нм) с узким распределением по размерам, что свидетельствует об эффективной стабилизации поверхности металла триазольными группами. По данным гель-проникающей хроматографии было установлено, что с увеличением концентрации мономера в исходном растворе наблюдается рост молекулярной массы ПВТ. Однако добавление этанола (10% по объему) приводит к некоторому снижению молекулярной массы полимерного продукта, что связано с подавлением процессов сшивания макромолекул. Полученные результаты показывают, что облучение 1% водно-спиртовых растворов ВТ приводит к формированию растворимых систем, тогда как растворы с концентрацией мономера 10 % перспективны для синтеза полимерных гелей, наполненных наночастицами серебра [2].

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (проект 075-15-2020-794).

Литература

1. Ashfaq, A., Clochard, M.-C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M.S., Ula'nski, P., Al-Sheikhly, M. // *Polymers*. 2020 V. 12. P. 2877-2944.
2. Zezin, A.A., Zharikov, A.A., Emel'yanov, A.I., Pozdnyakov, A.S., Prozorova, G.F., Abramchuk, S.S., Zezina, E.A. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 4235-4248.





Импульсная хроноамперометрия в режиме генерации мощности для электрохимических (био)сенсоров

Зарочинцев А.А., Касимовская В.С., Елисеев А.А., Комкова М.А., Карякин А.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: Zarochintsev-aa@ya.ru

На сегодняшний день 90-95% носимых электрохимических сенсорных устройств используют берлинскую лазурь (БЛ) в качестве трансдьюсера. БЛ на три порядка величины превосходит платину по селективности $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ и электрохимической константе восстановления H_2O_2 . Таким образом, использование БЛ позволяет значительно повысить точность анализа. В добавок, электрокатализаторы на основе БЛ не отравляются белками из биологических жидкостей, что позволяет применять их для продолжительного мониторинга. Не менее важным преимуществом является рабочий потенциал таких сенсоров – 0 В. Данного потенциала можно добиться путём короткого замыкания рабочего электрода и электрода сравнения. Это позволяет сенсорам функционировать в режиме гальванической ячейки [1].

Для использования сенсоров на основе БЛ в режиме гальванической ячейки был разработан носимый программируемый амперметр [2]. Данное устройство позволяет попеременно замыкать и размыкать электрическую цепь. Скачок потенциала генерирует импульс квазистационарного тока. Задавая профиль импульса, то есть время замыкания и размыкания цепи, можно контролировать диффузионную и кинетическую компоненту тока, а также соотношение фонового и аналитического сигнала.

Данный импульсный режим измерения был апробирован на сенсорах на пероксид водорода на основе БЛ. При оптимальных условиях анализа чувствительность электрохимических сенсоров на H_2O_2 составила $10.46 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Данное значение в 16 раз превосходит таковую в стационарном режиме. В свою очередь, отношение сигнал/фон повышено в 1.8 раз по сравнению со стационарным режимом.

В данном режиме также были исследованы электрохимические биосенсоры на лактат на основе БЛ. В случае данных сенсоров импульсный режим позволяет добиться ещё большего повышения чувствительности. Чувствительность сенсоров в оптимальных условиях, $7.8 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, на два порядка превосходит таковую в стационарном режиме. Такое значительное повышение чувствительности может быть связано со снятием диффузионных ограничений между ферментом и трансдьюсером. В свою очередь, отношение сигнал/фон превосходит таковое в стационарном режиме до 10.6 раз. В добавок, эффективные константы Михаэлиса являются функцией $t_{\text{выкл}}$, времени размыкания цепи. Таким образом, варьируя профиль импульса, возможно контролировать рабочий диапазон концентраций сенсора.

Показано, что величина отклика линейно зависит от $t_{\text{выкл}}$ в диапазоне 0–15 с. Тангенс угла наклона этой зависимости является функцией только концентрации метаболитов и не зависит от флуктуации фоновых сигналов. Использование программируемого амперметра позволит создать аналог «электронного языка», реализуемого с использованием единичного биосенсора. Это откроет возможность использования данного режима для продолжительного мониторинга в реальном времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант # 21-73-10123.

Литература

1. Komkova M., Karyakina E., Karyakin A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // *Analytical Chemistry*. 2017. №89(12). P. 6290–6294.
2. Komkova M., Eliseev A., Poyarkov A., Daboss E., Evdokimov P., Eliseev A., Karyakin A. Simultaneous monitoring of sweat lactate content and sweat secretion rate by wearable remote biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*. 2022. №202. P. 113970.



**Исследование клеточной коммуникации линии C2C12 через ионные каналы****Зырянова П.И., Носкова У.В., Уласевич С.А.***Студент, 1 курс магистратуры**Национальный исследовательский Университет ИТМО,**НОЦ Инфохимия, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: zyranova@infochemistry.ru*

Ионные каналы представлены в виде интегральных мембранных белков, которые контролируют канал нескольких ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Cl^-) через липидные мембраны в клетках. Перенос ионов по открытому ионному каналу определяется электрохимическим градиентом для конкретных ионов через рассматриваемую мембрану [1]. Для изучения ионных каналов в возбужденных тканях используются различные электрофизиологические, биохимические, фармакологические, генетические и другие методы. В представленной работе применяются электрофизиологические методы, которые заключаются в регистрации потенциалов и токов, протекающих через мембрану возбудимой клетки.

В работе проводилось изучение межклеточных коммуникаций и взаимодействий посредством ионных каналов. Измерение внеклеточного тока проводилось с помощью ионоселективных электродов (ИСЭ). Данный тип электродов обладает такими преимуществами как высокая эффективность, точность и избирательность [2]. Так, модель, предназначенная для изучения ионных каналов, с применением электродной системы, чувствительной к определенным ионам является наиболее подходящей для изучения кальциевых каналов в клеточных линиях.

ИСЭ были изготовлены на углеродном волокне и модифицированы полиэлектролитами методом послойного осаждения (МПО). Сборка МПО была успешно реализована на катионообменной мембране, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с определенным ионом. Такой подход обеспечивает высокую стабильность при измерении и хранении датчиков. ИСЭ были погружены в растворы соответствующих солей (KCl , NaCl , CaCl_2). Далее проводилась калибровка полученных электродов на стандартных растворах солей. Значения потенциала непрерывно контролировалось с помощью потенциостата. Электродвижущая сила измерялась между рабочим ИСЭ и электродом сравнения.

Мышечные клетки, остеобласты C2C12 были выбраны в качестве контрольной клеточной линии для исследования кальциевых каналов из-за их высокой чувствительности к ионам Ca^{2+} . После предварительной калибровки электроды погружали в среду с клетками для обнаружения ионов кальция. Активация кальциевых каналов проходила добавлением рецептора, связанного с G-белком, норадреналина в различных концентрациях. В ходе работы фиксировались скачки тока, которые связаны с клеточной коммуникацией и доказывают ее активность.

Таким образом, разработанная система перспективна для мониторинга клеточного взаимодействия. Кроме того, эта система в дальнейшем будет оптимизирована.

Литература

1. Subramanyam P., Colecraft H.M. Ion channel engineering: perspectives and strategies // J. Mol. Biol. 2015. Vol. 427. № 1. P. 190-204.
2. Stekolshchikova A.A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape // ACS omega. 2019. Vol. 4. № 13. P. 15421-15427.





**Кинетика гетерогенного переноса электрона
на электроосажденных оксидах марганца и вольфрама в водных растворах**

Искорцева А.Н., Левин Э.Е., Никитина В.А.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: aleksandra.iskortseva@chemistry.msu.ru

Электроосажденные оксиды переходных металлов широко используются в качестве материалов для электрохимического запасаения и преобразования энергии [1]. Особый интерес представляет исследование (фото)электрокаталитических процессов на поверхности электроосажденных оксидов марганца и вольфрама. Большое внимание уделяется изучению активности (фото)электрокатализаторов на основе оксидов переходных металлов в реакциях восстановления и выделения кислорода, которые представляют собой сложные многостадийные процессы с участием адсорбированных интермедиатов. Однако, большинство электрокаталитических механизмов опираются на формально-кинетическое описание в тех же терминах, что и для катализаторов на основе металлов, а полупроводниковые свойства оксидов не учитываются [2]. Несмотря на то, что квантовохимическая теория переноса электрона (ПЭ) получила экспериментальную проверку для процессов ПЭ на полупроводниковых электродах в неводных средах [3, 4], в литературе крайне мало данных о кинетике ПЭ на полупроводящих оксидах переходных металлах в водных средах. Во многом, это обусловлено сложностью строения межфазной границы оксид/водный раствор электролита. Для понимания закономерностей протекания (фото)электрокаталитических процессов на поверхности гидратированных оксидов переходных металлов, на первом этапе необходимо исследование более простых реакций одноэлектронного переноса в водных растворах.

В настоящей работе получены количественные оценки величин констант скорости ПЭ на электроосажденных оксиде вольфрама и оксиде марганца со структурой бирнессита для простых одноэлектронных реакций с участием реагентов с различающимися формальными потенциалами ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ и $4\text{-НО-ТЕМРО}^{+/-}$) в водных растворах, а также установлены корреляции между скоростью гетерогенного ПЭ и зонной структурой электроосажденных оксидов. Структура и состав электроосажденных оксидов охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии поглощения.

Установлено, что электроосажденные оксиды проявляют полупроводниковый тип проводимости, что приводит к резкому замедлению ПЭ при сдвиге потенциала редокс-системы в сторону более положительных значений. Наблюдаемые эффекты снижения скорости ПЭ согласуются с экспериментально определенной зонной структурой оксидов марганца и вольфрама. Полученные данные могут в дальнейшем использоваться для рационализации электрокаталитических и фотоэлектрокаталитических свойств электроосажденных пленок оксидов марганца и вольфрама.

Литература

1. Yuan C. et al. Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. №. 6. P. 1488-1504.
2. Nikitina V. A. et al. ORR on simple manganese oxides: molecular-level factors determining reaction mechanisms and electrocatalytic activity // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165. P. J3199-J3208.
3. Frank S. N., Bard A. J. Semiconductor electrodes. II. Electrochemistry at n-type titanium dioxide electrodes in acetonitrile solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. №. 26. P. 7427-7433.
4. Azcarate I. et al. Electron Transfer at the Metal Oxide/Electrolyte Interface: A Simple Methodology for Quantitative Kinetics Evaluation // *J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 122. №. 24. P. 12761-12770.





Гель-полимерные электролиты на основе карбоксиметилцеллюлозы для литий-ионных аккумуляторов

Каменский М.А.¹, Сафронова А.О.², Елисеева С.Н.¹

Аспирант, 2 год обучения

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamenskiim689@gmail.com

Несмотря на высокие емкостные и мощностные характеристики литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), одним из их существенных недостатков является применение жидких электролитов на основе легко воспламеняющихся органических карбонатов. Полностью твердотельные электролиты обладают низкими значениями ионной проводимости. В этой связи перспективным является использование гель-полимерных электролитов (ГПЭ), сочетающих в себе свойства жидких и твердых электролитов. Среди полимерных матриц для ГПЭ рассматриваются полиэтиленоксид, поливинилиденфторид и ряд биополимеров [1,2]. Среди них особый интерес представляют целлюлоза и ее производные ввиду широкой распространенности в природе, растворимости в воде, термической и механической устойчивости и большого количества донорных атомов, способных промотировать движение катионов Li^+ [3]. Целью данной работы было исследование гель-полимерных электролитов на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с разной пористостью.

Мембраны на основе КМЦ были приготовлены из водных растворов полимера путем нанесения раствора на стеклянную поверхность. Растворитель удалялся в сушильном шкафу при 75 °С. N,N-диметилформамид (ДМФ) использовали в качестве порообразующего агента, изменяя соотношение растворителей ДМФ – вода, получили разные по пористости мембраны КМЦ.

Перед использованием в макетах ЛИА мембраны были смочены в коммерческом электролите (1 М LiPF_6 в этиленкарбонате: диметилкарбонате (ЕС:DMC)). Исследования ионной проводимости мембран проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса в симметричных ячейках сталь/ГПЭ/сталь в диапазоне температур 20–70 °С. Диапазон электрохимической стабильности ГПЭ был определен методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0.05–5.0 В отн. литиевого электрода в ячейках сталь/ГПЭ/Li. Функциональные свойства макетов ЛИА изучались с катодными материалами на основе $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ и LiFePO_4 .

В ходе изготовления мембран было установлено, что при увеличении содержания ДМФ от 0.1 до 0.5 мл на 10 мл воды позволяет увеличить механическую прочность и пористость пленок. Полученные мембраны в смоченном состоянии приобретают вид гель-полимерного электролита, при заполнении пор пленка меняет цвет и механические свойства. Была показана динамика изменения электрохимических свойств ГПЭ в зависимости от пористости пленок. При низких токах заряд/разряда емкости катодных материалов сопоставимы с величинами, наблюдаемыми для жидкостных ЛИА (160 мАч/г для катодных материалов на основе LiFePO_4).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-56069).

Литература

1. Long L. et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry. 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10039.
2. Zhao L. et al. High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries // J. Memb. Sci. Elsevier B.V. 2020. Vol. 593. P. 117428.
3. Sheng J. et al. Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators // Cellulose. Springer Netherlands. 2017. Vol. 24. № 10. P. 4103–4122.



**Применение диализа для переработки сточных вод гальванического производства****Ковальчук Н.О., Романюк Н.А., Коржов А.Н., Демина О.А., Лоза С.А.***Студент, 1 курс магистратуры**Кубанский Государственный университет,
факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия**E-mail: kovol13@yandex.ru*

С развитием промышленности, в частности металлургии, человечество столкнулось с проблемой очистки и переработки стоков предприятий. Особенности технологического процесса при металлообработке обуславливают состав жидких отходов. Чаще всего это растворы неорганических кислот, содержащие в себе ионы тяжёлых металлов, таких как железо, медь, цинк, ванадий, никель и др. [1]. Эти химические элементы, а также соединения на их основе, являются токсикантами и канцерогенами. Соответственно, стоки такого состава запрещено сбрасывать в водоёмы без предварительного извлечения опасных компонентов.

Для решения данной проблемы нами был использован мембранный способ разделения – диализ. Наряду с электродиализом, диализ успешно применяется для разделения растворов, содержащих кислоты и соли металлов [2]. Очевидным преимуществом диализного метода разделения является отсутствие внешнего источника тока, что позволяет существенно снизить себестоимость установки.

В рамках данной работы нами была использована двухкамерная лабораторная диализная ячейка с одной мембраной. Одна камера была заполнена рабочим раствором, другая – дистиллированной водой. Объём первой камеры составлял 500 мл, второй – 5 л. Прокачивание растворов через камеры производилось с помощью двух перистальтических насосов. В качестве рабочего раствора нами были использованы растворы жидких отходов гальванического цеха АО «Новгородский металлургический завод», содержащий 2.5 М серной кислоты и 0.3 М ионов Ni^{2+} и раствор метизного цеха ООО «Абинский Электрометаллургический завод», содержащий 0.12 М ионов Cu^{2+} , 0.57 М ионов Fe^{2+} и 1.3 М серной кислоты. Были испытаны гетерогенные анионообменные мембраны отечественного производства, а также мембраны производства Чехии и Китая.

Эксперимент проводился в непрерывном режиме до достижения 80 % извлечения серной кислоты из рабочего раствора. В процессе выполнения эксперимента нами контролировались следующие параметры: концентрация ионов металлов, концентрация серной кислоты, уровень pH дистиллированной воды, а также объём исходного раствора.

В результате проведения серии испытаний, нами были сделаны выводы о том, что применение диализа для разделения компонентов кислого стока гальванического цеха оправдано и эффективно. Помимо очистки раствора путём выделения компонентов, диализная переработка позволяет произвести рекуперацию этих компонентов, например, при использовании диализного модуля в паре с электродиализатором-концентратором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

Литература

1. И. Ю. Апаликова, Ю. И. Сухарев, И. Ю. Лебедева, Е. С. Верцух. Технология очистки и утилизации сточных вод предприятий цветной металлургии // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 10(34). С. 18-40.
2. Sonoc, A. C. Application of Donnan Dialysis to the separation and recovery of cations during hydrometallurgical recycling of lithium ion batteries. / A. C. Sonoc., J. Jeswiet // Extraction 2018: Proceedings of the first global conference on extractive metallurgy, Springer International Publishing. 2018.



Асимметрия скорости нуклеации в редокс-процессах с участием LiFePO_4 **Кокин А.А.¹, Аксёнов Д.А.², Никитина В.А.^{2,1}**

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Сколковский институт науки и технологий, Центр энергетических технологий,
Москва, РоссияE-mail: aleksandr.kokin@chemistry.msu.ru

Фосфат лития-железа LiFePO_4 на сегодняшний день является одним из самых распространенных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Отличительной особенностью LiFePO_4 является протекание обратимого фазового перехода в широкой области составов при деинтеркаляции ионов лития из решетки [1]. Поскольку в литературе накоплен большой объем данных о структурных и электрохимических свойствах LiFePO_4 , в последние годы именно этот материал часто выбирают в качестве модельной системы для изучения закономерностей протекания фазовых переходов в материалах ЛИА. Однако, на сегодняшний день многие аспекты, связанные с закономерностями кинетики стадии нуклеации новой фазы при деинтеркаляции ионов лития из LiFePO_4 , остаются неизученными. В частности, результаты некоторых исследований свидетельствуют об асимметрии активационных барьеров нуклеации при литировании FePO_4 и при делитировании LiFePO_4 [2]. Объяснение этого явления в литературе отсутствует. В настоящей работе исследуются возможные причины возникновения асимметрии при образовании новой фазы LiFePO_4 или FePO_4 .

В качестве модельного объекта исследования был выбран материал LiFePO_4 стехиометрического состава. Экспериментальные данные о формальных потенциалах интеркаляции, величинах кажущейся энергии активации и константах скорости нуклеации получены методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и хронопотенциометрии. Энергии межфазной границы $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, барьеры миграции вакансии/иона лития, поверхностные энергии фаз рассчитывали в рамках методов теории функционала плотности. Упругие энергии границы $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ находили с помощью метода конечных элементов. Полученные данные сопоставляли с ожиданиями, сформулированными в рамках классической теории нуклеации. По результатам исследования сформулированы обоснованные предположения о природе наблюдаемой асимметрии нуклеационных процессов.

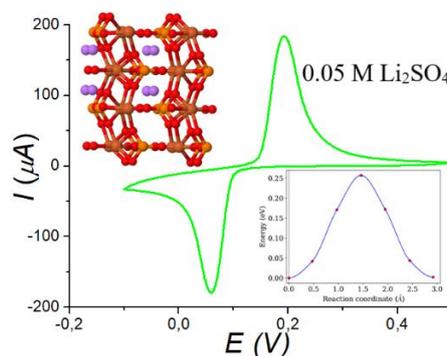


Рис. 1. Структура LiFePO_4 , циклическая вольтамперограмма электрода LiFePO_4 в растворе Li_2SO_4 и барьер миграции иона лития в решётке.

Литература

1. Sumanov, V. D. et al. // *Electrochim. Acta*. 2021. Vol. 368. P. 123-130.
2. Shin, H.C. et al. // *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. P. 137627.



**Исследование влияния нижнего потенциала литирования
на электрохимические характеристики кремний-углеродных материалов
отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов**

Корчун А.В., Евщик Е.Ю., Кислов Д.А., Колмаков В.Г.

Аспирант, 3 года обучения

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: andrei_korchun@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) применяются в портативной электронике, электротранспорте, а также в стационарных хранилищах энергии. Материалом отрицательного электрода в современных ЛИА в 90% случаев является графит. Графит используется в ЛИА по ряду причин: дешевизна, доступность, нетоксичность, способность обратимой интеркаляции ионов лития, стабильность. К недостаткам графита относится низкая теоретическая ёмкость (372 мА·ч/г), невысокий ресурс и малые скорости заряда-разряда. На сегодняшний день теоретический предел ёмкости графита в современных ЛИА практически реализован и составляет до 360 мА·ч/г [1]. Современные исследования материалов отрицательного электрода ЛИА направлены на замещение графита другими, более ёмкими материалами, например кремнием.

Кремний обладает высокой теоретической удельной ёмкостью (4200 мА·ч/г [2]). Использование макроразмерного кремния в качестве отрицательного электрода ЛИА невозможно, так как в ходе внедрения-экстракции лития материал претерпевает значительные изменения объёма (в 4 раза [2]), что приводит к растрескиванию материала. Решение проблемы растрескивания кремния при циклировании заключается в использовании частиц наноразмерного (до 100 нм) кремния, а нарушение электрического контакта с материалом токоподвода решается посредством введения в состав электрода углеродных материалов, обладающих значительной электропроводностью.

В представленной работе было исследовано влияние нижнего предела литирования композита, состоящего из наночастиц кремния со средним диаметром частиц 30 нм и восстановленного оксида графена. Electrodes were obtained by the Dr Blade technology on a copper foil from a suspension containing the composite and a binder (carboxymethylcellulose) in a mass ratio of 9:1. The obtained electrodes were rolled on rollers and dried in a vacuum oven at 120 °C for 24 hours.

Для проведения электрохимических испытаний собирали ячейки форм-фактора CR2032 с металлическим литием в качестве противоиода и электролитом 1 M LiPF₆ в этиленкарбонате/этилметилкарбонате (50/50 об. %) (Aldrich). Ячейки были исследованы методом циклической вольтамперометрии при скорости развёртки 0.1 мВ в интервале потенциалов 50, 100, 150–2000 мВ.

Было установлено, что при нижнем потенциале 150 мВ не происходит внедрения ионов лития в материал, что подтверждается отсутствием пиков извлечения ионов лития на анодном ходе. При 100 и 50 мВ материал внедряет ионы лития, однако большее значение ёмкости отвечает нижней границе 50 мВ. В ходе последующих циклов развёртки материал разрабатывается, что выражается в увеличении токового отклика на пиках, соответствующих извлечению ионов лития из материала электрода.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Литература

1. Shen Y. et al. Achieving Desirable Initial Coulombic Efficiencies and Full Capacity Utilization of Li-Ion Batteries by Chemical Prelithiation of Graphite Anode // *Advanced Functional Materials* John Wiley & Sons, Ltd. 2021. Vol. 31. № 24. P. 2101181
2. Beaulieu L.Y. et al. Colossal reversible volume changes in lithium alloys // *Electrochemical Solid-State Letters* 2001. Vol. 4. № 9.





**Радиационно-индуцированные изменения морфологии
частиц порошкообразного политетрафторэтилена**
Кошкина О.А.¹, Москвитин Л.В.², Арсентьев М.А.², Смолянский А.С.³

Аспирант, 4 год обучения

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН,
лаборатория функциональных нанокмозитов № 0123, Москва, Россия*

²*АО «МЕТАКЛЭЙ Исследования и разработки», Москва, Россия*

³*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: olga_koshkina@mail.ru*

Цель настоящего исследования состояла в исследовании изменений строения политетрафторэтилена (ПТФЭ) под действием разной дозы облучения методами низкотемпературной сорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Ранее рассмотренные особенности радиационной обработки и выполнения измерений методом низкотемпературной сорбции азота и ПЭМ-измерений рассмотрены в [1-3]. Радиационная обработка приводит к значительным изменениям формы и строения частиц ПТФЭ. В порошке исходного и гамма-облученного до 10 кГр полимера наблюдали частицы сферической или чешуйчатой формы размером ~20 нм, которые были объединены в кластеры микронного размера, состоящие из нескольких слоёв ПТФЭ. Кроме того, были обнаружены многочисленные нитевидные кристаллы ПТФЭ длиной 0.1–0.2 мкм и толщиной до 10 нм. При увеличении поглощённой дозы до 50 кГр происходит изменение состава частиц ПТФЭ – исчезают нитевидные кристаллы. Кроме того, обнаружено значительное возрастание кристалличности полимера [1]. Наблюдается формирование винтовых дислокаций со слоями толщиной от 3 до 8 нм. Одновременно с этим в областях сочленения винтовых дислокаций наблюдаются нанокристаллы размером ~5 нм. Дальнейшее увеличение поглощённой дозы до 100 – 500 кГр приводит к разрушению винтовых дислокаций. При этом кластеры частиц ПТФЭ становятся менее разветвлёнными, в них появляются нанопоры размером от 10 до 15 нм. Размер частиц порошкообразного ПТФЭ, облученного до 500 кГр составляет около 130 нм.

Обработка сорбционных данных была осуществлена в рамках модели фрактальной сорбции [2], учитывающей шероховатость поверхности адсорбента посредством введения нового параметра – поверхностной фрактальной размерности (D_s). Установлено, что в области поглощённых доз менее 200 кГр происходит увеличение D_s от ~2.485 до ~2.50. Дальнейшее облучение вплоть до 1000 кГр сопровождается постепенным снижением величины D_s до ~2.49. Аномальный рост D_s до ~2.52 при поглощённой дозе 50 кГр может быть связан с образованием винтовых дислокаций и процессами дислокационного роста кристаллов ПТФЭ. Проведено исследование измеренных спектров, где показано постепенное упорядочение кристаллической структуры, при постепенном увеличении дозы облучения.

Литература

1. Смолянский А.С., Арсентьев М.А., Рашковский А.Ю., Политова Е.Д. Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 529 - 534
2. Рашковский А.Ю., Политова Е.Д., Меркушкин А.О., Арсентьев М.А., Маслёнкова Е.В., Смолянский А.С. Двухфазная структура фторированного порошкообразного диоксида кремния, полученного в результате глубокой переработки отходов риса // Безопасность в техносфере. 2018. № 1. С. 38 - 44
3. Zheltova A.V., Maslyonkova E.V., Biryukov Yu.G., Kasanskii P.R., Ryndya S.M., Smolyanskii A.S. Comparative Study of the Silver Nano-/Microstructures Deposited from Aerosol and Fog // Advances in Nanoparticles. 2017. V. 6. pp. 128 – 139





Комплексный подход к изучению влияния двойного электрического слоя на протекание процесса электрокарбоксилирования органических галогенидов на поверхности серебра

Крамаренко А.С., Чернышов И.Ю.

Аспирант, 2 года

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kramarenko@scamt-itmo.ru

Использование ископаемых источников топлива приводит к генерации десятков тонн CO₂ антропогенного происхождения, что имеет крайне негативный эффект на глобальный климат. Идеальным решением этой проблемы является разработка высокоэффективных технологий улавливания и переработки CO₂ в производственно ценные компоненты посредством электролитического восстановления. Электрокаталитическая фиксация углекислого газа является одним из наиболее эффективных методов конверсии диоксида углерода, для проведения которого осуществляется при комнатных давлении и температуре [1]. Среди всевозможных электролитических процессов, электрохимическая активация бензил галогенидов и последующая фиксация с их помощью углекислого газа является экологичным и перспективным методом синтеза важных производных карбоновых кислот, которые имеют важное значение для фармацевтики и производства топлива [2]. Для подобных процессов, электрокатализ является ключевой технологией, в которой электрохимический потенциал определяет стабильность адсорбированных структур, а также структуру двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности электрода. Поэтому, для того, чтобы увеличить селективность электрокатализаторов и выход целевых продуктов, необходимо подробно изучить механизмы лимитирующих процессов протекающих на поверхности электрод-электролит.

В нашем исследовании мы использовали комплексный подход для решения данной задачи, который включал в себя изучение структуры ДЭС посредством молекулярно динамических симуляций с использованием программы GROMACS, а также применение теории функционала плотности (DFT) имплементированной в программе ORCA для изучения термодинамических параметров элементарных стадий процесса.

В результате работы нами была построена модель и изучено строение ДЭС в растворе ацетонитрила с концентрацией бензилбромида 0.1 М на поверхности Ag (111). В качестве вспомогательного электролита выступал тетрабутиламмония йодид концентрация которого составила 0.15 М. Данные значения концентраций были выбраны таким образом, чтобы имитировать реальные условия эксперимента.

Одним из важных результатов является строение ДЭС при потенциале нулевого заряда, который является референсной точкой при изучении ДЭС вблизи поляризованных поверхностей. Потенциал нулевого заряда составил –0.06 В, что сопоставимо с результатами полученными с помощью DFT [3].

Литература

1. Medvedev, J. J., Medvedeva, X. V., Li, F., Zienchuk, T. A., and Klinkova, A. Electrochemical CO₂ fixation to α -methylbenzyl bromide in divided cells with non-sacrificial anodes and aqueous anolytes. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. 7, p. 19631–19639.
2. Mena, S., Sanchez, J., Guirado, G. Electrocarboxylation of 1-chloro-(4-isobutylphenyl)ethane with a silver cathode in ionic liquids: an environmentally benign and efficient way to synthesize Ibuprofen. // RSC Advances. 2019. V. 9(26). P. 15115–15123.
3. Ludwig, T., Singh, A. R., & Nørskov, J. K. Acetonitrile Transition Metal Interfaces from First Principles. // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2020. V. 11(22). P. 9802–9811.





Электротранспортные и физико-химические свойства полиэлектролитов Нафион- Na^+ , насыщенных при разных температурах в смесях этиленкарбонат-сульфолан

Крупина А.А.

Студентка 4 курса бакалавриата

Московский физико-технический институт (НИУ),

Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, Долгопрудный, Россия

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: krupina.aa@phystech.edu

В связи с быстрым развитием технологий и расширением рынка электроники и электроприборов неуклонно растет спрос и на источники питания. Наибольшее распространение получили литий-ионные аккумуляторы, однако уже сейчас встает проблема пожаро- и взрывоопасности, ограниченности ресурсов лития и роста цен. Поэтому в настоящее время активно ведутся разработки экономически более целесообразных натрий-ионных аккумуляторов и подходящих электролитов. [1]

Ярким представителем служит ионообменная мембрана Нафион – полиэлектролит на основе политетрафторэтилена, ионная проводимость которого может достигать $\sim 10^{-3}$ См/см в Na -ионной форме при комнатной температуре. [2]. Исследования в этой области немногочисленны и поэтому цель работы состоит в изучении влияния условий насыщения мембраны смесями апротонных растворителей на физико-химические и электротранспортные свойства натриевой формы мембраны Нафион.

В данной работе мембраны Нафион 115, предварительно переведенные в натриевую форму, насыщались в смеси этиленкарбоната (EC) и сульфолана (SL) при температурах 40, 60 и 80 °С. Содержание SL варьировалось от 0 до 100 масс.%. После выдерживания в растворителях измерялась степень насыщения и толщина мембран. Далее производились измерения ионной проводимости методами импедансной спектроскопии, синхронного термического анализа и ИК спектроскопии.

Для образцов, насыщенных при 40, 60 и 80 °С, степень насыщения составила соответственно ~ 45 , 55 и 70 масс.%, что скорее всего связано с расширением пор и транспортных каналов в мембране при увеличении температуры. Соразмерно увеличилась и ионная проводимость для всех образцов в пределах одного порядка. Для смесей 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 (EC:SL) при изменении температуры от 70 до -40 °С проводимость уменьшилась с $\sim 10^{-4}$ до $\sim 10^{-6}$ См/см. Интересно отметить, что интервал рабочих температур для вышеупомянутых составов увеличился вплоть до -60 °С.

Кроме того, был поставлен эксперимент по измерению проводимости образцов, насыщенных при 40 °С, по прошествии 2-х недель и 2-х месяцев с момента изготовления измерительных ячеек. Через 2 недели для большинства образцов проводимость несколько улучшилась, что может быть связано с релаксационными процессами в мембране, а спустя 2 месяца упала примерно на порядок. Вместе с уменьшением толщины и ростом сопротивления это может быть вызвано выходом растворителя из пор и изменением внутреннего строения.

Таким образом, повышение температуры, при которой происходит насыщение, увеличивает ионную проводимость, а смесь пластификаторов EC:SL является перспективной для сохранения работоспособности мембраны при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Литература

1. Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacín M.R. Nonaqueous electrolytes for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A* 3. 2015. P. 22–42.
2. Doyle M. et al. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. P. 257-273





**Новая ферроценсодержащая ионная жидкость:
синтез, структура, транспортные свойства и механизм термической деградации**

Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С., Савилов С.В.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikhail.levin@chemistry.msu.ru

Благодаря набору уникальных физико-химических свойств, таких как низкое давление насыщенных паров, высокая электрохимическая и термическая стабильность, а также высокая электропроводность, ионные жидкости (ИЖ) представляют интерес для применения в органическом синтезе, катализе и устройствах хранения и преобразования энергии. Допирование переходными металлами является одним из способов расширения области применения ионных жидкостей за счет изменения их электронных, электрохимических и магнитных свойств [1].

В данной работе проведен синтез новой ИЖ бис(трифторометансульфонил)имид бутил-диметил-(ферроценилметил)аммония ([BDFA][NTf₂]) (Схема 1). Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура полученного соединения. Методом термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией отходящих газов, показано, что вещество обладает высокой термической стабильностью вплоть до 500 К. Установлено, что термическое разложение [BDFA][NTf₂] протекает в несколько стадий, включающих разрушение катиона по реакции элиминирования Гофманна, фрагментацию аниона [NTf₂]⁻, а также взаимодействие между продуктами разложения. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температура стеклования и температура плавления [BDFA][NTf₂], которые составили соответственно 229 и 320 К. Электрическая проводимость и плотность бинарных смесей [BDFA][NTf₂] в ацетонитриле измерены в температурном интервале от 293 до 348 К при атмосферном давлении. Коэффициенты изобарического расширения рассчитаны на основании полученных экспериментальных данных. Зависимости электропроводности от температуры проанализированы при помощи уравнений Аррениуса и Вогеля-Фулчера-Тамманна [2]. Обнаружено, что энергия активации электропроводности и величина предельной электропроводности увеличиваются с ростом мольной доли ИЖ в смеси с ацетонитрилом.

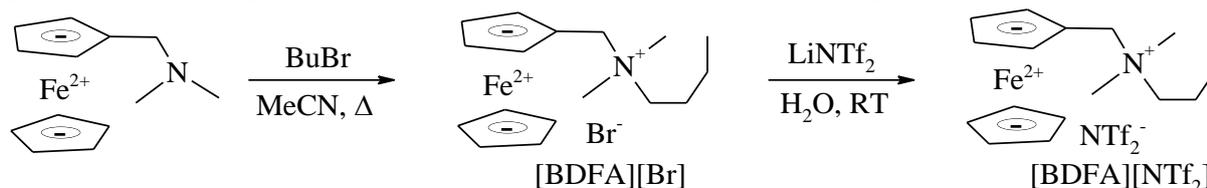


Схема 1. Синтез ионной жидкости [BDFA][NTf₂].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

Литература

1. C. Chiappe, C.S. Pomelli, U. Bardi, S. Caporali, Interface properties of ionic liquids containing metal ions: Features and potentialities // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 5045-5051.
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. Vol. 297. P. 842-849.





Влияние ионизирующего излучения на совместную сорбцию атмосферной влаги и диоксида углерода в древесно-полимерные композиты

Линёв П.А.¹, Королёв А.И.¹, Рындя С.М.², Токовой С.А.³

Аспирант, 4 год обучения

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

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

³ООО «Поливуд», Москва, Россия

E-mail: aregas399327092@gmail.com

Радиационная модификация считается перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик экструзионных древесно-полимерных композитов (ДПК) [1]. Поэтому является актуальным изучение закономерностей и механизма радиационно-индуцированных процессов в ДПК состава «древесная мука/ПЭ/добавки» 70/27/3, - в условиях, приближенных к реальным. В настоящем исследовании методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) впервые обнаружен эффект сенсibilизации сорбции влаги и диоксида углерода в процессе пострadiационной выдержки ДПК на воздухе при комнатной температуре. Радиационную обработку образцов ДПК в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм осуществляли воздействием гамма-излучения изотопа ⁶⁰Co на воздухе при температуре 60 °С до поглощённых доз 0.1–100 кГр при мощности дозы ~3 Гр/с. Измерение спектров ИК НПВО проводили через 3 – 6 месяцев после завершения γ -облучения. Обнаружено, что с увеличением поглощённой дозы происходит рост сорбционной ёмкости ДПК как по воде, так и по CO₂. Предположено, что обнаруженный эффект радиационной сенсibilизации сорбционных процессов может быть связан с протеканием структурных изменений компонентов древесины (целлюлоза, лигнин) в процессе облучения.

Наиболее интересным радиационным эффектом следует считать рост интенсивности вращательной структуры в колебательно-вращательных спектрах гидроксильных групп и деформационных колебаний молекул воды, наблюдаемых в области спектра 3400–4000 и 1200–2000 см⁻¹, соответственно. Более того, воздействие γ -излучения приводит к увеличению энергии фонного перехода между вращательными уровнями энергии вплоть до ~3.0 мэВ. Это свидетельствует об изменении характера взаимодействия между адсорбированными молекулами воды и макромолекулами целлюлозы.

Отсутствие дипольного момента у молекулы диоксида углерода вследствие её линейного строения приводит к тому, что в колебательном спектре CO₂, наблюдаемому в области 2340–2360 см⁻¹, не проявляется вращательная структура. Показано, что в результате радиационной обработки до 100 кГр сорбционная ёмкость ДПК по диоксиду углерода возрастает от 0.1 до ~2.0 см³/г.

Авторы благодарят старших научных сотрудников Куца П.П., Кичигину Г.А. и заведующего лабораторией криохимии и радиационной химии Кирюхина Д.П. в Институте проблем химической физики РАН за помощь в проведении гамма-облучения на уникальной научной установке «Гамматок-100» и поверхностной модификации слоем фтортеломеров экспериментальных образцов ДПК. Настоящее исследование проведено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (Государственное задание FSSM-2020-0004 и AAAA-A19-119041090087-4), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

Литература

1. Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Токовой С.А., Смолянский А.С. Влияние γ -облучения на характеристики деформации высоконаполненного древесно-полимерного композита // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. №4. С. 790–796 doi: 10.21883/FTT.2017.04.44284.347





Исследование свойств материалов и электролитов для низкотемпературных металл-ионных аккумуляторов

Луценко Д.С.

Аспирант, 3 год обучения

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: rylah161den@mail.ru

В настоящее время существует потребность в металл-ионных аккумуляторах, стабильно работающих при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом для России, ввиду географического расположения страны, данная потребность особенно актуальна. Однако температурный диапазон работы большинства металл-ионных аккумуляторов находится в интервале от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем для наиболее распространенных LiB оптимальным считается от $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Использование таких устройств при низких температурах проблематично и небезопасно из-за снижения ёмкости, увеличения сопротивления переноса заряда, снижения электропроводности электролита, снижения скорости диффузии в ж. и тв. фазах, образования дендритов.

Известно, что состав растворителя электролита сильно влияет на низкотемпературные характеристики металл-ионных аккумуляторов [2].

Данная работа направлена на исследование физических и электрохимических свойств как растворов электролитов, где в качестве соли выступает NaPF_6 , а в качестве основных растворителей – различные двухкомпонентные системы на основе этиленкарбоната, так и материалов катода натрий-ионных аккумуляторов типа NASICON. Данные были получены методами хронопотенциометрического циклирования в гальваностатическом режиме, спектроскопии электрохимического импеданса, пикнометрии и вискозиметрии.

Установлено, что катодные материалы натрий-ионных аккумуляторов на основе сложных фосфатов Na, V и Mn со структурой NASICON ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.5}\text{V}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$) демонстрируют сохранение способности к заряду и разряду при температурах до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ со стандартным электролитом на основе EC/DEC. Понижение температуры до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к значительному росту сопротивления переноса заряда и снижению емкости.

Работа ячеек при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ критическим образом влияет на кулоновскую эффективность процесса заряда-разряда, особенно при использовании смеси растворителей без добавок.

Электролит на основе EC/DEC с NaPF_6 в качестве соли начиная с $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ демонстрируют гораздо более сильное снижение проводимости, чем с LiPF_6 . А сопротивление растворов NaPF_6 в EC/DEC и в EC/DME при температурах ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ значительно выше, чем в EC/DMC.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 17-73-30006-П).

Литература

1. A. Pesaran, S. Santhanagopalan, G.H. Kim / Материалы NREL «Proceedings of the 30th International Battery Seminar», March 11-14, 2013, Ft. Lauderdale, Florida.
2. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 486–492.





Фотокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе гидридов фуллеренов

Малкин Н.А.

Студент, 5 курс 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 апробирование ряда водородсодержащих производных фуллеренов ($C_{60}(CF_3)H$, $C_{60}(CF_2)H_2$ и $C_{70}(CF_2)H_2$) в качестве катализаторов восстановления молекулярного кислорода.

Водород-содержащие производные фуллеренов были синтезированы по литературным методикам [2] и охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа. Строение $C_{60}(CF_3)H$ впервые определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II), который затормаживает вращение фуллереновой молекулы в кристалле. Электрохимические свойства гидридов были исследованы методом циклической вольтамперометрии. С использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности проведена оценка CH -кислотности ряда водородсодержащих производных фуллеренов.

Кроме того, данные соединения были апробированы в тонкопленочных фотокатализаторах восстановления молекулярного кислорода. Для этого впервые были собраны устройства с объемным гетеропереходом на основе коммерчески доступного донорного полимера – поли(3-гексилтиофена) (P3HT) и синтезированных водородсодержащих производных фуллеренов, позволяющие оценить фотокаталитическую активность водородсодержащих производных фуллеренов в реакции восстановления молекулярного кислорода. Установлено, что использование синтезированных гидридов приводит к увеличению фотокаталитической активности устройств в 2–4 раза, а также позволяет превзойти имеющиеся на сегодняшний день литературные металл-несодержащие органические аналоги [3].

Литература

1. A.V. Rybalchenko, T.V. Magdesieva, V.A. Brotsman, N.M. Belov, V.Yu. Markov, I.N. Ioffe, Adrian Ruff, Paul Schuler, Bernd Speiser, Jürgen Heinze, L.N. Sidorov, A.A. Goryunkov // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 174. P. 143-154.
2. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V.A. Ioutsi, N.M. Belov, A.A. Goryunkov // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019. V. 226. P. 109344.
3. Rosa Maria Giron, Juan Marco-Martinez, Sebastiano Bellani, Alberto Insuasty, Hansel Comas Rojas, Gabriele Tullii, Maria Rosa Antognazza, Salvatore Filippone, Nazario Martin // *Journal Materials Chemistry A*. 2016. V. 4. P. 14284.





Модификация фотоактивного слоя перовскитных солнечных батарей с помощью аминокислот

Митьковский Д.А.^{1,2}, Акбулатов А.Ф.²

Студент, 4 курс бакалавриата

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: dima.mitkovskiy@yandex.ru

Экономическое развитие и общий рост энергопотребления привели к увеличению спроса на экологически чистое производство энергии при меньших затратах. Одним из многообещающих направлений для решения данного вопроса является солнечная энергетика. Комплексные галогениды свинца с перовскитной структурой $APbX_3$ (где А – органический или неорганический одновалентный катион, а X – галоген) обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами, такими как широкий спектр поглощения света, низкая энергия связывания экситона, высокая подвижность и большая длина свободного пробега носителей заряда, поэтому солнечные батареи на их основе представляют для науки беспрецедентный интерес [1]. Благодаря многочисленным исследованиям перовскитные солнечные батареи продемонстрировали существенный рост КПД с 3.8 % в 2009 до 25.5 % в 2021 году [2]. Однако, несмотря на преимущества перовскитных солнечных батарей, низкая стабильность по отношению к внешним (кислород и влага) и внутренним (повышенная температура, солнечный свет и электрическое поле) факторам остается главной проблемой на сегодняшний день [3]. Наиболее эффективным подходом к повышению стабильности перовскитных солнечных батарей является модификация фотоактивного слоя с помощью добавок [4].

В данной работе в качестве модифицирующих добавок было предложено использовать аминокислоты, которые за счет аминных и карбоксильных групп могут образовывать водородные связи с атомами йода, тем самым обеспечивая дополнительную стабилизацию перовскитной структуры. Используя такие методы как УФ- спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия, мы наблюдали эволюцию оптических, структурных и морфологических свойств, модифицированных различными добавками пленок $MAPbI_3$ под воздействием света. Было показано, что пленки перовскита с добавлением L-пролина и L-гистидина достигли наивысшей стабильности среди других образцов. Кроме того, использование добавок L- пролина и L- гистидина в качестве модификаторов $MAPbI_3$ привело к повышению производительности перовскитных солнечных батарей. Таким образом, данная работа указывает на перспективность разработанного метода в достижении высокой эффективности и стабильности перовскитных фотоэлектрических устройств.

Литература

1. Акбулатов А. Ф., Фролова Л. А., Трошин П. А., «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение», Иваново: Изд. «Ивановский государственный университет». 2021. 5 с.
2. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Best Research-Cell Efficiency Chart.)
3. Akbulatov A. F., Frolova L. A., Troshin P. A., Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 333-339.
4. Pereyra C., Xie H., Lira-Cantu M., Additive engineering for stable halide perovskite solar cells // J. of Energy Chemistry. 2021. V. 60. P. 599-634.





Фотопротолитические реакции сульфонафтолов в присутствии катионного полиэлектролита

Наумова А.О., Афанасьев А.К., Мельников П.В.

Ассистент кафедры наноразмерных систем и поверхностных явлений
имени С.С. Воюцкого

МИРЭА — Российский технологический университет,

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

E-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Реакции фотопереноса протона хорошо изучены в мицеллах и липосомах, но в полиэлектролитах систематические исследования такого рода не проводились [1]. Можно ожидать, что влияние полиэлектролита отличается от влияния мицелл, поскольку указанные системы имеют разное распределение поверхностного заряда: мицеллы линейных ПАВ при ККМ 1–2 имеют сферическую форму, и заряд распределяется по поверхности сферы, а полиэлектролиты формируют Гауссов клубок, где заряженные группы распределены вдоль образующих его цепей.

В работе исследовано взаимодействие катионного полиэлектролита – полидиаллилдиметиламмония хлорида (PDDA) с сульфопроизводными нафтола, которое может быть описано уравнением (1):



В нейтральной и кислой среде квантовый выход флуоресценции не меняется при изменении концентрации PDDA. Значительные изменения происходят при повышенных значениях pH в щелочной среде (рис. 1 а): при увеличении [PDDA] с 0.001 до 0.05 вес.% квантовый выход возрастает от 0.43 до 0.62. Это связано с тем, что в нейтральной и кислой среде молекулы сульфонафтолов существуют в нейтральной форме, а в щелочной среде – в виде аниона.

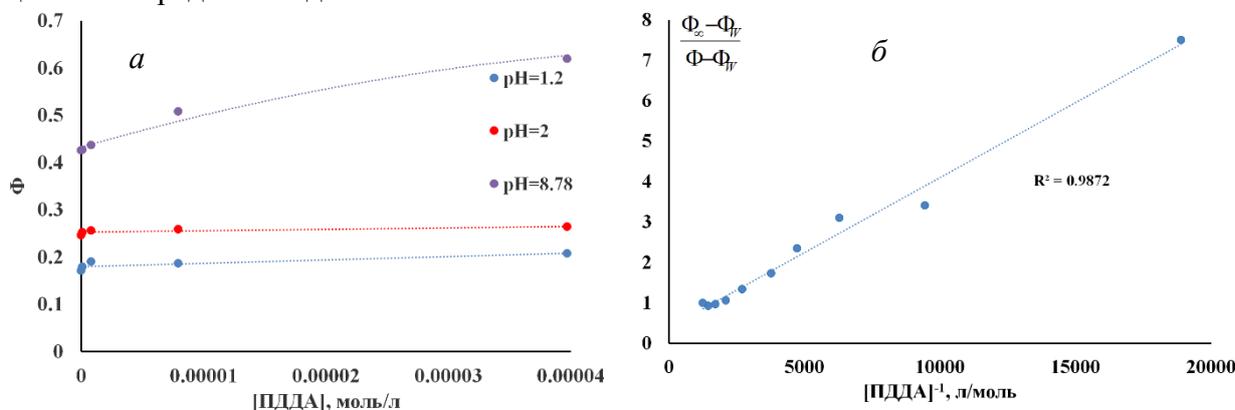


Рис. 1. а – зависимость квантового выхода флуоресценции 2-нафтол-6-сульфоукислоты от концентрации ПДДА при фиксированном pH; б – зависимость интенсивностей испускания 2-нафтол-3,6-дисульфоукислоты от концентрации PDDA в координатах, соответствующих уравнению (2). $C_{инд} = 1.57 \times 10^{-6}$ моль/дм³.

Преобразование в спрямляющие координаты уравнения (2) представлено на рис. 1 б.

$$\frac{\Phi_{\infty} - \Phi_w}{\Phi - \Phi_w} = 1 + \frac{1}{K_{св} \cdot [PDDA]^n} \quad (2)$$

Зависимость линейна с высокой величиной коэффициента корреляции. Рассчитанные константы связывания $K_{св}$ для 2-нафтол-6-сульфоукислоты, 2-нафтол-3,6-дисульфоукислоты и 2-нафтол-3,6,8-трисульфоукислоты равны 1.2×10^3 л/моль, 2.7×10^3 л/моль и 2.9×10^3 л/моль соответственно.

Литература

1. Abdel-Shafi A.A. Spectroscopic studies on the inclusion complex of 2-naphthol-6-sulfonate with β -cyclodextrin // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. 2007. Vol. 66. I. 3. P. 732–738.





Получение и исследование свойств наноматериалов на основе производных N,N'-диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты и N,N'-диимидов перилентетракарбоновой кислоты

Никитин К.С.¹, Поленов Ю.В.¹, Казак А.В.², Егорова Е.В.¹

Аспирант, 1 год обучения

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

²*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

E-mail: nikitin_kost@mail.ru

В последние годы очень большое значение приобретают наноматериалы на основе органических веществ. Данные материалы получают различными синтетическими и механическими способами, что позволяет варьировать затраты на их производство [1].

Задачи данного исследования – это исследование тонких пленок Ленгмюра-Шеффера N,N'-ди(3,5-диметилфенил)-, N,N'-ди(4-хлорфенил)- и N,N'-ди(бензимидазола)диимидов 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (кубогены) и композитов на основе N,N'-ди(3,5-диметилфенил)-, N,N'-ди(4-хлорфенил)- и N,N'-ди(бензимидазола)диимида 1,1'-бинафтил-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты, нанесенных на диоксид титана.

Было показано, что кубоген с хлорфенильным заместителем и бензимидазольным фрагментом образуют в пленках Ленгмюра-Шеффера *J*- и *H*-агрегаты при исходной степени покрытия поверхности $c_{face} = 69\%$ и концентрации раствора в ТГФ $C = 1.12 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Однако кубоген с диметилфенильным заместителем, при тех же самых условиях, образует только *H*-агрегаты. При действии водно-щелочного раствора диоксида тиомочевины на пленки кубогенов возможно удаление (смыв) *J*-агрегатов за счет перевода молекул кубогенов в растворимую лейкоформу.

Ранее нами был исследован механизм восстановительной циклизации N,N'-ди(4-хлорфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой [2] в водно-щелочном растворе, где было показано, что целевым продуктом реакции является периленовое производное. На основе этих результатов нами были разработаны методики получения композитов «производные перилентетракарбоновых кислот/диоксид титана», а также сконструированы экспериментальные устройства, для которых получены вольтамперные характеристики и показана возможность их работы в качестве фоторезисторов. Выяснено, что наибольшей эффективностью обладает элемент на основе композита с бензимидазольным заместителем в периленовом производном.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ № FZZM-2020-0006 и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 20-07-00181а и 20-47-370002р_а_Ивановская область). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

1. Никитин К.С., Поленов Ю.В., Казак А.В., Егорова Е.В. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2021. Т. 21. № 3. С. 76-83. DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.76
2. Поленов Ю.В., Никитин К.С., Егорова Е.В., Патрушева Д.А. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. № 4. С. 550-555. DOI: 10.31857/S0044460X21040090





Радиационно-индуцированные превращения изолированных молекул фосфина в низкотемпературных криогенных матрицах

Панфутов О.Д., Ширяева Е.С.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: oleg.panfutov@gmail.com

Фосфорсодержащие молекулы, в частности, фосфин, были идентифицированы в межзвездном пространстве и предложены в качестве источника фосфора для зарождения жизни на нашей планете. Восстановленные формы фосфора, ввиду их неустойчивости к окислению, редко встречаются на Земле, однако за её пределами ситуация меняется. Наличие большого разнообразия достаточно простых фосфорсодержащих молекул в межзвездном пространстве дает основу для необходимости изучения путей их реакций с другими распространёнными веществами и происхождения более сложных молекул. Между тем, механизм радиолитического разложения фосфина мало изучен и представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Метод матричной изоляции позволяет “заморозить” образующиеся высокореакционные частицы и исследовать их стандартными спектроскопическими методами.

В качестве основного метода исследования радиолита фосфина в матрицах твердых благородных газов использовалась ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием. В работе использовались смеси фосфина PH_3 с инертными газами ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) следующих составов: PH_3/Ng в соотношениях 1/1000, и $\text{PH}_3/\text{SF}_6/\text{Ng}$ в соотношении 1/1/1000. Осажденные образцы облучали рентгеновским излучением при 4,3 К. Для уточнения идентификации продуктов радиолита фосфина использовались данные квантово-химических расчетов методом связанных кластеров CCSD4T с базисом L2a_3.

Получены ИК спектроскопические данные о характеристиках поглощения фосфина, а также продуктов его радиационно-химических превращений в матрицах аргона, криптона и ксенона. Полосы поглощения исходного фосфина имеют сложную структуру. Было обнаружено, что в результате радиолита фосфин эффективно расходуется. Эксперименты были проведены в широком диапазоне поглощенных доз рентгеновского излучения, отвечающих степеням конверсии исходных молекул фосфина от 2 до 60–80 %. В ИК-спектрах облучённых образцов было обнаружено появление полос поглощения, относящихся к радикалу PH_2^\bullet , катион-радикалу $\text{PH}_3^{+\bullet}$, сольватированному протону Ng_2H^+ в соответствующих матрицах, и некоторым другим продуктам. Колебательный спектр катион-радикала идентифицирован впервые на основе сравнения экспериментальных данных и квантово-химических расчетов; для подтверждения были проведены эксперименты с акцептором электронов — гексафторидом серы SF_6 .

На основании анализа кривых накопления, демонстрирующих индукционный период, а также данных квантово-химических расчетов можно предполагать образование диамагнитных ионов (возможно, PH_2^- и PH_2^+).

Авторы выражают благодарность В.И. Фельдману за обсуждение результатов, Д.А. Тюрину и И.В. Тюльпиной за проведение квантово-химических расчетов и вклад в методику эксперимента. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00195.





Перспективы применения ансамблей ультрамикроэлектродов для анализа олигопептидов с различной длиной цепи.

Петров А.А., Арбенин А.Ю., Земцова Е.Г., Данилова Е.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st068921@student.spbu.ru

Сферическая диффузия, возникающая при использовании ультрамикроэлектродов (электродов с характеристическим размером 1-10 мкм), способствует более высокой скорости массопереноса, что приводит к тому, что скорости обеднения приэлектродного слоя за счет электрохимической реакции и подведения продукта из глубины раствора выравниваются. Это является причиной того, что для ультрамикроэлектродов существует предельный размер сферического слоя, в котором локализован градиент концентрации (диффузионный слой). Таким образом достигается стационарный режим массопереноса, что выражается в сигмоидальной форме вольтамперных кривых. [1]

В ансамблях ультрамикроэлектродов при разнесении диффузионных полусфер реализуется стационарный режим диффузии, однако при уменьшении межэлектродного расстояния, возникает смешанный «стационарно-нестационарный» режим. Результирующее изменение формы вольтамперографических кривых может служить аналитическим сигналом при изучении веществ, коэффициенты диффузии которых отличаются, поскольку размер диффузионной сферы находится в зависимости от него.

В данной работе теоретически и экспериментально обоснована возможность применения вольтамперометрии с использованием ансамблей ультрамикроэлектродов, работающих в переходном режиме, для анализа электроактивных дериватов пептидов с различной молекулярной массой. Теоретическое предсказание вольтамперного отклика производилось при помощи пакета моделирования в конечных элементах Comsol ®. В качестве модельных соединений использовались ферроцен-метанол, глицил- и триглицил-ферроцен-метанол. Влияние коэффициента диффузии доказано через изменение положения пиков на циклических вольтамперограммах (Рис. 1).

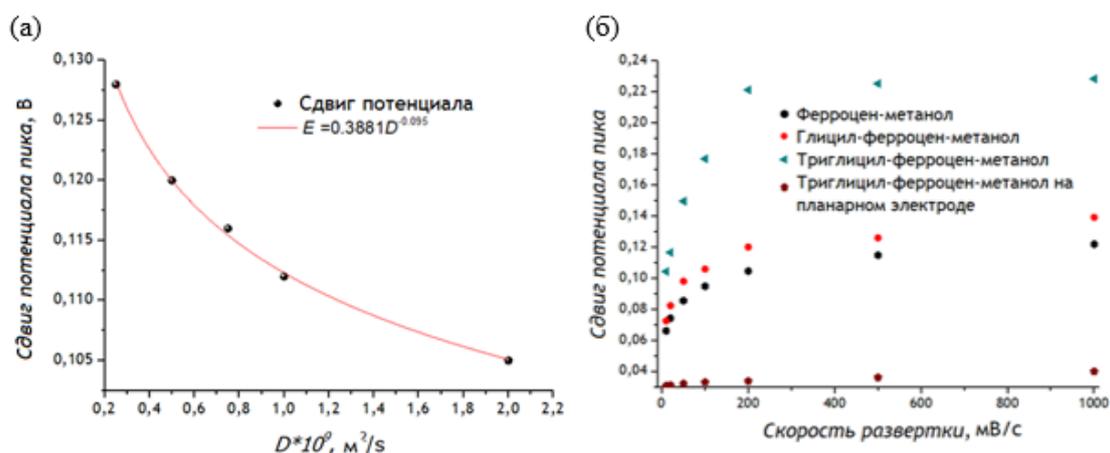


Рис. 1. (а) Теоретическая зависимость сдвига потенциала пика относительно равновесного потенциала от коэффициента диффузии (б) Экспериментальные зависимости сдвига потенциала от скорости развертки.

Благодарность РЦ СПбГУ: ИТКН, МРЦ, МАСВ

Поддержка: грант СПбГУ ID: 74883303

Литература

1. Aikens D. A. Electrochemical methods, fundamentals and applications. 1983.
2. Davies T. J. et al. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular arrays of microdisc electrodes: Fitting of experimental data //J. of Electroanal. Chemistry. 2005. V. 585. №. 1. P. 51-62.



Модификация полимерных оптических сенсоров органическими электролитами как путь к созданию сенсоров индивидуальной ионной активности

Прожерин И.С., Похвищева Н.В., Пешкова М.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ops.phoenix.v.2.0@gmail.com

Современная аналитическая практика демонстрирует тенденцию к миниатюризации аналитических систем и «уходу» анализа из лабораторий непосредственно к объектам аналитического контроля. Это обстоятельство в совокупности с простотой регистрации сигнала, дешевизной, отсутствием необходимости в источнике питания и низкими пределами обнаружения делает полимерные оптические сенсоры (оптоды) крайне перспективным аналитическим инструментом. К сожалению, применение оптодов сталкивается с фундаментальным ограничением: вследствие ионообменного механизма отклика их аналитический сигнал является функцией одновременно активности аналита (a_I) и активности протона (a_H) в растворе. Таким образом, для определения активности аналита требуются независимые данные о pH образца, и наоборот. Это сильно ограничивает области применения оптодов на практике. Для преодоления этого ограничения в [1] был предложен подход, использовавшийся при создании электродов сравнения без жидкостного соединения в потенциометрии, – добавление в состав полимерной фазы умеренно липофильного электролита, характеризующегося близостью констант распределения катиона и аниона. Однако подход не был в достаточной степени математически формализован и не обладал прогностической силой.

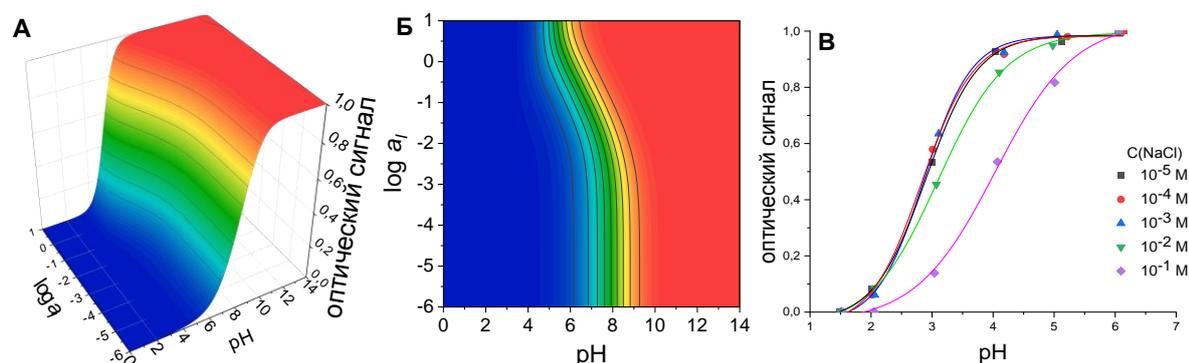


Рис. 1. **А:** Теоретически рассчитанная зависимость оптического отклика от pH и активности аналита в растворе для оптода, содержащего липофильный электролит; **Б:** Соответствующая контурная диаграмма; **В:** Зависимость отклика оптода, содержащего электролит ТОАВАrF, от pH раствора при различных фоновых концентрациях NaCl.

В нашей работе мы представляем расширенное модельное описание отклика оптодов, содержащих липофильные электролиты (Рис. 1). Путем численного эксперимента подтверждена необходимость стабилизации разности Гальвани-потенциалов на границе полимерной и водной фаз для обеспечения pH-отклика, независимого от содержания другого катиона из обменивающейся пары; описано влияние природы и количества органического электролита на оптический отклик. Модельные зависимости были подтверждены на примере полимерных оптических сенсоров, содержащих липофильные электролиты ТОАВАrF (Рис. 1В), ТВАТВВ и ТВАТРВ. Также были проанализированы зависимости оптического сигнала от pH раствора, оказавшиеся независимыми от фоновых концентраций NaCl в диапазоне 10⁻⁵-10⁻³ М.

Литература

1. А.Е. Stashkova, М.А. Peshkova, К.Н. Mikhelson, Single-ion activity: Optical sensing vs. electrochemical sensing // Sensors and Actuators B. 2015. V. 207. P. 346-350



Переработка борсодержащего раствора

Романюк Н.А., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Лоза Ю.С., Смышляев Н.А., Лоза С.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: romanyuknazar@mail.ru

Бор - химический элемент 13-й группы второго периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, достаточно распространён в земной коре в виде двух стабильных изотопов, один из которых ^{10}B имеет очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов. Поэтому ^{10}B в составе борной кислоты используется в качестве поглотителя нейтронов на атомных электростанциях. Благодаря своим нейтронно-физическим характеристикам и возможности растворяться в воде применение борной кислоты делает возможным плавное (не ступенчатое) регулирование мощности ядерного реактора путём изменения её концентрации в теплоносителе - так называемое «борное регулирование».

В результате проведения технологического процесса дезактивации кубовых остатков АЭС борная кислота загрязняется нитратом натрия. Существуют различные методы для очистки растворов от борной кислоты: сорбция, дистилляция, обратный осмос, ионный обмен [1]. Для переработки модельного раствора, образующегося на АЭС, содержащий 0.75 моль/л борной кислоты и 0.15 моль/л нитрата натрия мы предлагаем использовать метод электродиализа [2]. При этом сильный электролит - нитрат натрия будет переноситься через ионообменные мембраны, а не диссоциированная борная кислота, будет оставаться в исходном растворе. Опыты были проведены при различном напряжении на парной камере электродиализного аппарата.

На рис.1 показаны зависимость коэффициента разделения NaNO_3 и H_3BO_3 от напряжения.

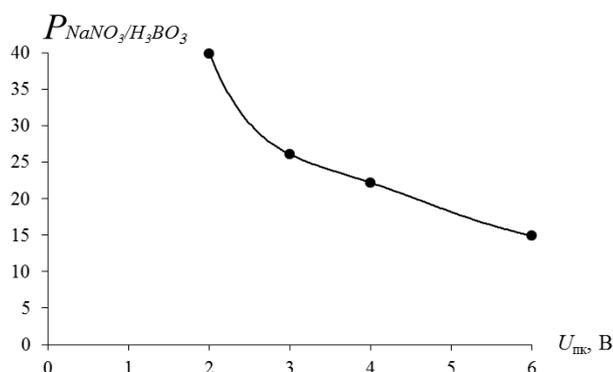


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения нитрата натрия и борной кислоты от напряжения на парной камере электродиализного аппарата

Анализ данных рис. 1 показывает, что наилучшее разделение борной кислоты и нитрата натрия достигается при низких напряжениях, где коэффициент разделения при $U_{\text{ПК}}$ равной 2 В составляет 40. При этом потери борной кислоты составляют 4–9 %, при 90 % извлечении нитрата натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

Литература

- 1 J. Wolska, M. Bryjak Methods for boron removal from aqueous solutions - A review // Desalination. 2013. Vol. 310. P. 18–24.
- 2 S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein [et al.] Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 380. № 122231.



Исследование фоторазложения ионообменников на основе замещённых фенолборатов в полимерных сенсорных материалах

Сюткин В.С., Пешкова М.А., Калинин А.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: susutkin@mail.ru

Задачи аналитической химии требуют простоты измерительных устройств и способов считывания сигнала. Таким образом и появились оптоды: полимерные химические сенсоры, которые преобразовывают информацию о химическом составе пробы в оптический сигнал. Наиболее распространены липофильные объёмные сенсоры, для которых один из важнейших параметров – время жизни. Основные факторы, влияющие на время жизни оптодов – вымывание из полимерной матрицы и химическое разложение активных компонентов.

В данной работе детально исследовали деградацию катионообменника КТрСІРВ, сравнивая с более устойчивым обменником NaHFPB, в составе полимерных пластифицированных мембран оптодов для выявления пригодности КТрСІРВ к использованию при длительных измерениях. Деградацию отрицательно заряженного иона добавки отслеживали по изменению доли положительно заряженной протонированной (синей) формы хромоионофора ЕТН5350 в поли(винилхлоридной) мембране. Изучили влияние времени облучения, рН контактирующего раствора, количества ионной добавки, сроков изготовления оптодных компонентов, наличия/отсутствия ионофора в мембране, на скорость разложения КТрСІРВ.

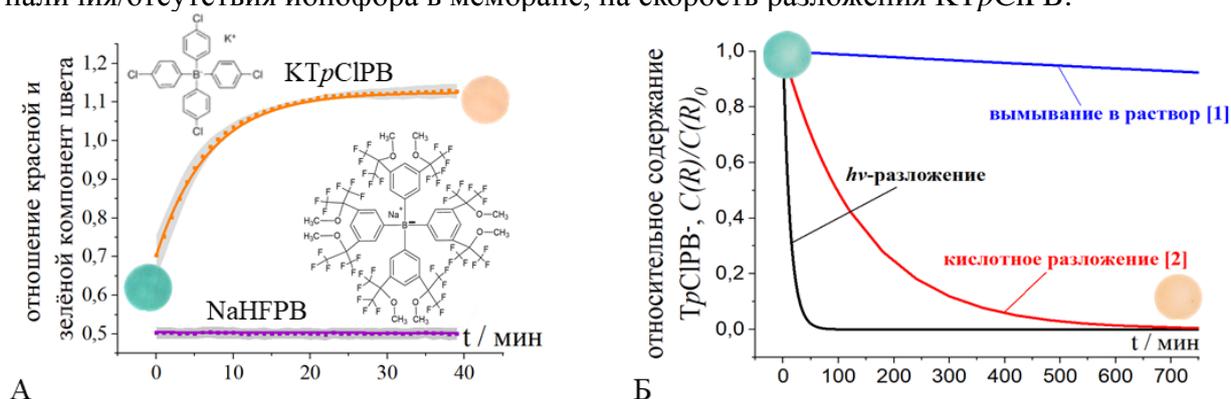


Рисунок 1. Зависимость скорости деградации добавки от механизма.

На основе проведённых опытов были сопоставлены три механизма потери мембраной ионной добавки (Рис. 1Б): вымывание добавки в контактирующий раствор [1], разложение за счёт атаки иона H^+ на фенольные группы добавки [2] и разложение под действием света [3]. По количественным параметрам полученных кривых деградации был сделан вывод, что наиболее вероятная причина потери ионной добавки – радикальное фотоиницируемое разложение КТрСІРВ. рН раствора, количество ионной добавки, ее срок хранения слабо влияют на скорость этого разложения, а режим градуировки (прерывистое воздействие света на оптод) позволяет проводить измерения минимум в течение часа без ощутимых потерь КТрСІРВ. Однако для длительных измерений в условиях постоянной освещённости данная добавка неприменима.

Литература

1. Bakker E., Pretsch E. Lipophilicity of tetraphenylborate derivatives as anionic sites in neutral carrier-based solvent polymeric membranes and lifetime of corresponding ion-selective electrochemical and optical sensors // *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 309. № 1–3. P. 7–17.
2. Rosatzin T. et al. Lipophilic and immobilized anionic additives in solvent polymeric membranes of cation-selective chemical sensors // *Anal. Chim. Acta.* 1993. Vol. 280, № 2.
3. Chatterjee S. et al. Photochemistry of carbocyanine alkyltriphenylborate salts: intra-ion-pair electron transfer and the chemistry of boranyl radicals // *J. Am. Chem. Soc.* 1990.

Электрохимическое осаждение слоя меди для создания тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$

Феоктистова Л.С.

Студент, 3 курс специалитета

МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: lada_feo123@mail.ru

Соединения меди типа $\text{Cu-Ni-Sn}(\text{S,Se})$ (сокращ. $\text{CNT}(\text{S,Se})$) можно рассматривать в качестве потенциальных поглощающих слоев. Среди всех возможных способов получения таких соединений преимущество имеют электрохимические методы, так как они являются экспрессным, масштабируемым и не требуют дорогих вложений. Для создания полноценного слоя конечной структуры $\text{CNT}(\text{S,Se})$, необходимо изучение процессов электрохимического осаждения каждого отдельного металлического слоя. Так как одним из первых слоев осаждается слой меди, в данной работе проведено исследование влияния особенностей электрохимического осаждения металлического слоя меди на его состав и характеристики. Осаждение велось на гибкие подложки из Mo , Ta и Ti из раствора CuSO_4 с различной концентрацией (1, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05 и 0.01 М).

Для установления диапазона потенциалов осаждения медного слоя применялась циклическая вольтамперометрия. Результаты исследования показали, что для получения слоя меди на Mo -подложке выбранный диапазон потенциалов расположен в области от -85 до -380 мВ, на Ta -подложке – от -280 до -570 мВ, на Ti -подложке – от -70 до -500 мВ. Дальнейшее осаждение медного слоя на подложках из Mo , Ta и Ti велось из 0.01 М раствора CuSO_4 с учетом выбранных значений потенциала на циклических вольтамперограммах.

Для установления однофазности, а также с целью подтверждения правильности выбранных значений потенциалов осаждения слоя меди был проведен рентгенофазовый анализ полученных пленок, который показал наличие основных линий для меди (2θ : 43.3° [111], 50.43° [200] и 74.13° [220]) (см. Рис. 1).

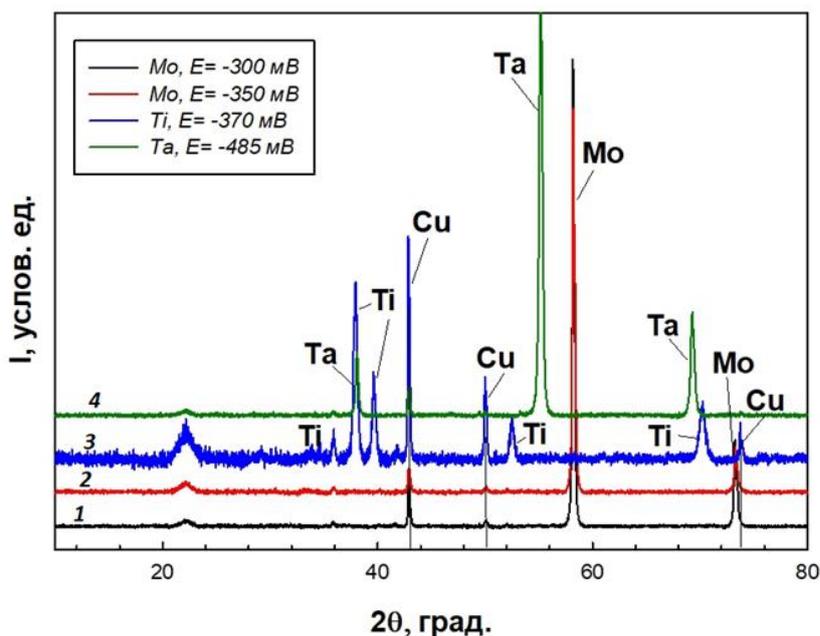


Рис. 1. РФА медных слоев, полученных из 0.01 М раствора CuSO_4 с на подложках Mo при $E = -300$ мВ (1), -350 мВ (2), на подложках Ti при $E = -370$ мВ (3), на подложках Ta при $E = -485$ мВ (4).



**Сравнительный анализ редокс-поведения
различных сульфопроизводных антрахинона**
Чикин Д.В.¹, Абунаева Л.З.¹, Глазков А.Т.^{1,2}, Петров М.М.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук, Москва, Россия*

E-mail: allies330@gmail.com

В последние годы всё более востребованными становятся различные высокоэффективные устройства для хранения электроэнергии. Они могут накапливать излишки энергии в периоды низкой нагрузки и отдавать их в периоды высокой нагрузки и тем самым служить эффективной заменой пиковым электростанциям. Среди электрохимических энергонакопителей особо перспективными считаются проточные редокс-батареи (ПРБ). Эта технология уже вышла на стадию коммерциализации, и на данный момент существуют крупномасштабные энергонакопители на основе ванадиевого электролита. Однако, дальнейшее распространение технологии ПРБ ограничено высокой стоимостью энергоёмкости таких установок. При этом самый заметный вклад в стоимость установок на основе ванадиевых ПРБ вносит цена электролита. В связи с этим активно разрабатываются и исследуются новые типы электролитов, которые могут обеспечивать высокую мощность и ёмкость ПРБ, а также экономичность.

Один из самых перспективных вариантов – антрахинон-бромные ПРБ (АБПРБ), демонстрирующие высокие технико-экономические характеристики и использующие только доступное и недорогое сырьё (бром и различные сульфопроизводные антрахинона). Но в большинстве существующих работ в качестве неголита применяют дорогостоящую дисульфопроизводную антрахинона 2,7-AQDS, которая, как известно, может быть получена в смеси с другими производными (дисульфопроизводной 2,6-AQDS и моноссульфо- 2-AQS) за счёт реакции сульфирования антрахинона олеумом. Показано, что данная смесь может быть использована в качестве неголита АБПРБ без значительного ущерба для ключевых метрик [1,2]. Для оптимизации состава этой смеси необходимо систематическое исследование ключевых аспектов редокс-поведения различных сульфопроизводных антрахинона, упомянутых выше: 2,6-AQDS, 2,7-AQDS и 2-AQS.

Эта задача решается в данной работе. В ней с помощью методов циклической вольтамперометрии и дифференциальной пульсовой вольтамперометрии охарактеризовано редокс-поведение 2,6-AQDS, 2,7-AQDS, 2-AQS, а также их смеси, полученной в результате синтеза. Определены значения стандартного потенциала реакций, эффективные коэффициенты диффузии, а также гетерогенные константы переноса заряда. Также описанные составы испытаны в качестве неголита АБПРБ. Получены поляризационные кривые и мощностные характеристики таких батарей при различных состояниях заряда, ячейки охарактеризованы с помощью метода электрохимической импеданс-спектроскопии. Наконец, с использованием электродов сравнения на основе капилляров Лугина установлены поляризационные кривые анодной и катодной полуячеек, что позволило оценить структуру энергетических потерь, возникающих при работе АБПРБ. Полученные данные дают фундаментальную основу для оптимизации состава неголита на основе сульфопроизводных антрахинона.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 21-73-00290).

Литература

1. Mazúr, P. et al. Evaluation of Electrochemical Stability of Sulfonated Anthraquinone-Based Acidic Electrolyte for Redox Flow Battery Application // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 2484.
2. Petrov M.M. et al. Towards the Use of Crude Anthraquinone Sulfonation Products as an Available Organic Negolyte of Redox Flow Batteries. POWER-D-21-05748, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3974808>.



Кинетика зарождения пор при анодировании алюминия в электролите на основе ортофосфорной кислоты

Ширин Н.А., Росляков И.В., Цымбаренко Д.М., Напольский К.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: shirin.nikita@mail.ru

Анодное окисление алюминия в разбавленных кислотах ($\text{pH} \approx 1-3$) приводит к формированию на поверхности металла пористого анодного оксида алюминия (АОА). Типичная зависимость плотности тока (j) от времени (t), регистрируемая в процессе анодирования, представлена на рис. 1а. Схемы на вставках иллюстрируют структуру оксидного слоя на различных стадиях анодирования. На начальном этапе (*стадия 1*) наблюдается быстрое уменьшение значения j по мере увеличения толщины оксидного слоя барьерного типа. Локализация силовых линий напряженности электрического поля в области дефектов поверхности приводит к зарождению пор (минимум на кривой $j(t)$ – *стадия 2*). Рост $j(t)$ на *стадии 3* связан с формированием полусферического углубления в основании каждой поры. На *стадии 4* плотность тока стабилизируется за счет баланса процессов образования и растворения АОА.

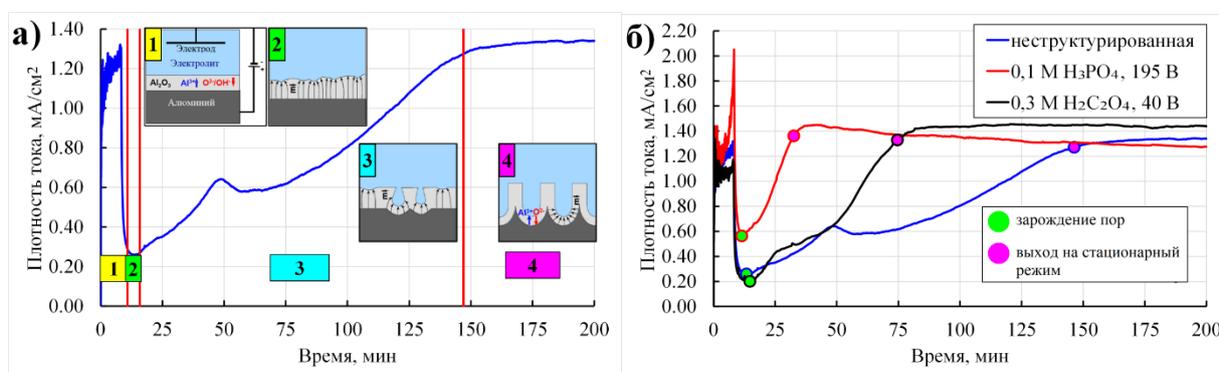


Рис. 1. Зависимость плотности тока (j) от времени (t) при анодировании Al (а) и её сопоставление с кривыми $j(t)$ для структурированного Al с различной морфологией (б).

Селективное удаление АОА в смеси 0.2 М CrO_3 и 0.6 М H_3PO_4 после анодирования приводит к структурированию поверхности алюминия в виде массива полусферических углублений. Повторное анодирование приводит к преимущественному зарождению пор в упомянутых углублениях, что существенно ускоряет кинетику процесса (рис. 1б). В частности, стабилизация зависимости плотности тока на стационарном значении происходит в 5 раз быстрее.

Морфологией массива углублений можно управлять путем изменения условий анодирования. Например, предварительное анодирование в 0.3 М щавелевой кислоте при 40 В приводит к шероховатости поверхности (S_a) ~ 5 нм, что более чем на порядок меньше чем в случае предварительного анодирования в 0.1 М ортофосфорной кислоте при 195 В ($S_a \sim 70$ нм). Различная морфология массива углублений существенным образом влияет на кинетику зарождения пор. В частности, стабилизация зависимости $j(t)$ в случае предварительного анодирования в 0.3 М щавелевой кислоте при 40 В наблюдается в два раза быстрее по сравнению с анодированием алюминия после электрохимической полировки (рис. 1б), S_a для которого составляет ~ 2.5 нм.

Таким образом, использование алюминия, структурированного с помощью анодного окисления, существенно ускоряет кинетику зарождения пор при анодировании металла в электролите на основе ортофосфорной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-903.2022.1.3.



ПОДСЕКЦИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- технология химических процессов (экспериментальные исследования),
- полимерные композиционные материалы (получение, анализ свойств и т.д.),
- синтез и модификация функциональных полимерных материалов,
- углеродные материалы,
- неорганические функциональные материалы,
- умные материалы и пр.

Подсекция не рассматривает работы по переработке нефти и нефтепродуктов, металлургии, теоретические работы, работы биохимической направленности.

Представляемые для оценки работы должны содержать исследование, обладающее научной или практической ценностью (новизной), анализ результатов и выводы.

Жюри:

Авдеев Виктор Васильевич, зав. каф. ХТиНМ, д.х.н., проф. (*председатель*)

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.



Некоторые свойства и особенности электроосаждения цинковых покрытий из электролитов-коллоидов

Абдуллаев Д.М., Куц А.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Донской государственной технической университет

факультет энергетики и нефтегазопромышленности, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: daniilabdullaev@gmail.com

Наиболее перспективным способом интенсификации электроосаждения металлов или сплавов является нанесение их из электролитов-коллоидов, образующих дисперсную фазу в процессе приготовления и электролиза [2]. В электролите-коллоиде цинкования могут образовываться коллоидные частицы, мицеллы которых имеют следующий вид: $\{m[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{Zn}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{OH}^-] \cdot 2x\text{OH}^-\}$, $\{m[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{Zn}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{Cl}^-] \cdot 2x\text{Cl}^-\}$ [1]. За счет введения органических веществ в состав электролита, возможно стабилизировать коллоидные соединения, улучшить производительность и эксплуатационные свойства покрытий. С целью получения качественных блестящих покрытий с улучшенными функциональными свойствами, в сульфатно-аммонийный электролит-коллоид вводится синтезированная экологически безопасная органическая добавка (ОД). С использованием дробного факторного эксперимента 2^{7-3} , применяя метод экстремальных экспериментов Бокса-Уилсона, оптимизирован состав электролита, получено адекватное уравнение регрессии (параметр оптимизации – микротвердость цинковых покрытий).

Для изучения морфологии цинковых покрытий использовали атомно-силовую микроскопию, данные анализировали применяя программу Gwyddion (рис.1.).

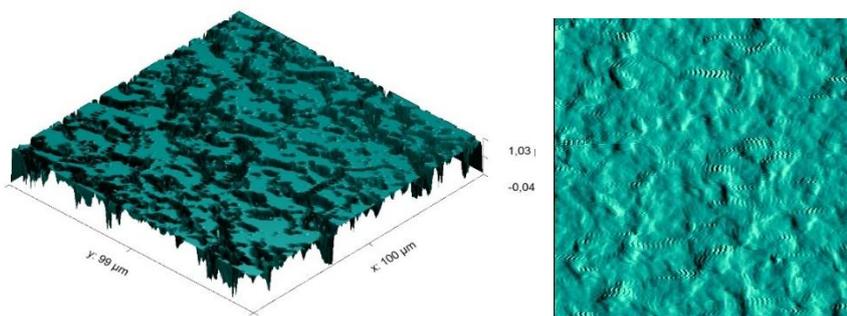


Рис.1. Морфология гальванических блестящих покрытий цинком, полученных из электролитов-коллоидов методом АСМ в «полуконтактном» режиме.

Определено, что при введении ОД структура осадка имеет более пологую форму, высота не более 0.088 нм, покрытие блестящее, микротвердость 3330 МПа. Выполнен анализ зерен покрытия с помощью алгоритма водораздела с использованием инструмента распределения зерен для расчета радиуса эквивалентного диска. У покрытия с ОД наблюдается наибольшее количество зерен (78), при этом значения радиусов эквивалентного диска зерна оказались минимальными и достигали 3 мкм. Таким образом, определено выравнивающее влияние на структуру гальванических осадков цинка используемой ОД.

Литература

1. Наливайко Е.В., Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. // Влияние природы коллоидных частиц соединений электроосаждаемых металлов на процесс нанесения сплава цинк-никель. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 18. С. 88-89.
2. Degtyar L.A., Zhukova I.Y., Mishurov V.I. // Experience and Perspectives of Electrodeposition from Electrolytes-Colloids of Nickel Plating. Trans Tech Publications. Switzerland, 2019. Vol.945. pp. 682-687.



Влияние углеродных материалов на горения модельного топлива на основе перхлората аммония

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю.

Студент, 5 курс специалитета

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
инженерный химико-технологический факультет, Москва, Россия*

E-mail: 3amail@inbox.ru

Известно [1], что влияние катализаторов горения баллиститных порохов (БП) существенно зависит от их состава и теплоты горения. Например, на скорость горения высококалорийных образцов, катализаторы оказывают влияние только при их введении с сажой или углеродными нанотрубками [2], при этом последние оказывают более сильное влияние, чем сажа. В [3] на одном образце показано, что сажа и особенно УНТ играют большую роль и в катализе горения смесового топлива, состоящего из перхлората аммония и горюче-связующего – фенолформальдегидной смолы, пластифицированного дибутилфталатом. В связи с отмеченной зависимостью эффективности действия катализаторов от состава для баллиститных порохов представлялось необходимым выяснить это для систем на основе ПХА. Это и явилось целью данной работы.

Исследования проводили на образцах с другим горюче-связующим (поливинилбутиралем, пластифицированным дибутилфталатом), и с различным соотношением ПХА (содержание ПХА 65 %, 70 % и 75 %). В каждом образце содержались 1.4 % фторопласта-4 и 0.6 % технологических добавок. Расчетная температура этих топлив составляла 1452 К, 1868 К и 2307 К, соответственно, температура горения топлива из [3] равна 2779 К. В качестве катализатора использовали 1,1-диэтилферроцен (ДАФ-2) и углеродные материалы, а именно УНТ марки «Таунит - М» и сажа марки УМ-76.

Заряды изготавливали с использованием вальцевания и метода проходного прессования. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~15 мм.

Эксперименты показали, что углеродные добавки (особенно УНТ) повышают влияние катализатора на скорость горения всех исследуемых образцов. С увеличением температуры горения образцов эффективность их влияния уменьшается.

Литература

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. – 2004. - Т.40. - №3. - С.69-76.
2. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха / А. П. Денисюк, Ю. М. Милехин, Л. А. Демидова, В. А. Сизов // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 483. – № 6. – С. 628-630.
3. Влияние углеродных материалов на эффективность действия катализатора горения смесовой композиции / А. А. Шатохин, А. П. Денисюк, В. А. Сизов, Ю. Г. Шепелев // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 10(206). – С. 130-131.



Малеимид-фталонитрильные фотополимерные смолы для стереолитографии*Александрова А.А., Нечаусов С.С.**Аспирант, 1 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: aleksanova.aa@mail.ru*

Аддитивное производство, также известное как 3D-печать, в настоящее время широко используется в электронике, энергетике, робототехнике, а также в производстве материалов для аэрокосмической отрасли. Методы фотополимеризации в ванне обладают самой высокой разрешающей способностью среди аддитивных технологий. Несмотря на это преимущество, диапазон термореактивных мономеров, используемых в стереолитографии, обычно ограничен акриловыми или эпоксидными смолами. Но их применение в аэрокосмических областях, требующих устойчивости к высоким температурам, ограничено, поскольку они обладают низкой термоокислительной стабильностью. Однако нет данных о введении в фотоотверждаемые смеси наиболее термостойких термореактивных смол – фталонитрилов. Недавно наша исследовательская группа успешно синтезировала легкоплавкий дифункциональный мономер, содержащий фталонитрильные и малеимидные фрагменты (PNB) [1]. На данный момент получены составы с 4-акрилоилморфолином (АСМО) в качестве сомономера, снижающего вязкость, где малеимидная группа используется в молекулярной структуре в качестве фотополимеризуемой функциональной группы (рис. 1).

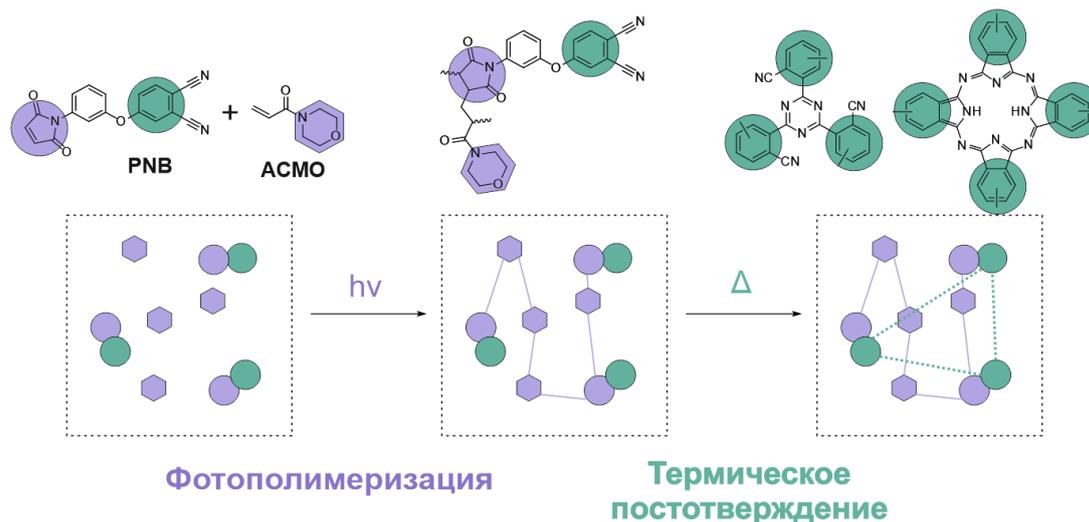


Рис. 1. Концепция 3D-печати с использованием фталонитрильного мономера двойного отверждения.

Фото-ДСК, ЯМР и ИК-анализы показали, что при печати протекает свободнорадикальная сополимеризация малеимида с акриловыми группами. Для печати полученных композиций использовался 3D-принтер Anycubic Photon Zero. Предложенный подход к дополнительному термическому отверждению фрагментов фталонитрила, введенных в молекулу малеимида, позволил повысить температуру стеклования фотополимеризованного полимера со 160 до 320 °С. Кроме того, разработанный материал имеет высокую температуру 455 °С для начала термического разложения на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 20-79-00146.

Литература

1. S.S. Nechausov, A.A. Aleksanova, O.S. Morozov, B.A. Bulgakov, A. V. Babkin, A. V. Kerpan, Low-melting phthalonitrile monomers containing maleimide group: Synthesis, dual-curing behavior, thermal and mechanical properties, *React. Funct. Polym.* 164 (2021) 104932.



Синтез и изучение люминофоров $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON для термостабильных светодиодов

Антропов А.В., Дейнеко Д.В., Морозов В.А., Лазорьяк Б.И.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: andrei.antropov@chemistry.msu.ru

Люминесцентные материалы широко применяются в светодиодах (pc-WLED) и мощных электронных устройствах. Серьезной проблемой pc-WLED является температурное тушение излучения при повышении температуры. Поиск новых люминофоров, не испытывающих сильного температурного гашения люминесценции, актуальная задача материаловедения. У фосфатов $\text{Na}_{3-2x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{Eu}^{2+}$ со структурой NASICON явление температурного тушения излучения отсутствует [1].

Синтезированы твердые растворы $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.01; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) и изучены их люминесцентные свойства. Замена катиона Lu^{3+} на Dy^{3+} позволяет получать материалы для светодиодов со свечением близким к белому свету.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0.01-0.4$

x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0.01	9.1200(2)	22.237(1)	1601.8(1)
0.1	9.1196(2)	22.2521(8)	1602.7(1)
0.2	9.1184(2)	22.262(1)	1603.0(1)
0.3	9.1144(2)	22.2717(7)	1602.3(1)
0.4	9.1124(2)	22.335(2)	1613.3(1)

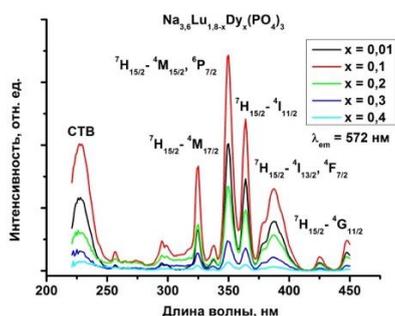


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (PLE) $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0.01-0.4$.

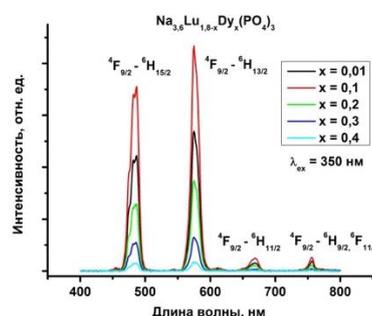


Рис. 2. Спектры люминесценции (PL) $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0.01-0.4$.

$\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.4$) получены методом твердофазного синтеза. Методом электронной дифракции для $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.5}\text{Dy}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ показано, что соединение кристаллизуется в структурном типе NASICON с пространственной группой R-3. Уточнение параметров элементарной ячейки $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ проводилось методом Ле Бейля (дифрактометре Thermo ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å)). Увеличение содержания Dy^{3+} в $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ приводит к изменению параметров элементарной ячейки (таблица 1). Фотолюминесцентные свойства изучены на спектрометре Eclipse Agilent Technologies при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм). На спектрах фотолюминесценции (рис.2) наблюдались полосы излучательных переходов ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (483 нм) синяя область спектра и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (572 нм) желтая. Максимум люминесценции в $\text{Na}_{3.6}\text{Lu}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ наблюдается для $x = 0.1$, что свидетельствует о явлении концентрационного тушения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 22-23-00552).

Литература

1. Yoon Hwa Kim, Paulraj Arunkumar, Bo Young Kim, Sanjith Unithrattil, Eden Kim. A zero-thermal-quenching phosphor // Nature Materials. 2017. Vol. 16. P. 543–550.



**Влияние условий переработки полилактида на его реологические характеристики****Бакирова Э.Р., Кулиш Е.И.***Аспирант, 1 года обучения**Кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии,**Химический факультет, Башкирский государственный университет,**Республика Башкортостан, Уфа, Россия**E-mail: elina_bakirova@mail.ru*

Природные и синтетические биоразлагаемые полимеры в последнее время привлекают все большее внимание ученых, поскольку в перспективе они могут заменить традиционные пластики, получаемые из нефтяного сырья. Например, прозрачный, бесцветный полилактид (ПЛА), продукт полимеризации молочной кислоты, образующейся при ферментативном брожении многих сельскохозяйственных культур, обладающий хорошими механическими характеристиками и биосовместимостью, является весьма перспективным полимером для сельского хозяйства, упаковочной отрасли, медицины и т.д. На основе ПЛА создаются имплантаты, он используется для доставки лекарственных средств. Огромным достоинством ПЛА является то, что в отличие от большинства природных полимеров, он представляет собой термопластичный полимер, который может быть переработан всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. При этом, правильный выбор условий и параметров проведения процесса позволяет получать материалы, обладающие оптимальным набором требуемых характеристик.

В работе использовали ПЛА марки bio-101 (Biopoly, Shanhai Huiang Industrial Co.) с температурой плавления 150 °С. Процесс переработки осуществляли в расплаве на лабораторном пластографе "Plastograph EC" (Brabender, Германия) при нагрузке 200 Н. Пластограф сконструирован с таким расчетом, чтобы создавать максимально возможное турбулентное течение, высокий уровень сдвигового воздействия расплавов полимеров в условиях, когда проявляется нелинейная вязкоупругая реакция материалов на сдвиг. Время нахождения в камере пластографа варьировалось от 5 до 40 минут, температура - от 150 до 210 °С. Скорость вращения роторов — от 10 до 120 об/мин, что соответствовало скоростям сдвига от 1 до 213 с⁻¹. Количество загружаемого полимера составляло от 10 до 25 г. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США) при 190 °С и выдержки под давлением от 500 до 10000 кгс в течение 5 мин. Поскольку температура плавления изучаемого образца ПЛА составляла 150 °С, температуру в пластографе варьировали от 160 °С и выше.

Установлено, что, во-первых, значение показателя текучести расплава (ПТР) ПЛА, не прошедшего стадию пластикации (ПТР = 3.8 г/10 мин), совпадает со значением ПТР ПЛА, подвергнутого пластикации при минимальном воздействии (температура порядка 160-190°С, скорость вращения роторов до 5–10 об/мин. и время воздействия 5–10 минут). Во-вторых, варьирование времени пластикации от 5 до 15 минут при небольших значениях скорости (от 5 до 20 об/мин) вращения шнеков практически не сказывается на значениях ПТР. Напротив, увеличение времени пластикации свыше 15 минут сопровождается некоторым ростом значений ПТР (особенно при высоких скоростях). В-третьих, чем выше температура в камере смешения пластографа, тем выше значения ПТР образцов ПЛА. Однако, существенный рост значений ПТР наблюдается только при температурах выше 200 °С. Однако, дополнительное воздействие на образцы в процессе прессования приводит к некоторому росту ПТР даже при температурах ниже 200 °С, низкой скорости вращения ротора и небольших временах перемешивания. Таким образом, с реологической точки зрения оптимальными условиями получения материалов на основе ПЛА следует признать условия получения образцов при времени смешения – 5–10 минут, скорости вращения шнеков 5–20 оборотов в минуту и условий прессования 1000–5000 кгс.





Исследование структуры и физико-химических свойств хитозана и композиционных материалов на его основе

Баранникова Л.В.

Студент, 4 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: barlada2000@gmail.com

Способность образовывать пленки, волокна, гранулы, биологическая совместимость с живыми тканями, низкая токсичность и способность к биоразложению в природной среде определяют широкое применение хитозана (X) в различных областях, в частности в биомедицине [1].

Цель работы состоит в исследовании структуры и свойств пористого X и новых композиционных материалов на его основе, содержащих частицы оксида железа, с использованием комплекса физико-химических методов, включающих ИК-спектроскопию, электронную абсорбционную спектроскопию, СЭМ и метод сорбции красителя.

Пористые X с молекулярной массой 300 и 500 кДа получены из разбавленных растворов методом лиофильной сушки. В растворах X (0.1%), как показали данные ДСР, присутствуют рассеивающие центры с гидродинамическим радиусом около 1000 нм; с повышением температуры их размеры снижаются. Определены значения динамической вязкости растворов X.

По данным СЭМ, исследованные X имеют макропористую структуру. Методом сорбции красителя — бенгальского розового [2] определяли удельную площадь поверхности губчатых структур и композиционных материалов на его основе (60-90 м²/г). Макропористые структуры практически полностью сорбировали краситель из растворов.

В процессе сорбции красителя из раствора губки X набухали, значительно увеличиваясь в размере. Таким образом, исследуемые материалы представляли собой гидрогели, которые после высушивания теряли свои поверхностные свойства. При этом десорбция красителя из полимерных губок отсутствовала, что указывало на связывание красителя с полимером. По данным ИК-спектроскопии, между красителем и функциональными группами X образуется водородная связь.

Данные оптической микроскопии свидетельствуют об образовании агрегатов частиц оксида железа в полимерной матрице, распределенных достаточно равномерно на поверхности губок X.

Предполагается, что пористые губки X и композиционные материалы на его основе, содержащие частицы оксида железа, могут служить эффективными сорбентами жидких биоматериалов.

Автор выражает благодарность научному руководителю – ведущему научному сотруднику, к.х.н. Курмаз С.В. за помощь в проведении работы, и заведующему лаборатории патологии и фармакологии гемостаза, д.м.н. Белозерской Г.Г.

Литература

1. Исследование структуры и физико-химических свойств X и композиционных материалов на его основе. / Белозерская Г.Г. [и др.]. // Бюллетень медицинской науки №4 (24). 2021. С. 81.
2. Получение пористых полимерных сеток N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и определение их удельной площади поверхности с помощью бенгальского розового / Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 1. С. 115-122.



**Анодное электролитно-плазменное азотирование нержавеющей стали 12Х18Н10Т****Белов Р.Д., Сокова Е.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И.,****Наумов И.М., Пская Е.К., Авакян В.С.**

Студент 4 курса бакалавриата

ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», Кострома, Россия

E-mail: solne4nykrug@bk.ru

Данная работа посвящена изучению возможности использования технологии анодного электролитно-плазменного насыщения на примере азотирования для повышения твердости и износостойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Анодное электролитно-плазменное азотирование цилиндрических образцов из стали 12Х18Н10Т высотой 15 мм и диаметром 10 мм проводилось в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака, при температурах 650–850 °С в течение 5 минут с закалкой в конце обработки. Температура электролита поддерживалась равной 20 ± 2 °С, а скорость его циркуляции составляла 2.5 л/мин.

Температуры азотирования 650–850 °С достигаются при напряжении 190–270 В соответственно. При наиболее высоких температурах нагрева интенсифицируется окисление поверхности, которое с одной стороны благоприятно влияет на морфологию поверхности образцов и приводит к снижению шероховатости R_a и R_z (рис. 1.) по сравнению с необработанным образцом, а с другой тормозит диффузию азота в структуру стали. В этих условиях с повышением температуры обработки от 700 до 850 °С уменьшается микротвердость модифицированного слоя от 1160 до 800 HV (рис. 2).

Трибологические испытания образцов до и после азотирования в условиях сухого трения с контртелом из закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1.555 м/с на пути трения 1000 м показали, что интенсивность изнашивания стали 12Х18Н10Т снижается в 166 раз по сравнению с необработанной нержавеющей сталью. Минимальный коэффициент трения 0.251 ± 0.003 и интенсивность изнашивания образцов 0.14 ± 0.002 мг наблюдаются после азотирования при 650 °С.

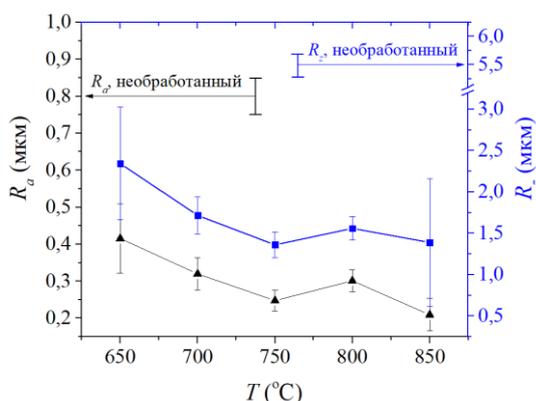


Рис. 1. Шероховатость R_a и R_z образцов из стали 12Х18Н10Т до и после анодного азотирования при различных температурах.

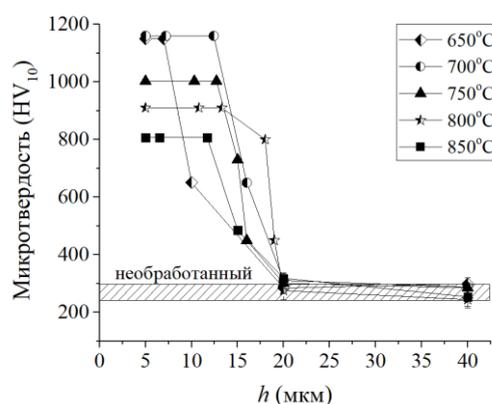


Рис. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 12Х18Н10Т до и после анодного азотирования при различных температурах.

Таким образом анодное электролитно-плазменное азотирование в растворе хлорида аммония и аммиака при 650–700 °С в течение 5 минут позволяет в 2 раза уменьшить шероховатость поверхности R_a и R_z , в 3.8 раза повысить твердость, в 1.6 раза снизить коэффициент трения и 166 раз увеличить износостойкость образцов из стали 12Х18Н10Т.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету





Исследование низкотемпературного обескремнивания плазмоактивированного циркона

Брянкин Д.В., Смороков А.А.

Студент, 4 курс специалитета

Национальный исследовательский томский политехнический университет,

Томск, Россия

E-mail: dyb43@tpu.ru

Цирконий, как в составе соединений, так и в металлическом виде может использоваться в различных отраслях промышленности. Наиболее широкое применение цирконий получил в атомной энергетике и производстве высокотемпературной керамики.

Основным сырьем для получения металлического циркония являются цирконовые концентраты с содержанием диоксида циркония 60–65 %, при этом отечественные предприятия преимущественно импортируют данное сырье [1]. Для развития российского производства необходимо создать эффективную и экономически выгодную технологию.

На сегодняшний день для получения диоксида циркония применяется комбинированная технология: сначала цирконовый концентрат, представляющий собой тонкоизмельченный минерал циркон $ZrSiO_4$ с примесями, разлагается высокочастотной индукционной плазмой на составляющие оксиды [2], а затем полученный полупродукт обрабатывают раствором гидроксида натрия или калия. Основным недостатком данного способа обескремнивания является необходимость организации дополнительного производства щелочи.

Данная работа посвящена исследованию низкотемпературного обескремнивания плазмоактивированного циркона в растворе гидрофторида аммония. Этот реагент был выбран в связи с тем, что его можно регенерировать. В результате реакции диоксид кремния переходит в раствор с образованием гексафторосиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$. Из этого раствора путем осаждения гидроксидом аммония возможно получить диоксид кремния, а отфильтрованный раствор отправить на регенерацию гидрофторида аммония.

При проведении экспериментов учитывалось влияние времени реакции и концентрации раствора гидрофторида аммония. Процесс проводили при 30, 50 и 80 °С. После экспериментов, непрореагировавшие остатки были проанализированы с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра. Определение степени удаления кремния состояло в вычислении его содержания в образцах до и после соответствующего эксперимента.

По полученным данным можно сделать вывод о высокой эффективности данного процесса. Однако для растворов с высокой концентрацией гидрофторида аммония, степень обескремнивания уменьшается. Это можно объяснить тем, что растворимость образующегося гексафторосиликата аммония ниже растворимости гидрофторида аммония. Последний будет растворяться предпочтительней, вытесняя гексафторосиликат аммония в осадок.

Проведенная работа показывает эффективность метода низкотемпературного обескремнивания плазмоактивированного циркона, что дает предпосылки для разработки технологии по получению концентрата диоксида кремния.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSWW-2020-0020.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л.И. Ремизова. М.: ВИМС, 2020. 426 с.
2. Фарнасов Г.А., Лисафин А.Б. // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 2. С. 29-34.



Новые Si- и Si-N-замещённые углеродные наноматериалы для электродов литий-ионных батарей

Викторова А.С., Столбов Д.Н., Черняк С.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: alinavictorova98@yandex.ru

Исследование свойств и разработка новых углеродных наноматериалов стало приоритетной задачей на протяжении последних десятилетий. В частности, были получены малослойные графитовые фрагменты (МГФ) – это графеноподобные частицы размером 10–30 нм. Одним из направлений работы с МГФ является их использование в устройствах накопления энергии [1]. Внедрение гетероатомов в структуру углеродных наноматериалов позволяет значительно улучшить электрохимические характеристики аккумуляторов [2].

Данная работа посвящена синтезу Si- и Si-N-гетерозамещённых малослойных графитовых фрагментов и тестированию полученных образцов в качестве электродов в литий-ионных батареях. Малослойные графитовые фрагменты получали пиролизом прекурсоров, содержащих гетероатомы, над темплатом MgO при 700–900 °С. Для введения кремния использовались смеси гексана и бензола с тетраметилсиланом (ТМС), гексаметилдисилоксаном (ГМДСО) или гексаметилдисилазаном (ГМДС). В качестве азотсодержащего вещества был выбран ацетонитрил. Также путем совместного и последовательного пиролиза органических растворителей были получены уникальные содопированные кремнием и азотом образцы.

В ходе работы установлено, что при введении кремния наблюдается рост удельной емкости материалов, причем существует оптимальная величина содержания гетероатома в образце. Постдопирование кремнием азотных малослойных графитовых фрагментов (Si-N-МГФ, Рис.1) также приводит к значительному увеличению емкости (706 мАч/г) по сравнению с недопированными аналогами (265 мАч/г).

Исследование выполнено в рамках выполнения работ по госбюджетной тематике «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» №АААА-А21-121011990019-4

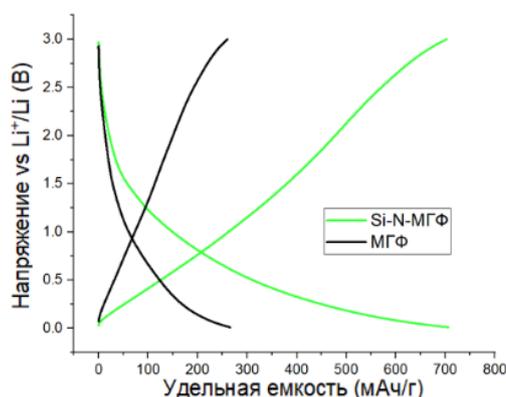


Рис. 1. Кривые заряд-разряд (200й цикл), полученные при плотности тока 1 А·г для постдопированного кремнием азотного образца (зеленые кривые) и для недопированного (черные кривые) образца.

Литература

- Hassoun J., Bonaccorso F., Agostini M., Angelucci M., Betti M.G., Cingolani R., Gemmi M., Mariani C., Panero C., Pellegrini V., Scrosati B. A lithium-ion battery based on a graphene nanoflakes ink anode and a lithium iron phosphate cathode. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 4901-4906.
- Delong M., Zhanyi C., Anming H. Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review. // Nano-Micro Lett. 2014. V. 6. P. 347–358.



Получение кремнийсодержащего терморасширенного графита на основе электрохимического окисленного графита с дихлорметилфенилсиланом
Волкова С.И.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: svetavolk622@gmail.com

Материалы на основе терморасширенного графита (ТРГ) могут использоваться в качестве сорбента для сбора нефти и углеводородов с водной поверхности. Сам по себе графит достаточно гидрофобен, однако в зависимости от условий получения ТРГ может проявлять и гидрофильные свойства из-за наличия остаточных кислородных групп [1]. Гидрофильность ухудшает селективность сорбции углеводородов с водной поверхности. Для блокирования кислородных групп ТРГ, можно использовать различные органозамещенные силаны с гидрофобными функциональными группами [2]. Получение материалов на основе ТРГ можно разделить на несколько стадий: интеркалирование, гидролиз, терморасширение и прессование. Перспективным методом получения ТРГ при сравнительно низких температурах (300 °С) является электрохимическое окисление графита и его терморасширение. Использование такого ТРГ позволит значительно снизить экономические затраты на получение сорбента, однако проблемой данного получения является высокое содержание остаточных кислородных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его высокая гидрофильность.

Таким образом, *целью работы* стало получение гидрофобного кремнийсодержащего терморасширенного графита на основе электрохимически полученного окисленного графита, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана.

На первой стадии был получен переокисленный интеркалированный графит путем анодного окисления графита в растворе 60 % азотной кислоты и проведен его гидролиз с образованием окисленного графита (ОГ-ЭХ). Далее ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе дихлорметилфенилсилана ($\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 °С до 500 °С с образованием ТРГ и его прессование в таблетки плотностью 0.03 г/см³.

Было выявлено влияние пропитки ОГ-ЭХ в растворе $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ на сорбционную ёмкость таблеток, полученных из ТРГ, по отношению к воде ($S_{\text{H}_2\text{O}}$) и октану ($S_{\text{октан}}$). Сорбционная ёмкость $S_{\text{H}_2\text{O}}$ таблеток, спрессованных из немодифицированного ТРГ, равна 19 г/г. После пропитки ОГ-ЭХ в растворе дихлорметилфенилсилана и его терморасширения при той же температуре, $S_{\text{H}_2\text{O}}$ таблеток стала равной 0.8 г/г, в то время как сорбционная ёмкость по октану $S_{\text{октан}}$ составила 14 г/г.

Таким образом, получение ТРГ на основе ОГ-ЭХ, пропитанного в изопропаноловом растворе $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ позволяет достичь высокой гидрофобности сорбента на основе ТРГ при сохранении способности поглощать большое количество углеводородов.

Литература

1. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
2. Yang X., Zhu L., Chen Y., Bao B, Xu J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.





Композитные газоразделительные мембраны с металлогидридным наполнителем на основе полиметилметакрилата и полиимида Matrimid

Галим Е.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yeskendir.galim@chemistry.msu.ru

Использование водорода в качестве экологически чистого высокоэффективного энергоносителя требует оптимизации методов его получения и выделения из газовых смесей. Применение селективных мембран позволяет добиться необходимой для питания топливных элементов чистоты водорода при сравнительно низких энергозатратах.

Одним из перспективных подходов к созданию эффективных полимерных мембран является разработка двухкомпонентных систем, позволяющих в конечной мембраны объединить достоинства и устранить недостатки индивидуальных компонентов [1]. В работе [2] было показано, что использование активного интерметаллического наполнителя приводит к заметному повышению селективности по отношению к водороду. Дополнительно ожидается, что введение дисперсного будет способствовать повышению совместимости полимерных компонентов и улучшению механических свойств.

Целью работы является получение и изучение газотранспортных свойств композитных газоразделительных мембран с двухкомпонентной полимерной матрицей и металлогидридным наполнителем для выделения водорода.

Для формирования полимерной матрицы были использованы полиимид Matrimid и полиметилметакрилат (ПММА). Комбинация этих полимеров должна устранить известный для Matrimid нежелательный эффект пластификации при сохранении высокой проницаемости и селективности по отношению к водороду. Наполнителем служит гидридообразующее интерметаллическое соединение $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$, способное обратимо взаимодействовать с водородом при комнатной температуре.

В процессе формования пленочных мембран использован метод инверсии фаз при испарении. Выбранные полимеры отдельно растворяли в растворителе (NMP, ДМФА, хлороформ) при нагревании. Приготовленные растворы смешивали в заданном соотношении. При введении металлогидридного наполнителя в раствор полимеров использовали ультразвуковой диспергатор. Удаление растворителя проводили в два этапа с различным температурным режимом.

Исследование газотранспортных свойств проводили барометрическим методом при комнатной температуре и давлении газа 1 бар. Результатами являются значения показателей проницаемости газов H_2 , CH_4 , CO_2 , He, Ar, N_2 .

Было найдено, что при соотношениях Matrimid:ПММА 75:25 и 50:50 (масс.%) не обладает достаточной механической прочностью для проведения испытаний. При соотношении 25:75 механические характеристики пленки были удовлетворительными, но было зафиксировано расслаивание в процессе удаления растворителя и сохранение пластификации в атмосфере водорода. Эти нежелательные эффекты были устранены после введения металлогидридного наполнителя в количестве 10 масс.%.

Литература

1. Wai F. Y., Hao Z. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation // Progress in Materials Science. 2021. Vol. 116, 100713.
2. Strugova D. V., Zadorozhnyy M. Y., Berdonosova E. A., Yablokova M. Y., Konik P. A., Zheleznyi M. V., Klyamkin S. N. Novel process for preparation of metal-polymer composite membranes for hydrogen separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43(27). P. 12146–12152.



**Замещение стронция на кальций в сложных ванадатах
витлокитоподобной структуры с нелинейно-оптическими,
сегнетоэлектрическими и люминесцентными свойствами**

Галлямов Э.М., Барышникова О.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: eldar.galliamov@chemistry.msu.ru

Фокус работ современных исследователей соединений, изоструктурных минералу витлокит, хорошо известных как полифункциональные материалы, в последние годы значительно расширяется за счет сложных ванадатов, в том числе стронция. В соединениях этого класса присутствуют 6 различных катионных позиций. При этом установлено, что позиции 1, 2, 3 и 5 всегда полностью заселены, позиция 4 наполовину или полностью вакантна, а позиция 6 всегда полностью вакантна. В первую очередь, данные соединения интересны комплексом своих необычных и разнообразных физических свойств. В частности, у данных соединений обнаружены ионная проводимость, нелинейно-оптическая активность, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество. Также при допировании редкоземельными элементами можно добиться проявления люминесценции.

Нами была исследована система соединений $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:1\%\text{Eu}^{3+}$, где $x = 0, \dots, 9$. Образцы были получены высокотемпературным твердофазным синтезом. По результатам рентгенофазового анализа с использованием уточнения параметров элементарной ячейки по методу Ле Бейля доказано, что получены однофазные образцы с пространственной группой $R\bar{3}c$ (изоструктурность минералу витлокит). Измерения сигнала генерации второй оптической гармоники при комнатной температуре для данных образцов показали высокую нелинейно-оптическую активность, значительно превосходящую кварцевый эталон. Благодаря допированию ионами Eu^{3+} , у данных веществ по результатам люминесцентной спектроскопии была детектирована способность к люминесценции, см. рис. 1.

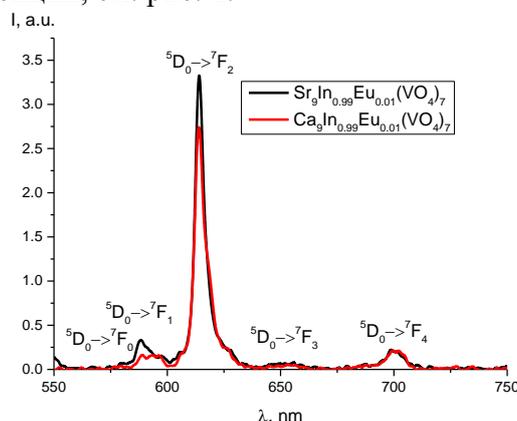


Рис. 1. Типичный спектр испускания люминесценции образцов составов с предельными количествами стронция и кальция. Длина волны возбуждения $\lambda = 465$ нм.

Также проведены испытания диэлектрической проницаемости методом импедансометрии керамических таблеток. Эти таблетки получали прессованием и спеканием дисперсных порошков образцов. В результате, были детектированы сегнетоэлектрические фазовые переходы. При этом, измеряемая температура Кюри демонстрировала монотонный рост по мере замещения стронция кальцием.

Сочетание у полученных веществ большого количества функциональных свойств (нелинейно-оптическая активность, сегнетоэлектричество, ионная проводимость, люминесценция) может позволить быстрее получить на их основе перспективные новые материалы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00929).

**Химический и фазовый состав твердофазных продуктов коррозии сплава ПТ-3В
в растворах солей элементов триады железа**
Глухоедов Н.А., Скрипкин М.Ю., Орлов С.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Сосновый Бор, Россия*

E-mail: n-glukhoyedov@rambler.ru

В ходе работы определен элементный состав поверхности образцов сплава ПТ-3В, подвергнутому гидротермальной обработке при 60 °С и 200 °С (время – 400 ч) в условиях, моделирующих остывающий первый контур легководного ядерного реактора. Показано, что при 60 °С наблюдается обеднение поверхности сплава кремнием и алюминием, что может быть связано с образованием растворимых соединений в щелочной среде – гидроксоформ алюминия и силикат-анионов. При 200 °С поверхность сплава обогащается алюминием и обедняется кремнием вплоть до исчезновения последнего с поверхности.

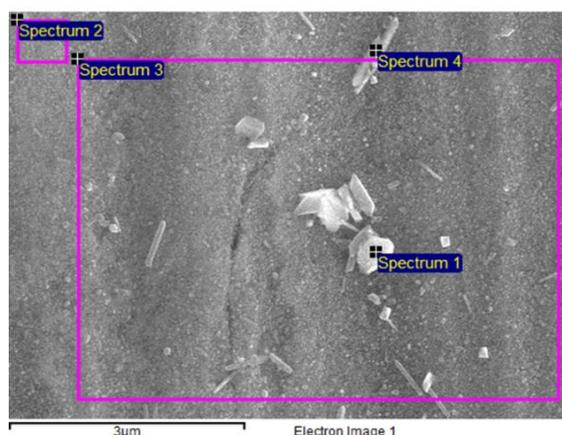


Рисунок 1. Пример поверхности образца после гидротермальной обработки.

Таблица 1. Состав областей, выделенных на рис.1 (результаты в атомных проц.%)

Spectrum	O	Al	Ti	Zr
Spectrum 1	56.62	1.86	41.08	0.44
Spectrum 2		4.62	94.32	1.06
Spectrum 3	16.68	3.84	78.62	0.86
Spectrum 4	29.61	2.93	66.49	0.97

Методом РФА показано, что основной фазой сплава до и после гидротермальной обработки является α -титан. Присутствие β -титана не обнаружено. В ряде случаев наблюдалось наличие кубической модификации TiO_2 – анатаза. Присутствие другой распространенной модификации TiO_2 – рутила не обнаружено. Также удалось обнаружить следующие фазы: Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_4

При помощи метода СЭМ выяснено, что в условиях проведенного эксперимента образование сплошной оксидной пленки на поверхности сплава не наблюдается. Встретившиеся образования оксидов носят единичный характер.

**Разработка материала на основе целлюлозы и наночастиц серебра****Голованова В.Д., Еришов В.А., Тарасова Н.П.***Студентка, 4 курс бакалавриата**Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,**Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия**E-mail: golovanova_valeriya@mail.ru*

Наночастицы серебра, наряду с наночастицами других металлов, характеризуются высокими значениями удельной поверхности, что придает им уникальные оптические, химические и электрохимические свойства. С учетом данных свойств наночастицы активно включают в состав многих материалов.

Актуальным является создание материала на основе целлюлозы и наночастиц серебра, полученных методом, соответствующим принципам зелёной химии, который будет иметь перспективы использования в качестве антибактериального материала.

Ранее был разработан метод получения наночастиц серебра, соответствующий принципам зеленой химии. Частицы получали восстановлением ионов серебра Ag^+ карбоксильными анион-радикалами CO_2^- , образующимися из оксалат-ионов C_2O_4^- под воздействием УФ-света. Смесь водных растворов перхлората серебра AgClO_4 ($3 \times 10^{-4} \text{M}$) и оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) подвергали УФ-облучению в присутствии кислорода воздуха. Такой гидрозоль содержит только наночастицы серебра малого размера (20–25 нм) и стабилизирующие их карбонат-ионы [1].

В качестве носителя наночастиц может быть использована нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ). НКЦ, как один из самых жестких природных материалов, обладает высокой прочностью на разрыв, высокой твердостью, низкой плотностью и другими свойствами. В настоящем исследовании в качестве исходной ткани была взята хлопковая мерсеризованная ткань марки «Кирза» с плотностью 480 г/м^2 . Эксперименты также проводили с тканью, дополнительно фосфорилированной и обработанной мочевиной, и целлюлозой, обработанной только мочевиной [2].

Сорбцию наночастиц проводили следующим образом:

В флакон 10 мл с готовым гидрозолем добавляли фрагмент целлюлозы (фосфорилированной, нефосфорилированной или исходной) размером $1 \times 3 \text{ см}$ и выдерживали его в течение 7 дней. Анализ гидрозоля проводился спектрофотометрически (Cary 100 Scan, Varian, USA). Во всех трех образцах в области $\sim 255 \text{ нм}$, характеризующей количество восстановленных атомов Ag^0 , наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения. При этом визуально для всех типов ткани наблюдается изменение цвета от исходного светлого до темно-жёлтого и светло-коричневого, характерных для гидрозоля серебра, что говорит о сорбции наночастиц. Однако, планируется провести дополнительные исследования для подтверждения этого факта.

Литература

1. Ershov V. et al. Photochemical Synthesis of Silver Hydrosol Stabilized by Carbonate Ions and Study of Its Bactericidal Impact on Escherichia coli: Direct and Indirect Effects // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 2.
2. Solovov R. et al. Physicochemical and Sorptive Properties of a Phosphorylated Mercerized Cotton Fabric // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13, № 21. P. 3756.





Трехмерная фотополимеризация как эффективный способ получения мезопористых сетчатых сополимеров *N*-винилпирролидона для биомедицинских приложений

Горшкова А.И.

Студентка, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: anhen.gor@mail.ru

Работа посвящена разработке и оптимизации способа получения мезопористых сетчатых сополимеров *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в присутствии разветвленного сополимера в качестве макромолекулярного порогена методом трехмерной фотополимеризации (ТФП). В процессе микрофазового разделения, индуцированного ТФП, пороген выделяется в отдельные области. После его удаления с помощью термодинамически “хорошего” растворителя в полимерной матрице остаются поры [1].

Исследованы процессы фотополимеризации мономер-полимерных смесей ВП-ДМТЭГ состава 40:60 масс.% в отсутствие и в присутствии разветвленного сополимера аналогичного мономерного состава при их облучении светом различного диапазона длин волн с помощью газоразрядной лампы ДРТ 400. Процесс фотополимеризации *in situ* контролировали с помощью ИК-спектроскопии по убыли оптической плотности полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям С=С связей и деформационных колебаний атомов водорода при С=С связи ДМТЭГ и ВП звеньев. Показано, что при облучении светом в широком диапазоне длин волн ТФП идет до глубоких конверсий мономеров; разветвленный сополимер замедляет скорость фотоотверждения ВП и снижает конверсию мономеров. Полимерные пленки ВП-ДМТЭГ толщиной около 30–60 мкм являются механически прочными и практически не набухают в водных и органических средах благодаря высокой степени сшивания.

Методом ИК-спектроскопии проанализированы составы золь (растворимых продуктов) и гелей (нерастворимых продуктов), полученных непосредственно после фотоотверждения и обработки полимерных пленок изопропиловым спиртом. Показано, что в золях содержатся остаточные мономеры и фракции порогена.

Методом гравиметрии изучены процессы сорбции паров воды пленками сетчатого сополимера. Показано, что пленки сополимера, полученные при облучении светом широкого спектра, после удаления разветвленного сополимера обладают высокой сорбционной способностью относительно паров воды, что свидетельствует об их пористой структуре. Их мезопористая структура подтверждена методом низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что пленки амфифильного сополимера с пористой структурой адсорбируют из толуола гидрофобный краситель – метилфеофорбид, используемый в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии, флуоресцентной диагностики различных патологий и пр.

Сделан вывод о высокой эффективности ТФП для получения полимерных сеток с контролируемой пористой структурой – потенциальных носителей фотосенсибилизаторов, используемых в различных биомедицинских приложениях.

Автор выражает 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. Горшкова А.И., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Курмаз С.В., Всероссийская школа молодых ученых "НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ БОЛЬШОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ", 29 ноября - 3 декабря 2021 г., г. Черноголовка, Россия, Сборник тезисов. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. С. 71-72.



Политрициклононены, содержащие в боковой цепи триалкоксисилильные группы с длинными алкильными фрагментами: синтез и газотранспортные свойства

Гусева М.А., Алентьев Д.А.

Аспирант, 3 год обучения

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Полимеры на основе замещённых норборненов – удобные объекты для изучения фундаментальных взаимосвязей между строением полимеров и их прикладными свойствами из-за таких особенностей, как: синтетическая доступность норборненов, их высокая полимеризационная активность, возможность полимеризации по различным направлениям. Эти особенности позволили исследователям в последние несколько лет синтезировать широкий спектр полинорборненов с перспективными, а в ряде случаев – рекордно высокими газотранспортными характеристиками [1]. Одними из наиболее перспективных оказались аддитивные полинорборнены (в том числе политрициклононены), содержащие в боковой цепи заместители с триалкоксисилильными группами. Полимеры этого класса обладают высокой селективностью разделения CO_2/N_2 в сочетании с высокой проницаемостью по CO_2 , высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 50 по паре газов *n*-бутан/метан), стабильностью газотранспортных свойств во времени [2-4]. Исследования влияния длины алкильного фрагмента в триалкоксисилильной группе на свойства этих полимеров позволили выявить, что наиболее высокими селективностями разделения углеводородов обладают полимеры с более длинными алкильными фрагментами. Однако эти исследования ранее ограничивались лишь алкильными группами длиной от одного до четырёх атомов углерода. В настоящей работе были синтезированы трициклононены с триалкоксисилильными заместителями, содержащими ещё более длинные алкильные группы, а также изучена их аддитивная полимеризация (Схема 1).

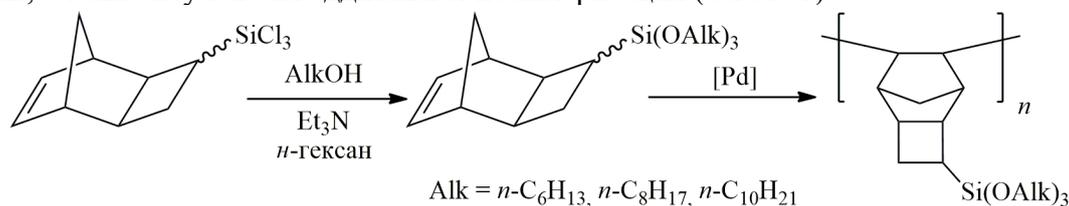


Схема 1.

В результате были найдены оптимальные условия полимеризации, при которых с высокими выходами образуются высокомолекулярные продукты. Синтезированные аддитивные поли(три(*n*-алкокси)силитрициклононены) с длинными алкильными фрагментами оказались высокоэластическими и некристаллическими полимерами. Исследования газотранспортных свойств синтезированных полимеров показали, что они так же, как и аналогичные полимеры с более короткими алкильными фрагментами, обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью. С увеличением длины алкильного фрагмента наблюдается тенденция к увеличению этой селективности, а также проницаемости по углеводородам C_{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

Литература

1. Wang X., Wilson T. J., Alentiev D. et al. // Polymer Chemistry 2021, vol. 12, p. 2947-2977.
2. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V. et al. // J. Mater. Chem. A 2018, vol. 6, p. 13393-13408.
3. Sundell B.J., Lawrence III J.A., Harrigan D.J. et al. // RSC Adv. 2016, vol. 6, p. 51619.
4. Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A. et al. // J. Membr. Sci. 2020, vol. 595, p. 117532.

Строение и свойства соединений со структурой пальмиерита

Гусманов Т.Т., Посохова С.М.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: gusmanovtimur98@gmail.com

Разработка новых люминофорных материалов, активированных редкоземельными элементами, привлекает значительное внимание из-за их широкого применения в таких областях как солнечные элементы, оптоволоконные системы связи, твердотельные устройства, лазеры, дисплеи, электронно-лучевые трубки и др. Основными преимуществами использования редкоземельных ионов в качестве активаторов для различных кристаллографических матриц является их чистота цвета и длительное излучение в видимом и инфракрасном диапазоне благодаря их уникальным 4f-4f переходам. Ho^{3+} является важным ионом-активатором и сенсibilизатором лазерного излучения ближнего инфракрасного диапазона, а из-за его интенсивного излучения в зеленой и красной областях он широко используется в медицинской диагностике, освещении, источнике лазерной накачки и др [1,2].

Для создания высокоэффективных люминесцентных соединений выбор подходящей кристаллографической матрицы является актуальной задачей, так как непосредственно влияет на характеристики получаемых материалов. Сложные молибдаты калия $\text{K}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{R}=\text{PЗЭ}, \text{Bi}, \text{Y}$) со структурой пальмиерита являются перспективными материалами для применения в данной области

Твердофазным методом синтеза получены фазы $\text{K}_5\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0-1$) с конечной температурой синтеза 620°C . В зависимости от значения x образуются пальмиеритоподобные твердые растворы, кристаллизующиеся в двух группах симметрии: $R-3m$ и $C2/m$ (Рис.1). Параметры элементарной ячейки полученных соединений, определенные методом наименьших квадратов, показали, что при увеличении концентрации Ho^{3+} ($r_{\text{viii}} = 0.90 \text{ \AA}$) объем элементарной ячейки уменьшается.

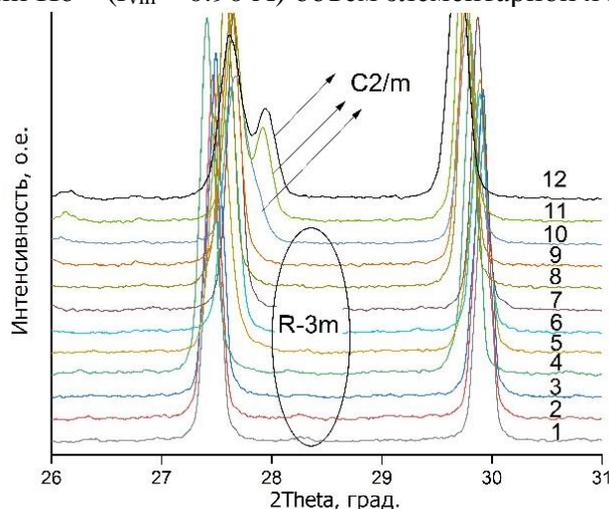


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм $\text{K}_5\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x(\text{MoO}_4)_4$
(x : 1—0, 2—0.1, 3—0.2, 4—0.3, 5—0.4, 6—0.5, 7—0.6, 8—0.7, 9—0.8, 10—0.9, 11—0.95, 12—1).

Литература

- Xiaojun Tan, Shoulei Xu, Lei Zhang, Fenhong Liu, Bernard A. Goodman, Wen Deng. Preparation and optical properties of Ho^{3+} -doped YSZ single crystals // Applied Physics A. 2018. Vol. 124. P. 853.
- Muhammad Ajmal, Tauseef Ali, Mohammad Adil Khan, Safer Ahmad, Shabeer Ahmad Mian, Abdul Waheed, Sardar Ali. Structural and optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ and $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Ho}^{3+}$ crystalline particles // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4. P. 4900–4905.

Исследование кинетики окисления фталонитрильных смол**Денман Н., Терехов В.Е., Булгаков Б.А.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: noeldenmann@gmail.com

Современное развитие авиационной и космической техники требует применения материалов, сохраняющих свои эксплуатационные характеристики при повышенных температурах. Вместе с тем значительное снижение массы конструкции достигается использованием полимерных композиционных материалов (ПКМ). ПКМ, в свою очередь, состоит из армирующего наполнителя, который определяет механические свойства, и полимерной матрицы, которая защищает наполнитель от внешних воздействий, в том числе термических. С этой точки зрения интересны полимерные термореактивные матрицы на основе фталонитрилов, которые являются самыми термостойкими среди известных ($T_{ст} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{5\%} > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако, в окислительной атмосфере уже при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ они стремительно теряют свои эксплуатационные характеристики. [1]

Одним из возможных способов улучшения термоокислительной стабильности является химическая модификация структуры полимера, в частности, фторирование мономеров или отвердителей. Цель данной работы – сравнение устойчивости к окислению различных составов фталонитрильных смол по данным изотермического старения и термогравиметрического анализа, в том числе методами математического моделирования кинетики процесса деструкции.

В данной работе исследовались фталонитрильные смолы на основе предоставленной компанией «ИТЕКМА» коммерческой смеси мономеров PNV и различных отвердителей: широкоиспользуемых эффективных отвердителей (АФБ и 4,4'-ДДС), а также на основе двух химически модифицированных отвердителей **1** и **2** (рис. 1).

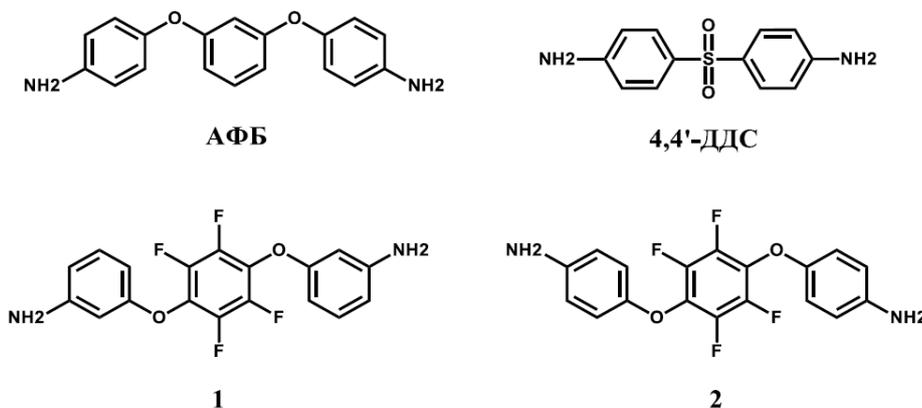


Рис. 1. Отвердители-объекты исследования.

Сравнительный анализ показал выигрыш в термоокислительной стабильности для образцов на основе фторированных отвердителей в случае изотермического старения. Так, образцы, полученные с помощью фторированных отвердителей, имеют потерю массы при старении в среднем на 30 % меньше по сравнению с нефторированными аналогами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (номер соглашения АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. High-temperature phthalonitrile matrix containing silane fragments / V.E. Terekhov, A.A. Bogolyubov, O.S. Morozov, E.S. Afanaseva // Mendeleev Communications. 2020. Т. 30. №6. С. 796-798.



Гидрофобные материалы на основе терморасширенного графита, модифицированные силанами

Дивицкая Д. А.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: divitskayadasha@gmail.com

Терморасширенный графит – пористый углеродный материал, применяемый для изготовления уплотнений и сорбентов нефти. Терморасширенный графит получают путем термообработки окисленного графита, который содержит кислородные группы. Данные группы частично сохраняются после термообработки, что подтверждает ИК-спектроскопия [1]. Поэтому материал является достаточно гидрофильным, из-за чего уплотнения теряют герметизирующую способность по отношению к водным средам, а сорбция нефти проходит неселективно. Для улучшения свойств материалов нужно модифицировать их поверхность, сделав её гидрофобной. Наиболее простым в исполнении является метод модификации поверхности материала покрытиями на основе силанов [2].

Таким образом, целью работы стало установление взаимосвязи между смачиваемостью материалов на основе терморасширенного графита и условиями модификации их поверхности силанами.

В этой работе мы измеряли динамический угол смачивания на силовом тензиометре, который позволяет определить массу образца, приведенного в контакт с жидкостью. При измерении динамического угла смачивания немодифицированных образцов наблюдалось уменьшение угла от 84° до 0° в течение измерения, что говорит о том, что образцы впитывают жидкость и являются гидрофильными.

Для модификации материалы погружались в раствор силана (использовался тетраэтоксисилан и дихлорметилфенилсилан) в изопропиловом спирте, ацетоне, бензоле и гептане. Покрытие образуется таким образом: происходит частичный гидролиз силана, эти молекулы в результате конденсации образуют кластеры, имеющие этокси-, метил-, фенил- и другие краевые группы. Таким образом, на поверхности материала образуется покрытие, содержащее данные гидрофобные группы [2]. Методом СЭМ подтверждено наличие покрытия на поверхности материалов.

У образцов с модифицированной поверхностью угол смачивания водой при погружении составляет $112\text{--}116^\circ$ в зависимости от растворителя, что говорит о том, что гидрофобность материала повысилась. По результатам можно сказать, что наибольшая гидрофобность достигнута для образцов, полученных в растворах силана в ацетоне и гептане.

В этой работе также была определена поверхностная энергия полученного покрытия. Полярная и дисперсионная составляющие поверхностной энергии твёрдого тела коррелируют с полярной и дисперсионной составляющей поверхностной энергии жидкости и косинуса угла смачивания. Наименьшая полярная составляющая и наибольшая дисперсионная соответствуют образцам, модифицированным в растворах силанов в гептане и ацетоне. Таким образом, они лучше всего отвечают поставленным целям и являются наиболее гидрофобными.

Литература

1. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
2. Yanga X., Zhua L., Chenb Y., Baoc B., Xuc J., Zhouc W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane // Applied Surface Science. 2016. Vol. 376. P. 1-9.





**Гальванические сенсоры на основе электродов,
объединенных мембраной оксида графена, для анализа выдыхаемого аэрозоля**

Дубов Л.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: leo.dubov@gmail.com

Неинвазивные методы исследования являются перспективным направлением современной медицины. Одним из важнейших объектов неинвазивной диагностики является конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ), который содержит в качестве биомаркера пероксид водорода, по концентрации которого можно проследить наличие или тяжесть различных болезней. Современные методы исследования пероксида водорода в КВВ подразумевают охлаждение сразу после сбора, из-за чего выдыхаемый человеком водяной пар также конденсируется и разбавляет пероксид водорода в полученной жидкости, при этом концентрации пероксида водорода находятся практически на нижней границе диапазона обнаружения. Поэтому целью данной работы является разработка метода обнаружения пероксида водорода в КВВ без охлаждения и понижение границы диапазона обнаружения.

Было предложено взять электрод, модифицированный берлинской лазурью, так как она обладает высокой селективностью обнаружения пероксида водорода[1]. Электрод был модифицирован оксидом графена (ОГ), поскольку он может адсорбировать на себе молекулы H_2O_2 , а также ОГ обладает сверхпроводимостью для молекул воды, что может позволить сильно увеличить скорость отклика[2].

Так как в условиях влажного воздуха за счет эффекта капиллярной конденсации аэрозоля в слое оксида графена обеспечивается проводимость второго рода между электродами, данная система является гальванической ячейкой, в которой рабочий электрод на основе берлинской лазури накоротко замкнут с хлоридсеребряным через амперметр.

Разработанная сенсорная система может быть использована в режиме гальванической ячейки, при этом в качестве аналитического сигнала выступает изменение стационарного тока короткого замыкания электрода на основе БЛ с хлоридсеребряным электродом сравнения. С помощью такой системы удастся достичь предела обнаружения $0.3 \text{ мкМ } H_2O_2$ в насыщающем растворе, через который проходит воздух, после чего его аэрозоль попадает на сенсор. Установлено, что использование покрытия на основе ОГ позволяет понизить предел обнаружения на 3 порядка величины и значительно увеличить скорость генерации сигнала, по сравнению с идентичной системой, но без ОГ.

Литература

1. Komkova, M. A.; Karyakina, E. E.; Karyakin, A. A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation. *Anal. Chem.* 2017, 89, 6290.
2. Borini, S.; White, R.; Wei, D.; Astley, M.; Haque, S.; Spigone, E.; Harris, N.; Kivioja, J.; Ryhanen, T. Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors. *ACS Nano* 2013, 7, 11166–11173.





Графитовая фольга, полученная на основе интеркалированных соединений графита с азотной и фосфорной кислотами

Ефимов Д.В.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: dmitryefimov1997@gmail.com

В настоящее время в энергетической промышленности и насосных устройствах всё чаще применяются уплотнительные материалы на основе графитовой фольги (ГФ). Один из параметров, ограничивающих её применение в высокотемпературных процессах – температура начала окисления 450 °С в воздушной атмосфере [1]. Для повышения температуры начала окисления и увеличения окислительной стойкости графита используются фосфорсодержащие соединения. Графитовую фольгу получают в несколько стадий. На первой стадии проводят получение интеркалированных соединений графита (ИСГ) с азотной или серной кислотой. Затем проводится гидролиз ИСГ водой для получения окисленного графита (ОГ). После этого ОГ вспенивается при кратковременном воздействии высокой температуры, таким образом получается рыхлый углеродный материал – пенографит. Далее пенографит прессуется или прокатывается на прокатных валах, при этом получается графитовая фольга. Введение фосфорной кислоты на стадии получения ГФ [2] позволит значительно повысить термическую устойчивость графитовой фольги.

Таким образом, цель данной работы – получение графитовой фольги с повышенной стойкостью к окислению на основе интеркалированных соединений графита с фосфорной кислотой.

В ходе научной работы были получены интеркалированные соединения графита в системе $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$. В качестве соединений внедрения выступали азотная и фосфорная кислоты, доведённые до 100 %-ной концентрации оксидом фосфора (V). Сначала проводилось получения нитрата графита II ступени, затем к нему добавлялась 100 % фосфорная кислота и образовывалось смешанное ИСГ с HNO_3 и H_3PO_4 .

Внедрение кислот в графитовую матрицу подтверждено методом РФА. Период идентичности ИСГ с азотной кислотой составил $I_c = 11.15 \text{ \AA}$, с фосфорной кислотой - $I_c = 11.34 \text{ \AA}$. При времени синтеза 1 час интенсивность пиков, отвечающих ИСГ с HNO_3 выше, чем для ИСГ с H_3PO_4 . При выдержке в течении 2 ч преобладает интенсивность пиков, соответствующих ИСГ с H_3PO_4 .

Полученные ИСГ были подвергнуты гидролизу, вспенены в реакторе при 900 °С с образованием пенографита, насыпная плотность которого составила 3.6 г/л. из пенографита была изготовлена графитовая фольга плотностью 1 г/см³. Исследована потеря массы фольги при прокаливании, которая составила 2.8 масс.%/час, что менее 4 масс.%/час, установленных международными стандартами.

Литература

1. Xiaowei L., Jean-Charles R., Suyuan Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior//Nuclear Engineering and Design, 2004, Vol. 227, No. 3, P. 273-280.
2. Avdeev V.V., Sorokina N.E., Maksimova N.V., Martynov I.Y., Sezemin A.V. Synthesis of Ternary Intercalation Compounds in the Graphite– HNO_3 –R (R = H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH) Systems, 2001, Vol. 37, No. 4, P. 6.



**Способы получения модифицированных кремнезёмов из золы рисовой шелухи****Ефиско П.О.¹, Новоторцев Р.Ю.², Платонова Я.Б.²**

Студент, 4 курс бакалавриат

¹«МИРЭА – Российский технологический университет»

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: polina.efisko@mail.ru

Модифицированные кремнезёмы широко применяются в различных сферах химической промышленности: в качестве наполнителей полимерных материалов и загустителей, адсорбентов и носителей для газовой хроматографии, основ для пероральной доставки лекарств, стабилизаторов водных пен и эмульсий и др. Модификация диоксида кремния путем химического взаимодействия с его поверхностными группами приводит к образованию новых материалов с уникальными свойствами. Модификация поверхности позволяет улучшить специфическую адгезию, изменить сорбционные свойства, создавать новые носители для катализа. Существует большое количество способов химической модификации, выбор которых зависит от необходимых свойств получаемого продукта.

В тоже время в процессе выращивания сельхозпродукции образуется значительное количество отходов. Так при производстве риса необходимо утилизировать до 80 тонн рисовой шелухи в год [1]. Разработка методов переработки подобных отходов в востребованный продукт является крайне актуальной задачей.

В данной работе проведено сравнение методов синтеза модифицированных кремнезёмов, получаемых из отходов рисового производства. Нами получен высокочистый кремнезем, который был модифицирован γ -APTES по различным методикам, включая недавно разработанную в нашей лаборатории. Все методы модификации поверхности позволяют привить аминогруппы на поверхность кремнезема, однако метод газовой фазы наиболее перспективен, поскольку исключает стадию ввода растворителя и его регенерации.

Сравнение полученных продуктов проводили с использованием различных физико-химических методов: РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота (ВЕТ), СЭМ, элементный анализ. Показано, что максимально плотная прививка поверхностных аминогрупп происходит при модификации из газовой фазы (таблица 1, образец 1).

Таблица 1. Концентрации элементов на поверхности образцов (ат. %), рассчитанные по РФЭС спектрам высокого разрешения

Образец	Растворитель	O	N	C	Si
1	–	40.4	5.7	32.8	21.1
2	толуол	53.8	2.8	16.2	27.2
3	спирт/вода	47.3	2.8	26.7	23.2

Работа выполнена в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» (АААА-А21-121011990019-4).

Литература

1. Нгия Н. Х., Зенитова Л. А., Просвирников Д. Б., Сафин Р. Г. Изучение процесса одновременного извлечения ксилоты, наноцеллюлозы, лигнина, кремнезема из рисовой шелухи // Вестник Казанского технологического университета. 2019. № 3. С. 122-128.



**Свойства и морфология электроосажденного никеля из электролита-коллоида****Зинченко С.В., Варыдина М.А.***Магистрант, 1 курс**Донской государственной технической университет,**Факультет энергетики и нефтегазопромышленности, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: lada_ok@mail.ru*

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды. Поэтому в настоящее время развитие гальванотехники направлено на разработку экологически безопасных и экономически целесообразных технологий [1]. Наиболее перспективным решением этой проблемы является использование низкоконцентрированных электролитов-коллоидов. Электроосаждение из электролитов-коллоидов позволяет увеличивать скорость нанесения покрытия, а никелевые осадки, имеют повышенные физико-механические характеристики [2], что позволяет рекомендовать их взамен экологически опасных электролитов хромирования.

Целью настоящей работы является оптимизация состава электролита и режимов электролиза с целью получения качественного никелевого покрытия с повышенной микротвердостью, коррозионной стойкостью, а также исследование морфологии никелевого осадка, полученного из электролита-коллоида.

Оптимизацию состава электролита проводили методом математического планирования эксперимента. Были реализованы две матрицы планирования дробного факторного эксперимента 2^{7-3} , в которых варьировались концентрации компонентов, режимы осаждения, pH и температура электролитов. В качестве параметров оптимизации выбирали внешний вид покрытия и его микротвердость. В результате был получен холодный электролит для электроосаждения блестящего никеля с повышенными значениями микротвердости. Наиболее значимым фактором в полученных адекватных уравнениях регрессий являлось использование экологически безопасной органической добавки (ЭБОД), являющейся продуктом переработки органического сырья. Полученные покрытия обладают повышенной коррозионной стойкостью (Корродкот-испытание) в сравнении с покрытиями хромом и практически беспористы. В соответствии с результатами атомно-силовой микроскопии 2D и 3D визуализации были проанализированы параметры шероховатости полученных покрытий. Показано, что никелевое покрытие без (ЭБОД) имеет на порядок более высокие значения среднеквадратичной и средней шероховатости, а минимальные параметры шероховатости имеет покрытие никелем с ЭБОД. Использование фрактального подхода в этих исследованиях позволило количественно описать изменения рельефа поверхности материала одновременно на разных масштабных уровнях. Исследуемые поверхности близки к двумерным, но обладают и некоторыми свойствами трехмерности. При максимальных значениях шероховатости никелевого покрытия наблюдается минимальная фрактальная размерность и, наоборот, при минимальных значениях шероховатости у покрытия никелем с ЭБОД – фрактальная размерность самая высокая. Анализ зерен покрытия показал, что в начальной фазе формирования осадка наблюдается рост числа зерен, затем по мере увеличения толщины покрытия, этот процесс постепенно идет на убыль. Таким образом, исследование морфологии полученных никелевых покрытий показало сглаживающее влияние органической добавки на структуру поверхности.

Литература

1. Экологически безопасное гальваническое производство: Прил. к журн. Гальванотехника и обработка поверхности / С. С. Виноградов; Под. ред. В. Н. Кудрявцева. - М.: Глобус, 2002. 351 с.
2. L.A. Degtyar, I.Y. Zhukova, V.I. Mishurov // Precipitation of Composite Wear-Resistant Nickel Electrodeposits with Nanoparticles. Materials Science Forum. 992 (2020). 652-657.



Термочувствительные люминесцентные материалы на основе анизометричных В-дикетонатов европия, допированных в матрицу полистирола

Зиятдинова Р.М., Лещёва А.А. Крупин А.С., Карякин М.Е.

Аспирант, 3 год обучения

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

E-mail: ruzannochka95@mail.ru

Бурное развитие микроэлектроники, нанотехнологий, молекулярной фотоники, биомедицины, цифровой индустрии приводит к растущим потребностям в бесконтактных оптических сенсорах. При этом всё большую популярность завоевывает люминесцентная термометрия благодаря возможности дистанционного зондирования распределения температуры поверхности с микро- и нанометровым пространственным разрешением (< 10 мкм), высокой чувствительности ($> 1\% \text{ K}^{-1}$), быстрого отклика (< 1 мс) и точности измерений, малого размера чувствительных элементов и устойчивости по сравнению с другими электронными термодатчиками к электромагнитным помехам [1].

Среди оптических материалов, используемых в термометрии значимую роль играют соединения Ln(III) из-за их уникальных особенностей люминесценции (высокий квантовый выход, узкие полосы излучения, длительное время жизни, большой стоксов сдвиг и температурно-зависимая люминесценция). В свою очередь, анизометричные комплексы Ln(III) хорошо смешиваются с полимерами (полиметилметакрилатом, полистиролом, поликарбонатом и др.) вследствие подобия строения лигандной органической оболочки, что дополнительно повышает фотостабильность и эффективность люминесценции (рис. 1)[2].

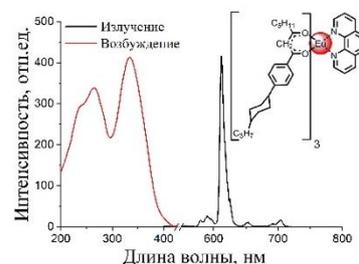


Рис. 1. Спектр люминесценции пленки на основе ПС, допированной 5 % масс. комплекса Eu(III).

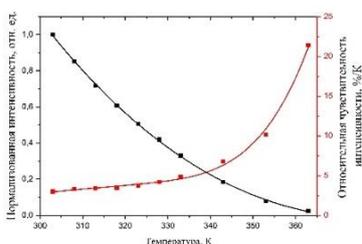


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности люминесценции и её относительной чувствительности.

В работе предложен термочувствительный материал на основе анизометричного комплекса Eu(III), допированного в матрицу полистирола (ПС). Изучено влияние температуры на интенсивность люминесценции плёнок, содержащих 5 % комплекса Eu(III). Температурная зависимость интенсивности люминесценции композитной плёнки убывает нелинейно, хорошо описывается экспоненциальной функцией ($R^2 > 0.99$). При этом максимальное значение относительной чувствительности интенсивности люминесценции $S_{\text{н}}$ в промежутке 303–363 К для 5 % плёнки достигает 21.4 %, и превышает существующие на сегодняшний день аналоги на основе β -дикетонатных соединений Ln(III) (рис. 2). Таким образом, полученные композитные пленки являются перспективными материалами для люминесцентных термометров, пригодных для измерения температур в диапазоне 303–363 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №18-13-00112.

Литература

- [1] Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier. 2016. V. 49. P. 339-427.
- [2] Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. // Journal of Luminescence. 2022. V. 242. P. 118609.

Диэлектрические свойства аддитивных поли(5-алкилнорборненов)**Зоткин М.А., Возняк А.И.**

Аспирант, 2 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: wozniak@ips.ac.ru

Несмотря на большое количество используемых в настоящее время полимерных диэлектриков, продолжается активная разработка новых изоляционных материалов. Причиной такого поиска является бурное развитие микроэлектроники, в частности микроминиатюризации. Для увеличения возможной плотности электронных компонентов без появления паразитной емкости из-за наведенного электрического поля требуются материалы с еще более низкой диэлектрической проницаемостью. Для решения этой задачи необходимо знать взаимосвязь между структурой полимера и его диэлектрическими свойствами.

Одним из перспективных направлений макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков является получение материалов с высокой долей свободного объема, что может быть достигнуто за счет увеличения жесткости основной цепи полимера, а также путем введения объемных боковых заместителей. Аналогичный подход используется и в мембранном газоразделении для создания высокопроницаемых материалов, что позволяет рассматривать полимеры с перспективными газотранспортными свойствами и в качестве потенциальных диэлектриков.

Недавно мы показали [1], что аддитивные поли(алкилнорборнены) обладают интересными газотранспортными характеристиками, которые можно регулировать длиной боковых заместителей. Некоторые из этих полимеров имеют достаточно высокую долю свободного объема ($FFV > 20\%$), высокую температуру стеклования ($T_g > 150\text{ }^\circ\text{C}$), термостойкость, оптическую прозрачность, кроме того, они не содержат полярных групп, что также способствует снижению диэлектрической проницаемости за счет снижения влагопоглощения. Исходные мономеры для этих материалов можно легко получить по реакции Дильса-Альдера из легкодоступных дициклопентадиена и α -олефинов (схема 1). Нами изучена диэлектрическая проницаемость полученных полимеров и установлена зависимость между длиной алкильных заместителей и диэлектрическими характеристиками аддитивных поли(5-алкилнорборненов).

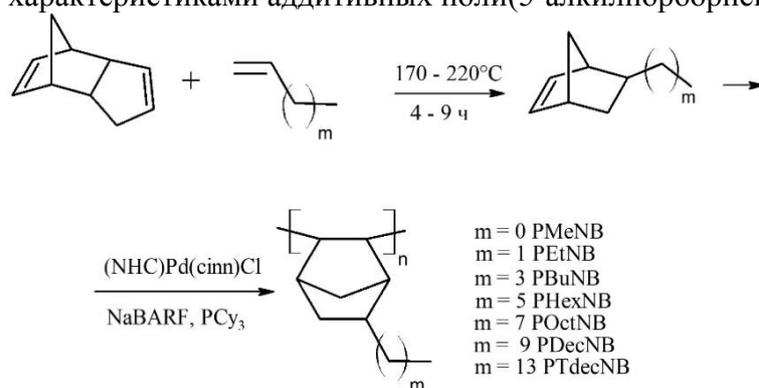


Схема 1. Получение аддитивных поли(5-н-алкил-2-норборненов).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3.

Литература

1. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Volkov A.V., Petukhov D.I., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // Journal of Membrane Science. 2022. Vol. 641. 119848.

Влияние порообразователя на свойства электродов и актуаторов на основе УНТ

Иванченко А.В., Морозов О.С., Бабкин А.В.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: nuta.avi@gmail.com

Ионные актуаторы — это 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 деформации устройства. Традиционно для изготовления актуаторов используют *visco-gel* электроды. Они состоят из углеродных нанотрубок (УНТ), ионной жидкости и связующего полимера; основным используемым полимером является поливинилиденфторид (ПВДФ). Этот полимер широко используется для получения пористых мембран, морфологию которых можно контролировать, используя разные добавки в процессе изготовления. Исследований, направленных на модификацию электродов, существует крайне ограниченное количество. Большинство из них направлено на рассмотрение различных углеродных материалов, используемых для суперконденсаторов; еще малая часть работ посвящена введению в электроды добавок, изменяющих их электрохимические свойства.

Целью данной работы было исследование влияния добавок-порообразователей на морфологию электродов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и, как следствие, на свойства актуатора. Мембраны были получены введением добавок в раствор ПВДФ в *N*-метилпирролидоне. В качестве добавок использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ4000), 1-бутил-3-этилмидазолия тетрафторборат (БМИМВF₄) и дибутилфталат (ДФ). Далее порообразователи удаляли экстракцией ацетонитрилом. Из полученных мембран изготавливали серию образцов одинаковых геометрических размеров, которые пропитывали в электролите до постоянной массы, после чего фиксировали изменение геометрических параметров образцов. В качестве электролита был использован БМИМВF₄. Электроды были изготовлены аналогичным методом с использованием дисперсии нанотрубок в растворе ПВДФ в *N*-метилпирролидоне. На основе полученных пленок электродов были изготовлены серии образцов исполнительных устройств и измерена их максимальная деформация при 3В.

Было показано, что при пропитке электролитом мембран ПВДФ наибольшее удлинение демонстрирует образец с ПЭГ4000. Это связано с морфологией мембраны (рис. 1). Было показано, что использование этой добавки при изготовлении электродов позволило контролируемо изменять их морфологию и повысить деформацию конечных устройств, не теряя при этом в емкости.

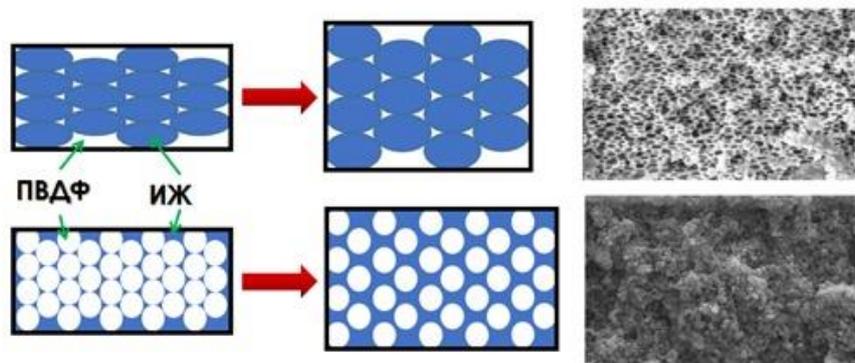


Рис. 1. Влияние морфологии мембраны на изменение геометрических параметров образца при пропитке электролитом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Медь-замещённые тройные фосфаты $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ **Ильина Е.В., Никифоров И.В.**

Студентка, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: ilinaekaterina2002@gmail.com

Соединения со структурой типа витлокита в научной литературе представлены достаточно широко. Одна из фундаментальных научных проблем – области существования представителей данного структурного типа, получаемые различным катионным или анионным замещением [1]. Соединения со структурой типа витлокита обладают сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и антибактериальными свойствами. С этой точки зрения интересными являются медь-замещённые фосфаты со структурой витлокит с различными катионами редкоземельных элементов в матрице [2].

Образцы были синтезированы твердофазным методом в алундовых тиглях на воздухе из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CuO (х.ч.), CaCO (х.ч.)₃, R_2O_3 (х.ч.), (где $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}) в течение 40 часов при температуре 1100 °С. Исходные реагенты были проверены на чистоту методом РФА и не содержали примесных фаз.

Рентгенограммы полученных соединений представлены на рис. 1. Количество и положение рефлексов соответствует ранее известному составу $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF№ 45-551), относящемуся к структурному типу витлокит. Таким образом, все полученные соединения являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Подтверждением являются значения сигнала генерации второй оптической гармоники, отличные от нуля. Расчёты параметров элементарной ячейки для синтезированных фаз показывает, что наблюдается закономерное увеличение при переходе от Er-содержащих к Eu-содержащим составам.

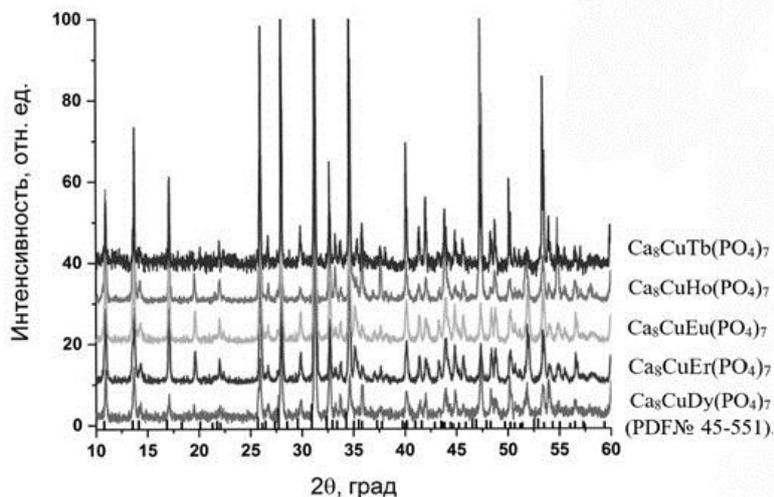


Рис. 1. Рентгенограммы для синтезированных соединений состава: $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$, а также Бреговские отражения для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF№ 45-551).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 20-03-00929

Литература

1. Morozov V., et al., Crystal structures of double calcium and alkali metal phosphates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // Crystallogr. Rep. 2000. Vol. 45. P. 13-20.
2. Fadeeva I.V., et al., Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications // Materials Science and Engineering: C. 2021. Vol. 129. P. 112410.

Электрополимеризация 3,4-этилендиокситиофена в присутствии водорастворимого фталоцианина

Кабанова В.А.

Научный сотрудник

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

E-mail: kabanovavar@gmail.com

Впервые исследовано электроосаждение поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) (Рис. 1а) в присутствии водорастворимого фталоцианина (Рис. 1б) на оптически прозрачные стеклянные электроды с проводящим слоем FTO, а также электроды с электроосажденным подслоем ПЭДОТ. Окта(3',5'-дикарбоксифенокси) фталоцианинат цинка в виде натриевой соли ($\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$) был использован в качестве водорастворимого фталоцианина с ионогенными заместителями. Он обладает 16-ю ионогенными карбоксильными группами способными к диссоциации в водной среде и, соответственно, выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в цепи ПЭДОТ. Электрохимический синтез был проведен в трех режимах: циклирования потенциала, потенциостатическом, и гальваностатическом.

Методами *in situ* спектроскопии в видимой-ближней ИК областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров синтеза показано, что использование водорастворимого фталоцианина $\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$ при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению синтеза по сравнению с электросинтезом в низкомолекулярном электролите при таком же соотношении карбоксильных групп к мономерным звеньям.

Электронная и химическая структура полученных композитов исследована методами спектроскопии в УФ-видимой-ближней ИК областях и спектроскопии комбинационного рассеяния и показано, что фталоцианин входит в состав электроосажденной пленки ПЭДОТ.

При исследовании полученных пленок методом спектроскопии электрохимии обнаружено, что для композитов характерен одностадийный редокс-переход из восстановленного в окисленное состояние, что может быть связано с формированием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с матрицей фталоцианина.

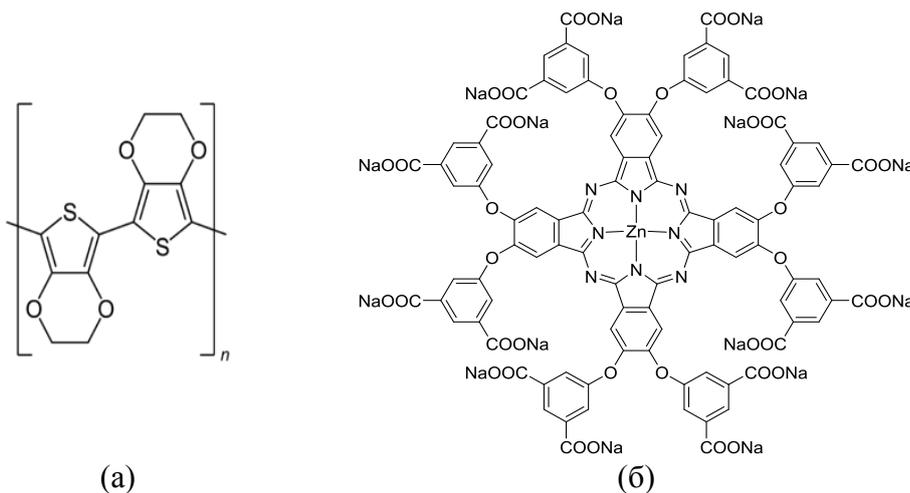


Рис. 1. Структура ПЭДОТ (а) и фталоцианина $\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$ (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08048_мк)



Технология получения гидрогелевых чернил для 3D печати на основе агар-агара и изучение их эксплуатационных характеристик

Калугина Д.С., Захарова В.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

E-mail: kalugina1121@gmail.com

3D-печать – это технология послойного изготовления 3D-принтером трехмерного объекта в соответствии с его цифровой моделью, имеющая большой потенциал в широком спектре областей применения, в том числе в пищевой промышленности, косметологии, регенеративной медицине и тканевой инженерии. Одним из актуальных направлений способствующих стремительному развитию технологий 3D-печати является поиск новых материалов пригодных для использования в качестве «чернил», удовлетворяющих технологическим требованиям аддитивного производства. Биополимеры широко доступны, низко/нетоксичны, биоразлагаемы, биосовместимы, химически универсальны и функциональны по своей сути. В работе рассмотрены перспективы использования термообратимых гидрогелей на основе природного биополимера агар-агара в качестве универсальных печатных гидрогелевых чернил, как в биоинжектируемых, так и в стандартных экструзионных FDM-установках.

Основная задача заключается в обосновании и разработке технологических подходов к получению биополимерного гидрогелевого филамента для 3D-печати с заданными физико-механическими и морфологическими свойствами. В качестве объекта исследований выбран полисахарид агар-агар (БаргусТрейд, Италия), с молекулярной массой 164 кДа. Изучены концентрационные зависимости температуры гелеобразования и динамической вязкости и их влияние на процессы структурообразования при получении филаментов для 3D-печати. Исследована способность растворов агара к пленкообразованию, определены, как гигиенические и сорбционные, так и физико-механические показатели пленочных материалов.

Гидрогелевые филаменты для 3D-печати были получены методом низкотемпературного формования из горячих водных растворов агара. Образование физически сшитых гидрогелевых чернил происходило за счет формирования системы водородных связей и структурирования полимера в виде устойчивой термообратимой трехмерной сетки. Получены значения энергии активации процессов гелеобразования агар-агара различной концентрации раствора (от 0.1 до 5 %), при двух температурных режимах. Изучены процессы набухания, сорбции-десорбции и их взаимосвязь с необходимыми функциональными параметрами. Методом термогравиметрического анализа исследованы температурные переходы, установлены эксплуатационные режимы и механизм потери массы филаментом. Предел прочности при растяжении, относительное удлинение и модуль Юнга были определены для гидрогелевых образцов разного состава.

Установлена оптимальная концентрация систем на основе растворов агар-агара необходимая для получения стабильных высокогидратированных печатных филаментов. Полученный на основе агара материал, благодаря комплексу уникальных свойств (биоразлагаемость и биосовместимость, нетоксичность, термообратимость, упругость, эластичность и высокая сорбционная емкость), перспективен для использования в экструзионной FDM технологии и 3D-инжектировании, на установке компании (PharmPrint, Россия), в биомедицине, пищевой промышленности и даже в более широких областях (например, фильтров очистки сточных вод).

Выражаем благодарность нашему научному руководителю: д.х.н., проф. Кильдеевой Наталье Рустемовне за ценные советы и планирование исследования.

Отдельно благодарим ген. директора ООО "PharmPrint" Гордеева Владимировича за предоставленное оборудование.



Механические свойства композитов системы Al- α -нано-Al₂O₃, синтезированных «in situ» в расплаве галогенидов щелочных металлов

Квашничев А.Г.

Научный сотрудник

Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: kvashnichev@bk.ru

Металломатричные композиты на основе алюминия и его сплавов в последние десятилетия вызывают большой научный и практический интерес [1]. Подобные композиты на основе алюминия и его сплавов привлекательны для применения в перспективных конструкциях в аэрокосмической, военной, автомобильной и электронной областях из-за их низкой плотности, высокой износостойкости, пониженного коэффициента теплового расширения и высокой теплопроводности [1].

Нанокompозитные материалы Al- α -нано-Al₂O₃ были синтезированы при химическом взаимодействии солевого расплава, содержащего нанопорошок TiO₂, с расплавленным алюминием под слоем расплавленных галогенидов в атмосфере воздуха при температурах 700–800 °С. Наночастицы оксида алюминия полностью смачиваются алюминием и равномерно распределяются по объему металла «in situ». Концентрация частиц Al₂O₃ размером до 100 нм, образующихся внутри алюминиевой матрицы, полностью зависит от времени выдержки и концентрации диоксида титана в расплаве, и достигает 19 масс. %.

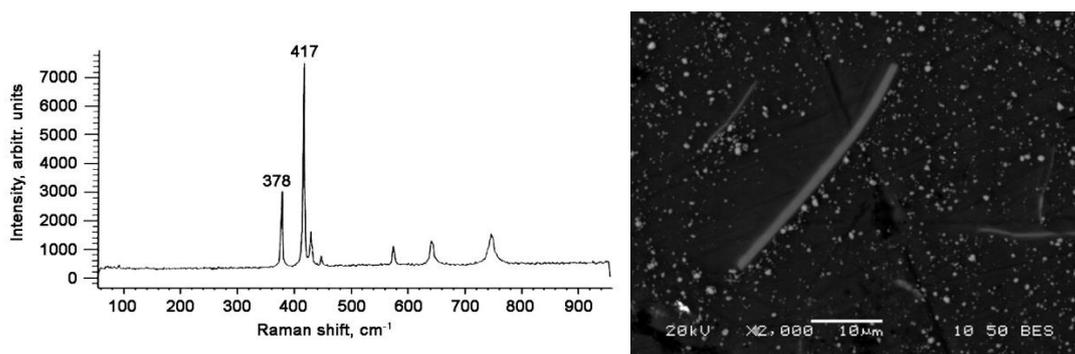


Рис. 1. Рамановский спектр и SEM-изображение оксидных включений в алюминиевую матрицу.

Выявлено, что предел прочности на растяжение, предел текучести, твердость и пластичность литых композитов Al- α -нано-Al₂O₃ при одноосном растяжении значительно (в 1,2-1,4 раза) увеличиваются при наличии в структуре алюминия наночастиц оксида алюминия. Предел прочности на растяжение максимален для композитов с 13 мас. % и не увеличивается при повышении содержания оксида алюминия до 19 мас. %. Это улучшение прочности на растяжение сопровождается значительным одновременным увеличением относительного удлинения нанокompозита - в 3 раза больше, чем у исходного алюминия. Причиной такого сочетания механических свойств является образование очень мелкого нанокompозита, который полностью смачивается и равномерно распределяется в алюминиевой матрице.

Литература

1. N.Srivastava, G.P.Chaudhari. Strengthening in Al alloy nanocomposites fabricated by ultrasound Assisted solidification technique // Materials Science&Engineering. 2016. Vol. 651. P. 241–247.



Получение и исследование свойств керамики на основе Si_3N_4 - SiAlON с использованием легкоплавкой оксидной спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Ким К.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г.

Аспирант, 3 год обучения

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: const552@gmail.com

Конструкционные керамические материалы обретают все больший спрос в виду своих уникальных свойств. В настоящее время применение керамических материалов распространяется во многих технических отраслях, а также в медицине и науке. Особым спросом пользуются высокопрочные виды керамики на основе бескислородных соединений, к которым относятся карбиды кремния и бора, и нитрид кремния [1-2]. Несмотря на высокий спрос на высокопрочную керамику, их использование осложняют два главных фактора – дороговизна и сложность получения связанных с высокой температурой обжига. Одним из способов решения проблемы является применение спекающих добавок, способствующих уплотнению керамики при более низких температурах.

Целью данной работы является получение керамики Si_3N_4 с использованием легкоплавкой спекающей добавкой на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ эвтектического состава $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ – 48:52 масс.% с $T_{\text{эвт}} = 1371$ °С [3] и изучение влияния на фазовый состав и свойства образцов. Порошки нитрида кремния и спекающей добавки смешивали в разных соотношениях в среде изопропилового спирта с использованием мелющих шаров из ZrO_2 в планетарной мельнице. Содержание спекающей добавки в смесях составляло от 5 до 40 масс.%; дополнительно приготовлена смесь порошков с содержанием спекающей добавки 50 масс.%. Керамику получали методом горячего прессования в среде азота и при давлении 30 МПа. Температура обжига составила 1550–1650 °С.

На рисунке 1А представлены рентгенограммы образцов керамики, полученных при 1600 °С, которые свидетельствуют об $\alpha \rightarrow \beta$ превращению Si_3N_4 при введении 5 масс.% добавки. Увеличение содержания добавки способствует образованию $\text{Ca-}\alpha$ - SiAlON и сокращению β - Si_3N_4 . На рисунке 1В основные характерные пики рентгенограмм для соединений Si_3N_4 и SiAlON в пределах углов 2θ 38–43. Заметно уменьшение интенсивности пиков β - Si_3N_4 и уширение промежуточных пиков, характерных для соединений α - Si_3N_4 и $\text{Ca-}\alpha$ - SiAlON .

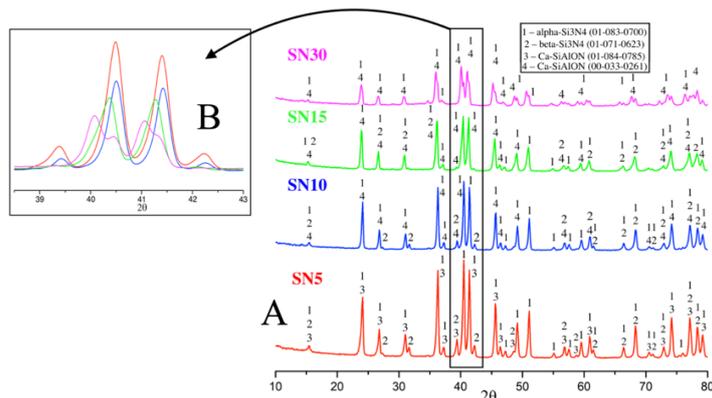


Рис. 1. Данные РФА образцов керамики: А – SN5, SN10, SN15, SN30; В – значения углов 2θ 39-43. Температура обжига 1600 °С.

Выражаю благодарность научному руководителю, доктору химических наук Каргину Юрию Федоровичу.

Литература

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Гузман И. Я. Химическая технология керамики. – 2003.
3. Mikhailov G. G., Zherebtsov D. A. On the interaction of calcium and oxygen in liquid iron //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2016. – Т. 843. – С. 52-61.





Регулирование свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и ПЭНД методом введения наноразмерных модификаторов

Кладовщикова О.И., Иншакова К.А.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: kladovshchikova.o.i@muctr.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) на сегодняшний день является одним из перспективнейших материалов. Благодаря чрезвычайно высокой молекулярной массе он обладает высокой устойчивостью к истиранию, не подвержен к коррозионному воздействию, а также может быть использован при экстремально низких температурах [1]. Так как у СВМПЭ отсутствует переход в вязкотекучее состояние, возможности его переработки методом экструзии ограничены плунжерной технологией. Для улучшения технологических свойств СВМПЭ был выбран метод создания композиционного материала, на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и СВМПЭ. Согласно полученным ранее данным [2] наиболее целесообразно соотношение компонентов: 70 масс.% ПЭНД и 30 масс.% СВМПЭ. Такой композиционный материал может быть переработан высокоэффективным методом шнековой экструзии, однако его деформационно-прочностные свойства ухудшаются.

Поэтому в работе был использован метод наноструктурной модификации органобентонитом (ОБ) и многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве в количестве 0.1 масс.%. Из литературных данных известно использование этих модификаторов для регулирования свойств полиэтилена [3,4].

Для введения наномодификаторов в полимерную матрицу была разработана специальная методика, включающая ультразвуковое диспергирование наномодификатора в среде диоктилфталата с последующим смешением суспензии с основными компонентами в двухшнековом экструдере.

В результате проведенных исследований установлено, что введение органобентонита приводит к значительному увеличению показателя текучести расплава.

Деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов оценивали по величинам предела текучести при растяжении и относительного удлинения. Анализ полученных результатов показывает, что введение наномодификаторов не оказывает заметного влияния на предел текучести исследуемых полимерных материалов, но в то же время приводит к значительному увеличению относительного удлинения. Так, модификация полимерной матрицы 0.1 масс.% органобентонита увеличивает относительное удлинение более чем в 2 раза.

Представляет интерес некоторое снижение температуры текучести модифицированных композиционных материалов по сравнению с исходной смесью полимеров. Этот эффект может быть использован при оптимизации технологических параметров экструзии разработанных материалов.

Литература

1. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. - Л.: Химия, 1982. 80 с.
2. Климашева Е.И., Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Мусина А.Р. Композиционные материалы для изготовления труб на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена//Успехи в химии и химической технологии. 2018. XXXII, №1. С. 37–39.
3. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокompозиты на основе полиолефинов//Пластические массы. № 3-4. С. 9–12.
4. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена//Труды ВИАМ. 2013 г. №9. С. 4.





Получение сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ гидротермальным методом в условиях микроволнового нагрева

Корнеева Е.Ю.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: catherina.korneeva@student.msu.ru

Оксиды со структурой перовскита находят широкое применение в области гетерогенного катализа, где одной из актуальных реакций является каталитическое разложение закиси азота (N_2O). Экологичным методом синтеза перовскитоподобных оксидов является микроволновый, который также улучшает каталитические свойства в случае LaFeO_3 [1]. Несмотря на перспективы получения еще более каталитически активных образцов катионным допированием [2], нет литературных данных о синтезе образцов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ микроволново-гидротермальным методом.

В ходе данной работы были синтезированы и исследованы образцы состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x_{\text{теор}} = 0.00-0.50$) гидротермально-микроволновым методом. В основу синтеза легла ранее предложенная методика получения LaFeO_3 [1]. Понижением рабочей мощности СВЧ-установки с 900 до 300 Вт решена проблема температурных перепадов в исходной методике получения LaFeO_3 . Также был повышен выход продукта путем двукратного увеличения степени заполнения гидротермальной ячейки.

По окончании синтеза образцы подвергались ультразвуковой очистке в растворе 0.5 М HNO_3 , затем - в дистиллированной H_2O . Отдельно исследована серия образцов, промытая после синтеза только с H_2O (дист.). В этом случае с помощью рентгенофазового анализа (РФА) установлено присутствие примесных фаз Fe_2O_3 , LaCO_3OH и SrCO_3 , образование которых мешает получению допированных образцов рассчитанной стехиометрии. Так, согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), степень допирования во всех образцах не превышает 0.1.

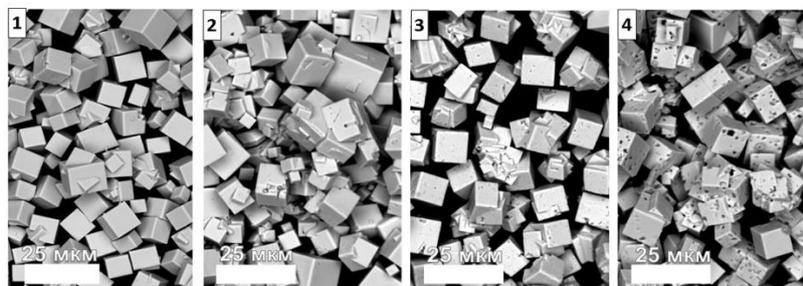


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ промытых с 0.5 М HNO_3 образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при (1) $x = 0.00$, (2) $x = 0.05$, (3) $x = 0.20$, (4) $x = 0.50$.

Уменьшение количества мочевины в реакционной среде привело к значительному снижению выхода и, по данным сканирующей электронной микроскопии и ЭРС, неоднородному распределению металлов в образцах. С повышением концентрации минерализатора КОН наблюдается рост кристаллитов.

Проведено сравнение каталитических свойств полученных образцов в отношении реакции разложения закиси азота.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант 075-15-2021-591).

Литература

1. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Kustov L.M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO_3 catalyst for N_2O decomposition // J. Am. Ceram. Soc. 2021. Vol. 104, № 1. P. 492–503.
2. Margellou A.G. et al. Catalytic N_2O decomposition over $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ perovskites // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. Vol. 127, № 2. P. 825–838.





Разработка и характеристика новых ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила

Корняк А.С.¹, Кузьминова А.И.^{1,2}, Дмитренко М.Е.^{1,2},
Золотарев А.А.^{1,2}, Пенькова А.В.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

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

²Научно-технологический университет «Сириус», Сочи, Россия
E-mail: kornyaksandra@gmail.com

Ультрафильтрация относится к процессам устойчивого развития и является наиболее активно применяемым мембранным методом в различных областях промышленности (пищевая, химическая, микробиологическая, водоподготовка и др.). В связи с ее активным использованием требуется создание новых ультрафильтрационных мембран с улучшенными транспортными и противообрастающими свойствами. Полиакрилонитрил (ПАН) как полимер, часто используемый в производстве ультрафильтрационных мембран, был использован в качестве мембранной матрицы. Но у мембран на основе ПАН есть главный недостаток: снижение производительности фильтрации из-за значительного загрязнения мембраны. Для решения этой проблемы к ПАН-мембране были применены различные стратегии модификации фотокатализатором оксидом титана (TiO₂).

В данной работе разработаны ультрафильтрационные мембраны на основе ПАН, модифицированного оксидом титана различными способами (методы *ex situ* и *in situ*, поверхностная модификация). Мембраны на основе ПАН были исследованы с помощью ЯМР-спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, экспериментов по набуханию и измерения угла мачивания. Характеристики мембраны и устойчивость к обрастанию под действием УФ-облучения были протестированы при ультрафильтрации промышленно важных исходных смесей (раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА) и смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ)). Было получено, что модифицирование оксидом титана значительно улучшает транспортные и противообрастающие свойства мембран на основе ПАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-38-51022. 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.



Новый гибридный материал на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия

Коробков С.М.^{1,2}, Бирин К.П.²

Студент, 3 курс специалитета

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

²ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

E-mail: skor42@inbox.ru

Порфирины – макрогетероциклы, сочетающие в себе уникальные физико-химические свойства, разнообразное строение и высокую химическую устойчивость в большинстве случаев. Ряд функциональных производных порфиринов обладает каталитическими свойствами [1], что определяет актуальность разработки подходов к синтезу новых функционализированных порфиринов.

Создание каталитически активных гибридных материалов – комплексная задача на стыке наук. Наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА) представляет собой материал с разветвленной поверхностью и фибриллярной структурой, получаемый окислением слоя амальгамы на поверхности алюминиевой пластины [2]. НОА, модифицированный слоем SiO₂ (НОАМ), перспективен в качестве инертной подложки гибридного материала. Сочетание НОАМ и функционализированного порфирина является ключевым шагом к созданию новых гибридных материалов, однако в литературе описан лишь один пример иммобилизации на поверхность НОА тетрапиррольной молекулы [3]. Целью данной работы является получение функционализированного порфирина с якорной группой и модельным полиароматическим фрагментом для иммобилизации на поверхность НОАМ.

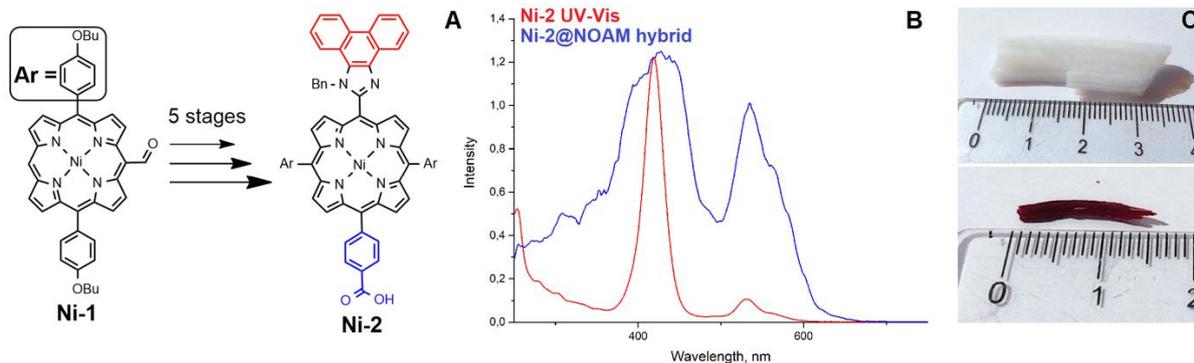


Рис. 1. А: Строение целевого порфирина Ni-2; В: спектр поглощения Ni-2 и спектр диффузного отражения Ni-2@NOAM; С: образец НОАМ до и после иммобилизации Ni-2.

В результате настоящей работы был разработан оптимальный путь синтеза несимметричного порфирина Ni-2, содержащего якорную группу для иммобилизации на инертную подложку. Все полученные в работе производные порфиринов выделены в индивидуальном виде и полностью охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. В некоторых случаях по данным ЯМР обнаружены неожиданные внутримолекулярные динамические процессы, которые подробно изучены в интервале температур 223–323 К.

Порфирин Ni-2 иммобилизован на поверхность НОАМ из раствора дихлорметана. Полученный стабильный гибридный материал охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Сохранение структуры порфирина в материале подтверждено спектроскопией диффузного отражения.

Литература

1. To WP, Liu Y, Lau TC and Che CM. *Chem. - A Eur. J.* 2013; 19: 5654-5664.
2. Khodan A, Nguyen THN, Esaulkov M, Kiselev MR, Amamra M, Vignes J-L and Kanaev A. *J. Nanoparticle Res.* 2018; 20: 194.
3. Martynov AG, Bykov A V., Gorbunova YG, Khodan AN and Tsivadze AY. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* 2018; 54: 185-191.



Изучение влияния способа синтеза терморасширенного графита на его макропористую структуру при помощи нейронных сетей

Кравцов А.В., Шорникова О.Н., Авдеев В.В.

Аспирант 4 г/о

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

E-mail: kravtsov_1995@mail.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) широко применяют в производстве уплотнений, сорбентов и других материалов. Ряд свойств материалов, таких как газопроницаемость, сорбционная ёмкость, связан, в частности, с параметрами внутренней пористой структуры ТРГ. Один из множества способов качественного и количественного исследования пористой структуры материалов – это сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Например, Inagaki и Suwa, используя СЭМ в отношении сечений частиц ТРГ, установили, что внутренняя пористая структура ТРГ не зависит от продолжительности термоудара при получении ТРГ из окисленного графита (ОГ).

Авторы работ, занимавшиеся исследованием ТРГ методом СЭМ, производили обработку полученных изображений вручную. Однако такой подход отнимает достаточно много времени и подвержен ошибкам, связанным с действиями конкретного человека, например, при выборе параметров яркости/контраста. При решении этих проблем может быть полезен подход, основанный на применении глубинных нейронных сетей. Например, модели глубокого обучения на базе архитектуры U-Net успешно применены для сегментации изображений пористых материалов и образцов различных пород, полученных методом рентгеновской компьютерной томографии.

Таким образом, цель данной работы заключается в создании метода на основе глубинной свёрточной нейронной сети, который ускорил бы скорость обработки СЭМ-изображений без существенной потери точности анализа, и его использовании в отношении образцов ТРГ для выявления зависимости параметров внутренней макропористой структуры от типа исходного графита и глубины его окисления в процессе синтеза промежуточных соединений.

В данной работе интеркалированные соединения графита (ИСГ) со второй по пятую ступень были приготовлены химическим способом из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), природного чешуйчатого графита и азотной кислоты в качестве интеркалянта и окислителя. Затем полученные ИСГ были обработаны водой с образованием окисленного графита (ОГ), который в свою очередь был подвергнут термическому удару при 900 °С с образованием ТРГ.

Мы обучили нейронную сеть на основе архитектуры FPN [1] на полученном вручную множестве пар «исходное СЭМ-изображение – бинарная маска», выполняющую сегментацию СЭМ-изображений, т.е. отделение пор и их стенок друг от друга. Для увеличения качества сегментации обученная нейронная сеть была дополнена алгоритмом водораздела. Созданный метод значительно уменьшает время обработки изображений с сохранением приемлемой точности.

Далее из полученных бинарных масок изображений была извлечена информация о площади сечения каждой поры и на её основе построены распределения пор по размеру. Мы обнаружили, что в случае ТРГ на основе ВОПГ меньшая степень окисления графитовой матрицы способствует возникновению большего относительного количества мелких пор. А в случае ТРГ из природного графита подобная зависимость имеет совершенно противоположный характер. Кроме того площадь сечения пор ТРГ из природного графита на порядок меньше, чем из ВОПГ.

Литература

1. Li X., Lai T., Wang S., et al. Weighted feature pyramid networks for object detection // 2019 IEEE Intl Conf Parallel Distrib. Process. with Appl. Big Data Cloud Comput. Sustain. Comput. Commun. Soc. Comput. Networking. 2019. P. 1500.



**Исследование термических свойств стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$** **Е.С. Кузнецова^{1,2}, С.В. Першина², С.Г. Власова¹***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*²*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**E-mail: leno4kakuznetsova2019@gmail.com*

Перспективным твердым электролитом для полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов является проводник $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON [1-3]. Наибольшая электропроводность достигается получением его стеклокерамическим способом [1], для чего важно знать термические свойства исходных стекол и их кинетику кристаллизации. Частичное замещение P_2O_5 на SiO_2 может приводить к увеличению электропроводности, что ранее было установлено для литий-алюмотитанофосфатной стеклокерамики, допированной оксидом кремния [2].

В настоящей работе были получены стекла, соответствующие составу стеклокерамики $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при $x = 0-0.3$ методом закаливания расплава, как подробно описано в работе [3]. Аморфная структура образцов подтверждена с помощью рентгенофазового анализа. Термические свойства и кинетика кристаллизации стекол были изучены с помощью ДСК на STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) при разных скоростях съёмки (3, 5, 10, 15, 25 °С/мин) в Pt тиглях при 35–750 °С на воздухе.

Температуры стеклования (T_g), начала и пиков кристаллизации определены в программе Proteus. На ДСК-кривых, снятых со скоростью 10 °С/мин, T_g уменьшается с 523.4 до 488 °С при увеличении содержания оксида кремния от 0 до 0.3. Вероятно, это связано с замещением связей P–O (589 кДж/моль) [4] на Si–O (452 кДж/моль) [5] с более низкой энтальпией связи. У кремний-содержащих стекол температура начала пика кристаллизации сдвигается в область более высоких температур по сравнению с недопированным стеклом. Определена термическая стабильность стекол, которая увеличивается с 111.1 ($x = 0$) до 188.9 ($x = 0.3$), что свидетельствует об увеличении рабочего интервала температур для формования стекла. Была вычислена энергия активации кристаллизации (E_c) стекол по неизотермической модели согласно уравнению Киссинджера. Установлено, что введение SiO_2 привело к уменьшению E_c , т.е. необходимо затратить меньше энергии для получения стеклокерамических электролитов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01099).

Литература

1. Mariappan C.R., Yada C., Rosciano F., Roling B. Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ceramics // J. Power Sourc. 2011. V. 196 P. 6456–6464
2. Fu J. Fast Li^+ Ion Conduction in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 1901–1903.
3. Pershina S.V. Structural, thermal and electrical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses // J. Alloys and Compounds. 2021. Vol. 871. № 159532.
4. Kilic G., Ilik E., Mahmoud K. A., El-Agawany F. I., Alomairy Sultan, Rammah Y. S. The role of B_2O_3 on the structural, thermal, and radiation protection efficacy of vanadium phosphate glasses // Applied Physics A. 2021. Vol. 127. № 265.
5. Dubois G., W., T., R.D., D.M., R.H. Molecular Network Reinforcement of Sol–Gel Glasses // Advanced Materials. 2007. Vol. 19. P. 3989–3994.





**Разработка и характеристика новых пермеационных мембран
из поливинилового спирта, модифицированного Zr-MOFs**

Кузьмина А.И., Дмитренко М.Е., Корняк А.С., Золотарев А.А., Пенькова А.В.

Младший научный сотрудник

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.kuzminova@spbu.ru

Пермеация является одним из самых популярных мембранных процессов разделения низкомолекулярных компонентов, в том числе смесей изомеров, азеотропных смесей и смесей термически нестабильных компонентов. Разделение таких смесей низкомолекулярных компонентов традиционными методами, такими как дистилляция и ректификация, затруднено. Для осуществления мембранных методов требуется только правильно подобранная мембрана с заданными физико-химическими и транспортными свойствами. В настоящее время перспективным способом улучшения транспортных свойств полимерных пермеационных мембран является создание мембран со смешанной матрицей (МСМ), путем модификации полимерной матрицы неорганическим и/или органическим модификатором.

В настоящей работе были разработаны новые полимерные мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС) путем введения в полимерную матрицу трех металлоорганических каркасных структур (Zr-MOFs): MIL-140A, MIL-140A-УК-ЭДГА и MIL-140A-УК. Улучшение транспортных свойств мембран на основе ПВС, модифицированного Zr-MOFs, ожидалось за счет пористой структуры, гидрофильных/гидрофобных свойств, отличной химической и термической стабильности Zr-MOFs. Были разработаны как диффузионные, так и композиционные мембраны, в которых тонкий полимерный слой был нанесен на пористую подложку на основе полиакрилонитрила (ПАН). Так же для использования разработанных мембран для разделения смесей с высоким содержанием воды, к мембранам была применена сшивка полимерных цепей глутаровым альдегидом. Разработанные мембраны на основе ПВС и композитов ПВС/Zr-MOFs были изучены с помощью инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, экспериментов по набуханию и измерения углов смачивания. Транспортные свойства разработанных мембран исследовали в процессе пермеации при разделении смесей вода/изопропанол при 22 °С.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-2506.2022.1. 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.





Изучение влияния ионизирующего излучения на структуру и свойства галогенированного полиизобутилена

Кулигина М.А., Василевская А. Ю., Карманова О. В.

Студент, 2 курс магистратуры

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия

E-mail: morska.98@mail.ru

В настоящее время радиационная химия полимеров - стремительно развивающаяся сфера химической науки, изучающая возможности применения ионизирующих излучений высокой энергии для синтеза полимеров и для целенаправленного изменения их структуры и свойств [1]. Действие ионизирующего излучения на полимеры приводит к сшиванию полимерных цепей и к их разрыву (деструкции), и в зависимости от преобладания того или иного процесса полимеры относятся к сшивающимся и к деструктурирующимся. Эффект сшивания широко применяется в практике радиационного модифицирования полимерных материалов, деструктурирующий эффект действия радиации пока не нашёл столь же широкого практического использования. Полиизобутилены относятся к группе специального назначения, имеют высокий уровень газонепроницаемости, устойчивости к воздействию окислителей, наличие хороших диэлектрических свойств, в то же время при воздействии радиации склонны к деструкции, что может определить новую область применения деструктантов для получения полимерных покрытий на их основе [2].

Целью работы является изучение структуры и свойств хлорбутилкаучука ХБК-139 после воздействия на него ускоренных электронов в диапазоне поглощённых доз 30–150 кГр.

Изменение молекулярной массы в ходе радиационной обработки каучука оценивали по характеристической вязкости его раствора в толуоле. Установлено, что с увеличением дозы облучения молекулярная масса каучуков падает с 320448 у исходного образца до 65920 у облученного при 150 кГр каучука.

Влияния облучения на пластозластические свойства бутилкаучука анализировали с помощью вискозиметра Муни. Установлено, что в ходе облучения каучука дозой выше, чем 60 кГр наблюдается резкое снижение вязкости по Муни, что обуславливает высокую способность к течению при повышенных температурах (100 °С).

В процессе термоокислительной деструкции молекулярная масса, показатели пластозластических свойств изменяются в связи с деструкцией макромолекул под действием температуры и кислорода воздуха. Для их оценки предложено использовать относительный показатель индекса сохранения пластичности (ИСП) при повышенной высокой температуре, так как хлорбутилкаучук достаточно стабилен к термоокислению благодаря высокой степени насыщенности. В ходе исследований установлено, что для образцов каучука, облученных при дозах 120 кГр и 150 кГр, не представляется возможным определить пластичность после термостарения.

Таким образом, проведено обоснование способа обработки ионизирующим излучением (ускоренными электронами) хлорбутилкаучука. Расчётными методами определен индекс сохранения пластичности. Выявлено, что при облучении каучука дозами выше 90 кГр пластозластические свойства резко ухудшаются, что обуславливает неудовлетворительные технологическими показатели мастичных материалов при их использовании, например, укрывистости, каркасности покрытия и др.

Литература

1. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. С. 403–426.с.
2. Karmanova O.V., Tikhomirov S.G., Kayushnikov S.N., Shashok Zh.S., Polevoy P.S. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V.159. P.154-158.



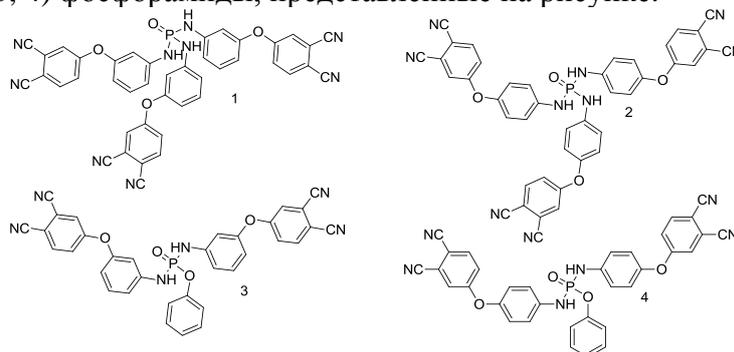
**Фосфоросодержащие компоненты для фталонитрильного связующего****Кучевская М.Е., Полякова Д.И., Морозов О.С.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: m.kuchevskaya@mail.ru

Фталонитрилы – новый класс термореактивных полимерных связующих, полученных в 1980-х годах в исследовательской лаборатории ВМС США, которые обладают очень высокой термической и окислительной стабильностью, а также превосходными механическими характеристиками [1]. До недавнего времени широкому применению фталонитрилов мешало их узкое температурное технологическое окно. Требуемая высокая температура переработки приводила к быстрой реакции полимеризации, что сильно ограничивало время производства изделия. Для уменьшения температуры плавления и расширения технологического окна во фталонитрильное связующее вводили низкоплавкий компонент, содержащий гибкий фосфатный мостик [2]. Фосфаты известны как антипирены, что позволяет увеличить термоокислительную стабильность фталонитрильного связующего [3]. Однако связь Р-О в молекуле подвержена гидролизу [4]. В данной работе исследованы аналогичные фталонитрильные соединения, содержащие Р-N связи, которые обладают большей гидролитической устойчивостью.

Синтез четырех соединений проводили по одной схеме в две стадии: на первой из двух изомеров (пара- и мета-) аминофенола и 3-нитрофталонитрила нуклеофильным замещением были получены 3- и 4-аминофеноксифталонитрил. Последующей реакцией продуктов с фосфорными хлорангидридами были получены тризамещенные (1, 2) и дизамещенные (3, 4) фосфорамиды, представленные на рисунке.



Все соединения были охарактеризованы методом ядерного магнитного резонанса ^1H , ^{13}C , ^{31}P , получены температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Присутствующие в структуре полученных фосфорамидов N-N связи могут выступать инициатором отверждения фталонитрильных групп, что позволит использовать соединения в качестве самотверждающегося связующего для ПКМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Keller T. M. Phthalonitrile-based high temperature resin // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1988. № 12 (26). С. 3199–3212.
2. Bulgakov B. [и др.]. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // Journal of Composite Materials. 2017. № 30 (51). С. 4157–4164.
3. Yakovlev M. V. [и др.]. Tri-functional phthalonitrile monomer as stiffness increasing additive for easy processable high performance resins // Reactive and Functional Polymers. 2020. (146). С. 104409.
4. Belsky K. S. [и др.]. Hydrolysis rate constants and activation parameters for phosphate- and phosphonate-bridged phthalonitrile monomers under acid, neutral and alkali conditions // Data in Brief. 2017. (13). С. 10–17.



**Синтез фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0; 0.001; 0.3; 0.6; 1$)****для медицинской керамики****Лебедев В.Н., Дейнеко Д.В., Фадеева И.В.**

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Одной из главных задач медицины является повышение качества жизни пациентов. Травмы и хирургические вмешательства могут привести к образованию дефектов костных тканей. Как правило, для лечения дефектов используются биоимпланты на основе титана и циркония, но они обладают рядом недостатков. Существует два подхода к лечению поврежденных костных тканей - заместительный и регенеративный. В первом подходе используют импланты из оксидов алюминия и циркония, которые биосовместимы с тканями, но имеющие существенные недостатки. Регенеративный подход предполагает, что организм может восстанавливать ткани самостоятельно, формировать новую костную ткань. Для улучшения остеоинтеграции и снижения стоимости материала может быть использована биосовместимая керамика на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, поскольку минеральной основой костной ткани являются именно фосфаты кальция. Проведение изоморфных замещений в структуре фосфата кальция на ионы других металлов, приводит к деформации кристаллической решетки, тем самым увеличивая растворимость фосфатов кальция в костной ткани. В области металлических имплантов могут возникнуть воспалительные процессы и имплант-ассоциированные инфекции. Замещение на Cu^{2+} в фосфатах кальция позволяет снизить или исключить образование этих инфекций. Кроме того, ионы меди при их содержании не более 5 % масс. не придают замещенному $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ цитотоксичность и оказывают положительное влияние на заживление ран и ангиогенез [1]. В целом, добавление ионов меди в структуру $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ улучшает антибактериальные свойства без снижения биосовместимости материала, что делает его более привлекательным, чем незамещенный $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, для регенеративной медицины [2].

Серия фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0; 0.001; 0.3; 0.6; 1$) была получена методом твердофазного высокотемпературного синтеза. В качестве исходных реагентов были использованы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и CuO . Синтез проводили при температуре 1173 К в течение 60 ч, с промежуточной гомогенизацией в присутствии ацетона каждые 20 ч.

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазного анализа. Анализ дифрактограмм показал, что данные вещества принадлежат структурному типу $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Были найдены параметры a , c и объем V элементарных ячеек для всего ряда твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 \leq x \leq 1$. Установлено, что полученные соединения обладают антибактериальными свойствами. Данные фосфаты могут быть использованы в качестве материала для получения керамики и цементов, использующихся в регенеративной медицине.

Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, проект «Пористые композиционные материалы на основе биорезорбируемых биосовместимых полимеров медицинского назначения, содержащих фосфаты кальция, для регенеративной медицины», № 22-23-00278.

Литература

1. Karla Spaeth, Friedlinde Goetz-Neunhoeffler, Katrin Hurler. *Journal of Solid State Chemistry* 285 (2020) 121225.
2. Inna V. Fadeeva, Bogdan I. Lazoryak, Galina A. Davidova, Fadis F. Murzakhanov, Bulat F. Gabbasov, Natalya V. Petrakova, Marco Fosca, Sergey M. Barinov, Gianluca Vadala, Vuk Uskokovic, Yufeng Zheng, Julietta V. Rau. *Materials Science and Engineering: C129* (2021) 112410.





Изучение кинетических параметров процесса термического окисления фталонитрильных матриц

Лобанова М.С., Булгаков Б.А.

Аспирант 3 года обучения

Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: lobanovams8@gmail.com

Изучение кинетических параметров процессов термического окисления материалов важно как с научной, так и с технологической точки зрения. Научный интерес заключается в определении возможного механизма процесса и типов протекающих реакций, технологический – в использовании кинетической модели для прогнозирования свойств материала [1].

Целью данной работы является определение параметров процесса термического окисления фталонитрильных матриц, используемых для изготовления высокотемпературных композиционных материалов.

Образцы фталонитрильного связующего, постотвержденного при температурах 330–375°C, в виде порошка подвергали термическому окислению в динамических условиях и изотермических условиях, а образцы в виде пластин размером 50×10×2 мм – только в изотермических условиях.

По данным испытаний, проведенных в динамических условиях методом ТГА при скоростях нагрева 2–20°C/мин, были определены кинетические параметры изучаемого процесса с помощью безмодельных и модельных методов, построены теоретические зависимости в изотермическом режиме. Проведено сравнение экспериментальных данных, полученных в изотермическом режиме, с расчётными данными.

По полученным результатам было установлено, что процесс термического окисления фталонитрильных матриц является многостадийным. В работе были рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для каждой стадии процесса термоокисления и определены наиболее вероятные типы реакций. Также было установлено, что экспериментальные данные, полученные при изотермическом окислении, согласуются с расчётными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. Vol. 60. P. 641–658.





Синтез и химические свойства полимеров на основе 5-норборнен-2-метанола и пентаметилдисилоксана

Лунин А.О.^{1,2}, Андреянов Ф.А.¹, Бермешев М.В.¹, Алентьев Д.А.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

E-mail: artm-lunin@rambler.ru

Мономеры на основе норборнена обладают уникальными свойствами для макромолекулярного дизайна за счет способности вступать в различные виды полимеризации: аддитивную, метатезисную, изомеризационную. Доступность производных норборненного ряда в технологическом и синтетическом аспектах производства является главным преимуществом полимеров на основе норборнена.

Достоинством метатезисных полинорборненов является синтетическая доступность: разработаны высокоактивные катализаторы, которые малочувствительны к кислороду воздуха, воде, а также наличию функциональных групп. К таким катализаторам можно отнести катализаторы Граббса различных поколений [1].

Модификация заместителей норборненового цикла позволяет получать материалы, свойства которых определяются природой выбранных функциональных групп и природой полимера. 5-норборнен-2-метанол доступный в синтетическом и промышленном плане мономер, несущий реакционноспособную функциональную группу. Известно, что введение кремнийсодержащих заместителей в боковую цепь полинорборненов способствует повышенным газопроницаемым свойствам мембран [1].

Наличие Si-O-C-фрагментов в боковой цепи заметно повышает селективность при разделении CO₂/N₂ и углеводородов [2,3]. Метатезисные полимеры, имеющие Si-O-Si-фрагменты в боковой цепи обладают высокими пленкообразующими свойствами, повышенным газоселективным разделением [4]. Поскольку полимеры на основе пентаметилдисилоксана (ПМДС) имеют как Si-O-C, так и Si-O-Si-фрагменты, то они являются перспективными кандидатами для мембранного газоразделения углеводородов и CO₂/N₂.

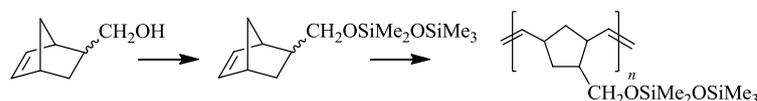


Рис. 1. Схема синтеза нового кремнийзамещенного полинорборнена.

В работе планируется обсудить новые материалы, получаемые из 5-норборнен-2-метанола и пентаметилдисилоксана, и дальнейшей полимеризации соответствующего мономера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-60035.

Литература

1. Finkelshtein, E.S.; Bermeshev, M. V.; Gringolts, M.L.; Starannikova, L.E.; Yampolskii, Y.P. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 341–361.
2. Maroon, C.R.; Townsend, J.; Gmernicki, K.R.; Harrigan, D.J.; Sundell, B.J.; Lawrence, J.A.; Mahurin, S.M.; Vogiatzis, K.D.; Long, B.K. Elimination of CO₂/N₂ Langmuir Sorption and Promotion of “n₂-Phobicity” within High-T_g Glassy Membranes. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1589–1600, doi:10.1021/acs.macromol.8b02497.
3. Alentiev, D.A.; Egorova, E.S.; Bermeshev, M. V.; Starannikova, L.E.; Topchiy, M.A.; Asachenko, A.F.; Griбанov, P.S.; Nechaev, M.S.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19393–19408, doi:10.1039/c8ta06034g.
4. Bermeshev, M. V.; Syromolotov, A. V.; Starannikova, L.E.; Gringolts, M.L.; Lakhtin, V.G.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Glassy polynorbornenes with Si-O-Si containing side groups. Novel materials for hydrocarbon membrane separation. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8973–8979, doi:10.1021/ma4021278.



**Разработка и изучение первапорационных мембран на основе полидиметилсилоксан-полифенилен оксид блок-сополимера****Лямин В.П., Чепелева А.Д., Кузьминова А.И., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: lyamin.vlad.322@gmail.com*

Мембранные процессы разделения находят все более широкое применение в современной промышленности за счет их преимуществ: безотходность, экологичность, низкое энергопотребление и компактность оборудования. Пervaпoрация является одним из наиболее перспективных мембранных процессов для разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ, применение которой позволяет проводить разделение азеотропных смесей, смесей близкoкoпящих, термически неустойчивых веществ и изомеров. Быстрое развитие и активное применение данного метода приводит к необходимости разработки новых полимерных материалов и высокоэффективных мембран на основе их.

Одним из наиболее многообещающих методов создания новых мембранных материалов является объединение свойств различных полимеров путем создания блок-сополимера. В данной работе для создания новых высокоэффективных первапорационных мембран для обезвоживания спиртов был синтезирован блок-сополимер из поли(2,6-диметил-1,4-фенилен оксида) (ПФО) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Были подобраны оптимальный состав и условия приготовления мембран на основе ПФО-ПДМС блок-сополимера. Структурные характеристики разработанных мембран были изучены методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Транспортные характеристики мембран на основе блок-сополимера были изучены при первапорационном разделении смеси этанол/вода в широком концентрационном диапазоне (5–90 масс.% воды). Разработка мембран на основе ПФО-ПДМС блок-сополимера привело к значительному увеличению удельной производительности при обезвоживании этанола по сравнению с мембранами на основе ПФО.

Благодарности. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00043). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Рентгенодифракционные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.





Исследование процесса стабилизации наноразмерного селена четвертичными аммониевыми солями

Маглакелидзе Д.Г., Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б.

Студент, 3 курс бакалавриата

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: ogoniok2015@mail.ru

В настоящее время наночастицы селена нашли свое применения в различных отраслях науки и промышленности. Это обусловлено их, антиоксидантными, антибактериальными и иммуностимулирующими свойствами. Также Se проявляет противоопухолевую активность и имеет немаловажную роль в росте и развитии живых организмов [1-3].

Ввиду перспективного применения данного материала, актуальной задачей является исследование процесса стабилизации наноразмерного селена четвертичными аммониевыми солями.

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту (H_2SeO_3), а в качестве восстановителя – аскорбиновую кислоту. Стабилизаторами выступали: кокамидопропилбетаин, цетилтриметиламмония хлорид (ЦТАХ), дидецилдиметиламмония хлорид (ДДАХ), алкилдиметилбензиламмония хлорид (Катамин АБ). Получали отрицательный и положительный золи наночастиц селена.

Средний гидродинамический радиус золь наночастиц селена определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии на многофункциональном динамическом и статическом спектрометре светорассеяния «*Photocor complex*». Установлено, что размер частиц в полученных образцах варьируется от 10 до 200 нм.

Положительные и отрицательные золи наночастиц селена исследовали на акустическом и электроакустическом спектрометре *DT 1202* с целью определения дзета-потенциала частиц. Значение дзета-потенциала образцов составило от -68.12 до $+48.19$ мВ.

Микроструктуру полученных образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе *Carl Zeiss Libra 120M*. Анализ ПЭМ-микрофотографий показал, что наноразмерный селен обладает сферической формой. Установлено, что в положительных золях оболочка частиц образована молекулами стабилизатора.

Также проводили компьютерное квантово-химическое моделирование процесса стабилизации с помощью программы *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol* с целью определения энергетически выгодного взаимодействия стабилизатора с поверхностью частицы селена. Получили ИК-спектры образцов на ИК-спектрометре ФСМ-1201, характеризующие наличие колебаний функциональных групп.

В процессе исследования проводили многофакторный эксперимент, в результате которого установлены зависимости радиуса частиц и дзета-потенциала от концентраций селенистой кислоты, стабилизатора и аскорбиновой кислоты.

Также, в исследовании сформировали схемы полимерной стабилизации положительного и отрицательного золь наночастиц селена.

Литература

1. Blinov A. V. et al. Study of stabilization of selenium nanoparticles by polysaccharides //Journal of Hygienic Engineering and Design. – 2021. – V. 34. – P. 209-216.
2. Khurana A. et al. Therapeutic applications of selenium nanoparticles //Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2019. – V. 111. – P. 802-812.
3. Skalickova S. et al. Selenium nanoparticles as a nutritional supplement //Nutrition. – 2017. – V. 33. – P. 83-90.





Получение 21R-сиалоновой керамики с добавлением 2.5 мас. % Sm_2O_3 методом горячего прессования

Мельников М.Д.^{1,2}, Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹, Ким К.А.¹, Гридин Д.В.³, Фролова М.Г.¹, Петракова Н.В.¹, Ивичева С.Н.¹, Каргин Ю.Ф.¹

Студент, 2 курс специалитета

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

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

³ООО «Плазмотерм», Москва, Россия

E-mail: mixa4300@mail.ru

SiAlON – это общее название керамических сплавов на основе нитрида кремния. Такая керамика считается материалом с превосходной твердостью, высокой прочностью в диапазоне от комнатной до высоких температур и более высокой химической стабильностью, чем нитрид кремния [1, 2]. Сиалоновая (SiAlON) керамика сочетает в себе прочность и улучшенную химическую стабильность, благодаря микроструктуре нитрида кремния. В работе рассматривается 21R-сиалон со спекающей добавкой и без нее. Однако этот материал недостаточно изучен, так как получить плотную 21R-сиалоновую керамику без использования спекающих добавок невозможно [3, 4].

Целью работы являлось изучение свойства 21R-сиалоновой керамики со спекающей добавки оксида самария (2.5 масс.%). Керамику получали методом горячего прессования в интервале температур 1650–1950 °С в потоке азота с максимальным удельным давлением 30 МПа.

По данным дилатометрических исследований устанавливали температурный интервал проведения обжигов керамики, подготовленной исходной шихтовой смеси. Температура начала усадки 21R-сиалона составляет 1689 °С. Спекающая добавка Sm_2O_3 снижает температуру начала усадки до 1465 °С. Горячее прессование шихты 21R-сиалона с 2.5 масс.% Sm_2O_3 проводили в диапазоне температур 1600–1750 °С с шагом 50 °С.

В результате выполнены эксперименты по получению керамики 21R-сиалона из шихты без использования спекающей добавки и с добавкой Sm_2O_3 методом горячего прессования. Изучены фазовый состав, плотность, прочность при изгибе, микротвердость полученных керамических образцов в зависимости от температуры обжига.

Автор выражает глубокую благодарность заведующему лаборатории №33 ИМЕТ РАН д.х.н. Каргину Ю.Ф.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00455а).

Литература

1. Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 13. P. 2275.
2. Yamada T., Yamao T., Sakata S. // Key Eng. Mater. 2007. V. 352. P. 173. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.352.173>
3. Rosenflanz A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 453.
4. Lysenkov A.S., Stolbova M.O., Titov D.D. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012052.
5. Лысенков А. С. Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием // Журнал неорганической химии, 2021, Т. 66, № 8, стр. 1092-1098





Улучшение электрохимических характеристик катода на основе LiFePO_4 путем создания композита с углеродом и углеродными наноматериалами

Минакова П.В.

Студент, 1 курс бакалавриата

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

НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: frosya.minakova@bk.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) давно присутствуют на мировом рынке. Переход к массовому использованию ЛИА предъявляет высокие требования к безопасности, экологичности, стоимости, эффективности производства. Среди перспективных катодных материалов особое место занимает фосфат лития-железа LiFePO_4 (LFP). Его преимущества: низкая стоимость, стабильность, экологическая безопасность, малое изменение объема ячейки при циклировании. Однако он обладает низкими показателями электронной и ионной проводимости, что ограничивает возможности применения LFP. Для улучшения электрохимических характеристик материалов применяются следующие подходы: синтез наноразмерных материалов, композитов, гетеровалентное допирование, нанесение проводящего покрытия (как правило, углеродного) [1, 2]. Цель данной работы - получение композитов LFP с углеродом и углеродными наноматериалами (УНМ): нанотрубками (УНТ) и наночешуйками (УНЧ) (в т. ч. азозамещенными). Для синтеза был использован твердофазный метод с предварительной активацией в жидкой фазе и последующей механохимической активацией. Для анализа образцов: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), элементный анализ (ЭА), импедансметр, электрохимическое тестирование.

Помол с углеродными наноматериалами приводит к отчетливо выраженному повышению электронной проводимости полученных композитов, наилучшие результаты показал композит с недопированными УНЧ ($8.7 \cdot 10^{-2}$ См/см). Стоит отметить, что, хотя допирование чистых УНМ азотом приводит к повышению электропроводности, для полученных композитов эффект обратный. Вероятно, это связано с тем, что азозамещенные наноматериалы собираются в изолированные агломераты, что подтверждается данными СЭМ для азозамещенных УНЧ. УНТ на снимках СЭМ не видны, вероятно они внедряются в углеродное покрытие, что является нетипичным для подобных систем. Полученные композиты LFP/C с УНМ имеют существенно большую емкость в сравнении с исходным образцом. При плотности тока 20 мАч/г наилучшие результаты показали композиты с УНЧ (165 мАч/г), однако во всем диапазоне плотностей тока (20–3200 мАч/г) композиты с УНТ демонстрируют более высокую емкость из-за большей стабильности. Наблюдаемый результат можно объяснить меньшим размером частиц и более равномерным распределением углеродного материала по их поверхности.

Таким образом, результате эксперимента были получены композиты на основе LiFePO_4 с углеродным покрытием, включающим 5-10% углеродных нанотрубок или наночешуек. Результаты работы позволяют рассматривать такой подход получения материалов ЛИА с высокой мощностью и скоростью заряда как перспективный.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (проект № 20-08-00769).

Литература

1. Бурмистрова Н. А.; Сычева В. О.; Чуриков А. В.; Иванищева И. А. Фосфат лития-железа LiFePO_4 как катодный материал для литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, №4. С. 188-198
2. Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Effect of carbon and N-doped carbon nanomaterials on the electrochemical performance of lithium titanate-based composites.// Electrochim. Acta. 2020. V.364. N137330





**Синтез фосфатов $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnR}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Sm}$) ($x = 0.2; 0.4; 0.6$):
влияние соотношения допирующих анионов $(\text{GeO}_4)^{4-}$ на люминесцентные свойства**

Мороз Д.С.¹, Дейнеко Д.В.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,

Кольский научный центр, РАН, Анатиты, Россия

E-mail: daria.moroz@chemistry.msu.ru

В современном мире растущее потребление энергии ставит задачу поиска способов энергосбережения. Так, в сфере осветительных приборов уменьшение потребляемой энергии может быть достигнуто улучшением эффективности диода и/или люминофора, покрывающего этот диод. Люминофоры, используемые в этих целях, обычно представляют собой фосфаты [1], аллюминаты и силикаты, содержащие оптически-активные примеси.

В классе фосфатов вещества со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представляют большой интерес [2], накоплены достаточно обширные знания по изо- и гетеровалентным (в том числе на ионы лантаноидов) замещениям в катионной части данной структуры [3]. Однако ввиду дороговизны синтеза соединений для катионных замещений было проведено исследование влияние замещений в анионной подрешётке. Показано, что на интенсивность люминесценции оказывает влияние как общая симметрия элементарной ячейки, так и локальная симметрия позиции, в которой находится люминесцентно-активный ион.

Существует несколько основных методов синтеза люминофоров: классический твердофазный метод, проводящийся при высоких температурах ($T = 1100$ °C); золь-гель метод, при котором исходные реагенты переводятся в раствор и оказываются смешанными на микроуровне, что позволяет получать высокую гомогенность продуктов; гидротермальный метод, который не требует высоких температур и позволяет получать продукт в виде микрокристаллов.

Серии новых тройных фосфатов кальция $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnR}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ получены твердофазным высокотемпературным синтезом. В качестве исходных реагентов были использованы CaCO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , ZnO , GeO_2 . Вещества исследованы методом рентгенофазового анализа, доказана их однофазность и изоструктурность $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Отсутствие сигналов генерации второй оптической гармоники и слабые экстремумы на температурных зависимостях тангенсов углов диэлектрических потерь позволили отнести данные соединения к пространственной группе $R\bar{3}c$.

Исследование люминесцентных свойств полученных систем $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ и $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ показало, что наибольшей интенсивностью люминесценции в случае с Dy^{3+} обладает соединение с концентрацией германия $x = 0.6$ мольн.% при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм в области полосы с переносом заряда (Charge Transfer Band – СТВ), а в случае с Sm^{3+} — соединение с концентрацией германия $x = 0.2$ мольн.% при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (СП-859.2021.1).

Литература

1. И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко, И.Ф. Дускаев, Физика твердого тела, **5**, 766 (2020).
2. D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, V.A. Morozov, S.Yu Stefanovich, O.V. Dimitrova, O.V. Baryshnikova, B.I. Lazoryak. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**, 823 (2014).
3. D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, I.V. Nikiforov, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak. *Crystal Growth and Design*, **20**, 6461–6468 (2020).



Получение пенографита с железосодержащими фазами на основе интеркалированных соединений графита с FeCl_3

Муравьёв А.Д.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: alex.mur97@mail.ru

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) акцепторного типа находят широкое применение в производстве различных углеродных материалов. В частности, на основе ИСГ с галогенидами переходных металлов могут производиться катализаторы для различных органических процессов, таких как синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша, и катализаторы получения углеродных нанотрубок [1,2].

Целью настоящей работы было получение ИСГ с хлоридом железа (III) и его восстановление в различных газовых средах. Синтез ИСГ проводился путем взаимодействия природного чешуйчатого графита с безводным FeCl_3 в односекционных стеклянных ампулах при температуре 320 °С в течение суток по методике близкой к методике [3]. Согласно методу рентгенофазового анализа (РФА) в результате синтеза образовывался ИСГ с FeCl_3 I и II ступеней в зависимости от взятых соотношений реагентов. Затем ИСГ обрабатывали жидким аммиаком при температуре –60 °С, в результате чего происходило внедрение аммиака, о чём свидетельствует изменившийся характер разложения полученного соединения по сравнению с необработанным.

Полученные ИСГ нагревали в различных газовых средах (воздух, азот) при различных температурах в интервале 500–900 °С. Методом РФА было показано, что фазовый состав полученного пенографита представлен графитом, оксидами железа. Методом электронной сканирующей микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии показано присутствие соединений железа на поверхности пенографита.

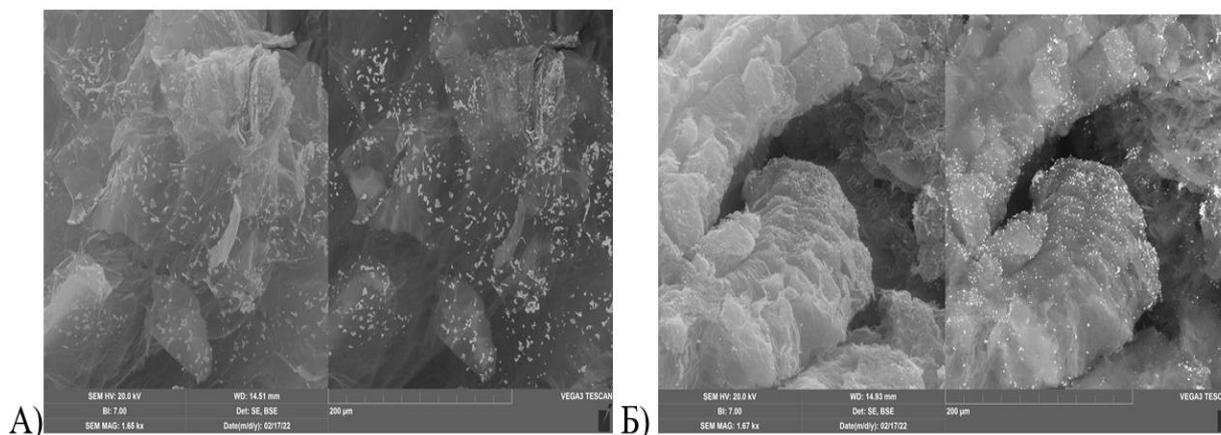


Рис. 1. Микрофотографии поверхности частиц пенографита, полученных при термообработке ИСГ с FeCl_3 – А) без добавления аммиака; Б) с добавлением аммиака.

Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // *Advances in Physics*. Taylor & Francis Group, 2010.
2. Asalieva E. et al. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 601. P. 117639.
3. Ujihara M. et al. Massive-exfoliation of magnetic graphene from acceptor-type GIC by long-chain alkyl amine // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 12. P. 4244.

Синтез и диэлектрические свойства метатезисных полинорборненов, содержащих фрагмент α -аминокислот

Назаров И.В.¹, Горлов И.В.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: vanyanaz@yandex.ru

Активное развитие промышленности на протяжении последних двух веков привело к значительному увеличению потребности в новых материалах. Широкие возможности по созданию макромолекул с определенной структурой и свойствами открывают возможности для их применения в различных областях промышленности. В частности, для использования в качестве межслойных диэлектриков были разработаны полимерные материалы, которые обладают низкой диэлектрической проницаемостью, высокой термостойкостью, низким поглощением влаги, адгезией к поверхностям и т. д. [1,2]. Разработка новых полимерных материалов для использования в качестве межслойных диэлектриков направлена на создание структур с увеличенным свободным объемом. В этой связи большой интерес представляют полимеры на основе производных норборнена. Полимеры, полученные из норборненов, обладают жесткой основной цепью, не содержащей полярных фрагментов. Использование различных реакций циклоприсоединения на стадии синтеза мономеров открывает возможности введения в боковую цепь полимеров заместителей различной природы. [1].

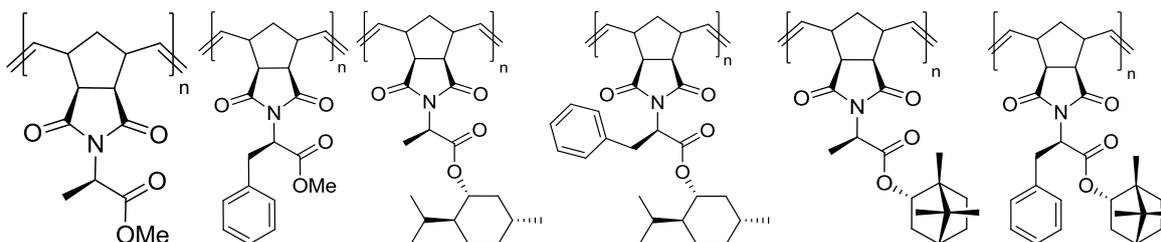


Рисунок 1. Структуры исследованных полимеров норборненового ряда.

В данной работе впервые изучены диэлектрические свойства метатезисных полимеров норборненового ряда, содержащих такие структурные элементы как: сложные эфиры α -аминокислот, борниловый и ментильный радикалы (рис. 1). Все изученные полимеры являются аморфными и стеклообразными с температурами стеклования в интервале от 118 °С до 164 °С. Систематическое изучение свойств данных представителей полинорборненового ряда позволяет сделать вывод о влиянии боковых заместителей, содержащих различные фрагменты α -аминокислот, на диэлектрические и другие физико-химические свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00428.

Литература

1. X. Y. Zhao, H. J. Liu. High-performance biobased epoxy derived from rosin // Polymer International. 2010, № 59. p. 597–606.
2. G. O. Karpov, D. A. Alentiev, A. I. Wozniak, E. V. Bermesheva, I. V. Lounev, Y. A. Gusev, V. P. Shantarovich, M. V. Bermeshev. Dielectric properties of addition and metathesis polynorbornenes with bulky side-substituents // Polymer. 2020, №203(122759).



Катодная нитроцементация стали 20 в карбамидо-хлоридном электролите и анодное полирование в растворе сульфата аммония

Наумов И.М., Пская Е.К., Авакян В.С., Белов Р.Д.,
Сокова Е.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И.

Студент, 3 курс бакалавриата

Костромской государственной университет, институт физико-математических и
естественных наук, Кострома, Россия

E-mail: james_naymov993@mail.ru

Данная работа посвящена изучению эффективности использования анодного электролитно-плазменного полирования для улучшения поверхностных характеристик и эксплуатационных свойств нитроцементированной стали 20.

Катодная электролитно-плазменная нитроцементация (КЭПНЦ) цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась при температуре 850 °С в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 20 % карбамида. Температура электролита поддерживалась равной 30 ± 2 °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2.5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) проводилось в течение 1 и 2 минут при напряжении 325 В в 5 %-ном растворе сульфата аммония, температура которого поддерживалась равной 70 °С. Скорость циркуляции электролита при АЭПП составляла 1.0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С. КЭПНЦ при 850 °С в течение 5–30 минут приводит к росту шероховатости R_a и R_z (рис. 1), увеличивает поверхностную микротвердость стали 20 в 6.5 раз (до 1020 HV) и снижает коэффициент трения и убыль массы при трении образцов (рис. 2).

Анодное полирование в 5 %-ном растворе сульфата аммония при 70 °С, 325 В в течение 1 и 2 минут позволяет в 1.5–2 раза уменьшить поверхностную шероховатость азотированной в течение 30 минут стали и не значительно уменьшить микротвердость и толщину упрочненного слоя. Анодное ЭПП в течение 1 минуты при 70 °С и 325 В значительно снижает коэффициент трения и интенсивность изнашивания образцов.

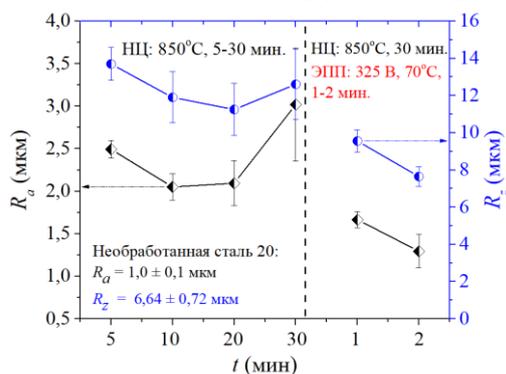


Рис. 1. Шероховатость поверхности образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после КЭПНЦ и КЭПНЦ+ЭПП.

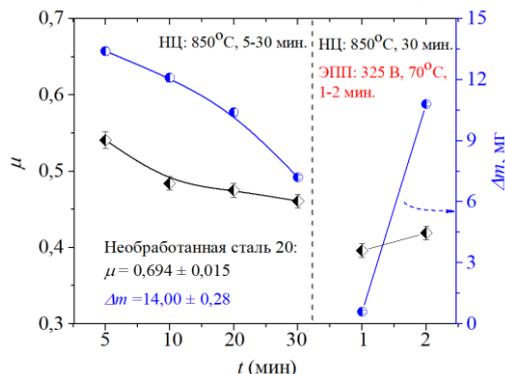


Рис. 2. Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после КЭПНЦ и КЭПНЦ+ЭПП.

Контртело закаленная сталь ХВГ, нагрузка 10 Н, скорость скольжения образца по контртелу 1.555 м/с, путь трения 1000 м.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.



**Молекулярный дизайн Ni(II) и Co(II):****от молекулярных комплексов до пористых координационных полимеров***Новикова В.М.¹, Уварова М.А.², Луценко И.А.²,**Кискин М.А.², Бабешкин К.А.², Ефимов Н.Н.², Еременко И.Л.²**Студентка, 1 курс магистратуры*¹*МФТИ, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия**E-mail: novikova.victorija.2000@yandex.ru*

Карбоксилаты переходных металлов способны формировать комплексы различной размерности, в зависимости от природы дополнительного лиганда и условий реакции. Разработка путей синтеза карбоксилатных комплексов и исследование их термической стабильности, магнитных свойств является актуальным направлением в настоящее время.

Целью данной работы является изучение закономерностей формирования комплексов различной ядерности при взаимодействии фууроатов кобальта и никеля с N-донорными лигандами. В результате обнаружено, что реакции фууроатов Co(II) и Ni(II) с 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) (1:2) в гексане приводят к моноядерным комплексам – октаэдрическому $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{Hdmpz})_2]$ (1) и тетраэдрическому $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{Hdmpz})_2]$ (2). В случае избытка лиганда, атом кобальта координирует 4 молекулы Hdmpz, формируя октаэдрическое окружение в $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{Hdmpz})_4]$ (3). При медленной диффузии раствора дипиридилэтилена (dpe) в растворы фууроатов Co(II) и Ni(II) в ацетонитриле формируются координационные 2D полимеры, $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{dpe})_2]_n$ (4) и $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{dpe})_2]_n$ (5), представляющие собой МОФ/МОКП (Рис. 1).

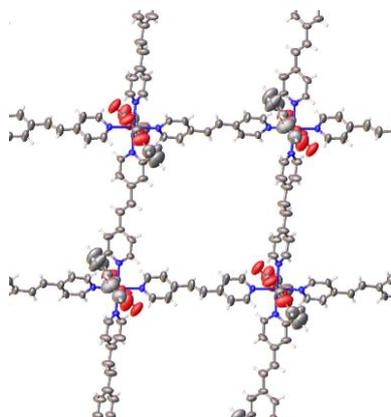


Рис. 1 Структура комплекса 4.

Для комплексов 3–5 изучены магнитные свойства путем измерения молярной магнитной восприимчивости в интервале 300–2 К. Значение χ_T для 3 при 300 К ($3.02 \text{ см}^3/\text{моль}$), содержащего Co^{2+} , значительно превышает теоретическое для одного магнитно-изолированного иона Co^{2+} ($1.90 \text{ см}^3/\text{моль}$). Такое различие, скорее всего, вызвано большим вкладом спин-орбитального момента в общий магнитный момент Co^{2+} . Термическое поведение 1–5, проанализированное методом синхронного термического анализа (СТА), показало устойчивость соединений выше 100°C , а разложение органической части заканчивается при 400°C .

Литература

1. A. R. Abbasi, K. Akhbari, A. Morsali, Ultrason. Sonochem. 2012, 19, 846
2. S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Nat. Chem. 2009, 1, 695.
3. A. Halder, D. Ghoshal, CrystEngComm. 2018, 20, 1322.
4. J. M. Zamro, N. C. Pérez, E. E. Miró, C. Casado, B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, Chem. Eng. J. 2012, 195, 180
5. K. Akhbari, A. Morsali, Dalton Trans. 2013, 42, 4786



**Гибкая биосенсорная система для диагностики физического состояния человека****Носкова У.В., Зырянова П.И.***Студент, 1 курс бакалавриата**Национальный исследовательский Университет ИТМО,**НОЦ Инфохимия, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: noskova@infochemistry.ru*

Создание универсальной платформы для обнаружения различных ионов и химических соединений в биожидкостях на сегодняшний день актуально. По мере роста стоимости здравоохранения и старения населения в мире возникает потребность в персонализированных носимых устройствах для постоянного мониторинга состояния здоровья пациентов, пока пациенты находятся вне больницы. В этом случае носимые биосенсоры являются перспективными устройствами, которые могут предоставить достаточную информацию для мониторинга состояния здоровья и даже предварительной медицинской диагностики. Благодаря гибким ионоселективным электродам на основе углеродного волокна мы станем на шаг ближе к созданию такой платформы с неинвазивным методом сбора данных, которая поможет развитию персонализированной медицины.

Целью работы является создание электродной системы, селективной к ионам Na^+ , Ca^{2+} и K^+ . Среди разнообразия электродов выбраны ионоселективные (ИСЭ). Основными преимуществами ИСЭ являются неизменность состава пробы и стабильность ионных взаимодействий при измерениях. Кроме того, время установления равновесных потенциалов у таких электродов колеблется от долей секунды до нескольких минут, что дает возможность следить за изменением ионного состава биологических жидкостей в реальном времени.

В качестве основы ИСЭ использовали углеродное волокно. Это позволило сделать электроды более гибкими и доступными. Модификацию углеродного волокна проводили с помощью полиэлектролитов (PEI и PSS) методом послойного наслаивания (МПО). Данная технология нанесения полиэлектролитных слоев позволила контролировать толщину модифицирующего слоя, что положительно сказывалось на воспроизводимости экспериментов. После нанесения полиэлектролитов сборку завершили нанесением катионообменной мембраны, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с определенным ионом.

Использование полиэлектролитных слоев в сочетании со слоем углерода на электроде позволило создать электроды с псевдожидкостным электродом сравнения, что повысило стабильность датчиков, по сравнению с полностью твердотельными контактными электродами на основе проводящих полимеров. С практической точки зрения основным недостатком многих проводящих полимеров, используемых в качестве материалов с твердым контактом, является их чувствительность к свету и недостаточная стабильность в широком диапазоне потенциалов [1]. В ходе работы значения потенциала непрерывно контролировалось с помощью потенциостата. Все изменения оценивались относительно электродов сравнения.

В результате проведенного исследования было обнаружено, что средняя чувствительность ИСЭ в диапазоне от 10^{-4} до 1 М очень близка к значению Нернста, что в свою очередь говорит о качественной работе электродов.

Литература

1. Stekolshchikova A.A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape //ACS omega. 2019. Vol. 4. № 13. P. 15421-15427.



Синтез и свойства новых донорно-акцепторных олигомеров – нефуллереновых акцепторов для органических солнечных батарей

Папковская Е.Д., Дядищев И.В., Балакирев Д.О.

Аспирант 1 года обучения

*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

Email: papkovskaya@ispm.ru

Органические солнечные элементы (ОСЭ) привлекли к себе большое внимание из-за потенциала производства легких, гибких полупрозрачных солнечных элементов, производство которых возможно с помощью современных экономичных и быстрых печатных технологий. Нефуллереновые акцепторы (НФА) играют важную роль в устройствах ОСЭ. Наиболее успешные НФА представляют собой сопряженные соединения донорно-акцепторного строения с центральным конденсированным электронодонорным фрагментом и концевыми сильными электроноакцепторными группами [1,2]. Органические солнечные батареи на основе таких НФА уже преодолели значение КПД в 18 % [3,4]. Поэтому актуальным направлением является поиск новых нефуллереновых акцепторов донорно-акцепторного строения, изучение их физико-химических и фотовольтаических свойств.

В данной работе разработан и осуществлен синтез двух новых нефуллереновых акцепторов, содержащих донорный фрагмент на основе бензотиадиазола и тиенопиррола и акцепторный фрагмент на основе дициановинильных производных индандиона. Структуры соединений доказаны методами ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Изучены их оптические, термические и фотовольтаические свойства.

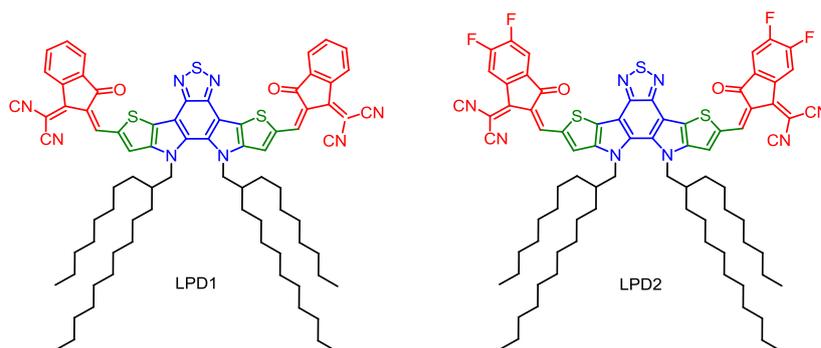


Рис.1. Новые нефуллереновые акцепторы донорно-акцепторного строения.

Соединения обладают хорошей растворимостью, достаточно высокой термической стабильностью, эффективным поглощением солнечного света в красном и ближнем ИК спектральном диапазонах и подходящими уровнями НСМО и ВЗМО для использования в качестве акцепторных материалов в ОСЭ. Тестирование соединений в качестве акцепторных материалов для ОСЭ показало, что для одного из акцепторов – LPD1, имеющего одну из самых простых конденсированных структур в мире, достигается КПД до 16,9 %, что сопоставимо с рекордными значениями в этой области.

Автор выражает благодарность научному руководителю Луноносову Ю.Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-43-00051).

Литература

1. Armin, A. A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2021. Vol. 11(15). 20003570.
2. Xiong, J. Fused-ring bislactone building blocks for polymer donors // *Sci. Bull.* 2020. Vol. 65. P. 1792-1795.
3. Qishi, L. 18% Efficiency organic solar cells // *Sci. Bull.* 2020. Vol. 65(4). P. 272-275.
4. Jin, K. 18.69% PCE from organic solar cells // *Semicond.* 2021. Vol. 42(6). 060502.



Быстрое постотверждение полимерных композиционных материалов с фталонитрильной матрицей.

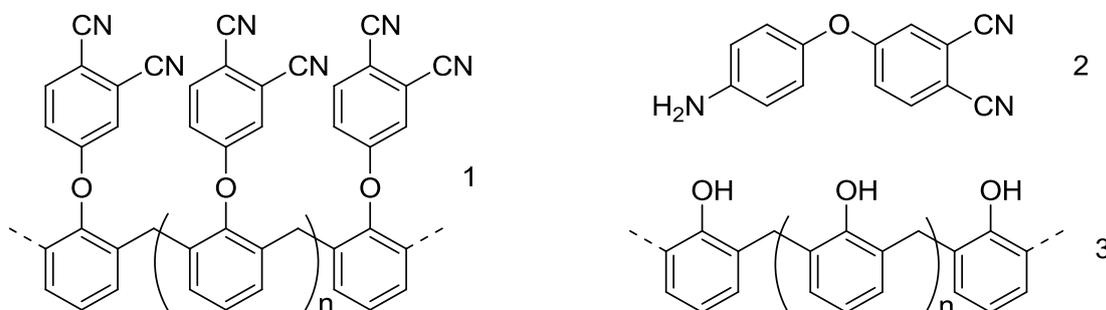
Полякова Д.И., Морозов О.С., Булгаков Б.А.

Аспирант 1 года

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 ($T_g > 400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{5\%} > 500\text{ }^\circ\text{C}$) среди термореактивных материалов [1,2]. Полный цикл отверждения фталонитрильных смол занимает более 30 часов, а для быстрого производства ПКМ требуются матрицы с коротким циклом отверждения. В данной работе разработаны быстро отверждаемые фталонитрильные связующие и ПКМ на их основе, а также исследованы различные условия быстрого (менее 3 часов) постотверждения ПКМ.



Фталонитрильный олигомер (1), полученный в результате реакции в N, N'-диметилацетамиде новолачной смолы (3) и 3-нитрофталонитрила был выбран в качестве основного компонента матрицы ПКМ ввиду высокой скорости гелеобразования и отверждения в присутствии отвердителей (1) и (2). Подобраны условия формования ПКМ при $240\text{ }^\circ\text{C}$ методом горячего прессования, а время общего цикла отверждения составило менее 30 минут. Согласно выбранным условиям изготовлены ПКМ с углеродной тканью с матрицами, содержащими 25 масс.% отвердителей (1) и (2). Подбирались условия постотверждения нагрева в печи: варьировались скорости нагрева, конечная температура постотверждения (270 и $300\text{ }^\circ\text{C}$) и время выдержки при этой температуре (до двух часов). Методом динамо-механического анализа (ДМА) была определена температура стеклования для каждого режима постотверждения, а также потеря массы матрицы.

В результате работы выявлены условия постотверждения ПКМ, при которых температура стеклования конечного ПКМ превышает $400\text{ }^\circ\text{C}$ при минимальной потере в механических свойствах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile polymers: Cure behavior and properties // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1999. Vol. 37, № 13. P. 2105–2111.
2. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1998. Vol. 36, № 11. P. 1885–1890.





**Электрофлотосорбционный метод для очистки сточных вод
гальванических предприятий от ионов меди(II) в нитратных растворах**

Похвалитова А.А., Гайдукова А. М.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

факультет ТНБуВМ, Москва, Россия

E-mail: pokhvalitova_anastasia@mail.ru

Гальванические предприятия являются одним из наиболее опасных для окружающей среды химических производств. Промышленные сточные воды могут включать в себя органические примеси, кислоты, а также ионы тяжелых и цветных металлов. Сложный состав отработанных растворов затрудняет процесс их очистки, поэтому поиск наиболее перспективного метода очистки жидких отходов данных предприятий является актуальной задачей.

Из литературных источников известно, что активированные угли обеспечивают высокое селективное извлечение веществ благодаря пористой структуре и наличию поверхностных функциональных групп. В работе рассмотрен комбинированный метод очистки растворов от ионов меди при добавлении соли нитрата натрия, включающий в себя сорбцию в статическом режиме с последующим отделением отработанного сорбента в процессе электрофлотационной обработки, которая быстро и эффективно справляется с очисткой от загрязняющих воду вредных веществ [1].

Были проведены исследования по возможности проведения электрофлотационного процесса извлечения порошкового углеродного материала марки «ОУ-А» из водного раствора, содержащего 1г/л NaNO_3 , после проведения сорбционного извлечения ионов меди (II).

На основании проведенных исследований установлено, что фоновая соль нитрата натрия увеличивает сорбционную емкость исследуемого углеродного материала, что говорит о перспективности использования «ОУ-А» для извлечения ионов Cu^{2+} из нитратных растворов. Для последующего электрофлотационного извлечения отработанного сорбента был подобран неионогенный флокулянт N-300 серии Superfloc на основании данных заряда частиц угля (при $\text{pH} = 4-10$ величина ξ -потенциала составляет $1...-2$ мВ). Исследовано, что при $\text{pH} = 9$ степень извлечения активированного угля составила 98 % через 20 минут после проведения электрофлотационного процесса. Следует отметить, что при использовании соответствующего флокулянта водный раствор очищается не только от угля, но и от нерастворимого осадка меди(II), который образуется в процессе корректировки pH . Так, начальная концентрация ионов меди(II) в данном эксперименте – 15 мг/л, а после электрофлотации – 0.39 мг/л. Установлено, что после последующей фильтрационной доочистки раствора остаточная концентрация исследуемого металла снижается до 0.21 мг/л.

Таким образом, в ходе эксперимента была показана возможность и перспективность применения электрофлотосорбционного метода для очистки раствора от ионов Cu^{2+} из растворов, содержащих нитрат натрия.

Литература

1. Gaydukova A.M., Kolesnikov V.A., Brodskiy V. A., Kolesnikov A. V. Electroflotation extraction of carbon material powders in the presence of metal ions // CIS Iron and Steel Review. 2021. V. 22. P. 102–106.



**Гидриды ИМС фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации****Прохоренков М.А., Митрохин С.В.**

Аспирант, 3 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: mik11995@yandex.ru

Развитие альтернативных источников энергии и, в частности, водородной энергетики предопределило повышенный интерес к веществам, способным эффективно аккумулировать и компримировать водород. Для этого наиболее перспективными являются интерметаллические соединения (ИМС). На сегодняшний день с появлением композитных баллонов высокого давления требуется и разработка ИМС с высоким входным и выходным давлением. Для того чтобы получить нужное равновесное давление, используются многокомпонентные системы, имеющие однофазную структуру. Сейчас самыми перспективными с точки зрения массовой ёмкости и экономически целесообразными являются ИМС на основе титана и циркония. На сегодняшний день для подбора подходящего ИМС для конкретной задачи проводят массу экспериментов. В настоящей работе для сокращения числа экспериментов была применена разработанная нами статистическая модель и произведено сравнение теоретически полученных данных с экспериментальными. Для того чтобы точно охарактеризовать данные соединения, они были подвергнуты РФА и EDX. Построены изотермы десорбции и абсорбции, а также рассчитаны термодинамические параметры реакции с водородом следующих соединений: $Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}$, $Ti_{0.79}Zr_{0.21}(V_{0.2}Fe_{0.8})_{1.92}$, $ZrFe_{1.94}$, $Ti(V_{0.05}Cr_{0.37}Mn_{0.56}Cu_{0.02})_{2.03}$, $Ti(V_{0.33}Fe_{0.67})_{1.88}$. Рассчитанные экспериментальные термодинамические параметры реакции с водородом представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры реакции

Сплав	ΔH_a кДж/моль	ΔS_a Дж/моль*К	ΔH_d кДж/моль	ΔS_d Дж/моль*К
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}$	16.9	96.9	19.7	103.1
$Ti_{0.79}Zr_{0.21}(V_{0.2}Fe_{0.8})_{1.92}$	20.9	116.1	16.7	102.1
$ZrFe_{1.94}$	13.5	98.7	18.6	109
$Ti(V_{0.05}Cr_{0.37}Mn_{0.56}Cu_{0.02})_{2.03}$	15.7	94	20.6	105.7
$Ti(V_{0.33}Fe_{0.67})_{1.88}$	21.6	110.6	26.4	123

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-58-80008.





Катодная электролитно-плазменная бороцементация и анодное полирование малоуглеродистой стали

Пская Е.К., Наумов И.М., Авакян В.С., Белов Р.Д., Сокова Е.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Костромской государственной университет,

институт физико-математических и естественных наук, Кострома, Россия

E-mail: pskaya.katya@bk.ru

Данная работа посвящена изучению эффективности использования анодного электролитно-плазменного полирования для улучшения поверхностных характеристик и эксплуатационных свойств стали 20, поверхность которой предварительно подвергалась катодной бороцементации и закалке.

Катодная электролитно-плазменная бороцементация цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась при температуре 850 °С в водном растворе электролита, содержащем 10 % хлорида аммония, 8 % глицерина и 3% борной кислоты. Температура электролита поддерживалась равной 30±2°С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2.5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите. Последующее анодное полирование проводилось в течении 1 и 2 минут при напряжении 325 В в 5 %-ном растворе сульфата аммония, температура которого поддерживалась равной 70 °С. Скорость циркуляции электролита при полировке составляла 1.0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

Катодное электролитно-плазменное насыщение бором и углеродом оптимально проводить в течение 30 минут, когда достигается минимальная шероховатость поверхности (рис. 1) при микротвердости насыщенного слоя 950 HV, толщина которого превышает 300 мкм. После бороцементации в этих условиях коэффициент трения поверхности образцов снижается в 1.2 раза, а износостойкость увеличивается в 25 раз по сравнению с необработанным образцом. Последующее анодное полирование стали 20 в сульфате аммония в течение 1 и 2 минут, понижает коэффициент трения и увеличивает убыль массы образцов при трении (рис. 2).

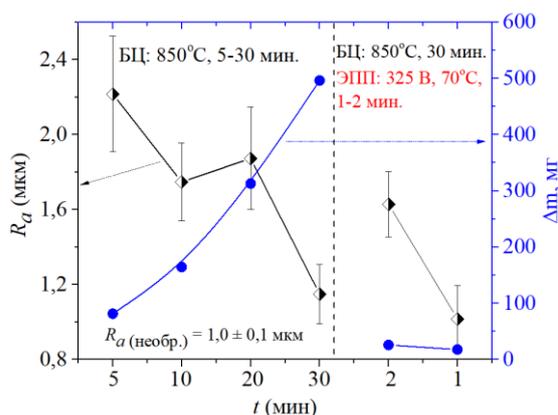


Рис. 1. Шероховатость поверхности и убыль массы образцов из стали 20 после бороцементации в течение 5–30 минут и последующего полирования в течение 1–2 минут.

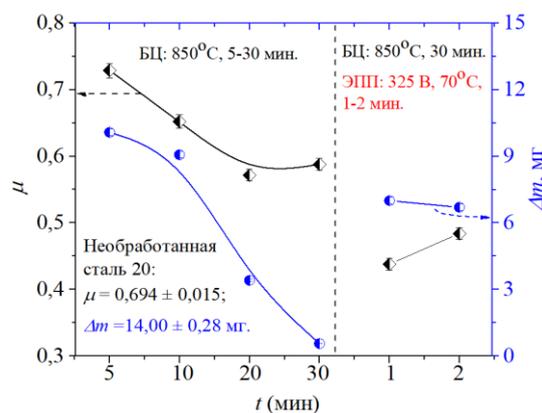


Рис. 2. Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после бороцементации и анодного полирования в различных условиях.

Контртело закаленная сталь ХВГ, нагрузка 10 Н, скорость скольжения образца по контртелу 1,555 м/с, путь трения 1000 м.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету





**Модификация графитовой фольги смесью твердых парафинов
для ее применения в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей**

Репина А.А.¹, Локтионов П.А.^{1,2}, Пичугов Р.Д.¹

Студент, 2 курс магистратуры

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: anre6556@gmail.com

Всё больше возрастает интерес и, следовательно, потребность в системах хранения энергии в широком спектре применения в электроэнергетике: для повышения надежности и стабильности электросети, для уменьшения изменчивости, вызванной растущим внедрением возобновляемых источников, таких как ветер и солнце, а так же для обеспечения резервного питания в областях с ограниченным подключением к сети, например, в автономных приложениях и при распределении энергии по различным промышленным объектам.

Для крупномасштабного хранения энергии необходимы долговечные и недорогие батареи, к которым предъявляется ряд требований по производительности, сроку службы, и эффективность заряда и разряда. По таким запросам перспективным решением являются проточные редокс-батареи (ПРБ).

Среди технологий электрохимического накопления энергии ПРБ являются уникальными, поскольку они позволяют проводить независимое масштабирование емкости и мощности энергоустановки. Главное достоинство ПРБ заключается в гибкости их конструкции, позволяющей получать установки с различными показателями удельной емкости и мощности путем изменения двух ключевых компонентов [1]. Однако, для широкого внедрения ПРБ на рынке накопления энергии нужно решить проблемы высокой стоимости ее основных компонентов и повышения их срока службы [2].

Часто используемый материал для изготовления токосъемных пластин - графит, но он имеет ряд недостатков: достаточно дорогой, хрупкий и его сложно обрабатывать [3]. Ранее была представлена новая концепция ячейки ПРБ, в которой вместо дорогостоящего и хрупкого графита используется доступная графитовая фольга, но и у такого материала есть серьезный недостаток - высокая пористость, ограничивающая возможность ее использования в ПРБ.

В рамках данной работы были получены образцы графитовой фольги, пропитанные в растворах и расплаве смеси твердых углеводов П-2. Полученные образцы были испытаны на химическую стойкость в ванадиевом электролите, электрическую проводимость, электрохимическую стабильность, а также были испытаны в качестве биполярных пластин мембранно-электродного блока ванадиевой ПРБ. Была продемонстрирована возможность успешного применения полученного материала для использования в ванадиевой ПРБ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3473.2022.1.3).

Литература

1. M. M. Petrov, A. D. Modestov, D. V. Konev, A. E. Antipov, P. A. Loktionov, R. D. Pichugov, N. V. Kartashova, A. T. Glazkov, L. Z. Abunaeva, V. N. Andreev and M. A. Vorotyntsev, Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types, Russ. Chem. Rev., 2021, 90, 677–702.
2. C. Minke, U. Kunz and T. Turek, Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells, J. Power Sources, 2017, 361, 105–114.
3. B. Satola, Review—Bipolar Plates for the Vanadium Redox Flow Battery, J. Electrochem. Soc., 2021, 168, 060503.



**Изучение адсорбции уремических токсинов на сорбентах,
полученных из золы рисовой шелухи****Решетько С.С., Новоторцев Р.Ю., Сулова Е.В.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: reshetko.chem@gmail.com

Разработка и поиск новых эффективных и экологически чистых адсорбентов является до сих пор актуальной задачей. С другой стороны, в мире ежегодно производится ~140 миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), большая часть которой утилизируется без какого-либо применения, нанося вред окружающей среде [1].

В настоящей работе в качестве адсорбентов уремических токсинов изучены продукты переработки РШ – уголь и диоксид кремния, а также модифицированные адсорбенты на их основе. Они показали эффективную сорбцию *n*-крезола и индоксилсульфата из водных растворов, а их доступность и дешевизна обуславливают экономическую целесообразность использования.

Проведено сравнительное исследование применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина для описания экспериментальных изотерм адсорбции *n*-крезола и индоксилсульфата на образцах угля и диоксида кремния. Определены константы и параметры уравнений (табл. 1). Путём сопоставления коэффициентов регрессии R^2 показано, что наиболее точно изотермы описываются с помощью модели Фрейндлиха. Это свидетельствует о существовании на поверхности адсорбентов энергетически различных активных центров.

Также изучена кинетика адсорбции *n*-крезола на углеродном сорбенте, полученном из золы РШ. Проведены теоретические расчёты, основанные на диффузионных уравнениях и моделях псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Показано, что кинетика адсорбции *n*-крезола соответствует псевдо-второму порядку.

Изучена адсорбция паров бензола на углеродных и кремнезёмных сорбентах. Получены зависимости изостерической теплоты адсорбции бензола от степени покрытия поверхности адсорбентов и рассчитаны средние значения теплоты адсорбции.

Таблица 1. Параметры изотермы сорбции *n*-крезола на угле, полученном из РШ

Адсорбционная модель	Параметры		
Ленгмюра	$q_{max}, \text{мг/г}$	$K, \text{л/мг}$	R^2
	67.0	0.045	0.974
Фрейндлиха	$k_f, \text{мг/г}$	$n, \text{г/л}$	R^2
	16.7	4.2	0.996
Тёмкина	B_T	K_T	R^2
	9.3	3.6	0.911

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 18-13-00217.

Литература

1. J. Espindola, O.M. Selim and R.S. Amano. Co-Pyrolysis of Rice Husk and Chicken Manure // J. Energy Resour. Technol., 2021, 143 (2), 022101.



Синтез и свойства Si(IV) комплекса октафенилкорролазина

Рычихина Е.Д., Каянова К.А.

Аспирант, 1 год обучения

Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет органической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: katyarychikhina@gmail.com

Корролазин – тетрапиррольный макроцикл, сокращенный аналог порфиразина, в структуре которого отсутствует один мезо-атом азота. Сильное поглощение корролазинов в видимой области делает возможным их исследование в областях органической фотовольтаики и фотодинамической терапии (ФДТ) рака [1].

В данной работе получен Si(IV) комплекс октафенилкорролазина (SiPh₈Cz), который образуется при взаимодействии дигидрокси(октафенилпорфиразината) кремния ((OH)₂-SiPh₈Pz) с хлоротрипропилсиланом в пиридине с последующей очисткой методом колоночной хроматографии (рисунок 1). Исходный (OH)₂-SiPh₈Pz был получен методом темплатной конденсации из 3,4-дифенилпиррол-2,5-диимина с SiCl₄ в пиридине. В ходе синтеза корролазина кроме сокращения макроцикла происходит замещение аксиального лиганда в исходном порфиразине с образованием Si(IV) комплекса октафенилпорфиразина с трипропилсилокси группой (SiPh₈Pz).

Полученные соединения охарактеризованы с помощью спектральных методов анализа (ЭСП (рисунок 2), ИК, ¹H ЯМР). В работе обсуждается влияние «сжатия» макроциклического лиганда на фотофизические, фотохимические и кислотно-основные свойства Si(IV) комплексов; показано, что SiPh₈Cz, обладая высокой способностью к генерации синглетного кислорода (Φ_Δ=0.76), можно рассматривать как перспективный фотосенсибилизатор для ФДТ.

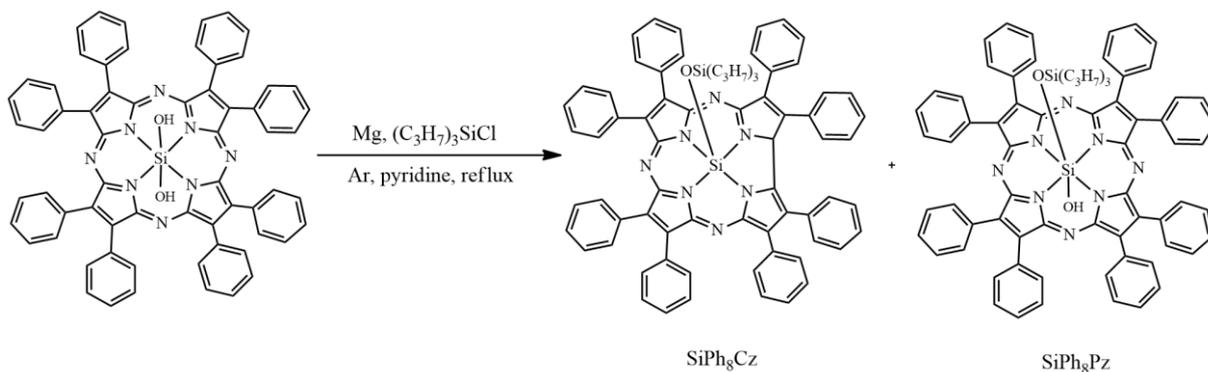


Рис. 1. Общая схема получения Si(IV) комплекса октафенилкорролазина.

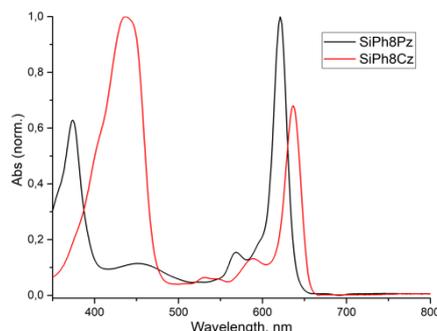


Рис. 2. Электронные спектры поглощения SiPh₈Cz и SiPh₈Pz.

Литература

1. Zhang X.-F. Tetrabenzotriazacorrole: Its synthesis, reactivity, physical properties, and applications // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 285. P. 52-64.



**Формирование антикоррозионных полимерных пленок
на поверхности вольфрама методом катафорезного осаждения**

Рычков Д.К.^{1,2}, Гладких Н.А.², Душик В.В.²

Студент, 4 бакалавриата

¹*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: fuchsia92@yandex.ru

Традиционным методом нанесения антикоррозионных покрытий является метод окунания/погружения образца в раствор, содержащий ингибиторную композицию, но самый главный минус данного метода—защитные свойства покрытия варьируются временем выдержки образца в растворе [1]. Альтернативным методом получения более качественного покрытия, является методом электроосаждения—под действием электрического поля заряженные частицы мигрируют и осаждаются на поверхности противоположно заряженного электрода [2]. Электроосаждение бывает либо катодным, либо анодным. С помощью электроосаждения возможно нанесение водных полимерных дисперсий на металлические подложки изделий любой конфигурации. Преимущества электроосаждения—покрытия/пленки получаются более однородными, плотными и обладают высокой адгезионной прочностью по сравнению с покрытиями, получаемыми окунанием [3,4].

В настоящей работе, предложена технология формирования защитных пленок на вольфраме и покрытиях на его основе из водной суспензии, содержащей органосилан и ингибиторы коррозии. Посредством катафорезного осаждения (КФО), заключающегося в пропускании постоянного электрического тока через водную суспензию, предварительно подвергшуюся ультразвуковой обработке, в ячейке для КФО происходит осаждение пленки на поверхности вольфрама, а последующая промывка в спирте позволяет избавиться от излишков силоксана. Затем, в течение 30 минут при температуре 120°C пленка формируется на поверхности изделия из вольфрама или покрытий на его основе.

КФО используется для ориентирования силоксановых связей к поверхности металла. За счет использования КФО происходит быстрое формирование защитных слоев на металлической поверхности, которые обладают хорошими антикоррозионными свойствами, что делает возможным использовать данный метод нанесения пленки для временной консервации металлических изделий из вольфрама и покрытий на его основе (защиты металлической поверхности от атмосферной коррозии). Установлены рабочие режимы нанесения пленки на металлическую поверхность вольфрама (время КФО и величина подаваемого тока), а также были изучены структурные и прочностные свойства полученных покрытий.

Литература

1. Gladkikh N., Makarychev Yu., Chirkunov A., Shapagin A., Petrunin M., Maksaeva L., Maleeva M., Yurasova T., Marshakov A. Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion // Prog. Org. Coat. 2020. Vol. 141. P. 1-10.
2. Boccaccini A., Dickerson J. Electrophoretic deposition: fundamentals and applications // J. Phys. Chem. B 117. 2013. P. 1501-1501.
3. Zhu R., Zhang J., Chang C., Gao S., Ni N. Effect of silane and zirconia on the thermal property of cathodic electrophoretic coating on AZ31 magnesium alloy // J. Magn. Alloys. 2013. Vol. 1 P. 235-241.
4. Castro Y., Aparicio M., Moreno R., Duran A. Silica-zirconia sol-gel coatings obtained by different synthesis routes // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2005. Vol. 35. P. 41-50.





Влияние палладирования на эффективность высокоэнтропийных сплавов в процессах абсорбции водорода и мембранного газоразделения

Саввотин И.М.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: 79166550606@mail.ru

В последние годы высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) привлекают большое внимание благодаря уникальным свойствам, таким как жаропрочность, большой магнитокалорический эффект и сверхпроводимость. ВЭС обычно содержат пять и более элементов в близком к эквимолярному соотношению [1]. ВЭС чаще всего образуют однофазные твердые растворы с простыми структурами, такими как объемно-центрированная кубическая (ОЦК) и гранецентрированная кубическая (ГЦК).

Помимо особых физических свойств, некоторые ВЭС, содержащие гидридообразующие металлы, обладают исключительно высокой водородсорбционной емкостью за счет искажений кристаллической решетки, сформированной атомами, сильно отличающимися электронным строением и размером. Например, $TiVZrNbHf$ способен поглощать до 2.5 атомов водорода на атом металла, что превышает водородсорбционную емкость любого из элементов сплава.

Металлы 5 группы (V, Nb, Ta), входящие в состав многих ВЭС, обладают уникально высокой проницаемостью по отношению к водороду, особенно при близких к комнатной температурах. Это свойство особенно интересно для композиционных металл-полимерных мембран, предназначенных для выделения водорода из газовых смесей. Однако использование ВЭС в мембранах существенно затруднено вследствие их склонности к поверхностной пассивации. Для преодоления данной проблемы предложено напыление палладия непосредственно на частицы ВЭС в процессе изготовления металл-полимерных мембран.

В настоящей работе были исследованы сплавы $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{15}Hf_{15}Ta_{15}V_{15}$ и $Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученные в виде микроразмерных волокон методом ионно-плазменного распыления [2]. Показано, что после нанесения покрытия температура взаимодействия с водородом снижается от 400 °С до комнатной без предварительной высокотемпературной активации.

Для приготовления мембран волокна ВЭС подвергали циклическому гидрированию/дегидрированию с последующей механоактивацией (МА) в планетарной мельнице. На полученный металлический порошок напыляли палладий, затем смешивали с гранулами полиэтилена марки Sabic®. Для достижения однородности и оптимального сопряжения компонентов проводили дополнительную механоактивационную обработку смеси. Изучение газотранспортных свойств проводили барометрическим методом на пленках толщиной около 100 мкм, полученных термопрессованием. По результатам измерений были определены проницаемость и идеальная селективность мембран по отношению к H_2 , CH_4 , CO_2 , He, Ar, N_2 . Установлена зависимость основных функциональных параметров мембран от их состава и условий обработки.

Литература

1. Nygård M. M. et al. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – №. 55. – С. 29140-29149.
2. Zadorozhnyy V. et al. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy $TiVZrNbTa$ //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – С. 163638





Влияние малотоксичных катализаторов на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива

Сидорова П.Г., Моисеев Д.М., Сизов В.А.

Лаборант кафедры ХТВМС

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

E-mail: sidorova.p.g@muctr.ru

Для регулирования скорости горения баллиститных топлив от давления и начальной температуры используют соединения переходных металлов, таких как свинец и медь [1], которые называют катализаторами горения. Их действие было ограничено топливами средней калорийности (2800–4200 кДж/кг). Увеличить их эффективность удалось при использовании сажи, которая способствует образованию углеродного каркаса на поверхности горения [2]. Роль сажи более эффективно могут выполнять УНТ [3], которые обладают развитой поверхностью и значительно большей теплопроводностью, чем сажа. Представляет интерес оценить влияние углеродных материалов на другие переходные металлы, например, соединения марганца, которые можно рассматривать в качестве малотоксичных [4], в сравнении со штатными соединениями свинца и меди.

Исследования проводили на баллиститном топливе ($Q_{ж} = 2520$ кДж/кг). В качестве катализаторов применяли цитрат (ЦМ) и салицилат (СалМар) марганца, синтезированные на кафедре ХТВМС. В качестве углеродных материалов использовались сажа и углеродные нанотрубки. Соли вводились в количестве 3 %, а углеродные материалы в количестве 1.5 %. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Точность определения скорости горения ± 2 %. Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

В индивидуальном виде ЦМ и СалМар действуют практически одинаково: скорость горения при 2 МПа увеличивается на 40 %, с ростом давления эффективность действия катализаторов падает. Отметим, что при вводе ЦМ на зависимости скорости горения от давления наблюдаются два участка: с высокой зависимостью ($\nu = 1.04$), и с резким снижением ν до 0.32. Углеродные материалы оказывают схожее действие на эффективность ЦМ: эффективность действия добавки увеличивается до 1.9 и 2 при 2 МПа, 1.4 и 1.3 при 10 МПа. При действии на салицилат марганца УНТ оказывают большее влияние, чем сажа. Эффективность действия увеличивается от 1.4 до 2.1 (УНТ) и до 1.6 (сажа). Характер действия углеродных материалов сохраняется во всем изученном интервале давления.

Углеродные материалы увеличивают эффективность органических солей марганца. Таким образом, данные комбинированные катализаторы могут рассматриваться как малотоксичная альтернатива штатным катализаторам горения.

Литература

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. 1978. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 14(2). – С. 63-66.
2. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Демидова Л.А. 1976. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами. // Физика горения и взрыва. 1977. 4. – С. 576-584.
3. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 483(6): 632-634.
4. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Взамен ГОСТ 12.1.005-76; введ. 1989-01-01. Переиздан 2002. – М.: Система стандартов безопасности труда: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 71 с.



Струйная печать перовскитных микролазеров с модами шепчущей галереи
Смирнов А.А.¹, Погосян Т.Н.¹, Зеленков Л.Е.², Макаров С.В.², Виноградов А.В.¹
Аспирант, 1 год обучения

¹Национальный исследовательский университет ИТМО, Международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

²Национальный исследовательский университет ИТМО, Международный научно-исследовательский центр нанофотоники и метаматериалов, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a_smirnov@scamt-itmo.ru

Микролазеры на основе метал-галоидных перовскитов, благодаря своим оптическим свойствам, в последние годы являются объектом интенсивного изучения [1]. Струйная печать – быстрая и ресурсоэффективная аддитивная технология производства, чье использование для создания фотонных элементов на основе перовскитов, создает условия к их массовой реализации. Таким образом, исследование применимости струйной печати для создания перовскитных микролазеров является актуальной задачей.

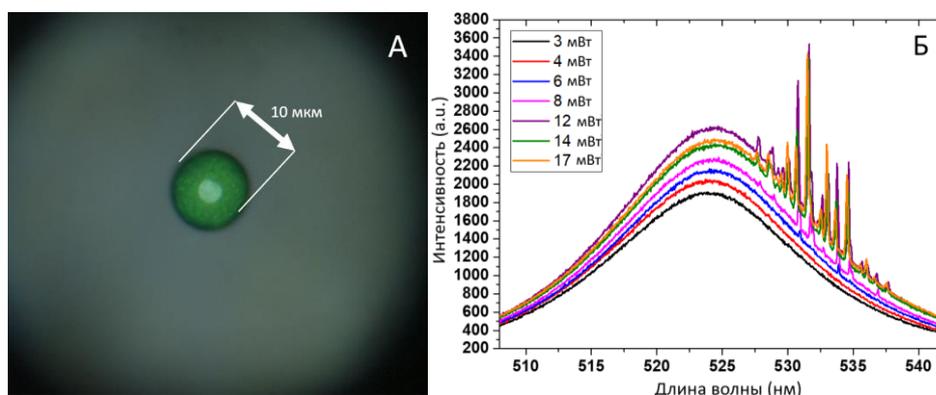


Рис. 1. А Снимок одиночного микролазера в темном поле (оптический микроскоп);
Б Спектр излучения одного из микролазеров при разной мощности накачки.

В работе продемонстрирована струйная печать индивидуальных микролазеров со средним диаметром 10 мкм (рис. 1А) и их массивов. При накачке фемтосекундным лазером с длиной волны 405 нм с увеличением мощности от 3 до 17 мВт в спектре появляются узкие пики излучения от шепчущих мод на длинах волн от 530 до 535 нм (рис. 1Б).

Описанные структуры наносятся с использованием жидких чернил с прекурсорами перовскитов состава CsPbBr₃, в состав которых входят 0.2 ммоль/мл CsBr, 0.1 ммоль/мл PbBr₂, 200 мг/мл поливинилпирролидона (молекулярная масса 10⁴) и диметилсульфоксид в качестве растворителя. Для нанесения чернил струйным принтером Dimatix DMP-2800 были настроены следующие параметры печати: подаваемая на сопла кривая напряжения, скорость капли (4 м/с), температура сопла (50 °С) и субстрата (25 °С). В качестве подложки использовалось стекло с тонким слоем полидиметилсилоксана, нанесенного методом центрифугирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21–79–10202)

Литература

1. Wang K. et al. Recent advances in perovskite micro- and nanolasers //Advanced Optical Materials. – 2018. – Т. 6. – №. 18. – С. 1800278.

**Разработка метода низкотемпературного обескремнивания****титаносодержащего сырья****Смороков А.А., Брянкин Д.В.**

Ассистент

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,**Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия**E-mail: wolfraum@yandex.ru*

Россия входит в тройку основных мировых продуцентов губчатого титана и является крупнейшим продуцентом пигментного диоксида титана в Восточной Европе. При этом практически все предприятия РФ, использующие титановое сырье, импортируют его [1].

Проблемы освоения российских месторождений имеет ряд причин, в том числе и проблемы с получением концентратов, пригодных для использования существующими предприятиями.

Получение титановой губки, являющегося сырьем для получения титановых сплавов и изделий из титана, промышленно осуществляется только по хлорной схеме, которая имеет определенные ограничения по исходному сырью. В частности, используются рутиловые концентраты или титановые шлаки. При этом есть ряд ограничений как по содержанию титана в сырье, так и по содержанию примесей. Содержание титана в пересчете на оксид должно составлять не менее 80 %. Также существенным ограничением является содержание диоксида кремния, способствующего образованию гексахлордисилоксана (Si_2OCl_6) – соединения, отделение которого ректификацией от тетрахлорида титана весьма проблематично.

Потенциальным сырьем, которое может быть использовано для получения титановой губки, является лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, являющегося крупнейшим в России. Получаемые концентраты, тем не менее, отличаются высоким содержанием кремния и недостаточно высоким содержанием титана. Разработка способа селективного удаления кремния позволит получать концентраты, пригодные для промышленных предприятий.

Был предложен селективный метод удаления кремния раствором гидрофторида аммония. Селективность достигается за счет достаточно высокой растворимости гексафторосиликата аммония, в отличие от остальных примесей. При этом была отмечена химическая стойкость рутила в условиях проведения процесса.

В результате экспериментов было определены оптимальные условия удаления кремния. Концентрация NH_4HF_2 при этом составляет 30 %, продолжительность – 3 ч, температура – 90 °С. При этом более 95 % кремния переходит в раствор.

Полученный твердый остаток был подвергнут обжигу для удаления фтора и остаточного кремния. Полученный продукт по составу соответствует сырью, используемому на предприятиях по производству металлического титана.

Состав полученного продукта представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав продукта в пересчете на оксид [1]

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	П.п.п.
Содержание, %	84,89	0,58	3,84	3,28	7,41

По результатам работ можно сделать вывод о применимости данного метода для разработки технологии получения продукта, пригодного для производства металлического титана и сплавов на его основе.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSWW-2020-0020.

Литература

1. Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А.. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидрофторида аммония // Изв. вуз. Хим. и хим. технология. 2022, Т. 65, с. 127-133





Использование комплексной электролитно-плазменной обработки для повышения эксплуатационных характеристик материалов на примере стали 45

Сокова Е.В., Белов Р.Д., Мухина А.К., Бесчетникова К.И.,

Наумов И.М., Пская Е.К., Авакян В.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Костромской государственной университет,

институт физико-математических и естественных наук, Кострома, Россия

E-mail: ekaterina.sokova44@gmail.com

Целью данного исследования является изучение влияния комплексной электролитно-плазменной обработки, включающей катодное насыщение и анодное полирование, на характеристики поверхности и эксплуатационные свойства среднеуглеродистой стали.

Катодное электролитно-плазменное азотирование (КЭПА) цилиндрических образцов из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилось в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака, при температуре 750 °С в течение 10 минут. Температура электролита поддерживалась равной 30±2 °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2,5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите простым отключением напряжения. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) проводилось в течении 1 минуты при напряжении 275–325 В в 5 %-ном растворе сульфата аммония, температура которого поддерживалась равной 70–90 °С. Скорость циркуляции электролита при АЭПП составляла 1,0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

КЭПА при 750 °С в течение 10 минут позволяет в 4 раза (до 1050 HV) повысить микротвердость стали 45 и сформировать диффузионный слой толщиной 250 мкм, в 2 раза снизить коэффициент трения и в 4.7 раза увеличить износостойкость образцов по сравнению с необработанным материалом. Средняя шероховатость поверхности образцов после КЭПА увеличивается в 2 раза и составляет 2.0 ± 0.2 мкм. КЭПА+АЭПП (условия АЭПП в 5 %-ном растворе сульфата аммония: $t = 1$ мин., $T_{эл-га} = 80$ °С, $U = 300$ В, $v_{эл-га} = 1$ л/мин) позволяет уменьшить рельеф поверхности образцов и увеличить их износостойкость до 5.8 раза.

Установлено, что температура электролита и напряжение АЭПП значительно влияют на поверхностный рельеф образцов. Максимальное снижение шероховатости R_a достигается после обработки при температуре 70 °С и напряжении 275 В. При этом, АЭПП не уменьшает максимальную микротвердость диффузионного слоя и существенно не влияет на его толщину.

Трибологические испытания стали после КЭПА+АЭПП в различных условиях показали, что комплексная обработка поверхности приводит к незначительному повышению коэффициента трения азотированных образцов и заметному увеличению износостойкости. Максимальное снижение интенсивности изнашивания в 21 раз по сравнению с необработанным образцом наблюдается после КЭПА и полирования в течение 1 минуты при температуре электролита 70 °С и напряжении 275 В. Износостойкость образцов была изучена с помощью лабораторной машины трения в условиях сухого трения с использованием в качестве контртела закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1.555 м/с на пути трения 1000 м.

Таким образом установлено, что анодное полирование азотированной стали в 5 %-ном растворе сульфата аммония при 325 В и 70 °С в течение 1 минуты снижает шероховатость образцов и до 21 раза увеличивает их износостойкость по сравнению с необработанной сталью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.





Фотоактивные гибридные органо-неорганические нанокomпозиционные материалы на основе мезоструктурированных полимерных матриц и квантовых точек

Соловей А.Р., Чаплыгин Д.К., Конов А.Ю., Аржакова О.В.

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: arina.solovey.2002@mail.ru

Формирование гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов на основе органических полимерных матриц и квантовых точек (КТ) с их высоким уровнем дисперсности представляет собой сложную научную и прикладную проблему, решение которой позволит создавать материалы с ценными фотоактивными свойствами. Разработка современных высокочувствительных химических и биологических сенсоров, способных к регистрации различных компонентов обусловлена необходимостью контроля условий безопасной жизнедеятельности человека, экологического мониторинга окружающей среды и пр.

В работе представлен современный подход к созданию стабильных фотоактивных материалов на основе мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных при деформировании в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга [1]. КТ CdS размером 3 нм синтезированы методом высокотемпературного синтеза из олеата кадмия, молекулярной серы и триоктилфосфина [2]. Экологически безопасным способом при использовании бифазных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды КТ из коллоидного раствора в гептане введены в мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП методом пассивного влажного импрегнирования. Методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии исследован характер распределения КТ в полимерной матрице, доказано, что введенные КТ однородно и высокодисперсно распределены по всему объему наноструктурированной полимерной матрицы, благодаря чему сохраняется проявление квантово-размерных эффектов КТ, и определен средний размер наночастиц (3 нм). Исследованы фотоактивные свойства полученных материалов на основе КТ и мезопористых матриц ПЭВП и показано, что их спектральный отклик полностью совпадает со спектральным откликом коллоидного раствора КТ, что открывает возможности исследования фотоактивного поведения изолированных КТ. Установлено, что полученные гибридные органо-неорганические нанокomпозиционные материалы обладают сенсорными свойствами, основанными на явлении тушения флуоресценции, на вещества как в растворе, так и в газовой фазе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-13-00178.

Литература

1. Arzhakova O. v. et al. Mechanoresponsive Hard Elastic Materials Based on Semicrystalline Polymers: From Preparation to Applied Properties // ACS Applied Polymer Materials. 2020. Vol. 2, № 6. P. 2338–2349.
2. Murray C.B., Noms D.J., Bawendi M.G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. 8706–8715 p.



**Модификация свойств шинных резин при обработке ускоренными электронами****Солодова А.А., Линцова Е.В., Карманова О.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Воронежский государственный университет инженерных технологий,
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия**E-mail: liarzzz@yandex.ru*

В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, направленные, во-первых, на усовершенствование существующих технологических процессов, и во-вторых – на улучшение потребительских свойств готовых изделий путем их модификации. Анализ достижений последних лет в области переработки полимеров свидетельствует о том, что применение радиационных технологий позволяет получать продукты, которые невозможно или экономически нецелесообразно получать с помощью традиционно применяемых методов – химических, термических и др. [1].

Целью работы явилось изучение влияния ионизирующего излучения резиновой смеси, предназначенной для изготовления каркаса шины, на технические свойства композиций. В ходе выполнения работы решались следующие задачи: 1) исследование влияния радиационной обработки непосредственно на резиновую смесь; 2) исследование влияния радиационной обработки на вулканизаты, полученные на основе необлученной резиновой смеси.

В качестве объектов исследования использовали две группы образцов: 1) резиновая смесь, предназначенная для изготовления каркаса легкой радиальной шины; 2) вулканизаты этой резиновой смеси, полученные по режиму 185 °С × 10 мин. Обработка образцов проводилась ионизирующим излучением пучком ускоренных электронов в диапазоне поглощенных доз 35–155 кГр.

Влияние условий обработки ионизирующим излучением на экспериментальные образцы оценивали по изменению их основных свойств: физико-механических показателей вулканизатов с использованием разрывной машины РМИ-60 и показателей пространственной сетки, которые определяли методом равновесного набухания в толуоле с последующим расчетом характеристик на основе уравнения Флори-Ренера [2].

При воздействии низких доз ионизирующего излучения (до 50 кГр) на исследуемые образцы отмечено улучшение условного напряжения при 300 %-ном удлинении, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. При этом наблюдали некоторое увеличение плотности поперечных связей. При повышенных поглощенных дозах (50–120 кГр) свойства образцов и параметры вулканизационной структуры изменяются незначительно. При высоких поглощенных дозах (120-155 кГр) наблюдали некоторое снижение упруго-прочностных показателей, а плотность сшивки практически не изменялась.

При исследовании образцов второй группы отмечены аналогичные тенденции изменения свойств, но выраженные более ярко: наблюдалось большее приращение прочностных свойств при воздействии радиации до 50 кГр.

Таким образом, модификация каркасной резины путем радиационной обработки обеспечивает улучшение ее основных характеристик. Использование данного метода при обработке уже готовой шины позволит улучшать прочностные свойства резин без дополнительных технологических приемов по переработке резиновых смесей.

Литература

1. Ершов Б. Г. Радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения [Текст] / Ершов Б. Г // Вестник российской академии наук. 2013. Том 83. № 10. С. 885–895.
2. Karmanova O.V., Tikhomirov S.G., Kayushnikov S.N., Shashok Zh.S., Polevoy P.S. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V.159. P.154-158.



**Влияние давления на окислительный крекинг этан-этиленовой смеси****Старостин А.Д.^{1,3}, Озерский А.В.^{2,3}, Никитин А.В.^{2,3}***Студент, 4 курс специалитета**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия**²Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Россия**³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: sald.2000@mail.ru*

Одними из основных компонентов нефтезаводских газов (НЗГ) являются этан и этилен. Из-за сложного состава и различной реакционной способности компонентов, НЗГ сжигаются на факелах. Селективный окислительный крекинг является перспективным способом конверсии газообразных углеводородов C_{2+} , с помощью которого можно получать смеси CO , H_2 , метана и этилена – одного из продуктов конверсии тяжёлых углеводородов при этих условиях. В основе селективного окислительного крекинга лежит высокая реакционная способность углеводородов C_{2+} в окислительных процессах [1]. При наличии экспериментальных данных [1–3], систематические исследования газофазного окислительного крекинга этана в присутствии ненасыщенных углеводородов до сих пор отсутствуют.

Проведенные исследования показали для газовой фазы более высокую реакционную способность этана по сравнению с этиленом при их окислительном крекинге. Однако в процессе глубоко окисления на поверхности реактора этилен более активен по сравнению с этаном.

Отсутствует взаимное ингибирование и промотирование этана и этилена при их совместном окислительном крекинге.

При окислении этана и этилена возможно влияние процессов сопряжения между ними, в результате образования бутиленов и дивинила. Однако во всех проведенных экспериментах концентрации дивинила и бутиленов были меньше 0.1 и 0.01 об.%, из-за чего трудно сделать выводы о заметном вкладе этих эффектов.

Литература

1. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т: 54, № 4. С. 401–412.
2. Озерский А.В., Никитин А.В., Седов И.В., Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С. Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1790-1800.
3. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419.



**Химически модифицированные смолы на основе олигомерных фталонитрилов****Терехов В.Е., Булгаков Б.А.**

Аспирант, 3 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: trkhvye@mail.ru

Среди известных терморезистивных полимерных матриц для композиционных материалов самыми термостойкими являются матрицы на основе фталонитрилов (ФН), но на воздухе они начинают окисляться при 300 °С, теряя свои свойства. Одним из возможных решений проблемы термоокислительной стабильности является введение фтора в структуру полимера, которое возможно за счет использования фторированных ФН или фторированных инициаторов полимеризации. Другая проблема, ограничивающая использование фталонитрильных смол – узкое технологическое окно. При этом аморфные олигомерные ФН обладают низкими температурами стеклования, что обеспечивает улучшенную технологичность по сравнению с тугоплавкими фталонитрильными мономерами.

Целью данной работы было получение полимерной матрицы на основе фторсодержащих олигомерных фталонитрилов и изучение её свойств.

На первом этапе работы при помощи реакций нуклеофильного замещения были синтезированы соединения **1-4** (рис. 1). Далее были проведены попытки полимеризации данных соединений в присутствии классического отвердителя фталонитрильных смол – бифункционального ароматического амина.

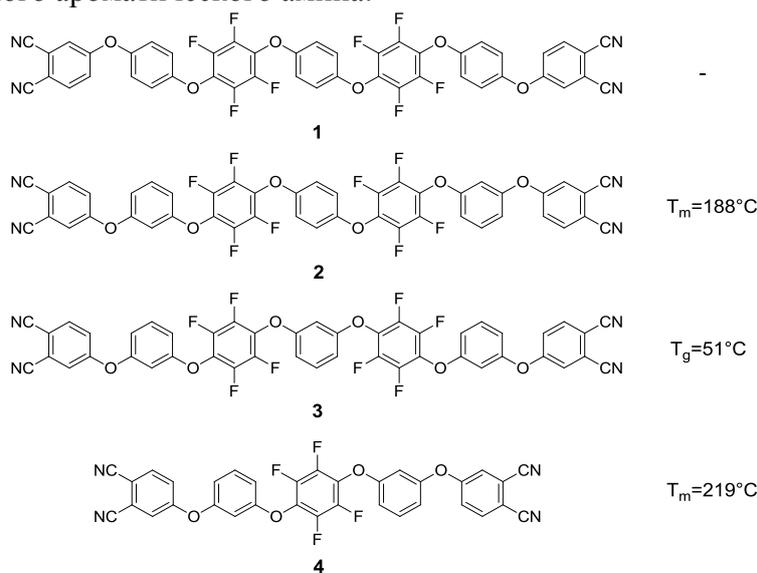


Рис. 1. Объекты исследования.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что амины оказались малоэффективными в качестве отвердителей данных соединений. Тепловой эффект (4–5 Дж/г) [1], соответствующий экзотермическому пику полимеризации, оказался в 10 раз меньше, чем для классических фталонитрильных смол.

Поэтому были опробованы другие классы отвердителей: фенолы, органические кислоты, соли металлов. Полученные смолы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Dayo A.Q. et al. Synthesis of benzophenone-center bisphenol-A containing phthalonitrile monomer (BVaph) and its copolymerization with P-a benzoxazine // React. Funct. Polym. 2018. Vol. 129. P. 46–52.



**Композиционные материалы на основе катион-замещенных трикальций фосфатов с антибактериальными свойствами****Форысенкова А.А.¹, Слукин П.В.², Давыдова Г.А.³, Трофимчук Е.С.⁴, Фадеева И.В.¹**

Аспирант, 2 курс

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия²«Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии»
Роспотребнадзора, Оболensk, Московская обл., Россия³Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук,
Пушино, Московская обл., Россия⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: aforysenkova@gmail.com

В рамках концепции регенеративной медицины актуальна проблема создания таких медицинских материалов, которые стимулировали бы восстановление поврежденных тканей, а также позволяли бороться с осложнениями лечения, в частности, бактериальными инфекциями. В представленной работе разработан композиционный материал для хирургии костной ткани. Полимерная матрица, состоящая из смеси поливинилпирролидона (ПВП) и альгината натрия (АЛГ), биосовместима и биорезорбируема. Она является матриksom для роста клеток нативной ткани, а также может служить депо для локальной доставки лекарственных препаратов в пораженную область [1]. Минеральный компонент композита – катион-замещенные трикальций фосфаты (ТКФ) – источник ионов кальция и фосфат-ионов для минеральной составляющей кости, а замещающие ионы (меди, марганца, железа, цинка) обладают противомикробной активностью [2].

Для получения пленочных композиционных материалов из ПВП и катион-замещенных трикальцийфосфатов (ТКФ), где катион – ионы цинка или меди, смешивали синтезированные *ex situ* ТКФ с 2.5 % раствором ПВП и АЛГ в соотношении 1:1, после чего реакцию смесь выливали на подложку из полиэтилена и сушили при комнатной температуре. Для увеличения устойчивости пленок в водных растворах проводили их частичное сшивание посредством погружения высушенной пленки в 5 % раствор хлоридов кальция и стронция. Содержание ТКФ в полимерной матрице находилось в пределах 1–5 масс.%.

Прочность полученных плёнок изучали методом динамометрии в процессе их одноосного деформирования до разрыва. Прочность пленок при разрыве находится на уровне 20 МПа, что позволяет использовать полученные пленки в стоматологии.

На основании результатов *in vitro* исследований установлено, что полученные смесевые пленки из ПВП и АЛГ, содержащие ТКФ, замещенные ионами цинка или меди, являются биосовместимыми.

Пленки, содержащие Zn-ТКФ и Cu-ТКФ, оказывают бактерицидное действие как на планктонные клетки штамма *Escherichia coli* С600, так и на формирующиеся биопленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ, грант № 22-23-00278

Литература

1. Singh, R., & Singh, D. Radiation synthesis of PVP/alginate hydrogel containing nanosilver as wound dressing// J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2012. V.23. Iss. 11. P. 2649-2658.
2. Fadeeva, Inna V., et al. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications// Mater. Sci. Eng.: C. 2021. V. 129. P. 112410.





Парофазное силицирование углеродного войлока.
Фролова М.Г., Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф.

Младший научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: frolovamarianna@bk.ru

Процесс парофазного силицирования (Vapor Silicon Infiltration — VSI) — относительно новый и перспективный вариант процесса силицирования [1] в сравнении с методом жидкофазного силицирования, который достаточно хорошо изучен и широко используется в практике получения материалов [2]. В основе процесса парофазного силицирования углеродистых заготовок лежат следующие основные физико-химические явления: испарение паров кремния с поверхности расплава кремния, массоперенос паров кремния механизмами диффузии и конвекции к поверхности каркаса и их фильтрация в объем среды, содержащей углерод; гетерогенное химическое взаимодействие паров кремния с углеродом, сопровождающееся образованием SiC [2].

В представленной работе методом парофазного силицирования углеродного войлока получен карбидокремниевый войлок, который может быть использован в качестве получения армированной керамики (армирующий компонент), градиентной керамики, для производства деталей, работающих в окислительных средах при высоких температурах, также такой материал возможно использовать в качестве химически стойких фильтрующих элементов. В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок кремния с содержанием примесей не более 0.01 % (ООО "Платина"), углеродный войлок Карбопон В-22 с содержанием углерода не менее 99.9 %. Синтез проводили в графитовых тиглях, которые изнутри выстланы углеродной фольгой, с целью предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием. На дно тигля помещали диск из углеродного войлока, соответствующий диаметру тигля. Из углеродного войлока вырезали квадратные образцы размером 3x3x0.8 см, которые устанавливали вертикально. В тигель засыпали порошок кремния так, чтобы он полностью покрывал образцы. Тигель помещали в вакуумную печь. Получение карбидокремниевое войлока проводили при следующих параметрах: в вакууме до температуры 1100°C скорость нагревания составляла 5 °C/мин, затем продолжали в атмосфере аргона (при давлении 0.2 атм) до температуры 1650 °C, изотермическая выдержка составляла 1 час. Процесс силицирования образцов углеродного войлока проводили в вакуумной шахтной электрической резистивной печи. Фазовый состав образцов определяли при помощи дифрактометра XRD ДРОН-3, в CoKa излучении, $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$, скорость сканирования $2\theta = 2 \text{ град/мин}$ [3].

Фазовый состав полученного войлока состоит из двух фаз карбида кремния α -SiC (6H) и β -SiC (3C), с содержанием α -фазы карбида кремния (57.4 %) и β -фазы (42.6 %). Содержание полиморфных форм карбида кремния в волокнах, образующих войлок рассчитано при помощи метода Ритвельда.

Литература

1. Zhou, Q. Fabrication of Cf/SiC composites by vapor silicon infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang [et al.] // Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89, № 7. P. 2338-2340.
2. Гаршин А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) // Новые огнеупоры. 2017. №. 4. С. 20-35.
3. Фролова М. Г. и др. Влияние газовой атмосферы на образование волокон SiC при силицировании углеродного войлока // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. №. 8. С. 1086-1091.



Получение монолитных GeO₂-аэрогелей на основе зольей оксида германия, стабилизированных аммиаком

Хвощевская Д.А.^{1,2}, Веселова В.О.²

Студентка, 1 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, Москва, Россия*

E-mail: KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru

Использование оксида германия в нанодисперсном состоянии обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с коммерческими порошками с микронным размером частиц: повышенная стабильность электродов для ЛИА [1], возможность модифицировать характеристики высвечивания при использовании GeO₂ как люминофора, большая рабочая поверхность катализатора.

В представленной работе была изучена возможность получения GeO₂-аэрогелей с использованием водных аммиачных растворов оксида германия в качестве прекурсора. Такой подход значительно дешевле единственного до сегодняшнего дня используемого метода гидролиза алкоксидов [2]. Несомненным преимуществом предложенного метода является возможность контролировать скорость этого процесса, что делает возможным направленный синтез GeO₂-аэрогелей заданной морфологии.

Были получены гели различной концентрации, ксерогели и криогели на их основе. Для проведения сверхкритической сушки была проведена замена растворителя на ДМФА. Полученный аэрогель состоял из нанодисперсного оксида германия тетрагональной модификации (тогда как при гидролизе алкоксидов формируется гексагональная модификация), микроморфология образца приведена на Рис. 1. Удельная площадь поверхности составила 49 м²/г.

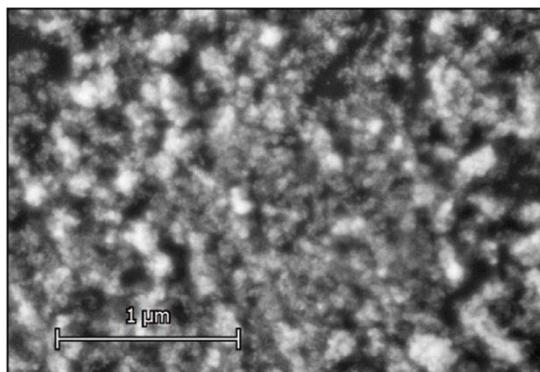


Рис. 1. Микрофотографии аэрогеля на основе оксида германия, полученного с использованием германата аммония в качестве прекурсора.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Литература

1. Zhang J. et al. Germanium-based complex derived porous GeO₂ nanoparticles for building high performance Li-ion batteries // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 1. P. 1127–1133.
2. Chen G. et al. The synthesis and characterization of germanium oxide aerogel // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2012. Vol. 358, № 23. P. 3322–3326.

**Рециклинг отходов активного угля****Хохлачев С.П., Соловей В.Н.***Студент, 4 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия**E-mail: lera_solovei@mail.ru*

Одним из эффективных инструментов решения проблем ресурсосбережения является формирование производственного механизма, направленного на рациональное и эффективное использование вторичных ресурсов. Создание ресурсосберегающих технологий в сочетании с охраной окружающей среды при переработке вторичного сырья является одной из наиболее актуальных задач нашего времени. Эффективным способом сокращения отходов является их переработка с расширением номенклатуры товарной продукции предприятий, для чего создаются новые технологии.

Немаловажную проблему для производств активного угля (АУ) представляет реализация отходов (угольная пыль, угольно-смоляная паста, карбонизированная и активированная мелочь), которые в сумме могут достигать до 20 % от объема производства АУ. Из них в настоящее время в виде товарной продукции реализуются лишь отходы активированной мелочи для процессов очистки жидких сред.

Так, например, одним из отходов производств по получению древесных активных углей, в частности березового активного угля (БАУ), после стадии карбонизации на этапе дробления является пыль древесного карбонизата (ДК). Ввиду этого целью данной работы является реализация возможности рециклинга пыли ДК с переработкой в высокоэффективные сферические АУ путем применения технологии жидкостной грануляции [1]. Древесный карбонизат был предоставлен научно-производственным предприятием «Полихим», на котором в процессе производства АУ в месяц образуется около 15 т данного материала.

Из размолотого материала (диаметр частиц – до 0.25 мм) проведена проверка принципиальной возможности получения сферических гранул методом жидкостной грануляции. Вследствие того, что ДК уже имеет некую пористость, с целью блокировки пористой структуры осуществлялась предварительная пропитка ДК машинным маслом. В качестве связующего использовались каменноугольная или лесохимическая смолы.

В результате формования ДК со связующим в водной среде был получен гранулят с преобладающей фракцией (2–2.8) мм. После карбонизации и парогазовой активации для полученных сферических углеродных сорбентов были также исследованы некоторые основные характеристики, такие как прочность на истирание и предельный объем сорбционного пространства: $P = 69\%$, $W_S = 0,42\text{ см}^3/\text{г}$. В то же время активный уголь марки БАУ, отходом которого является ДК, имеет прочность не менее 60 %, а предельный объем сорбционного пространства $W_S = (0.30 - 0.35)\text{ см}^3/\text{г}$.

Преимуществом получения по технологии жидкостной грануляции АУ является сферическая форма гранул, которая обеспечивает более высокую механическую прочность, правильную геометрическую упаковку при загрузке адсорберов и более низкое аэродинамическое сопротивление при использовании АУ в целях очистки воздуха, например, при снаряжении противогазовой коробки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30029).

Литература

1. Соловей, В. Н. Применение жидкостной грануляции для получения углеродных сорбентов сферической формы [Текст] / В. Н. Соловей, В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова [и др.] // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 31. – С. 84 – 88.



**Органо-неорганические производные слоистого перовскитоподобного оксида** **$\text{NB}_2\text{NB}_3\text{O}_{10}$ (B = Ca, Sr) с аминспиртами****Храмова А.Д., Силуков О.И., Зверева И.А.***Студент, 1 курс магистратуры**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 интеркаляции [1]. Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых 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. В дальнейшем полученные гибридные соединения могут быть использованы как прекурсоры для расщепления на монослои – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью и, как следствие, являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами для электроники [2].

Данная работа посвящена разработке методов и оптимизации условий синтеза, а также комплексной характеристике полученных гибридных органо-неорганических производных на основе слоистых перовскитоподобных ниобатов $\text{NB}_2\text{NB}_3\text{O}_{10}$ (B = Ca, Sr) с моноэтаноламином (МЕА) и диметиламиноэтанола (DMAE). Разработка процедуры синтеза проводилась в условиях стандартного лабораторного эксперимента с варьированием температуры (25, 60, 90, 150 °C), времени (1, 3, 7, 14 дней) и концентрации водного раствора аминспиртов (10, 50, 70, 90, 100%), а также с использованием методов микроволнового и гидротермального синтеза. Полученные объекты были изучены с использованием комплекса взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, что позволило получить достоверную информацию о структуре, термостойкости, а также установить количественный состав.

В ходе исследований впервые был успешно синтезирован ряд органо-неорганических производных слоистых ниобатов $\text{NB}_2\text{NB}_3\text{O}_{10}$ с интеркалированными аминспиртами. Эти производные содержат от 0.5 до 0.9 молекул моноэтаноламина и диметиламиноэтанола на формульную единицу. Кроме того, графтированное производное было получено с моноэтаноламином путем частичной термической деструкции интеркалированных образцов, то есть путем термолиза. Для каждого гибрида установлены их структурные параметры с использованием программного обеспечения TOPAS, пределы термической устойчивости, качественный и количественный составы.

Исследование выполнено при поддержке РФФ (грант № 20-73-00027).

Литература

1. Sanjaya Ranmohotti K.G., Josepha E., Choi J., Zhang J., Wiley J.B., 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. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M. G., Strano M.S. and Coleman J.N., Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.*, vol. 340, no. 6139, pp. 1226419–1226419, Jun. 2013.





Разработка и исследование мембран на основе полифениленоксида, модифицированного оксидом графена, для улучшенной первапорационной дегидратации этиленгликоля

Чепелева А.Д., Лямин В.П., Кузьмина А.И., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: chepeleva1999@yandex.com

Первапорация является одним из перспективных мембранных методов разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ. Важными преимуществами данного метода являются высокая энергоэффективность, экономичность, экологичность и компактность оборудования, что делает его альтернативой традиционным методам разделения. Быстрое развитие и активное применение данного процесса в различных областях промышленности требует разработки высокоэффективных мембран с заданными характеристиками.

В данной работе для первапорационной дегидратации важного промышленного вещества – этиленгликоля были разработаны новые высокоэффективные мембраны на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) путем модификации наночастицами оксида графена (ОГ). Были разработаны оптимальные условия получения композитов ПФО/ОГ с различным содержанием модификатора (0.1–0.9 масс.%) и диффузионные и композиционные мембраны на их основе. Влияние введения ОГ на структурные и физико-химические характеристики мембран было изучено различными методами анализа: ИК-Фурье спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), экспериментов по набуханию и измерениями краевого угла. Транспортные характеристики мембран были оценены при первапорационной дегидратации смеси этиленгликоль-вода в широком диапазоне концентраций (10–90 масс.% воды).

Было продемонстрировано, что введение даже небольшого количества ОГ (до 0.9 масс.%) в матрицу ПФО приводит к улучшению проницаемости модифицированных мембран, сохраняя высокую селективность по отношению к воде.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00043). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Рентгенодифракционные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.





**Порошковая смесь для получения микропористой керамики
на основе гидроксиапатита**

Чичулин С.Н., Сафронова Т.В.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: chichulinSN@gmail.com

Керамика на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) широко используется в качестве имплантатов для костной ткани благодаря подобию химического и фазового составов. Материалы на основе ГАП биосовместимы и могут использоваться в медицине в качестве пористой основы в конструкциях тканевой инженерии при замене утраченной или повреждённой костной ткани, а также в качестве субстратов для культивирования клеток.

Целью настоящей работы являлось получение порошковой смеси с заданным соотношением $\text{Ca/P} = 1.67$, включающей брусит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оксалат кальция моногидрат $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и пригодной для получения микропористой керамики.

Порошковую смесь получали в результате взаимодействия порошка ГАП с водным раствором щавелевой кислоты (1 моль/л) в условиях механической активации. По данным РФА после обработки ГАП в растворе щавелевой кислоты в условиях механической активации смесь содержала дигидрат гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брусит) и моногидрат оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые образуются по реакции (1):



Эволюция фазового состава керамики по данным РФА представлена в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов после обжига при различных температурах

25°C, после получения	200°C	600°C	1000°C	1100°C	1200°C
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaHPO_4 CaC_2O_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\cdot x\text{H}_2\text{O}$	γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ CaCO_3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaCO_3 (примесь)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (примесь)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Реакции (2)–(8) отражают процессы формирования фазового состава керамики, протекающие при нагревании.



Формирование микропористости керамики было обусловлено как присутствием пластинчатых частиц брусита/монетита/пирофосфата кальция, которые препятствовали уплотнению керамики при спекании, так и выделением газообразных продуктов, образующихся вследствие протекания процессов дегидратации и термической конверсии.

Таким образом, при 1200 °C была получена микропористая керамика на основе ГАП с диаметром пор от 1–2 до 10 мкм. Полученная керамика может быть рекомендована для использования в качестве костного имплантата.



Модификация поверхности МОКП UiO-66 с использованием фосфонат-замещенного порфирина никеля(II)

Шлыков И.В.¹, Бирин К.П.²

Студент, 2 курс специалитета

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

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

E-mail: ivan.shlykov.materials@mail.ru

Высокопористые Zr(IV)-содержащие металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают большой интерес как материалы, обладающие выдающейся термической, химической и механической стабильностью. Модификация МОКП за счет иммобилизации в их структуру функциональных молекул расширяет свойства получаемых гибридных материалов. Среди областей применений порфиринов можно выделить создание новых фотокатализаторов. Синтез гибридных материалов на основе обоих классов соединений позволит получить новые гетерогенные катализаторы, существенным преимуществом которых является возможность эффективной регенерации. Предположительно, при пост-синтетической модификации МОКП порфирины распределяются только по поверхности материала, что повышает доступность каталитических центров. Таким образом, цель исследования – разработка метода синтеза новых гибридных материалов с каталитически активной поверхностью.

В качестве МОКП выбрали UiO-66, методики получения которого хорошо изучены [1]. Для модификации материала выбрали порфирин, содержащий фосфонатные группы, для которых предполагалось прочное связывание с дефектными центрами UiO-66.

Для синтеза порфирина никеля(II) (Ni-H₈TPPP) реализовали 2 подхода (Рис. 1). Пути различались последовательностью стадий фосфорилирования и металлизации.

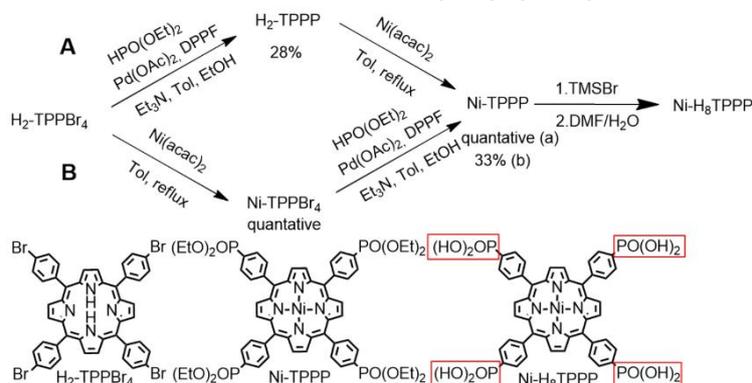


Рис. 1. Получение Ni-H₈TPPP.

Синтез гибридного материала проводили при взаимодействии UiO-66 и Ni-H₈TPPP в сольвотермальных условиях, аналогичных описанным [2]. По данным РФА полученный материал сохранил кристаллическую структуру, соответствующую UiO-66. Данные РЭМ показали сохранение размера частиц материала после модификации, в то время как удельная площадь поверхности уменьшилась в 2 раза. Набор полос в спектре диффузного отражения материала позволил сделать вывод о сохранении строения Ni-H₈TPPP при иммобилизации. По данным ТГА гибридного материала оказалось возможно оценить долю порфирина, которая составила 18 масс.%. Анализ данных ИК-спектрскопии позволил предположить бидентатный мотив связывания.

Таким образом, разработанный подход является новой стратегией для получения каталитически активных гибридных материалов на основе порфиринов и МОКП.

Литература

1. Birin K. P. et al. Immobilization of Heterocycle-Appended Porphyrins on UiO-66 and UiO-67 MOFs // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66, № 2. P. 193 -201.
2. Enakieva Y. Y. et al. Highly Proton-Conductive Zinc Metal-Organic Framework Based On Nickel(II) Porphyrinylphosphonate // Chem. – A Eur. J. 2019. Vol. 25, № 45. P. 10552–10556

Синтез и исследование органо-неорганических композиционных наноматериалов

*Шуайбов А.О.¹, Селимов Д.А.¹, Гюлахмедов Р.Р.¹, Рабаданова А.А.¹,
Абдурахманов М.Г.¹, Собола Д.С.^{1,2}, Касткова К.², Рамазанов Ш.М.³*

Студент 3 курса бакалавриата

¹ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, химический факультет,
Махачкала, Россия

²Брненский технологический университет, Брно, Чехия

³Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: abdulatip37@mail.ru

Композиционные органо-неорганические наноматериалы имеют огромное применение в различных областях, благодаря возможности контроля их физико-химических свойств. Одним из материалов для создания уникальных композитов является поливинилиденфторид (ПВДФ), обладающий сегнето-, пиро- и пьезоэлектрическими свойствами. В данной работе представлены результаты по синтезу органо-неорганического нановолоконного композита на основе ПВДФ с включенными внутри наночастицами α -Fe₂O₃ и исследованию его физико-химических свойств методами СЭМ, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии, РФЭС и ДСК [1]. Исследования показали, что включение наночастиц α -Fe₂O₃ способствует дополнительной кристаллизации и самополяризации ПВДФ в электроактивную β -фазу (рис.1).

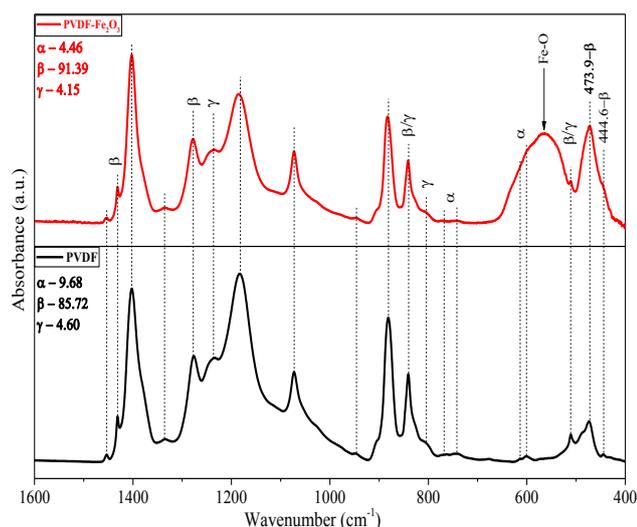


Рис. 1. ИК-Фурье спектры чистого ПВДФ и α -Fe₂O₃/ПВДФ.

С помощью РФЭС идентифицирован механизм межфазного ионно-дипольного электростатического взаимодействия наночастиц с ПВДФ, приводящего к самополяризации и кристаллизации структуры. Показано, что композитный материал обладает пьезофототронным эффектом. Пьезокаталитическую и пьезофотокаталитическую активность оценивали по разложению Метиленового Синего под воздействием ультразвука и УФ-видимого излучения. Эффективность пьезокатализа и пьезофотокатализа составила 60.4% и 99.5% соответственно. С помощью экспериментов по захвату активных окислительно-восстановительных форм установлено, что основным компонентом деградации МС являются радикалы \cdot ОН. Были обоснованно предложены два различных механизма образования радикалов \cdot ОН для пьезокатализа и пьезофотокатализа.

Литература

1. Orudzhev F. et al. Ultrasound and water flow driven piezophototronic effect in self-polarized flexible α -Fe₂O₃ containing PVDF nanofibers film for enhanced catalytic oxidation //Nano Energy. – 2021. – Т. 90. – С. 106586.

**Углепластик на основе трифункционального фталонитрила****Яковлев М.В., Морозов О.С., Булгаков Б.А.**

Аспирант 1 года обучения

Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yakovlevmaxim98@gmail.com

В современном мире неуклонно возрастает роль полимерных композитных материалов (ПКМ) в различных областях науки и техники. Новые, более термостойкие ПКМ, позволяют заменить больше металлических деталей и снизить вес конечного изделия. Фталонитрильные смолы являются наиболее термостойким классом связующих из известных на сегодняшний день, а также обладают высокими механическими характеристиками. В предыдущих исследованиях нашей группой был получен тризамещенный фталонитрил на основе фосфатной группы, модуль упругости смолы из которого оказался наиболее высоким среди описанных в литературе термореактивных полимеров.

Целью данной работы стало получение и изучение свойств ПКМ с добавлением нового трифункционального фталонитрила ТРР с высоким модулем упругости в состав коммерческого связующего PNT (ООО «ИТЕКМА»).

Для подбора состава связующего для получения ПКМ, методами вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были изучены реологические и термические свойства различных смесей с 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) и аминокфенольным фталонитрилом (АФН) в качестве отвердителей. Существующий состав PNT модифицировался введением нового тризамещенного фталонитрила ТРР. На основе полученных связующих методом вакуумной инфузии изготавливались ПКМ. Отверждение проводилось при 180 °С с постотверждением при 350 °С. В таблице 1 приведены основные механические характеристики полученных композитов.

Таблица 1. Сравнение свойств полученных композитов с композитом на основе связующего PNT + ДДС, постотвержденных при 350 °С

	PNT(ТРР) + ДДС	PNT + ДДС	PNT(ТРР) + АФН
Межслоевой сдвиг, МПа	25.2 ± 1.3	29.8 ± 2.5	33.4 ± 1.6
Прочность на сжатие, МПа	500 ± 44	589.8 ± 56.4	633 ± 50
Модуль упругости на сжатие, ГПа	73.5 ± 4.5	50.8 ± 1.4	56.9 ± 2.9
Деформация при сжатии, %	0.65 ± 0.1	0.68 ± 0.1	1.26 ± 0.16

Согласно полученным данным, введение трифункционального фталонитрила в состав связующего действительно позволяет значительно повысить модуль упругости отвержденного композита. При этом происходит небольшое снижение прочностных качеств за счет повышения хрупкости фталонитрильной матрицы. При использовании аминокфенольного отвердителя удалось получить ПКМ, превосходящий исходный по всем исследованным механическим характеристикам.

Таким образом, в работе наглядно показана возможность влиять на модуль упругости и прочность получаемого ПКМ на основе фталонитрилов с помощью введения нового трифункционального мономера ТРР.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).





ПОДСЕКЦИЯ

ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ, НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ

Жюри:

Клячко Наталья Львовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Смирнов Сергей Александрович, *н.с. (секретарь)*

Еремеев Николай Леонидович, *д.х.н., в.н.с.*

Метелёв Валерий Георгиевич, *д.х.н., в.н.с.*

Пометун Анастасия Александровна, *д.х.н., с.н.с.*

Упоров Игорь Владимирович, *к.ф-м.н., с.н.с.*

Тишков Владимир Иванович, *д.х.н., проф.*

Кудряшова Елена Вадимовна, *д.х.н., проф.*

Белогурова Наталья Георгиевна, *к.х.н., доц.*

Ле-Дейген Ирина Михайловна, *к.х.н., доц.*

Белова Алла Борисовна, *к.х.н., с.н.с.*

Терещенкова Валерия Феликсовна, *к.х.н., н.с.*

Чубарь Татьяна Анатольевна, *к.х.н., асс.*





**Анализ на макропористых полимерных слоях
для определения олигонуклеотидных замен в гене сериновой протеазы**

Александрова Н.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: natashaalex2017@yandex.ru

Определение олигонуклеотидных замен – важная задача в диагностике наследственных заболеваний. В настоящее время метод секвенирования нового поколения широко применяется для решения большого диапазона задач. Используя метод секвенирования, можно определять до 1000 однонуклеотидных полиморфизмов одновременно, однако данный подход характеризуется высокой стоимостью и недостаточной точностью определения в случае сложных мутаций. В связи с этим, для решения рутинных медицинских задач разработка биочипов с низкой плотностью лиганда является перспективным направлением исследования. Медицинские центры остро нуждаются во внедрении в практику высокоэффективных, миниатюрных и обеспечивающих достоверные результаты диагностических тест-систем.

Микрочипы представляют собой тест-системы с высокой аналитической чувствительностью, позволяющие проводить комплексный скрининг биологических веществ с минимальными затратами времени и дорогостоящих реагентов. Общий принцип работы биочипов основан на специфическом связывании молекулы-мишени, находящейся в анализируемом растворе с ее биокомплементарным партнером, точно расположенным на поверхности твердой матрицы. В данном проекте в качестве подложек использовали закрепленные на поверхности стекла макропористые метакрилатные слои на основе сополимера глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата, которые получали методом свободно-радикальной фотоинициируемой полимеризации. В качестве зондов для нанесения на поверхность микрочипа использовали олигонуклеотидные последовательности гена сериновой протеазы (CORIN, rs2271036), выбранные с использованием данных «Ensemble» data base, для осуществления ковалентной иммобилизации в олигонуклеотиды на стадии синтеза вводили аминоклипер. На поверхность микрочипа зонды наносили с использованием бесконтактного споттера. Варьируемыми параметрами при проведении иммобилизации являлись: концентрация олигонуклеотидов (тестируемыми: стандартную концентрацию - 50 мкмоль/л и 150 мкмоль/л) и количество наносимых точек (1, 2 и 5). Проводили гибридизацию с флуоресцентно-меченым ПЦР продуктом, для микрочипов на которые была нанесена 1 капля с концентрацией зондов 150 мкмоль/л была проведена серия экспериментов с удвоенным количеством ПЦР продукта. Методом твердофазного флуоресцентного анализа при длине волны 635 нм определяли связывание исследуемой ДНК с зондами. Эффективность анализа на биочипе оценивали по стандартным критериям: относительная интенсивность сигнала и соотношение сигнал/шум.

Разработаны тест-системы на основе трехмерных метакрилатных биочипов с иммобилизованными на поверхности последовательностями олигонуклеотидных лигандов для определения замен в гене сериновой протеазы (CORIN, rs2271036). Исследуемые генотипы на сконструированных микрочипах были определены корректно. Установлены оптимальные условия для реализации анализа, а именно: увеличение концентрации лигандов в 3 раза от стандартной при нанесении 1 капли, при этом максимальная величина относительной интенсивности сигнала составила 37500, максимальное значение соотношения сигнал/шум 280. Помимо этого, перспективным вариантом является печать 2 капель при стандартной концентрации зондов, при этом величина относительной интенсивности сигнала по сравнению с одинарной печатью увеличивается в 25 раз.





Системы гость-хозяин для решения биомедицинских задач: супрамолекулярные ассоциаты анионных деказамещенных производных пиллар[5]арена с лекарственными препаратами (рибонуклеазой Биназой и витаминами группы D)
Александрова Ю.И., Назмутдинова В.А., Шурник Д.Н., Стойков И.И.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: a.julia.1996@mail.ru

Супрамолекулярные архитектуры на основе макроциклических соединений в настоящее время привлекают внимание большого количества ученых для решения ряда биомедицинских задач посредством разработки новых биомиметических материалов. Дизайн подобных биосовместимых систем основан на селективности образовании комплексов типа «гость-хозяин» макроциклического рецептора и биологического субстрата (витамины, белковые и пептидные терапевтические агенты, РНКазы), обладающих биологической активностью по отношению к злокачественным неоплазиям, низкой токсичностью и возможностью визуализации проникновения вещества внутрь клетки.

В качестве молекул-хозяев активно применяются макроциклические соединения, среди которых можно выделить пиллар[5]арены. Благодаря контролируемому размеру макроциклической полости и псевдо-полости, образованной протяженными заместителями, синтетической доступности пиллар[n]аренов и легкости их функционализации возможно получение целевых водорастворимых и нетоксичных макроциклов, способных комплементарно взаимодействовать с биологическими субстратами.

Главная цель данной работы – разработка биосовместимой управляемой самособирающейся супрамолекулярной системы на основе водорастворимых деказамещенных тиапроизводных пиллар[5]арена для направленной целевой доставки лекарственного вещества адресно внутрь клетки.

Был предложен и реализован пошаговый направленный синтез водорастворимых декапроизводных пиллар[5]арена, содержащих в своей структуре карбоксилатные, сульфогруппы, а также флуоресцентную (FITC) метку. Структура полученных целевых макроциклов и промежуточных продуктов была подтверждена комплексом физических и физико-химических методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопия, MALDI и ESI масс-спектрометрия, элементный анализ). Методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии нами было показано, что полученные водорастворимые сульфопроизводные пиллар[5]арена демонстрируют способность к взаимодействию с биназой – одной из рибонуклеаз, обладающих противоопухолевой активностью. Методом спектрофотометрического титрования с использованием статистической модели BindFit были установлены стехиометрия комплекса макроцикл: препарат (1:2) и $\text{lg}K_{\text{асс.1:2}} = 5.71$. С помощью методов динамического светорассеяния и электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ) было установлено формирование наноструктурированных полимерных пленок сульфопроизводных пиллар[5]арена в присутствии витамина D3 и нанометровых сферических агрегатов с биназой ($d = 200\text{nm}$). Дополнительно была проведена оценка жизнеспособности модельных клеток А 549 при помощи МТТ- теста в присутствии синтезированных макроциклов.

Таким образом, полученные результаты могут найти применение для создания супрамолекулярных архитектур на основе тиапроизводных пиллар[5]арена, содержащих сульфогруппы и флуоресцентную метку, для стабилизации и пролонгации действия биопрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-73-00161.





**Разработка эффективных методов получения олигонуклеотидов
с гетероциклическими модификациями по межнуклеотидному фосфату**

Барановская Е.Е., Васильева С.В., Пышный Д.В.

Аспирант, 2 год обучения

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: evgenevnalizaveta@gmail.com

Высокий спрос на надежные инструменты для изучения структурных и конформационных полиморфизмов нуклеиновых кислот (НК), их изменчивости и внутренней динамики инициирует разработку новых подходов к синтезу различных типов модифицированных олигонуклеотидов. В последние десятилетия особое внимание уделяется модификации олигонуклеотидов по межнуклеотидному фосфату с целью улучшения свойств олигомеров, в том числе устойчивости к нуклеазам. Примером таких соединений являются разработанные в ИХБФМ СО РАН фосфорилгуанидиновые олигонуклеотиды [1].

Целью работы является развитие эффективных методов синтеза новых видов олигонуклеотидных производных, содержащих межнуклеотидные фосфатные остатки, модифицированные гетероциклическими группами.

В рамках данной работы были впервые получены фосфорамидатные производные олигодезоксирибонуклеотидов, содержащие межнуклеотидные N-бензимидазольные или -бензокса/(тиа)зольные группы. Отработана схема введения модификации по реакции Штаудингера в рамках автоматического твердофазного фосфитамидного метода синтеза. С высоким выходом получены частично и полностью модифицированные как гомонуклеотидные модельные олиготимидилаты, так и различные 10-тизвенные гетеронуклеотидные последовательности ДНК.

Исследована устойчивость полученных олигонуклеотидных производных в кислой среде и показано, что при $pH = 1$ и $37\text{ }^\circ\text{C}$ они практически не подвержены кислотному гидролизу. Методом термической денатурации с оптической регистрацией сигнала проведено сравнительное исследование термодинамической стабильности дуплексов нативных и модифицированных олигонуклеотидов с комплементарными цепями ДНК. Показано, что введение модификаций в структуру олигонуклеотидов заметно снижает термостабильность их комплексов при различной ионной силе раствора. Кроме того, показано, что введение модификаций бензоксо(и -тиа)золов приводит к появлению слабо детектируемой флуоресценции олигомеров, тогда как сами модифицирующие азиды такой способностью не обладают.

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

Литература

1. Bazhenov M., Shernyukoc A., Kupryushkin M., Pyshnyi D. Study of the Staudinger reaction and reveal of key factors affecting the efficacy of automatic synthesis of phosphoryl guanidinic oligonucleotide analogs // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2019. Vol. 45. № 6. P. 699-708.





**Человеческий сывороточный альбумин
как носитель для адресной доставки доксорубина**

Бауэр И.А.¹, Дмитриенко Е.В.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

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

*²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: i.bauer@g.nsu.ru

Системы доставки на основе человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) привлекают внимание исследователей вследствие нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости белка. ЧСА способен накапливаться в опухолях либо за счет эффекта повышенной проницаемости и удерживания, либо посредством рецептор-опосредованного трансцитоза [1]. Для повышения адресности конструкций на основе ЧСА возможно использование различных направляющих на опухоль компонентов. Функционализация белка легко осуществима благодаря наличию в его составе различных сайтов связывания.

Цель данной работы заключалась в исследовании ЧСА в качестве основы для конструирования систем доставки биологически активных соединений для дальнейших биомедицинских применений. В качестве терапевтического агента был выбран доксорубин – эффективное химиотерапевтическое средство, принцип действия которого заключается в интеркаляции между цепями ДНК. ЧСА снижает токсичность препарата, поддерживает постоянной его концентрацию в крови, а также способствует его проникновению в опухоль [2]. В качестве одного из вариантов нацеливающих лигандов была выбрана фолиевая кислота, специфически связывающаяся с фолатным рецептором, который сверх экспрессируется в раковых клетках [3]. Помимо фолиевой кислоты, в качестве потенциальных направляющих молекул были исследованы короткие модельные олигонуклеотиды нативной природы или содержащие фосфорилгуанидиновые модификации сахарофосфатного остова, приводящие к исчезновению заряда у нуклеиновых кислот. В ходе исследований был показан обратимый механизм связывания доксорубина с ЧСА, зависящий от pH. При нековалентной модификации ЧСА нацеливающими агентами были получены константы связывания, величины которых может быть недостаточно, чтобы комплекс между носителем и направляющим лигандом не подвергался разрушению в процессе доставки препарата в опухоль. Поэтому помимо нековалентного связывания были апробированы подходы ковалентной модификации человеческого сывороточного альбумина фолиевой кислотой и модельными олигонуклеотидами путем использования сшивающих реагентов или фотоактивации. Полученные данные играют важную роль для разработки новых систем доставки противоопухолевых препаратов на основе ЧСА и возможности интеграции конечного продукта в клиническую практику лечения опухолевых заболеваний.

Литература

1. Yu, L., Hua, Z., Luo, X., Zhao, T., Liu, Y. Systematic interaction of plasma albumin with the efficacy of chemotherapeutic drugs // *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Cancer.* – 2022. – Vol. 1877. – N. 1. – P. 188655.
2. Francesca Macii, T. B. Spectrofluorimetric analysis of the binding of a target molecule to serum albumin: tricky aspects and tips // *J. Inorg. Biochem.* – 2021. – Vol. 216. – P. 111305.
3. Mafi, S., Laroche-Raynaud, C., Chazelas, P., Lia, A. S., Derouault, P., Sturtz, F., Baaj, Y., Froget, R., Rio, M., Benoist, J. F., Poumeaud, F., Favreau, F., Faye, P. A. Pharmacoresistant Epilepsy in Childhood: Think of the Cerebral Folate Deficiency, a Treatable Disease // *Brain Sci.* 2020, Vol. 10, Page 762. – 2020. – Vol. 10. – N. 11. – P. 762.





**Применение латексных наночастиц
в разработке высокочувствительной иммунохроматографической тест-системы
для определения прокальцитонина в сыворотке и плазме крови**

Баянкина П.Э.^{1,2}, Свиридова М.А.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

²*Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий,
биотехнология, Москва, Россия*

E-mail: polina.day@mail.ru

Прокальцитонин (ПКТ) – специфический биомаркер бактериальной инфекции, измерение концентрации которого позволяет своевременно выявить наличие воспалительных процессов в организме человека [1]. Большим потенциалом для определения ПКТ обладает иммунохроматографический анализ (ИХА). Такой быстрый и качественный метод экспресс-тестирования необходим пациентам с септическими осложнениями, особенно в современных условиях антибиотикорезистентности.

Цель работы: создание высокочувствительной иммунохроматографической тест-системы для определения ПКТ в сыворотке и плазме крови.

В ходе исследования распространенный в ИХА маркер – коллоидное золото (КЗ) – заменен на латексные наночастицы (ЛНЧ) [2]. Применение ЛНЧ позволило увеличить количество антител (АТ) на поверхности одной наносферы ($d_{\text{ЛНЧ}} = 300 \text{ нм} > d_{\text{КЗ}} = 30 \text{ нм}$) и снизить расход реагентов при синтезе конъюгата за счет ухода от полислойной сорбции. Дополнительным преимуществом использования латексных частиц является возможность дифференцировать по цвету контрольную и аналитическую зоны тест-системы.

В процессе разработки ИХА на ПКТ оптимизированы условия синтеза конъюгатов, установлены концентрации антител в контрольной и тестовой зонах, подобраны материалы мультимембранного композита, выбран буферный состав для проведения анализа без разбавления образца, проверены стабильности и хранение готового теста.

В результате создана двухцветная высокочувствительная тест-система для определения ПКТ в сыворотке и плазме крови. Время проведения анализа 15 минут. Аналитическая чувствительность составляет 30 пг/мл. Данная разработка позволяет проводить мониторинг прокальцитонина на низких концентрациях и оценивать эффективность назначенной терапии.

Литература

1. Choi J.J., McCarthy M.W. Novel applications for serum procalcitonin testing in clinical practice// Expert Rev. Mol. Diagn. 2018. Vol.18. P.27-34.
2. Nguyen V. T., Song S. Recent advances in high-sensitivity detection methods for paper-based lateral-flow assay// Biosens. Bioelectron. 2020. Vol. 152. N 112015.



Применение конъюгата поллоксамера P188 с родамином Б в качестве флуоресцентной метки для визуализации биораспределения наночастиц PLGA

Бейгуленко Д.В., Семёнкин А.С., Малиновская Ю.А., Ковшова Т.С., Гельперина С.Э.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: beigulenkodm@gmail.com

Поллоксамеры (плюроники), представляющие собой амфифильные блок-сополимеры полиэтиленоксида (PEO) и полипропиленоксида (PPO), нашли широкое применение в области создания различных систем доставки лекарственных веществ (ЛВ) [1]. В частности, покрытие наночастиц (НЧ) из сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) поллоксамером 188 (P188, PEO₈₀-PPO₂₇-PEO₈₀) позволяет им преодолевать гематоэнцефалический барьер и доставлять связанное с ними ЛВ непосредственно в головной мозг [2].

Одним из наиболее мощных инструментов для детального изучения биораспределения систем доставки является интравитальная флуоресцентная микроскопия. Для использования этого метода в случае PLGA НЧ, покрытых P188, необходимо введение в состав P188 флуоресцентной метки. Цель настоящей работы – разработка метода получения конъюгата поллоксамера P188 с флуоресцентным красителем родамином Б (P188-RhB) (схема 1) и изучение его сорбции на PLGA НЧ.

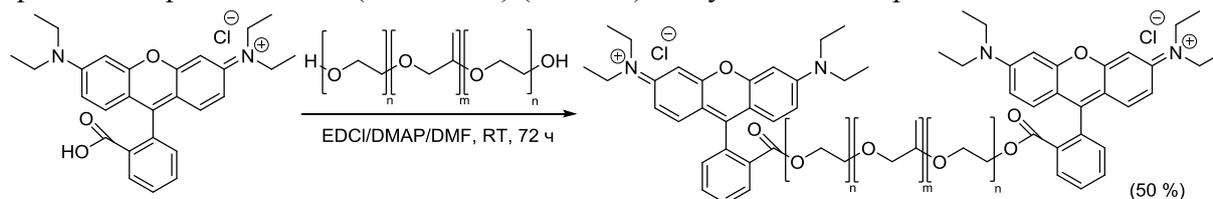


Схема 1. Синтез конъюгата поллоксамера P188 с родамином Б.

Для конъюгации P188 с красителем использовали карбодиимидный метод. Конъюгация приводила к незначительному снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) P188 и способствовала его сорбции на PLGA НЧ (таблица 1). Для изучения внутриклеточного распределения методом лазерной конфокальной флуоресцентной микроскопии использовали систему с двойной меткой: НЧ получали из PLGA, меченного красителем Cy5 (PLGA-Cy5), затем покрывали их P188-RhB. Эксперименты *in vitro* показали высокую степень колокализации P188-RhB и PLGA-Cy5. Таким образом, конъюгат P188 с родамином Б (P188-RhB) является удобной меткой для визуализации биораспределения исследуемых НЧ.

Таблица 1. ККМ и сорбция на НЧ PLGA P188 и P188-RhB

Полимер	ККМ, мг/мл	Сорбция через 30 мин инкубирования НЧ PLGA в 1 % растворе поллоксамера, мкг/мг PLGA
P188	3.1	7.72 ± 5.45
P188-RhB	1.0	22.43 ± 0.57

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки № 075-15-2020-792 (уникальный идентификатор RF-190220X0031).

Литература

- Zarrintaj P., Ramsey J.D., et. al. Poloxamer: a versatile tri-block copolymer for biomedical applications // *Acta Biomater.* 2020. Vol. 110. P. 37–67.
- Maksimenko O., Malinovskaya Y., et al. Doxorubicin-loaded PLGA nanoparticles for the chemotherapy of glioblastoma: towards the pharmaceutical development // *Int. J. Pharm.* 2019. Vol. 572. P. 118733.

**Участие клеточных белков SFPQ и NONO в транскрипции ВИЧ-1****Белова У.Д.***Студентка, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: ulianaabelova@gmail.com*

В ходе жизненного цикла вируса иммунодефицита человека 1 типа (ВИЧ-1) клеточные белки могут оказывать влияние на его репликацию. Изучение клеточных белков, участвующих в регуляции транскрипции с промотора ВИЧ-1, крайне актуально, поскольку в перспективе поможет детально понять особенности процесса регуляции транскрипции ВИЧ-1 и, в частности, механизм поддержания и выхода из латентности, что может позволить найти подходы к его регуляции. Известно, что клеточные белки SFPQ и NONO участвуют в репликации вируса [1,2,3], однако механизм участия детально не изучен.

Настоящая работа посвящена изучению регуляции транскрипции с промотора ВИЧ-1 белками SFPQ и NONO. Для изучения влияния SFPQ и NONO на транскрипционную активность промотора ВИЧ-1 была использована репортерная система на основе вектора, кодирующего ген люциферазы светлячка, находящегося под контролем промотора ВИЧ-1 длинного концевой повтора (LTR). Репортерный вектор трансфицировали в клетки НЕК293Т с повышенным или пониженным уровнем белков SFPQ или NONO, и по уровню люминесценции лизата, нормированного на количество тотального белка в лизате, оценивали влияние белков на экспрессию с промотора ВИЧ-1. Эффективность изменения уровня белков подтверждали с помощью Вестерн-блота.

Мы обнаружили, что клеточные белки SFPQ и NONO положительно влияют на транскрипцию репортера с промотора ВИЧ-1, уровень экспрессии люциферазы повышается на 40 и 20% соответственно. Для обоих белков мы показали, что это влияние связано с наличием в LTR промоторе ВИЧ-1 модуляторного региона (1-322 п.о.), т.к. суперэкспрессия SFPQ и NONO не влияла на экспрессию люциферазы с LTR, из которого был удален этот регион.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-04-00437.

Литература

1. P. Yadav, S. Sur, D. Desai, S. Kulkarni, V. Sharma, V. Tandon, Interaction of HIV-1 integrase with polypyrimidine tract binding protein and associated splicing factor (PSF) and its impact on HIV-1 replication // *Retrovirology*. 2019. Vol. 16. P. 1–18.
2. C. St. Gelais, J. Roger, L. Wu, Non-POU Domain-Containing Octamer-Binding Protein Negatively Regulates HIV-1 Infection in CD4+ T Cells // *AIDS Res. Hum. Retroviruses*. 2015. Vol. 31. P. 806–816.
3. Zolotukhin A.S., Michalowski D., Bear J., Smulevitch, Traish A.M., Peng R., Patton J., Shatsky., Felber B.K. PSF acts through the human immunodeficiency virus type 1 mRNA instability elements to regulate virus expression // *Mol. Cell Biol*. 2003. Vol 23. No. 18. P. 6618-6630.





Сравнение ДНК-зондов для детекции транс-нуклеазной активности РНК-зависимой эндонуклеазы Cas12a

Буркин К.М.¹, Иванов А.В.², Сафенкова И.В.², Жердев А.В.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

E-mail: burkin-kost@yandex.ru

Детекция ДНК – важная биоаналитическая задача. В настоящее время для этой цели наиболее широко используется метод ПЦР. Однако изотермические амплификационные методы ДНК-детекции, исключающие необходимость в термоциклере, существенно упрощают процедуру тестирования. Перспективным направлением в этой области является разработка аналитических систем на основе CRISPR-Cas.

В настоящей работе использовалась РНК-зависимая эндонуклеаза Cas12a, обладающая высокой специфичностью к детектируемой двуцепочечной (дц) ДНК. При связывании с дцДНК комплекс РНК-Cas12a приобретает транс-эндонуклеазную активность в отношении любых одноцепочечных (оц) ДНК фрагментов (ДНК-зондов). Включение метки в состав ДНК-зонда, закрепленного на носителе, позволяет по высвобождению этой метки регистрировать транс-эндонуклеазную активность Cas12a, отражающую наличие в пробе определенной дцДНК. Целью настоящей работы являлось сравнение ДНК-зондов, отличающихся длиной и структурой.

В качестве носителя был выбран 96-луночный микропланшет. На носителе иммобилизовали ДНК-зонд, либо полностью являющийся оцДНК (поли-dT последовательности длиной от 10 до 145 нк.), либо включающий двуцепочечный фрагмент (от 20 до 1000 п.о.), соединенный через ПЭГ-линкер с одноцепочечным участком поли-dT (15 нк.). Все зонды были мечены флуоресцеином и биотином на противоположных концах. Закрепление зонда на поверхности микропланшета обеспечивало взаимодействие адсорбированного стрептавидина с биотином. Флуоресценцию до и после нуклеазной активности Cas12a регистрировали при длинах волн 498/517 нм. Детектируемая дцДНК и дцДНК-зонды были получены методом ПЦР, оцДНК-зонды приобретены в Lumiprobe. Детектируемый дцДНК фрагмент соответствовал участку рибосомальной ДНК бактерии *Dickeya solani* (возбудитель черной ножки картофеля). Гайдовая (г) РНК получена транскрипцией и очищена от ДНК-фрагментов ДНКазой 1. Все полученные ДНК и РНК охарактеризованы методом электрофореза.

Анализ проводился согласно следующей схеме: 1) получение комплекса гРНК с Cas12a, 2) активация транс-нуклеазной активности детектируемой дцДНК, 3) добавление активированного комплекса к предварительно иммобилизованным ДНК-зондам, 4) измерение сигнала меток после гидролиза ДНК-зондов. Длительность гидролиза была выбрана по выходу кинетической кривой на насыщение и составила 30 мин.

Регистрация флуоресцеина, отщепленного в результате гидролиза, показала, что оптимальная длина дцДНК-зондов составляет 160 п.о., а оцДНК-зондов, не содержащих дцДНК, – 30 нк. Аналитическим сигналом также может быть флуоресценция метки, оставшейся на поверхности микропланшета. В этой схеме оптимальная длина дцДНК-зондов составляет 300 п.о., а оцДНК-зондов – 145 нк.

Полученные результаты подтверждают, что ДНК-зонды, иммобилизованные на носителе, могут быть эффективным инструментом регистрации нуклеазной активности Cas12a в аналитических CRISPR-Cas системах.





Изучение применения бактериальных пурипнуклеозидфосфорилаз из мезофильных и термофильных источников в синтезе природных и модифицированных нуклеозидов

Бычек И.А.^{1,2}, Варижук И.В.¹, Михайлов С.Н.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия*

²*РТУ-МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: ira88087642@gmail.com

Пурипнуклеозидфосфорилазы (ПНФ) (КФ 2.4.2.1) – ферменты нуклеинового обмена, принимающий участие в утилизации и реутилизации пуриновых нуклеотидов. Данный тип ферментов катализирует обратимый фосфоролиз пуриновых нуклеозидов как природного происхождения, так и их модифицированных аналогов. Бактериальные ПНФы широко используются в синтезе аналогов нуклеозидов, которые активно применяются в качестве противовирусных и противоопухолевых препаратов (флударабин, клофарабин, рибавирин, меркаптопурин, тиогуанин и др.) [1,2]. В последнее время все больше внимания сосредоточено на использовании аналогов нуклеозидов в качестве антибактериальных агентов, которые могут являться альтернативой для лечения пациентов с заболеваниями, вызванными антибиотико-резистентными штаммами [3].

Аналоги нуклеозидов могут быть получены как химическим, так и ферментативным синтезом. У ферментативного синтеза существует ряд преимуществ: высокая региоселективность и стереоспецифичность, а также, что особенно важно, экологичность. Однако, использование ферментов ограничено по причине их низкой стабильности в жестких условиях (при повышенной температуре, при высоких или низких значениях pH, в присутствии органических растворителей). Данные ограничения возможно нивелировать при использовании ферментов из различных экстремофильных источников, в том числе из термофильных микроорганизмов. Использование ферментов из различных источников может расширить диапазон возможностей применения ферментативных реакций, что обеспечит оптимизацию условий синтеза. Например, позволит применять повышенные температуры или органические растворители для улучшения растворимости субстратов.

В данной работе на примере ПНФ из мезофильных (*Escherichia coli* и *Enterobacter cloacae*) и термофильных (*Thermus thermophilus* I и II типа) источников, нами была изучена субстратная специфичность и измерены основные кинетические характеристики фосфоролиза как природных субстратов – рибонуклеозидов, так и их аналогов – арабинонуклеозидов в присутствии данных ферментов. Исследована зависимость ферментативной активности от температуры и содержания ряда органических растворителей, а также долгосрочная стабильность при повышенных температурах. С учетом подобранных условий нами была изучена возможность применения ПНФ в синтезе ряда природных нуклеозидов и модифицированных аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-14-00346. Выражаем благодарность заведующему лаборатории биофармацевтических технологий ИБХ РАН Есипову Р.С. за любезно предоставленные ПНФы.

Литература

1. De Clercq E., Li G. Approved antiviral drugs over the past 50 years // *Clinical microbiology reviews*. 2016. Vol. 29. №. 3. P. 695-747.
2. Galmarini C. M., Mackey J. R., Dumontet C. Nucleoside analogues and nucleobases in cancer treatment // *The lancet oncology*. 2002. Vol. 3. №. 7. P. 415-424.
3. Thomson J. M., Lamont I. L. Nucleoside analogues as antibacterial agents // *Frontiers in microbiology*. 2019. Vol. 10. P. 952.





**Исследование каталитических параметров олигомерных форм
L-Аспарагиназы *Erwinia carotovora* спектральными методами
в системе обращенных мицелл ПАВ**

Ваничкин Д.А., Кудряшова Е.В.

Студент 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 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. Исследование молекулярных деталей действия L-аспарагиназных препаратов 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. 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.

Методами ИК-, УФ- и Флуоро- спектроскопии были получены кинетические кривые. Методами спектроскопии в водном растворе были определены константа Михаэлиса и удельная каталитическая активность фермента при $\text{pH} = 7.5$. Была разработана методика по исследованию каталитической активности в системе обращенных мицелл ПАВ методом ИК-спектроскопии. Применимость методики доказана проведением аналогичного исследования существующей методикой с реактивом Несслера и последующим измерением образцов на спектрофотометре. Проведено исследование каталитической активности на флуориметре с флуоресцентным субстратом. Получены зависимости удельной активности фермента от степени гидратации обращенных мицелл. Степень гидратации обращенных мицелл сопоставляли с олигомерным составом фермента методом седиментации.

В итоге были определены каталитические параметры олигомеров L-Аспарагиназы *Erwinia Carotovora*. Мы разработали и подтвердили методику определения каталитической активности фермента в обращенных мицеллах с помощью ИК-спектроскопии. Также получена зависимость удельной активности L-Аспарагиназы от олигомерного состава. Как главный итог работы было определено, что димерная форма фермента имеет наибольшую активность.

Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия) и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.



**Ферментативный синтез новых фторсодержащих
и липофильных аналогов нуклеозидов****Варга М.А.¹, Данилова К.В.¹, Тутова А.Р.¹, Борох В.Н.¹, Козлова А.А.^{1,2}***Студент, 4 курс обучения*¹*РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
кафедра химии и технологии биологически активных соединений,
медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Москва, Россия*²*Институт молекулярной биологии В. А. Энгельгардта Российской академии наук
(ИМБ РАН), Москва, Россия**E-mail: misha.varga.00@bk.ru*

Природные нуклеозиды и их аналоги являются перспективной базой для разработки новых лекарственных средств. Методы ферментативного трансгликозилирования широко применяются для получения лекарственных веществ на основе нуклеозидов и их аналогов и основаны на реакции переноса углеводного остатка с одного гетероциклического основания на другое [1]. В качестве катализаторов данных реакций выступают нуклеозидфосфорилазы (НФ), которые осуществляют обратимый фосфоролит (2'-дезоксир)ибонуклеозидов/рибонуклеозидов с образованием соответствующего гетероциклического основания и α -D-(2-дезоксир)ибофуранозо-1-фосфата ((d)Rib-P). ((d)Rib-P является гликозил-донором для другого основания. В работе были изучены подходы к оптимизации реакции трансгликозилирования с использованием 7-метил-2'-дезоксигуанозина (7-Me-dGuo) качестве донора углеводного остатка для получения пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов. Разработана схема синтеза из более доступных рибонуклеозидов фторсодержащих дезоксирибонуклеозидов – потенциальных ингибиторов репродукции энтеровирусов в клетке [2]. Получены новые производные кладрибина, содержащие в положении 6 пурина хиральный углеводородный фрагмент. Уникальность данной группы соединений связана с возможностью их селективного воздействия на несколько мишеней, например, на ДНК-полимеразу и аденозиновые рецепторы, что имеет большое значение для создания прототипов лекарств комбинированного действия.

Ранее в лаборатории дизайна и синтеза биологически активных соединений (ДиСБАС) ИМБ РАН были изучены подходы к оптимизации реакции трансгликозилирования с использованием 7-Me-dGuo в качестве исходного субстрата для получения dRib-1-P, 5-замещенных производных 2'-дезоксигуанидина, кладрибина и аллопуринол-рибозидов, была предложена теоретическая модель процесса трансгликозилирования, которая может применяться для количественной оценки влияния начальных условий на результат трансгликозилирования [3].

В ходе работы был проведен сравнительный анализ реакции трансгликозилирования с участием пуриновых (ПНФ) и пиримидиновых (УрФ, ТФ) нуклеозидфосфорилаз *E. coli*. Выбор ферментов бактериального происхождения в качестве катализаторов был обусловлен их широкой субстратной специфичностью, оптимумом pH в нейтральной/слабощелочной средах и достаточно широким рабочим интервалом температур, что позволяет проводить реакцию в мягких условиях без заметного неспецифического расщепления N-гликозидной связи с выходами целевых продуктов, близкими к теоретически предсказываемым.

Выражаем благодарность сотрудникам ИМБ РАН к.х.н., с.н.с. Дреничеву М.С. и к.х.н., с.н.с. Алексееву К.С. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 21-14-00346.

Литература

1. Mikhailopulo & Miroshnikov. *Acta Naturae*. **2010**, Vol.2, P.36-56.
2. Дреничев М.С., Дорина Е.О. и др. *Доклады Академии Наук*. **2022**, Vol.502, P.33-40.
3. Alexeev, C.S. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, Vol.360, P.3090–3096.



**Биогенные наночастицы серебра и сульфида кадмия как функциональные противомикробные агенты нового поколения****Власова А.Ю.¹, Журавлева О.А.², Кулигин В.С.²**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹«РТУ МИРЭА», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия²НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс генетических исследований (ГосНИИгенетика), Москва, РоссияE-mail: a.y.vlasova@yandex.ru

В настоящее время для производства функциональных наночастиц различного химического состава является востребованным «зеленый» подход, основанный на восстановлении и стабилизации наноструктур биосубстратами – бактериями, грибами, экстрактами растений – в присутствии ионов металлов и источников серы. Ключевым преимуществом биосинтезированных нанокристаллов является наличие биоорганического покрытия, способствующего их стабилизации и биосовместимости, что важно для биомедицины [1].

Целью работы являлась оценка биоцидной активности наночастиц серебра и сульфида кадмия (NPsAg, NPsCdS), синтезированных в присутствии бактериальных клеток *Bacillus subtilis* 168, в отношении модельных тест-штаммов микроорганизмов – грамотрицательной бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1 (B-9861) и грамположительных *B. subtilis* 168 (B-7360), *Bacillus licheniformis* (B-10956).

Эксперименты проводили с использованием чашек Петри методом диффузии NPs в 0.8 % агар, содержащий суспензии клеток соответствующей тест-культуры. В лунки (диаметр 8 мм) вносили по 50 мкл образцов водной суспензии NPsAg, NPsCdS в концентрациях 2.0 и 3.0 мг/мл, соответственно. В качестве контроля использовали стерильную воду. Инкубация составляла 24–48 ч при оптимальных температурах роста микроорганизмов (30 и 37 °С). Биоцидную активность биогенных NPs оценивали по величине зоны ингибирования тест-культуры (Таблица 1).

Характер ингибирования тест-культур наночастицами различался наличием двух зон подавления для NPsAg (прозрачная/мутная зоны) и одной прозрачной зоной для NPsCdS. Грам(+) бактерии рода *Bacillus* оказались чувствительными как к NPsAg, так и к NPsCd, тогда как грам(–) *S. oneidensis* восприимчива только к действию NPsAg.

Таким образом, биогенные наночастицы серебра и сульфида кадмия могут быть востребованы в качестве функциональных противомикробных агентов нового поколения.

Таблица 1. Зоны подавления роста тест-культур NPsAg, NPsCdS

Тест-штаммы	NPsAg	NPsCdS
	Зоны ингибирования (мм)	
<i>B. licheniformis</i> B-10956	15/22 ± 1.0	28 ± 2.0
<i>B. subtilis</i> 168 B-7360	12/22 ± 2.0	18 ± 1.0
<i>S. oneidensis</i> MR-1 B-9861	14 ± 1.0	0

Примечание. Эксперимент проведен в трех независимых повторах.

Исследование поддержано государственным заданием НИЦ «Курчатовский институт» № АААА-А20-120093090016-9.

Литература

1. Gahlawat G., Choudhury A.R. A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 12944-12967. doi: 10.1039/C8RA10483B





Влияние G-квадруплексных структур на метилирование CpG-сайтов в модельных ДНК-дуплексах

Генатуллина А.И., Лойко А.Г., Громова Е.С.

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: adelyagenatullina@yandex.ru

У млекопитающих метилирование ДНК по остаткам цитозина в CpG-сайтах осуществляет *de novo* ДНК-метилтрансфераза (МТазой) Dnmt3a. С-концевой каталитический домен белка (Dnmt3a-CD) проявляет метилирующую активность даже в отсутствии N-концевой регуляторной области.

В промоторах некоторых генов доказано существование G-квадруплексов (G4). Промоторы онкогенов, в отличие от генов-супрессоров опухолей, должны быть метилированы, однако данные о возможном влиянии G4 на метилирование отсутствуют. Целью работы стало установление закономерностей влияния G4 на метилирование ДНК МТазой Dnmt3a-CD. В качестве модельных систем были взяты ранее разработанные синтетические ДНК-дуплексы с встроенными G4 и петлеобразными структурами [1]:



Рис. 1. Модельные ДНК-дуплексы.

ДНК-дуплекс 76/95-G4 содержит в своем составе последовательность (GGGT)₄, которая складывается в параллельный квадруплекс [1]. В качестве контроля использован ДНК-дуплекс 76/95-loop с неструктурированным (GT)₈-трактом. Дизайн системы позволяет проследить за метилированием конкретного CpG-сайта, находящегося на значительном расстоянии от неканонической структуры и входящего в сайт узнавания эндонуклеазы рестрикции R.Hin6I (рис. 1).

Эффективность метилирования ДНК-дуплексов МТазой Dnmt3a-CD изучена методом защиты от расщепления ДНК эндонуклеазой R.Hin6I. Отработаны условия определения степени метилирования конкретного CpG-сайта в составе ДНК-дуплексов и рассмотрено влияние концентрации Dnmt3a-CD на их метилирование. При высокой концентрации белка статистически значимой разницы в эффективности метилирования ДНК-дуплексов не выявлено. При пониженной концентрации Dnmt3a-CD, согласно предварительным данным, метилированию подвергается только канонический ДНК-дуплекс 76/76. Таким образом, наблюдается зависимость эффективности метилирования модельных ДНК-дуплексов от наличия G4 в их составе. В ходе дальнейшей работы планируется варьировать расстояние между метилируемым CpG-сайтом и G4 с целью выявить влияние наличия G4 на активность Dnmt3a-CD. Результаты настоящего исследования позволят определить роль квадруплексных структур в процессе метилирования ДНК.

Поддержано грантом РНФ № 22-24-00368. Выражаем благодарность проф. Кубаревой Е.А. за предоставленные ДНК-дуплексы.

Литература

1. Pavlova A. et al. Responses of DNA mismatch repair proteins to a stable G-quadruplex embedded into a DNA duplex structure // Int. J. Mol. Sci. 2020. Vol. 21. P. 8773.





Влияние механизма термоденатурации L-аспарагиназ из бактериальных источников *Erwinia Carotovora*, *Rhodospirillum Rubrum* и *Thermococcus Sibiricus* на их конформационную стабильность и каталитические параметры

Генин А.К., Кудряшова Е.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: alex.genin@mail.ru

L-аспарагиназа (ЕС 3.5.1.1) – фермент, катализирующий превращение аминокислоты L-аспарагина в L-аспарагиновую кислоту [1]. В настоящее время L-аспарагиназы ввиду их противоопухолевой активности широко используются в лечении острого лимфобластного лейкоза [2]. Однако коммерческое использование L-аспарагиназы в медицинской и пищевой промышленности требует повышения эффективности и продолжительности действия фермента. В связи с этим представляется актуальным исследование L-аспарагиназ из термофильных бактерий. [3]

Целью данной работы являлось установление корреляций между механизмом термоденатурации L-аспарагиназ и их конформационной стабильностью и каталитическими параметрами.

Изменения во вторичной структуре ферментов в ходе термоденатурации были определены из изменений в КД-спектрах в дальнем УФ диапазоне (200–260 нм). Методом деконволюции КД-спектров была получена информация о содержании вторичных структур в ферментах в зависимости от температуры. Анализ результатов показал, что для аспарагиназ характерно высокое содержание α -спиралей, которые переходят в неупорядоченные структуры. Фазовый переход сопровождается агрегацией молекул ввиду гидрофобных взаимодействий между экспонированными в раствор гидрофобными группами, а также образования параллельных и антипараллельных β -листов.

Расчет термодинамических параметров денатурации указанных ферментов проводился по термограммам, регистрировавшимся с помощью КД-спектроскопии при длине волны 220 нм в температурном диапазоне 25–90 °С. В результате были получены значения ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , ΔG°_{298} денатурации для каждой из аспарагиназ. Значения свободных энергий коррелируют с литературными данными по константам скорости термоинактивации.

Из результатов исследования вторичных структур сделан вывод, что для указанных L-аспарагиназ механизм термоинактивации связан не только с денатурацией, но и с последующей агрегацией. Явление агрегации характерно для более массивных EwA и ThA, но почти не наблюдается для RrA. Механизм агрегации смешанный: образуются и гидрофобные аморфные агрегаты, и регулярные фибриллярные β -структуры.

Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия) и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.

Литература

1. Lopes, A.M.; de Oliveira-Nascimento, L.; Ribeiro, A et al. Therapeutic L-asparaginase: upstream, downstream and beyond. // Crit. Rev. Biotechnol., 2017, 37, 82–99.
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. Dumina, M., Zhgun, A., et al.: A novel L-asparaginase from hyperthermophilic archaeon *Thermococcus Sibiricus*: heterologous expression and characterization for biotechnology application // Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 9894





Изучение адсорбции ДНК-дуплексов, содержащих комплементарные несоответствия, на наночастицах золота

Горбунова Е.А.^{1,2}, Епанчинцева А.В.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Новосибирский государственный университет,

факультет естественных наук, химическое отделение, Новосибирск, Россия

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

Новосибирск Россия

E-mail: gorbunova-ekaterina@inbox.ru

Ассоциаты наночастиц золота (НЧЗ) с нуклеиновыми кислотами (НК) известны в биомедицине как многообещающая основа для создания эффективных систем внутриклеточной доставки терапевтических НК благодаря своей нетоксичности и химической инертности. Также ассоциаты НЧЗ-НК широко используют в разработке диагностических систем из-за их уникальных оптических свойств. Ранее в лаборатории биомедицинской химии ИХБФМ СО РАН была изучена нековалентная адсорбция одноцепочечных (оц) ДНК на НЧЗ в условиях низкой ионной силы [1]. При этом полного и исчерпывающего представления о механизме адсорбции двухцепочечных (дц) ДНК в литературе до сих пор не представлено.

Цель работы - исследование нековалентной адсорбции дцДНК (20 п.о.), содержащих комплементарные несоответствия («нависания»), на сферических НЧЗ в условиях низкой ионной силы. «Нависания», составленные из одного, двух или четырех высокоаффинных к НЧЗ TTGTTG-мотивов, находились на 3'-конце ДНК-цепей.

Исследовали кинетические аспекты связывания ДНК и НЧЗ по электрофоретической подвижности ассоциатов НЧЗ в 0.8 % агарозном геле. Установили, что значение времени полунасыщения НЧЗ дуплексом с TTGTTG-нависанием было меньше, чем для ассоциата с тупоконечным дуплексом вследствие разных режимов взаимодействия дуплексов различного строения с НЧЗ. Показано, что увеличение длины нависания с мотивом TTGTTG от 0 до 24 нуклеотидов не изменило достигаемый уровень покрытия оцДНК на НЧЗ, хотя длина олигонуклеотида изменилась в 2,2 раза, то есть высокоаффинный мотив выступает в роли «якоря» и обеспечивает компактное размещение олигонуклеотида на поверхности НЧЗ. Однако включение высокоаффинного «нависания» длиной 12–24 н. в состав дцДНК не увеличило эффективность его адсорбции на НЧЗ. Выявили, что при получении ассоциатов НЧЗ с ДНК в различных температурных условиях (в диапазоне от 15 до 45 °С) существует более одного термодинамически устойчивого состояния системы НЧЗ-ДНК для некоторых из изученных дцДНК. В каждом из этих состояний система НЧЗ-ДНК представляет собой набор разнозаряженных ассоциатов, представленность которых различна в зависимости от условий получения ассоциатов. Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на кооперативный характер связывания ДНК и НЧЗ.

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

Литература

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





**Модифицированные белковые наночастицы
для доставки противоопухолевого препарата — доксорубицина**

Григорьева Е.В.^{1,2}, Дмитриенко Е.В.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

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

²*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: e.grigoreva4@gsu.ru

Изучение и лечение онкологических заболеваний – одна из основных задач современной биомедицины. Химиотерапия, как одна из основных вариантов лечения онкологических заболеваний, заключается в использовании цитостатиков. Химиопрепараты чаще всего вводятся внутривенно, реже перорально, за счет чего они распространяются по организму и атакуют не только опухолевые, но и здоровые активно делящиеся клетки и накапливаются в них в той степени, в которой онкопрепарат имеет сродство к данным органам и тканям. Чтобы избежать данной проблемы, активно разрабатывают новые системы, обеспечивающие направленную доставку лекарственных средств. В качестве лекарственных носителей используют, в том числе наночастицы (НЧ)[1]. НЧ на основе природных биополимеров нетоксичны, биосовместимы и бидеградируемы. Имобилизация на поверхности НЧ лекарственных веществ и флуоресцентных красителей позволит совместить терапию и диагностику в качестве реализации концепции тераностики. Для нацеливания НЧ на опухолевые клетки используют иммобилизацию поверхности адресующими векторами, например, фолиевой кислотой, т.к. в опухолевых тканях сверхэкспрессируются фолатные рецепторы, вследствие чего лекарственные конструкции становятся селективными объектами по отношению к патологическим клеткам.

Целью работы является получение НЧ из альбумина и исследование перспектив их использования в качестве компонентов систем доставки лекарственных препаратов. Получены НЧ из альбумина с использованием в качестве сшивающего агента глутарового альдегида в спирте ($d = 87 \pm 4$ нм, ИПД = 0.23 ± 0.012).

Осуществлены варианты функционализации поверхности остатками фолиевой кислоты, которая может выступать в качестве направляющего лиганда при конструировании систем доставки ($d = 180 \pm 4$ нм, ИПД = 0.25 ± 0.05). Исследована эффективность загрузки полученных НЧ противораковым препаратом – доксорубицином в двух вариантах: постсинтетическая сорбция доксорубицина на поверхность НЧ ($d = 237 \pm 5$ нм, ИПД = 0.27 ± 0.015) и при совместном синтезе НЧ в присутствии доксорубицина ($d = 150 \pm 4$ нм, ИПД = 0.214 ± 0.02). Емкость НЧ по лекарственному препарату составила 80 ± 0.5 мкг/мл и 75 ± 0.3 мкг/мл, соответственно. Исследована эффективность высвобождения препарата из наноконструкций при различных рН раствора 3–7 и протеолитического фермента – протеиназы К.

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

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

Литература

1. Stueber, D.D.; Villanova, J.; Aponte, I.; Xiao, Z. Magnetic Nanoparticles in Biology and Medicine: Past, Present, and Future Trends. *Pharmaceutics* 2021, 13, 943.





Исследование роли пропептида в стабилизации и функционировании рекомбинантной коллагеназы SerP38 *Tenebrio molitor*

Губаева А.С.¹, Жиганов Н.И.², Терещенкова В.Ф.¹,
Bandani A.R.³, Филиппова И.Ю.¹, Элидина Е.Н.⁴

Студентка, 5 курс специалитета

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

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

³Department of Plant Protection, College of Agriculture and Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, 31587-77871, Iran,

⁴Московский 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 семейства химотрипсина S1 играют важную роль в осуществлении пищеварительной функции у насекомого *Tenebrio molitor*. Изучение и характеристика протеолитических ферментов пищеварительного комплекса этого вредителя зерновых запасов представляет важную задачу с позиций накопления фундаментальных знаний в области эволюции пептидаз, а также выявления возможных способов их промышленного применения.

Особый интерес представляет высокоэкспрессируемая сериновая пептидаза SerP38 (GenBank NCBI ID: QRE01764) [1] с неканоническим составом субсайта S1 связывания субстрата (Gly189, Gly216, Asp226 – нумерация аминокислотных остатков по химотрипсину *A Bos taurus*), для ортологов которой описана коллагенолитическая активность. Как и другие представители семейства S1, коллагеназа SerP38 синтезируется в виде препрофермента, включающего сигнальный пептид, пропептид и каталитический домен. Как известно, пропептид служит для блокирования активного центра фермента и отсутствует в зрелом ферменте. Проведенные ранее исследования предполагают также возможность участия пропептида в стабилизации зрелых пептидаз.

Целью работы являлось изучение роли пропептида в стабилизации и функционировании рекомбинантной коллагеназы SerP38 *T. molitor*.

Была проведена сравнительная характеристика рекомбинантных препаратов зрелой коллагеназы rSerP38 и процессированной проколлагеназы rproSerP38, оптимизированы условия процессинга rproSerP38. Исследована стабильность фермента в условиях наличия пропептида и в случае его отсутствия. Показано, что наличие пропептида способствует более длительному сохранению активности проколлагеназы после процессинга по сравнению со зрелым ферментом в отсутствие пропептида.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-54-56044 Иран_т.

Литература

1. Gorbunov A.A., Akentyev F.I., Gubaidullin I.I., Zhiganov N.I., Tereshchenkova V.F., Elpidina E.N., Kozlov D.G. Biosynthesis and Secretion of Serine Peptidase SerP38 from *Tenebrio molitor* in the Yeast *Komagataella kurtzmanii* Applied Biochemistry and Microbiology (2021). V.57. No.9. P. 917-924.



**Разработка методики синтеза антибактериального покрытия
на основе ковалентно связанного через пептидный линкер ванкомицина
с поверхностью ксерогеля гидратированного TiO₂**

Данилова Е.Е., Петров А.А., Земцова Е.Г.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lenadanilova13@mail.ru

Титан и титановые сплавы являются основными материалами для изготовления имплантатов ввиду их хорошей биосовместимости и отличительных механических свойств. Однако инфекция на титановых имплантатах и на окружающих тканях по-прежнему остаётся проблемой, которую обычно трудно устранить медикаментозно и которая в конечном счёте может привести к удалению имплантата. Так как общей антибиотикопрофилактики часто бывает недостаточно для ингибирования процесса роста на поверхности имплантата биопленки [1], формирующейся из бактерий и продуктов их жизнедеятельности, в дополнение к ней пришло местное применение антибиотиков. Создание покрытий, препятствующих возникновению инфекций у поверхности имплантата и по возможности способствующих интеграции окружающих тканей на него стало одним из важнейших направлений в эндопротезировании.

Исходя из механизма взаимодействия некоторых антибиотиков (таких как гентамицин и ванкомицин и др.) с бактериями [2], можно предположить, что геометрия антибактериальных молекул, в частности их длина, напрямую будет влиять на скорость устранения микробных организмов из преимплантантного пространства.

В данной работе произведен синтез ксерогеля TiO₂, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксиланом, на который через аминогруппу были последовательно ковалентно привиты олигопептид и ванкомицин (Рис. 1.):

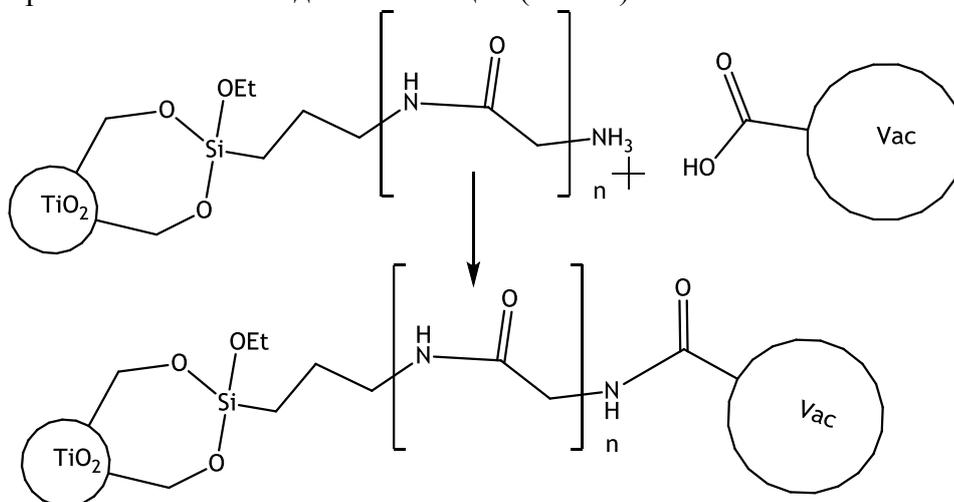


Рис. 1.

Олигопептиды синтезировались посредством реакции этерификации к поверхностным аминогруппам ксерогеля TiO₂ был ковалентно присоединен N-защищенный Fmoc-Gly (Aldrich) в избыточном количестве. Последующее удлинение цепи проводилось через снятие Fmoc-защиты с глицина при помощи метилпиперидина и последовательное присоединение каждого следующего аминокислотного фрагмента, катализируемое HBTU.

Литература

1. Jahanmard F. et al. Toward Antibacterial Coatings for Personalized Implants //ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2020. – Т. 6. – №. 10. – С. 5486-5492.
2. Walsh C. Molecular mechanisms that confer antibacterial drug resistance //Nature. – 2000. – Т. 406. – №. 6797. – С. 775-781.



**Цитотоксические свойства производных N-гидроксипутанамидов
и их комбинаций с противоопухолевыми препаратами**
*Джоусе-Иванина С.А.¹, Мумятова В.А.², Филатова Н.В.²,
Третьяков Б.А.¹, Гадомский С.Я.², Терентьев А.А.²*

Студент, 4 курс бакалавриата

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: sdzhouseivanina@gmail.com

Перспективное направление в терапии онкологических заболеваний – использование комбинаций противоопухолевых препаратов (цисплатин, доксорубин) и ингибиторов гистондеацетилаз (HDAC) [1]. Ингибиторы гистондеацетилаз применяются также в лечении различных типов нейродегенеративных, воспалительных и сердечно-сосудистых заболеваний [2]. Ингибиторы HDAC, являясь нетоксичными для клеток, усиливают действие химиотерапевтических препаратов. Это позволяет использовать меньшие дозы противоопухолевых препаратов для достижения аналогичного терапевтического действия, что приводит к снижению тяжелых побочных эффектов [1].

Задачи данной работы включают изучение HDAC ингибирующей активности производных N-гидроксипутанамидов, исследование цитотоксических эффектов их и их комбинаций с цисплатином и доксорубицином на клетках опухолевого и неопухолевого происхождения.

Исследование общей и изоформоспецифичной ингибирующей активности проводилось с помощью наборов HDAC Activity Fluorometric Assay Kit (BioVision, США) и Fluorogenic HDAC Assay Kit (BPS Bioscience, США). Цитотоксическое действие производных N-гидроксипутанамидов исследовали с помощью МТТ-теста на опухолевых (HeLa, HepG2, PA-1, MCF-7, A-172) и нормальных (Vero) клетках. Изучение комбинированного действия противоопухолевых препаратов и ингибиторов HDAC проводили в 2-х режимах: одновременного введения противоопухолевых препаратов и ингибитора и с 8 ч предварительной обработкой клеток ингибитором.

HDAC-ингибирующая активность синтезированных соединений была исследована на общую HDAC (ядерный экстракт из клеток HeLa) и HDAC 1, 3, 6 и 8. Ряд веществ показал ингибирующую активность по отношению к общей HDAC и избирательную ингибирующую активность по отношению к HDAC 1 и 3.

Исследуемые соединения проявили низкую цитотоксичность к клеткам MCF-7, A-172 и Vero. Для клеток HeLa, PA-1 и HepG2 отмечена большая чувствительность к действию производных N-гидроксипутанамидов. В зависимости от структуры вещества наблюдается как аддитивность, так и антагонизм цитотоксического действия при комбинированном применении ингибиторов HDAC как с цисплатином, так и с доксорубицином. В некоторых случаях также наблюдается усиление действия противоопухолевых препаратов.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00950а.

Литература

1. Thomas A., Rajan, A., Szabo, E. et al. A phase I/II trial of belinostat in combination with cisplatin, doxorubicin, and cyclophosphamide in thymic epithelial tumors: a clinical and translational study // *Clinical Cancer Research*. 2014. Vol. 20. № 21. P. 5392-5402.
2. Yoon S., Eom G. H. HDAC and HDAC inhibitor: from cancer to cardiovascular diseases // *Chonnam Medical Journal*. 2016. Vol. 52. № 1. P. 1-11.





**Модификация L-аспарагиназы *Rhodospirillum rubrum*
сополимерами хитозана и полиаминами улучшают биокаталитические свойства
и противоопухолевую активность**

Добрякова Н.В.¹, Жданов Д.Д.², Соколов Н.Н.², Кудряшова Е.В.¹

Аспирант, 2 год обучения

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

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

E-mail: natdobryak@gmail.com

L-аспарагиназы – ферменты класса амидогидролаз (Е.С. 3.5.1.1), которые успешно применяются в медицинской практике для лечения различных видов лейкозов. В терапии обычно принимают L-аспарагиназы из *Esherichia coli* (ЕсА) и *Erwinia carotovora* (ЕwА). Однако, в ходе лечения выявляются побочные эффекты, связанные с их иммуногенностью и глутаминазой активностью. L-аспарагиназа *Rhodospirillum rubrum* (RrА), по сравнению с ЕwА и ЕсА имеет почти в 2 раза меньшую аминокислотную последовательность (172 а.к.) и сниженную глутаминазную активность. Несмотря на более высокую константу Михаэлиса и более низкую каталитическую активность по отношению к L-аспарагину, фермент имеет более высокую противоопухолевую. Однако, как и RrА, так и другие L-аспарагиназы имеют ряд недостатков. рН оптимум ферментов находится ближе к щелочной области, что может сказываться на каталитической активности при физиологических условиях (рН 7.0–7.5). Также ферменты недостаточно стабильны и могут подвергаться деградации в кровотоке различными трипсиноподобными протеазами. Для повышения стабильности L-аспарагиназ используют различные методы конъюгирования с полимерами. В нашей лаборатории ранее был разработан метод конъюгирования с сополимерами хитозана, который позволил увеличить каталитическую активность ЕwА, её термостабильность, а также противоопухолевую активность [1].

В ходе работы был получен ряд ковалентных конъюгатов RrА с полиэтиленгликолем (ПЭГ), сополимерами хитозана, полиэтиленimina (ПЭИ), а также с полиаминами. Активность гидролиза 20 мМ L-аспарагина нативной RrА и её конъюгатов определяли методом КД-спектроскопии. Наибольший прирост активности по сравнению с нативным ферментом (46 МЕ/мг) наблюдался для конъюгата RrА с хитозан-ПЭГ (64 МЕ/мг). Термостабильность фермента при температуре 53 °С повышалась при конъюгировании с сополимером ПЭИ-ПЭГ и полиаминами (спермин, спермидин). Их константа термоинактивации снижалась в 2 раза по сравнению с нативной RrА. Также для конъюгатов RrА наблюдалось увеличение стабильности к трипсинолизу. При инкубации с трипсином при 37 °С в течение 1 ч сохранялось около 77 % от начальной активности фермента, что превосходит значение для нативного фермента, который сохранял менее 20 % активности в таких условиях. Определена цитотоксическая активность на клетках хронического миелоидного лейкоза К-562 и Т-клеточного острого лимфобластного лейкоза Jurkat, обладающими аспарагинсинтетазными активностями. МТТ-тест показал, что выживаемость данных клеток была наименьшей для конъюгатов RrА-спермин и RrА-ПЭИ-ПЭГ.

Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия) и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.

Литература

1. Sukhoverkov K. V. The formation of conjugates with PEG–chitosan improves the biocatalytic efficiency and antitumor activity of L-asparaginase from *Erwinia carotovora* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2016. № 2 (71). С. 122–126.





**Изучение устойчивости рекомбинантного видоспецифичного катепсина L
насекомого *Tribolium castaneum* к действию пищеварительных ферментов
пепсина и трипсина**

Домбровский И.А.¹, Акентьев Ф.И.³, Филиппова И.Ю.¹, Эллидина Е.Н.²

Аспирант 2-го года обучения

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*

³*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
E-mail: dombrovskiy1996@yandex.ru*

В настоящее время непереносимость глютена является актуальной проблемой. Продукты расщепления глютена, иммуногенные пролин- и глутамин-богатые пептиды глиадинов, не могут быть гидролизованы пищеварительными ферментами человека и представляют особую опасность для людей, страдающих целиакией - тяжелым наследственным аутоиммунным заболеванием. В связи с этим существует потребность в создании препарата, способного гидролизовать иммуногенные пептиды глиадинов, облегчая течение этого заболевания.

Одним из перспективных ферментов для гидролиза данных пептидов является рекомбинантный видоспецифичный катепсин L из насекомого *Tribolium castaneum* (rCathLTc). Этот фермент относится к цистеиновым эндопептидазам семейства С1 папаина и обладает высокой протеолитической активностью. Ранее в нашей лаборатории была показана активность rCathLTc в гидролизе иммуногенных 8-, 10-, 26-, 33-членных пептидов глиадинов, а также трудногидролизующихся белков коллагена и эластина. Препарат на основе rCathLTc предполагает пероральный способ введения, что делает необходимым изучение действия пищеварительных ферментов на rCathLTc.

В целях оптимизации способов получения препаратов рекомбинантного прокатепсина L *T. castaneum* были получены препараты рекомбинантного прокатепсина L *T. castaneum* (rproCathLTc) из культуральной жидкости *Komagataella kurtzmanii* с использованием 1- и 5-копийной плазмид (препараты (I) и (II) соответственно) с последующим сравнением удельной активности полученных препаратов процессированного автопроцессингом rCathLTc в реакции гидролиза хромогенного субстрата Glp-FQ-pNA. Было установлено, что удельная активность препарата (II) в 2 раза выше удельной активности препарата (I).

Была изучена стабильность rCathLTc при инкубации с пищеварительными ферментами трипсином и пепсином. Показано, что трёхчасовая инкубация rCathLTc с этими ферментами не оказывает существенного влияния на активность rCathLTc.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории к.х.н. Терещенковой Валерии Феликсовне и Жиганову Никите Ивановичу.





**Стимулчувствительные микрогели
как перспективная платформа для создания биосенсорных систем**
Ефремова О. В.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: EfremovaO99@yandex.ru

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает модификация поверхностей полимерами, которая позволяет не только значительно изменить свойства поверхностей, такие как смачиваемость, адгезия и шероховатость, но и позволяет придать им новые функциональные свойства. Наиболее простым и эффективным способом модификации поверхностей является адсорбция полимеров, в результате чего на поверхности формируется полимерная пленка. Это позволяет обеспечить последующую эффективную иммобилизацию на таких поверхностях биомолекул, где полимерная пленка действует как своеобразный "клей", надежно удерживающий биомолекулы. В литературе приведены примеры, где подобный подход был применен для создания ферментативных биосенсорных систем.

Для иммобилизации ферментов особый интерес представляют стимулчувствительные полимеры, в частности микрогели на основе поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ). В данной работе рассмотрено применение рН- и термочувствительного микрогеля, основе сополимера N-изопропилакриламида и аминопропилметакриламида (П(НИПАМ-со-АПМА)) для модификации поверхности планарных графитовых электродов (предварительно модифицированных диоксидом марганца для придания пероксидочувствительных свойств) и последующей электростатической иммобилизации глюкозооксидазы (модельный фермент) в целях создания амперометрических биосенсоров на основе подобных микрогель-ферментных систем. На поверхность последовательно наносили (путем адсорбции) сначала микрогель, а затем – фермент, каждая стадия сопровождалась циклами промывки и высушивания.

Получены зависимости электрохимических откликов биосенсора от концентрации микрогеля в растворе, используемом для модификации поверхности электродов, и времени адсорбции фермента. Определены оптимальная концентрация микрогеля, а также оптимальное время адсорбции глюкозооксидазы, при которых сформированные биосенсорные покрытия демонстрируют высокие и стабильные электрохимические отклики. Оценен предел детекции глюкозы при оптимальных условиях формирования биосенсоров.

Рассмотренные микрогель-ферментные пленки могут представлять собой основу для разработки биосенсорных систем с регулируемой ферментативной активностью (в том числе в перспективе и для создания мультиферментных систем), в которых воздействие температуры на свойства полимерной матрицы (микрогель) будет приводить к изменению активности иммобилизованного фермента (ферментов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект РФФ № 22-24-00424).



**SERS-аптасенсоры для определения вирусов в жидких средах****Жданов Г.А.¹, Кукушкин В.И.², Завьялова Е.Г.¹***Студент, 6 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 обнаружения респираторных вирусов важно для оперативной диагностики заболеваемости. Пандемии, вызванные вирусом гриппа и коронавирусом SARS-CoV-2 являются яркими примерами масштабной угрозы острых респираторных вирусных инфекций.

Поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия (SERS) – это высокочувствительный метод для обнаружения различных аналитов. Для создания специфичности возможно использовать ДНК-аптамеры – короткие олигонуклеотиды с особой пространственной структурой. В настоящей работе проведена разработка аптасенсоров для обнаружения вируса гриппа А [1] и коронавируса SARS-CoV-2 [2] на основе SERS и аптамеров. Для получения представления о механизме работы аптасенсора и оптимизации его аналитических характеристик использован набор физико-химических методов (интерферометрия биослоев, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия). Исследуются два вида аптасенсоров: твердотельный и коллоидный. В твердотельном варианте наночастицы серебра (AgNPs) в качестве SERS-активной зоны нанесены на поверхность специальной подложки [3], а в коллоидном они присутствуют в растворе [1, 2]. В качестве ДНК-аптамера используется RHA0385, специфично связывающий гемагглютинин вируса гриппа А [3]. Предложены различные варианты методик, включая применение аптамеров с тиольной группой для посадки на AgNPs. Для создания аналитического сигнала применяется аптамер, содержащий SERS-активный краситель для регистрации его спектра Рамановским спектрометром с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм.

Проведение анализа занимает менее 10 минут, а чувствительность разработанных аптасенсоров составляет 2×10^5 вирусных частиц в мл для гриппа А и 5.5×10^4 TCID₅₀ в мл для коронавируса SARS-CoV-2. Эти характеристики сопоставимы с коммерчески доступными диагностическими экспресс-тестами на основе антител.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-74-10019.

Литература

1. 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.
2. Zavyalova, E., Ambartsumyan, O., Zhdanov, G., Gribanyov, D., Gushchin, V., Tkachuk, A., Rudakova, E., Nikiforova, M., Kuznetsova, N., Popova, L., Verdiev, B., Alatyrev, A., Burtseva, E., Ignatieva, A., Iliukhina, A., Dolzhikova, I., Arutyunyan, A., Gambaryan, A., Kukushkin, V. SERS-Based Aptasensor for Rapid Quantitative Detection of SARS-CoV-2 // Nanomaterials. 2021, №11.
3. 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).



Диагностика бруцеллеза методом поляризации флуоресценции

Жердев Д.О.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: dmitryzher@yandex.ru

Бруцеллез – хроническое, инфекционное, зоонозное заболевание, вызываемое бактериями рода *Brucella* разных видов, характеризуется системным поражением органов опорно-двигательного аппарата, нервной и половой систем. Для исключения бруцеллеза при международной торговле животными применяют четыре серологических теста: агглютинационный тест с забуференным антигеном *Brucella*, реакции связывания комплемента (РСК), иммуноферментный анализ (ИФА) и поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА) [1]. Первые три метода широко используют в Российской Федерации, однако они требуют длительного времени проведения анализа, ПФИА практически не используется. Преимущества ПФИА позволяют быстро и без специальной пробоподготовки определить исследуемый аналит за несколько минут.

Данная работа посвящена возможности применения ПФИА для диагностики бруцеллеза у крупного рогатого скота. О-полисахарид (ОПС), находящийся на внешней стороне клеточной стенки бактерий, вызывает иммунный ответ у животных и выработку специфических антител. В работе в качестве распознающего реагента для обнаружения антител, сформированных против бруцелл, может быть использован ОПС. Был синтезирован конъюгат ОПС с флуоресцеинизотиоцианатом (ФИТЦ), который использовался в качестве трейсера.

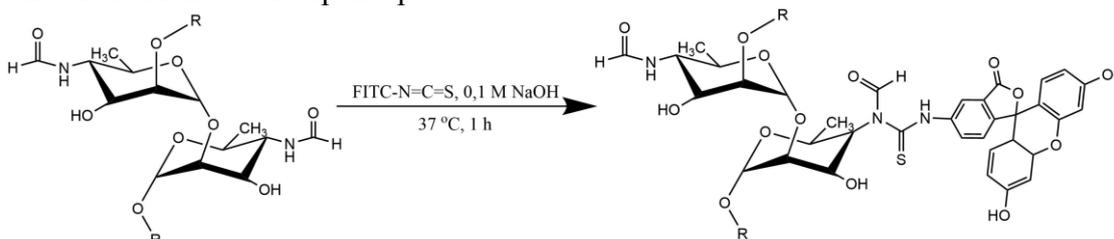


Схема 1. Синтез ФИТЦ-меченного О-полисахарида.

Сыворотки для анализа были проверены на коммерческих тест-полосках фирмы HerdScreen и с использованием набора ИФА от ФКП «Курская биофабрика».

Было показано, что сигнал поляризации флуоресценции увеличивается пропорционально содержанию антител в положительных сыворотках (свободный трейсер ОПС-ФИТЦ дает значение поляризации флуоресценции $mP = 70 \pm 2$, для отрицательных - 110 ± 5 , для положительных $mP > 125$). Образцы сывороток также были измерены в микропланшетах на приборах TDx и мультidetекторе Zenith 3100. Значения сигнала поляризации флуоресценции на вышеперечисленных приборах практически идентичны.

Нашу методику мы апробировали на 25 образцах сывороток крови больных животных, предоставленных нам Всероссийским государственным Центром качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»). Сравнение иммуноферментного и поляризационного флуоресцентного анализов испытуемых сывороток показало высокую сходимость тестов и подтвердило возможность применения ПФИА для диагностики бруцеллеза крупного рогатого скота.

Литература

1. ГОСТ 34105-2017. Межгосударственный стандарт. Животные. Лабораторная диагностика бруцеллёза. Серологические методы. – Взамен ГОСТ 25385-91 в части серологических методов диагностики. Введен 01.07.2018. – М.: Стандартинформ, 2017. – 27 с.



**Комплексы железа (III) с редокс производными гуминовых веществ
как ингибиторы метаногенеза бактерий на свалках**

**Жиркова А.М., Сенько О.В., Степанов Н.А.,
Воликов А.Б., Ефременко Е.Н., Перминова И.В.**

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: zhirkova_am@mail.ru

Борьба с выделением свалочных газов, в составе которых преобладают метан и CO₂, является весьма актуальной как в контексте снижения эмиссии парниковых газов, так и для повышения безопасности населения. Для этой цели нами было предложено использовать способность природных гуминовых веществ (ГВ) выступать в роли терминального акцептора электрона в анаэробных условиях, что делает возможным направленную регуляцию метаболизма метаногенных сообществ.

В ходе работы была синтезирована линейка редокс-производных гуминовых веществ с различными хинонными центрами с использованием реактива Фентона, что позволяет существенно расширить диапазон редокс потенциала гуминовых кислот (ГК) угля и фульвокислот (ФК) торфа для взаимодействия с разными микроорганизмами, способными к биовосстановлению ГВ. Для создания систем с замкнутым биокаталитическим циклом с участием хинонных фрагментов ГВ, что обеспечит возможность однократного внесения гуминовых производных были синтезированы композитные материалы на основе редокс-производных ГВ и ферригидрита. Для этого раствор FeCl₃ гидролизовали в среде редокс-производных

Задачей данного исследования является установление влияния железа на ингибирующую способность редокс-производных ГВ. В качестве тестируемых композиционных материалов использовались следующие: FA - фульват натрия, FA-HQ - гидрохинонная производная фульвата натрия, FA-Fe - фульват гидроксида железа (III), FA-HQ-Fe – гидрохинон обогащенный фульват гидроксида железа (III). СНР-К – гуamat калия, СНР-Fe - гуamat гидроксида железа (III), СНР-МеНQ – метилгидрохиноновая производная гуамата калия, СНР-МеНQ-Fe – метилгидрохинон обогащенный гуамата гидроксида железа (III), СНР-2HNQ - 2 гидроксо-1,4-нафтохинонная производная гуамата калия, СНР-2HNQ-Fe - 2 гидроксо-1,4-нафтохинонная производная гуамата гидроксида железа (III).

Скрининг композитных материалов на основе ферригидрита и редокс-производных ГВ на их способность влиять на метаболизм культур проводился с использованием природного метаногенного консорциума, полученного с полигона в г. Кашира (Московская область) в суспензионном виде.

На основе полученных данных бы сделан вывод, что наибольшей ингибирующей активностью обладают производные гуминовых кислот и их соединения с железом. Максимальный ингибирующий эффект на процесс образования биогаза, в частности метана, оказали препараты СНР-2HNQ-Fe и СНР-МеНQ-Fe, а также образец СНР-2HNQ. Препараты на основе фульвокислот показали увеличение образования биогаза, что согласуется с их донорными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25065.



**Новые депо-формы биологически активных цитокининовых нуклеозидов****Зенченко А.А., Ословский В.Е.***Аспирант, 3 год обучения**Институт молекулярной биологии имени В. А. Энгельгардта Российской академии наук
(ИМБ РАН), Москва, Россия**E-mail: kolomatchenkoa@yandex.ru*

Производные нуклеозидов являются одним из наиболее перспективных классов соединений для создания противовирусных лекарственных препаратов (ПВЛП) [1]. На сегодняшний день на основе нуклеозидов и их аналогов разработано и введено в клиническую практику около 30 ПВЛП, большинство из которых одобрено FDA [2,3]. Однако, ежегодно возникает потребность в создании новых ПВЛП вследствие возникновения новых штаммов вирусов, устойчивых к уже используемым препаратам. При этом, новые модифицированные нуклеозиды часто наряду с противовирусной активностью проявляют высокую цитотоксичность. Поэтому разработка стратегии, позволяющей снизить токсичность нуклеозидных аналогов, является актуальной задачей.

Ранее мы показали, что природный N^6 -бензиладенозин и его модифицированный аналог N^6 -(3-фторбензил)аденозин проявляют высокую противовирусную активность в отношении энтеровируса человека EV-A71 ($EC_{50} < 0.5$ мкМ), однако оказались цитотоксичными ($CC_{50} < 10$ мкМ) [4,5]. Одним из подходов для снижения цитотоксичности является создание депо-форм биологически активных нуклеозидов путём введения липофильных биodeградируемых групп в структуру нуклеозида. В нашей работе были синтезированы новые производные N^6 -бензиладенозина и N^6 -(3-фторбензил)аденозина, содержащие в структуре углеводного фрагмента биodeградируемые остатки никотиновой кислоты. Целевые продукты были получены в ходе трёхстадийного синтеза путём последовательного ацилирования инозина в присутствии никотиновой кислоты и DCC, активации 6 положения пурина в присутствии ВОР-реактанта, и последующего аминирования соответствующими бензиламинами.

В результате, полученные *O*-никотиноилированные нуклеозиды ингибировали репродукцию EV-A71 и являлись нетоксичными по сравнению с исходными соединениями. Кроме того, был проведен ферментативный гидролиз N^6 -(3-фторбензил)-2',3',5'-три-*O*-никотиноиладенозина в присутствии эстераз (Cal B и PLE) для исследования метаболической деградации *O*-никотиноилированных соединений в клетках.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1657.2021.1.4.

Литература

1. Seley-Radtke K.L., Yates M.K. The evolution of nucleoside analogue antivirals: a review for chemists and non-chemists. Part 1: Early structural modifications to the nucleoside scaffold // *Antiviral Res.* 2018. Vol. 154. P. 66–86.
2. De Clercq E., Li G. Approved antiviral drugs over the past 50 years // *Clin. Microbiol. Rev.* 2016. Vol. 29(3). P. 695-747.
3. Zenchenko A.A., Drenichev M.S., Il'icheva I.A., Mikhailov S.N. Antiviral and Antimicrobial Nucleoside Derivatives: Structural Features and Mechanisms of Action // *Molecular Biology.* 2021. Vol. 55(6). P. 786-812.
4. Drenichev M.S., et al. Modification of the length and structure of the linker of N^6 -benzyladenosine modulates its selective antiviral activity against enterovirus 71 // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 111. P. 84 – 94.
5. Oslovsky V.E., et al. Fluorination of naturally occurring N^6 -benzyladenosine remarkably increased its antiviral activity and selectivity // *Molecules.* 2017. Vol. 22. P. 71219.



**Изучение антиоксидантной активности желатиновых композиций с бетулином****Злобина В.М., Фокина А.И.***Студент, 3 курс бакалавриата**Вятский государственный университет, Институт химии и экологии, Киров, Россия**E-mail: zlobinalera2@gmail.com*

Бетулин – органическое вещество, одно из составляющих березовой коры. Он обладает рядом полезных свойств: антисептические свойства, антирахитное действие, ранозаживляющее, гипохолестеринемическое, противовоспалительное, желчегонное, гепатопротекторное, противоопухолевое и антиоксидантное действия. Большой фармацевтический интерес вызван антиоксидантной активностью первичного гидроксила С-28-ОН в бетулине. Но возникает сложность при создании этих композиций: в литературных данных описано то, как плохо растворим бетулин в различных растворителях [1]. Также динамика антиоксидантных свойств композиций с бетулином не до конца изучена, а некоторые моменты в литературе не освещены совсем. В нашей работе была изучена динамика выхода антиоксидантов в раствор, моделирующий желудочный сок [2], из 1 и 3 % процентных желатиновых композиций с бетулином методом перманганатометрии [3] при выдерживании их в термостате при температуре 37 °С в течение 45 минут.

Результатом эксперимента стали следующие данные:

1. Антиоксидантная активность раствора, в котором находилась 3 % композиция, была заметно больше, чем у среды контакта с 1 % композицией, так как количественно бетулина было в первом образце больше.

2. При контакте желатиновых композиций с моделью желудочного сока антиоксидантная активность с содержанием композиции бетулина 1 % увеличивается более равномерно, чем с содержанием 3 %.

3. Желатиновая композиция с содержанием бетулина 3 % разрушилась в «желудочном соке» быстрее, чем с содержанием 1 %. Это можно объяснить тем, что бетулин нерастворим в данной среде полностью: композиция с 3 % бетулина получилась более рыхлая по структуре, чем композиция с 1 % бетулина.

4. Активный распад композиций обоих вариантов наблюдался уже через 45 минут.

5. Эксперимент подтвердил, что все композиции обладают антиоксидантной активностью, это делает их изучение и применение перспективным в качестве компонентов лекарственных препаратов и самостоятельных субстанций, обладающих антиоксидантной активностью.

Литература

1. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Скурыдина Е.С., Веселова О.Ф. Выделение бетулина из бересты березы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 93-100.
2. Асякина Л.К., Просеков А.Ю., Ульрих Е.В., Белова Д.Д. Исследование деградации пленок и капсул из растительных аналогов фармацевтического желатина // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (часть 11). С. 2369-2374.
3. Максимова Т.В., Никулина И.Н., Пахомов В.П., Шкарина Е.И., Чумакова З.В., Арзамасцев А.П. Способ определения антиокислительной активности // Патент Российской Федерации 2170930. Заявка: 2000111126/14, 05.05.2000. Дата публикации: 20.07.2001.



Разработка и исследование полимерных систем адресной доставки к альвеолярным макрофагам комплексных препаратов на основе фторхинолонов
Злотников И.Д., Кудряшова Е.В., Скуреева А.А., Белогурова Н.Г.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: izlotnikov2003@yandex.ru

Цель работы – разработка и изучение молекулярных систем звездообразной и сетчатой архитектуры на основе циклодекстринов (ЦД), спермина, полиэтилениминов (ПЭИ) и маннозы (рис. 1А) – контейнеров для адресной доставки к макрофагам комбинированных препаратов фторхинолонов и ароматических молекул. Улучшение биофармацевтических свойств лекарств: увеличение растворимости и биодоступности, замедление высвобождения в тканях, защита от деструкции, концентрирование лекарства в целевом органе/тканях – может быть достигнуто за счёт комплексообразования фторхинолонов с производными ЦД, а также их сополимеров.

Получены частицы со средним гидродинамическим размером от 100 до 200 нм и дзета-потенциалом +3–5 мВ. «Нацеленность» на маннозные рецепторы макрофагов подтверждена высокоаффинным связыванием лигандов с модельным лектином конканавалином А: по изменениям интенсивности пиков Амид I и II в ИК спектрах, по тушению и поляризации флуоресценции триптофана в белке $K_d \approx 10^{-6}$ – 10^{-7} М превосходят аффинность природного лиганда триманнозида ($1 \cdot 10^{-5}$ М).

Синтезированы комплексы включения левофлоксацина (ЛФ — рис. 1В) и адьюванта — эвгенола, (ЭГ — рис. 1С) в полости торов ЦД конъюгата ЦД-спермин-манноза. По данным ИК-микроскопии (рис. 1D) эффективность включения ЛФ составляет примерно (80 ± 5) % – области от зелёного и выше по шкале. Эвгенол включается менее эффективно (30 ± 5) % – области от розовой и выше. Эффективность фторхинолонов в составе разработанных систем изучена по воздействию на *E. coli* (B-6645). Ингибирование роста бактерий свободным ЛФ достигается при концентрации 0.3–0.4 мкг/мл, в составе конъюгатов – при 0.8–1.2 мкг/мл. Свободный ЛФ действует до 1–2 дней, а в составе комплексных систем показывает более пролонгированное действие (в зависимости от состава). Разработанные молекулярные контейнеры открывают перспективы в терапии заболеваний дыхательных путей.

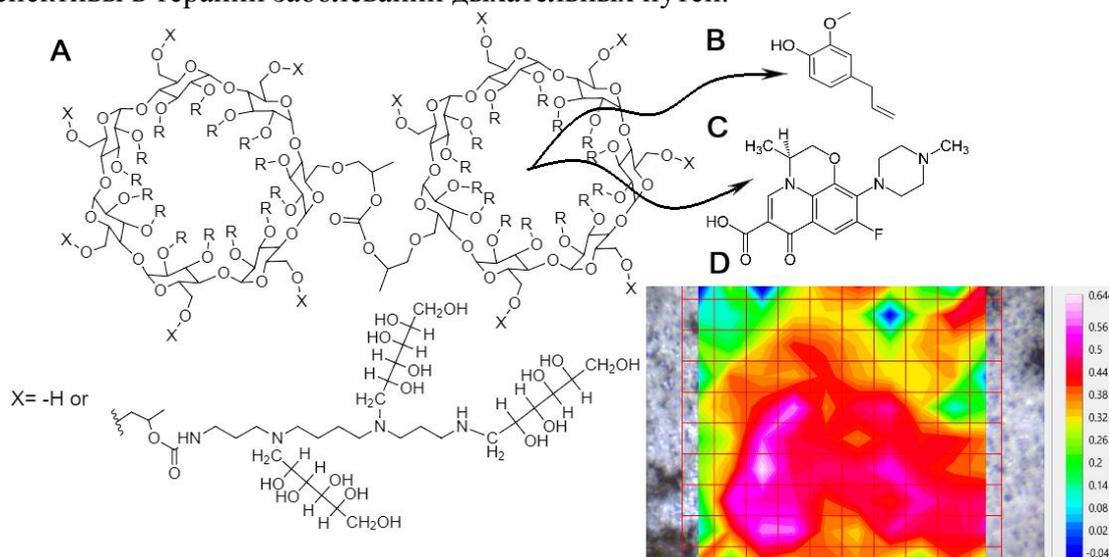


Рис. 1. А Схематическая структура конъюгата на основе β -циклодекстрина, спермина и маннозы; В Структурная формула эвгенола; С Структурная формула левофлоксацина; D Распределение левофлоксацина по конъюгату ЦД-спермин-манноза.

Работа выполнена в рамках реализации гранта РФФИ 22-24-00604, по программе развития МГУ.



Сиквенс-специфичность антибиотика Tetracenomycin X и его влияние на процесс трансляции в *Escherichia coli*

Зотова П.А.

Студент, 6 курс

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

E-mail: zotova-polina98@mail.ru

Антибиотики – это соединения, обладающие антибактериальными свойствами. В настоящее время у клинически значимых штаммов бактерий появляется множественная резистентность, что усложняет лечение бактериальных инфекций. Поэтому важно продолжать поиск новых антибиотиков и изучать их механизмы действия.

В нашей лаборатории осуществляется высокопроизводительный скрининг новых антибиотиков. Одним из многообещающих соединений является найденный нами Tetracenomycin X (TcmX) [1], который связывается в пептидном туннеле рибосомы и подавляет синтез белка, препятствуя выходу полипептидной цепи. Механизмом действия TcmX похож на макролидные антибиотики, для которых существует сиквенс-специфичность последовательности мРНК, трансляцию которой они подавляют. Однако, в виду своей структуры TcmX не принадлежит к классу макролидов и, вероятно, обладает отличной от них сиквенс-специфичностью.

С помощью нового высокоэффективного метода toe-seq, состоящего из баркодного тоепринта, сопряженного с высокопроизводительным секвенированием, нам удалось определить несколько мотивов мРНК, трансляция которых чувствительна к присутствию TcmX. Данный новый подход к определению сиквенс-специфичности антибиотиков представляет собой вариацию метода тоепринт [2], проводимого с библиотекой рандомизированных матриц ДНК (это часть получила название баркодного тоепринта – из-за наличия обязательной «баркодной» части в 3'-UTR мРНК, получаемых из библиотеки ДНК матриц в ходе реакции транскрипции), и последующего секвенирования продуктов обратной транскрипции. С помощью этого метода можно проанализировать большое количество комбинаций разных кодонов одновременно.

Мотивы мРНК, трансляция которых ингибируется в присутствии TcmX, транслируются в аминокислотные последовательности, которые не содержат отрицательно заряженных аминокислотных остатков, и богаты положительно заряженными. Частым мотивом является нахождение стоп-кодона в А-сайте рибосомы. Еще одной особенностью является присутствие гидрофобных аминокислотных остатков в уже синтезированной полипептидной цепи, которая в момент остановки рибосомы находится уже в пептидном туннеле. Вероятно, именно эта часть аминокислотной последовательности непосредственно взаимодействуют с TcmX на выходе из Е-сайта.

Полученные результаты свидетельствуют о сиквенс-специфичном действии Tetracenomycin X, которое было проверено *in vitro* с помощью метода тоепринт [2]. Также планируется проверить результаты метода toe-seq *in vivo* с помощью репортерных конструкций, где эффективность трансляции избранных аминокислотных мотивов будет влиять на синтез флуоресцентного белка. Результаты и выводы, описанные в тезисах, будут представлены и обсуждены на конференции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-00-00366.

Литература

1. I. A. Osterman, M. Wieland, T. P. Maviza, K. A. Lashkevich, D. A. Lukianov, E. S. Komarova. Tetracenomycin X inhibits translation by binding within the ribosomal exit tunnel // Nature Chemical Biology. 2020. Vol. 16. P. 1071-1077.
2. T. Nilsen. Toeprinting // Cold Spring Harbor Protocols. 2013. P. 895-899.





Синтез и функционализация поверхности наночастиц сложных оксидов железа моноклональными антителами для визуализации внутриклеточных структур методом просвечивающей электронной микроскопии

Иванова А.В.¹, Абакумов М.А.^{1,2}

Аспирант, 3 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

Детальная визуализация многих биологических структур и процессов стоит за пределами возможности. Для исследования визуализации взаимодействия макромолекул в клетках в настоящее время широко применяется метод флуоресцентной микроскопии с разрешающей способностью до 20–50 нм. Получать изображения с разрешением меньше дифракционного предела, изучать широкий спектр материалов и структур на наноуровне стало возможным с появлением электронной микроскопии. Просвечивающая электронная микроскопия играет немаловажную роль в исследовании биологических объектов, молекул, микроорганизмов и фармацевтических препаратов. Возможности ПЭМ не ограничиваются получением изображений. Оснащение просвечивающего микроскопа дополнительной приставкой ЭДС (EDX) (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, англ. energy-dispersive X-ray spectroscopy) позволит проводить элементный анализ и получать еще больше информации об исследуемом объекте. Биологические объекты состоят в основном из атомов с низким атомным весом, такие как углерод, кислород, азот, именно это обуславливает низкий контраст изображений биологических тканей. Для повышения контрастности изображения биологических объектов их подкрашивают с помощью соединений, содержащих атомы металлов, характеризующихся высокой электронной плотностью. Поиск новых высокоспецифичных зондов для визуализации внутриклеточных структур до сих пор остается актуальным. Создание конструкций, несущих в качестве метки катионы металлов, характеризующиеся высокой электронной плотностью, позволит использовать метод электронной микроскопии с ЭДС для одновременной детекции нескольких молекул или клеточных структур и увеличивать разрешение до 1–3 нм.

В работе были получены высокоспецифичные зонды, несущие в качестве метки наночастицы сложных оксидов железа (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4), которые синтезировали методом термического разложения в высококипящем растворителе дибензиловом эфире, в присутствии поверхностно активных веществ – олеиновой кислоты и олеиламина. Морфологические исследования наночастиц были проведены методом просвечивающей электронной микроскопии. Методом рентгенофазового анализа была определена доменность синтезированных наночастиц. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) было проведено исследование по определению количественного элементного состава. Ковалентную модификацию поверхности наночастиц осуществляли молекулами 3,4-дигидроксибензилуксусной кислоты, а также молекулами производными полиэтиленгликоля, что позволило получить гидрофильные монодисперсные наночастицы.

Дополнительную функционализацию поверхности полученных наночастиц вторичными моноклональными антителами проводили карбодиимидным методом. Наличие антител в конъюгате определяли методом иммуноцитохимического анализа на клетках SC1 и клетках 4T1 мыши. Было показано, что полученный высокоспецифичный зонд специфически связывается с белком микротрубочек α -Тубулина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00438.





**Нековалентные комплексы альбумина
с дуплексами додецил-содержащих олигонуклеотидов
для доставки новых сайт-специфичных искусственных рибонуклеаз**

Илющенко В.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: LeraVil@yandex.ru

Сывороточный альбумин (СА) за счёт потенциально низкой иммуногенности, продолжительного времени полужизни, способности накапливаться в тканях, подверженных онкотрансформации и воспалению, а также наличия в своей мультидоменной структуре сайтов связывания различных лигандов стал объектом многочисленных мировых исследований в качестве основы для систем доставки как низкомолекулярных соединений, так и терапевтических нуклеиновых кислот.

Цель данной работы – получение устойчивых нековалентных комплексов, состоящих из: а) СА – как составляющего, ответственного за фармакокинетику и за эффективность взаимодействия комплекса с определенными видами онкотрансформированных клеток; б) реакционноспособного конъюгата фосфорилгуанидин-содержащего олигонуклеотида (ФГО) с остатком пептидомиметика (ПМ) – для сайт-специфичного связывания и расщепления РНК-мишени; в) комплементарного данному ФГО додецил-содержащего олигонуклеотида (ДСО), необходимого для нековалентного связывания ФГО с СА.

Впервые синтезированы и охарактеризованы конъюгаты ФГО-ПМ методом азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии солей Cu (I). В качестве ПМ использовали бисимидазол-содержащие производные гистамина. Показано, что ФГО-ПМ расщепляют РНК-мишень по сайту преимущественного гидролиза UAG с эффективностью до 30 % в условиях культуральной среды ДМЕМ.

С использованием ранее разработанной методики [1] были синтезированы ДСО. Методом нативного электрофореза в ПААГ показано, что образование нековалентных комплексов СА с олигонуклеотидом, содержащим 3 додецильных остатка, наблюдается со стехиометрией связывания СА:ДСО ~ 1:1.5-1:2. Формирование нековалентного комплекса СА с дуплексом ДСО/ФГО-ПМ наблюдается со стехиометрией связывания ~ 1:1. Показано, что сродство ДСО к связыванию с СА сохраняется при различных значениях pH (4.8, 6.0, 7.5, 9.0) и не зависит от наличия NaCl в растворе. Методом динамического светорассеяния получено, что гидродинамический размер комплексов СА:ДСО и СА:ДСО/ФГО в растворе не превышает 10 нм.

Полученные данные свидетельствуют о высоком потенциале использования СА, ДСО и ФГО-ПМ при разработке способов получения прототипов биосовместимых самоорганизующихся систем для решения задач молекулярной биологии и биомедицины.

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

Литература

1. Kupryushkin M. S. et al. Efficient functionalization of oligonucleotides by new achiral nonnucleosidic monomers //Organic letters. – 2014. – Т. 16. – №. 11. – С. 2842-2845.



**Исследование функциональной роли 6S РНК бактерии *Rhodobacter sphaeroides*****Карнов А.С.¹, Елкина Д.А.², Григоров А.С.³**

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ФГБУН институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, РоссияE-mail: Etudiantmsu@yandex.ru

6S РНК бактерий является малой некодирующей РНК, которая связывается с холоферментом РНК-полимеразы домашнего хозяйства и, тем самым, напрямую ингибирует транскрипцию генов. Впервые эта РНК была обнаружена в γ -протеобактерии *Escherichia coli*; показано её существенное влияние на экспрессию генов. Относительно недавно 6S РНК была обнаружена в *Rhodobacter sphaeroides* [1] – пурпурной α -протеобактерии, способной приспосабливаться к различным условиям окружающей среды. Для этого, несомненно, нужен гибкий профиль экспрессии генов, и 6S РНК может играть в этом ключевую роль.

Цель данной работы – выяснение функциональной роли 6S РНК бактерии *R. sphaeroides*.

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 культивирования различий в ростовых фенотипах нокаутного и исходного штаммов не обнаружили [2]. На первом этапе исследования был выполнен транскриптомный анализ указанных штаммов методом РНК-секвенирования на платформе Illumina. Установлено, что в экспоненциальной фазе роста в клетках $\Delta ssrS$ по сравнению с диким типом примерно в 1.5 раза изменяется количество мРНК 13 генов с $p\text{-adj} < 0.1$. Для восьми генов этот результат подтвердился методом количественной ПЦР с обратной транскрипцией. Это гены, кодирующие белки, ответственные за синтез аспарагина, цистеина, гомоцитриновой кислоты, окисление сложных жирных кислот, метилирование и т.д.

Ввиду относительно небольших изменений в уровнях транскрипции найденных генов в обычных условиях роста, мы выдвинули предположение, что, вероятно, 6S РНК играет более важную роль в выживаемости бактерии в стрессовых условиях. Для проверки этой гипотезы, построили кривые роста *R. sphaeroides* в различных стрессовых условиях. Обнаружено, что при содержании в среде 250 мМ NaCl штамм $\Delta ssrS$ растёт в 1.2 раз медленнее, чем исходный штамм *R. sphaeroides*, а при содержании KCl той же концентрации – в 1.4 раз медленнее. Эти результаты предположительно можно объяснить близким расположением гена *ssrS* к гену *sspA*, который кодирует белок, отвечающий за выживаемость *R. sphaeroides* при солевом стрессе. Добавление в культуральную среду сорбитола в различных концентрациях и повышение температуры инкубации с 32 °С до 42 °С не привели к значимой разнице в росте между клетками мутантного и исходного штаммов.

Таким образом, мы впервые выявили ряд генов *R. sphaeroides*, в регуляции транскрипции которых участвует 6S РНК, а также показали её влияние на рост клеток в условиях солевого стресса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-04-00791.

Литература

- Berghoff B.A. *et al.* Photooxidative stress-induced and abundant small RNAs in *Rhodobacter sphaeroides* // *Mol Microbiol.* 2009, V. 74. N6. P. 1497–512.
- 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.





Влияние аминокислотных замен K95A и E126A в домене цистатионин- β -синтазы (CBS1) на стабильность и регуляцию бактериальной пирофосфатазы

Кириллова Е.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: lk1202@yandex.ru

Неорганическая пирофосфатаза (PPаза, EC 3.6.1.1) – фермент, который катализирует гидролиз пирофосфата до ортофосфата. Пирофосфат (PPi) очень важен в биохимии, так как является побочным продуктом многих биосинтетических процессов, протекающих в клетке, например, PPi образуется при гидролизе АТФ. Таким образом, уменьшение концентрации PPi способно сдвигать равновесие реакций в сторону биосинтеза.

Наиболее изученными на настоящий момент являются растворимые пирофосфатазы семейства II (PPазы), четверть из которых содержит регуляторную вставку, состоящую в том числе из двух доменов цистатионин β -синтазы (CBS), назовем их CBS-PPазы. Структурный механизм регуляции CBS-PPазы не известен. Стоит отметить, что CBS домен присутствует и в других белках как эукариот, так и прокариот, в том числе патогенных, и понимание механизма регуляции с помощью этого домена на примере бактериальной пирофосфатазы может помочь в антибактериальных исследованиях.

Данная работа посвящена изучению влияния точечных мутаций в CBS1 домене бактериальной пирофосфатазы из *Desulfitobacterium hafniense* на стабильность и регуляцию этого фермента. Лизин в 95 положении и глутаминовая кислота в 126 положении образуют ионную пару в междимерной области контакта регуляторных вставок и находятся недалеко от регуляторного центра, образованного CBS1- и CBS2-доменами. Предполагается, что эти остатки являются важными для проявления эффектов регуляции CBS-PPазы. Вышеперечисленные остатки были заменены на аланин с помощью сайт-направленного мутагенеза. В ходе работы были определены кинетические и термодинамические параметры диссоциации мутантных форм фермента, параметры связывания с классическим ингибитором (AMP) и активатором (Ar4A) и предложено структурное объяснение наблюдаемым эффектам.





Определение полифенолов в мелиссе лекарственной с реактивом Фолина-Чокальтеу

Кислицына Е.А., Гущина П.И.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: elenakislicyna83863@gmail.com

Мелисса лекарственная – многолетнее травянистое растение, которое широко используется в медицине благодаря содержанию в ней множества биологически активных веществ: флавоноидов, дубильных веществ, витаминов, антиоксидантов [1]. Роль полифенольных соединений в жизнедеятельности растений и в ценности растительного сырья огромна [2], поэтому актуален вопрос исследования влияния условий выращивания мелиссы на содержание в ней полифенолов. Однако аттестованная методика определения содержания данных соединений в мелиссе отсутствует, поэтому была валидирована методика их определения в прополисе [3].

Целью работы было валидировать методику определения полифенольных соединений, применить валидированную методику для изучения влияния различных факторов (при выращивании) на содержание полифенолов в мелиссе.

Для валидации методики использовался экстракт объемом 0.5 мл, приготовленный из навески высушенных листьев мелиссы массой 0.09 г (точная навеска) и 25 мл 70 %-ного этилового спирта нагреванием на водяной бане в течение двух часов. В основе анализа лежало спектрофотометрическое определение полифенолов после их реакции с реактивом Фолина-Чокальтеу при длине волны равной 765 нм. Валидационными характеристиками были: линейность (шесть уровней концентрации полифенолов: 10–150 % от номинального значения – 2.6 мг/л, $n = 3$), повторяемость ($n = 6$) и правильность методом «введено-найденно» (три уровня концентраций добавок (0.4; 0.8 и 1.6 мг/л) за счет добавления раствора галловой кислоты к экстракту из мелиссы, $n = 3$). Результаты валидации: линейность (зависимость оптической плотности от содержания определяемого компонента) – $R = 0.99$; повторяемость – относительное СКО при $P = 0.95$ составило 11 %; правильность – статистически достоверных различий между введенными и найденными количествами галловой кислоты не обнаружено.

С помощью валидированной методики определяли содержание полифенольных соединений в образцах мелиссы, выращенной в течение двух месяцев в различных условиях: в присутствии в грунте выращивания микробов-патогенов *Fusarium culmorum*, комплексного удобрения («УНИВЕРСАЛ – 18:18:18+3MgO+MЭ»), различных температурных режимах (21 ± 2 °С и 29 ± 2 °С), типах грунта (торфогрунт и дерново-подзолистая почва). Содержание полифенолов в образцах мелиссы лекарственной находилось в диапазоне 7.0–95.0 мг галловой кислоты / г мелиссы. Установлено, что присутствие патогенных микроорганизмов вызывает окислительный стресс, что, в свою очередь, привело к росту содержания полифенолов в 1.3–3.4 раза (защитная реакция растений при стрессе). При повышении температуры накопление полифенолов увеличилось в 3.8–9.0 раз. Присутствие удобрения позволяет снизить окислительный стресс, вызванный выращиванием на «бедной» питательными элементами почве, что вызывает снижение стресса и накопления полифенолов.

Литература

1. Гребенникова О.А., Палий А.Е., Логвиненко Л.А. Биологически активные вещества мелиссы лекарственной // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского: «Биология, химия». 2013. № 3. С. 43–45.
2. Пояркова Н.М., Сапарклычева С.Е. Физиологическая роль фенольных соединений // Аграрное образование и наука. 2019. № 4.
3. ГОСТ Р 55488-2013 Метод определения полифенолов. Прополис.



**Изучение влияния фторхинолонов на фазовый переход липидной мембраны****Колмогоров И.М., Ле-Дейген И.М., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.***Студент, 4 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 инфекциями, однако, эффективность терапии ФХ ограничена из-за их низкой биодоступности. Для повышения эффективности лечения используют различные системы доставки, например, липосом. Остается открытым вопрос влияния включения препарата на фазовый переход липидной мембраны. Целью работы является изучение влияния включения ФХ III поколения – левофлоксацина (ЛФ) на параметры фазового перехода липосом, а именно – спектральные данные и термодинамические параметры системы.

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, а также ИК-спектроскопия, фиксирующая изменения в характеристических полосах поглощения липидов и дифференциальной сканирующая калориметрии (ДСК), позволяющий оценить влияние ФХ на термодинамические параметры системы доставки.

Системы доставки в текущей работе были созданы на основе липосомальных систем из дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и кардиолипина (КЛ). ДПФХ и КЛ – липиды, широко распространенные в реальных биомембранах, не вызывают агрессивной реакции организма.

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.

При включении ЛФ в липосомы состава ДПФХ:КЛ 80:20 спектр КД смещается в синюю область на 2–3 нм. Подобные изменения характерны для более гидрофильного окружения, что было подтверждено в независимом эксперименте. По-видимому, ЛФ частично встраивается в бислои, что приводит к нарушению существующих стекинг-взаимодействий и наблюдается увеличение гидрофильности микроокружения. В свою очередь, нарушение структуры липидного бислоя будет влиять на фазовый переход липосомы.

Смещение полос поглощения $\text{CH}_{2\text{as}}$ колебаний на ИК-спектрах отражает подвижность ацильных цепей, что позволяет делать выводы о процессе фазового перехода в зависимости от добавления ФХ при разных условиях. При нагревании полосы $\text{CH}_{2\text{as}}$ липосом ДПФХ:КЛ сдвигаются в высокочастотную область с 2919 см^{-1} до 2924 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении их степени разупорядоченности.

Методом ДСК обнаружено, что температура фазового перехода липосом ДПФХ:КЛ при добавлении ЛФ сохраняется $36.4\text{--}36.8 \text{ }^\circ\text{C}$, а энтальпия уменьшается с 46.8 до 42.4 Дж/г. Причиной этому может служить электростатическое взаимодействие с микрофазой, богатой КЛ, способствует стабилизации системы. В свою очередь гидрофобные взаимодействия ДПФХ с ароматическим остовом ФХ приводят к нарушению структуры бислоя и ускорению фазового перехода, что нейтрализуется при наличии в липосомах заряженных и незаряженных липидов.

Полученные методом ИК- и КД-спектроскопии данные позволят о различии в механизмах взаимодействия ЛФ с липосомами состава ДПФХ 100 % и ДПФХ:КЛ 80:20, а также влиянии встраивания препарата на мембрану липосом. Данные ДСК позволят количественно определить изменения термодинамических величин, соответствующих фазовому переходу системы доставки.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Москвы 21-33-70035.



**Изучение антибактериальной активности нанокпозиционных полимерных материалов на основе левофлоксацина и мезопористых полимерных матриц****Копнова Т.Ю., Копнов А.Ю., Якупова Л.Р., Скуредина А.А.,
Белогурова Н.Г., Аржакова О.В., Кудряшова Е.В.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: kopnovataty@gmail.com

Крейзинг представляет собой особый и уникальный вид пластической деформации за счет протекания индуцированных напряжением процессов кавитации и фибриллизации, что приводит к созданию наноструктурированной системы с высоким уровнем объемной пористости (до 60 %) и размерами пор до 10 нм. Экологические вызовы XXI века и требования к безопасному проведению процесса создания материалов биомедицинского назначения делают процесс крейзинга полимеров актуальным инструментом для получения мезопористых полимерных матриц-носителей [1]. Данный подход позволяет создавать инновационные нанокпозиционные материалы с ценными функциональными свойствами на основе полимерных матриц при контролируемом введении в объем полимера различных добавок биомедицинского назначения (в том числе и антибактериальных препаратов) и достижении их равномерного распределения в объеме матрицы в виде наноразмерных включений.

Показано, что при проведении деформации пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в ФАЖС до 200% уровень объемной пористости достигает ~50%, размер пор составляет ~6 нм. Для получения нанокпозиционных антибактериальных материалов объем полученных мезопористых матриц заполнен антибактериальным препаратом широкого спектра действия левофлоксацином (ЛВ) методом пассивного влажного импрегнирования [2]. Содержание ЛВ в полученных материалах составляет $\omega = 0.8 \pm 0.2$ масс.%. Методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что данный подход обеспечивает равномерное распределение ЛВ в виде наночастиц ЛВ с размерами ~2–20 нм.

Методом равновесного диализа установлено, что высвобождение ЛВ из полимерной матрицы (PBS, pH 7.4, 37°C) происходит достаточно медленно: в течение первых 40 мин высвобождается до 15% ЛВ, в течении 7 суток – менее 30%. Быстрое высвобождение препарата на начальном этапе может быть связано с диссоциацией молекул препарата с поверхности мезопористых пленок ПЭВП, в дальнейшем происходит постепенное высвобождение препарата из объема полимерной матрицы. Для исследования эффективности антибактериального действия материала на твердую питательную среду с распределенной бактериальной культурой помещали ЛВ/ПЭВП пленки заданного размера. Полученные системы инкубировали при 37 °C в течение 24 ч, после чего измеряли площадь зоны ингибирования роста бактерий (S_{inh}). Эффективность антибактериального материала (A) оценивалась как отношение S_{inh} к массе ЛВ в пленке. Для *Lactobacillus plantarum* 8P-A3 $A = 78 \pm 5$ м²/г, а для *Escherichia coli* ATCC 25922 $A = 420 \pm 20$ м²/г.

Полученные результаты создают открывают широкие возможности для создания широкого круга инновационных и высокоэффективных полимерных материалов биомедицинского назначения с высокими антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

1. Arzhakova O.V. et al. "Green" environmental crazing of polymers in oil-in-water emulsions with high water content // Polymer (Guildf). 2020. Vol. 186. P. 122020.
2. Davis R., Bryson H.M. Levofloxacin // Drugs. 1994. Vol. 47, № 4. P. 677–700.





Нитрозильный комплекс железа с тиомочевинными и тиосульфатными лигандами: трансформация в аэробных растворах и стабилизация бычьим сывороточным альбумином

Кормухина А.Ю.¹, Покидова О.В.², Емельянова Н.С.², Куликов А.В.², Санина Н.А.^{1,2,3}

Студентка, 4 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Московская область, Черноголовка, Россия*

³*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Московская область, Мытищи, Россия*

E-mail: alex.kormukhina2015@yandex.ru

За последние несколько лет мировая наука значительно продвинулась в понимании механизмов работы сердечно-сосудистой системы. Было установлено, что необходимым компонентом ее функционирования является монооксид азота (NO). Синтезируемые в Институте проблем химической физики РАН экзогенные NO доноры - нитрозильные комплексы железа (НКЖ) являются перспективными в области лечения широко распространенных и социально-значимых заболеваний. Смешанный НКЖ $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (далее комплекс **1**) [1], содержащий в своей структуре два моноядерных и один биядерный комплексы, представляет интерес в качестве потенциального лекарственного средства для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [2]. В условиях *in vivo* данное соединение, предположительно, должно реагировать в первую очередь с сывороточным альбумином. Целью настоящей работы явилось исследование взаимодействия комплекса **1** с бычьим сывороточным альбумином (БСА) в аэробных условиях.

Как известно, нитрит ионы являются основным продуктом превращения NO в водных аэробных растворах. Для определения концентрации нитрит ионов, образующихся в процессе распада комплекса **1**, использовали реакцию Грисса. Показано, что в присутствии БСА комплекс **1** становится более пролонгированным донором NO-групп.

В УФ-спектрах поглощения комплекса **1** наблюдаем увеличение оптической плотности в области 280–370 нм, которое, согласно квантово-химическим расчетам, характерно для продуктов взаимодействия кислорода с НКЖ с тиомочевинной и тиосульфатом. Важной особенностью спектров системы «комплекс **1** - альбумин» является появление плеча в области 370–410 нм, что свидетельствует о координации железо-нитрозильного фрагмента с аминокислотными остатками белка (Cys34 и His39). На основании результатов, полученных в экспериментах по тушению собственной флуоресценции БСА комплексом **1**, получена константа Штерна-Фольмера $7.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Рассчитанный радиус Фёрстера составил 25.2 Å. Наблюдаемая анизотропия g-фактора в ЭПР спектрах системы «комплекс **1** - альбумин» свидетельствует о том, что вращение парамагнитных центров сильно затормаживается вследствие их связывания с молекулой альбумина.

Исследование выполнено за счет гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1634.2021.1.3) и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

Литература

1. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu., et.al. Nitrosyl iron complexes with enhanced NO donating ability: synthesis, structure and properties of a new type of salts with DNIC dication $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]^{2+}$ // *New Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 39. P. 1022-1030.
2. Gizatullin A. R., Akentieva N. P., Sanina N.A., et.al. Effect of Dinitrosyl iron complexes (NO Donors) on the metabolic processes in human fibroblasts // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2018. Vol. 483. P. 337–340.





**Влияние наночастиц диоксида церия на прооксидантные свойства
сывороточного альбумина человека**
Кочнева Е.М.¹, Пойменова Ю.А.¹, Созарукова М.М.^{1,2}, Проскурнина Е.В.³

Студентка, 5 курс специалитета

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

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

³*Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова, Москва, Россия*
E-mail: katerina80103@gmail.com

Наночастицы диоксида церия демонстрируют способность выполнять функции ряда природных ферментов [1]. Сочетание уникальных физико-химических и нанозимных свойств расширяет спектр потенциальных биомедицинских применений нанодисперсного CeO_2 , что, в свою очередь, делает необходимым исследование взаимодействия наночастиц CeO_2 с различными биомолекулами, в том числе с белками. Целью данной работы был анализ влияния наночастиц CeO_2 на прооксидантные свойства сывороточного альбумина человека (САЧ) хемилюминесцентным (ХЛ) методом в системе генерации алкилпероксильных радикалов.

В результате синтеза по методике, основанной на термогидролизе гексанитратоцерата аммония(IV) [2], был получен электростатически стабилизированный коллоидный раствор ультрамалых наночастиц (3 нм) CeO_2 . Была приготовлена серия зольей CeO_2 , модифицированных САЧ в различных соотношениях по молям 1:1, 1:2, 2:5, 1:5, 1:10 и 1:20. Образование супрамолекулярных комплексов САЧ: CeO_2 было подтверждено данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектроскопии. В качестве АФК-генерирующей модели использовали термоиндуцированный распад 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан) гидрохлорида (АБАП), кинетические кривые регистрировали в присутствии люминола [3].

Добавление индивидуального САЧ к системе АБАП/люминол приводило к развитию сложной кинетики с несколькими фазами на ХЛ-кривой. Помимо области подавления ХЛ (антиоксидантное действие), на хемилюминограммах белка присутствовали фазы подъема и нового стационарного свечения, что свидетельствовало о прооксидантных свойствах альбумина или его продукта. Для оценки влияния наночастиц CeO_2 на редокс-статус белка была подобрана концентрация САЧ, при которой в ХЛ-модели АБАП/люминол проявляется только прооксидантная составляющая кинетического профиля альбумина (фаза нового стационарного свечения). Для комплексов САЧ: CeO_2 в исследуемых соотношениях было получено снижение уровня стационарного свечения при сравнении с ХЛ-кривыми соответствующих по концентрациям растворов индивидуального белка. При этом эффект не зависел от концентрации наночастиц CeO_2 . Был сделан вывод о том, что связывание наночастиц CeO_2 с САЧ приводит к повышению окислительной модификации белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00251).

Литература

1. Sozarukova, M. M. et al. New facets of nanozyme activity of ceria: lipo- and phospholipoperoxidase-like behaviour of CeO_2 nanoparticles // RSC Adv. 2021. Vol. 11(56). P. 35351–35360.
2. Shcherbakov, A. V. et al. Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO_2 sols // Mater. Res. Express. 2017. Vol. 4(5). P. 4.
3. Alekseev A. V., et al. Determination of antioxidants by sensitized chemiluminescence using 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. Vol. 67(3). P. 127–132.



**Изучение кинетики термоинактивации оксидазы D-аминокислот из дрожжей*****Ogataea parapolymorpha* DL-1 (OpaDAAO1)****Кошкина М.К.¹, Апрошенко Д.Л.^{1,2}, Шеломов М.Д.^{1,3}, Савин С.С.^{1,3}, Тишков В.И.^{1,2,3}***Студентка, 4 курса специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия*³*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия**E-mail: mariia.koshkina@chemistry.msu.ru*

Оксидазы D-аминокислот (DAAO) – ферменты из класса FAD зависимых оксидоредуктаз. Они катализируют реакцию окислительного дезаминирования D-аминокислоты в α -кетокислоту, которая сопровождается переносом электронов с молекулы субстрата на кофермент FAD. DAAO, а вместе с ними и D-аминокислоты, играют разнообразные роли во многих организмах, в частности и в человеческом. Так, уровень D-серина в спинномозговой жидкости коррелирует с шизофренией и нейродегенеративными заболеваниями. Повышенная концентрация D-аланина в слюне является биомаркером рака желудка на ранней стадии, что делает возможным разработку метода его диагностики на основе DAAO.

Выделенная в растворимой форме в нашей лаборатории OpaDAAO1 – DAAO термофильных дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1 имеет самую высокую каталитическую константу по D-аланину из всех описанных на данный момент оксидаз D-аминокислот. Это делает ее интересной для изучения как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В частности, интересна схема ее термоинактивации. В ходе данной работы были построены серии кривых термоинактивации при различных температурах, начальных концентрациях фермента и при наличии различных добавок. Было выяснено, что повышение начальной концентрации фермента стабилизирует его. Также он стабилизируется добавлением FAD.

Эти данные позволили сделать предположения о кинетической схеме термоинактивации фермента, что позволит выделить наиболее перспективные с точки зрения повышения стабильности пути модификации OpaDAAO1.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук и докторов наук (МК-6239.2021.1.4).





**Исследование взаимодействия глутатиона и цитохрома С
с нитрозильным комплексом железа с тиосульфатными лигандами**
Кусянкулова А.Б.^{1,2}, Покидова О.В.², Куликов А.В.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 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: kusyapkulova.albina@yandex.ru

За последние годы надежно установлено, что нитрозильные негемовые железосерные комплексы являются относительно стабильной формой существования NO в организме [1]. Низкомолекулярные нитрозильные комплексы (НКЖ) являются их синтетическими аналогами и имеют ряд преимуществ перед другими классами экзогенных доноров NO. К таким преимуществам относятся действие при низких концентрациях, самопроизвольная генерация NO, наличие в структуре двух фармакоактивных фрагментов. В данной работе мы исследовали НКЖ состава $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2]. Известно, что этот комплекс проявляет антимагистатическую активность по отношению к меланоме B16 и LL-карциноме [3]. Показано также, что он ингибирует ферментативную активность Ca^{2+} -АТФазы, нарушая таким образом внутри- и внеклеточный баланс Ca^{2+} и препятствуя агрегации тромбоцитов и их адгезии к эндотелию сосудов [4].

Важным этапом исследований для дальнейшего использования этого класса соединений является изучение механизмов их разложения и трансформации в биологических системах. Особое внимание следует обратить на возможные реакции обмена тиосульфатных лигандов ТНКЖ на биологически важные тиолы *in vivo* и на стабилизацию комплекса белками. В качестве объектов исследования взаимодействия с ТНКЖ были выбраны восстановленный глутатион (GSH) и цитохром С (Cyt C). Глутатион - самый распространенный небелковый тиол в живых организмах, выполняющий множество функций [5]. Цитохром С является одноэлектронным переносчиком и необходимой составляющей дыхательной цепи, а при определенных условиях и активатором апоптоза. Целью данной работы является изучение трансформации ТНКЖ в модельных биологических системах с GSH и Cyt C.

В ходе работы было изучено разложение ТНКЖ в водном буферном растворе, в присутствии GSH и в присутствии Cyt C методами УФ-видимой спектроскопии, реакции Грисса и ЭПР-спектроскопии. В системе с GSH в спектре поглощения появляются два максимума при 312 и 363 нм, характерные для глутатионового биядерного комплекса, которые отсутствуют в спектре исходного комплекса. Исчезновение сигнала ЭПР с $g = 2.03$ подтверждает образование биядерного комплекса с GS^- лигандами. GSH стабилизирует ТНКЖ, в его присутствии скорость генерации NO на 2 порядка меньше.

В системе с Cyt C происходит его нитрозилирование с образованием нитрозилированного ферри-цитохрома и его последующим медленным распадом.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

Литература

1. Vanin, A.F.//FEBS Letters 1991, 289, 1–3.
2. N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, T. N. Rudneva//Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol. 31, No. 5, 2005, pp. 301–306.
3. Н. А. Санина, Т. Н. Руднева, И. В. Сулименков //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2009, ЛП, No 1, 164-171.
4. Л.В. Татьяненко, А.И. Котельников, О.В. Доброхотова. Е.А.//Химико-фармацевтический журнал 2009, 43, №9, 45-49.
5. Kalinina E.V., Chernov N.N., Novichkova M.D. Biochemistry 2014, 79, 1562-1583.





Влияние условий повышенной солености на окислительную активность бактерий *Paracoccus yeii*, иммобилизованных в золь-гель матрицу

Ланцова Е.А., Каманина О.А

Студент, 2 курс магистратуры

Тульский государственный университет, лаборатория биологически активных соединений и биокомпозитов, Тула, Россия

E-mail: dart.liza@yandex.ru

Для экологического контроля существуют различные методы определения количества органических веществ в воде, в последнее время для этого все чаще используют микробные сенсоры [1]. Биоматериал может подвергаться воздействию физико-химических факторов окружающей среды, что вызывает потерю активности и повлиять на результаты анализа [2]. Для сохранения биологической активности клеток возможно их инкапсулирование в золь-гель матрицы [3].

Изучена способность органосиликатной оболочки защищать бактерии *Paracoccus yeii* ВКМ В-3302 от высокого содержания соли в растворе. Суспензия клеток ($(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^9$ КОЕ/см³) иммобилизована методом включения в гель на основе тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана в соотношении 50/50, что позволяет эффективно иммобилизовать клетки в золь-гель матрицу [3]. Дыхательная активность бактерий измерена биосенсорным методом с помощью кислородного электрода Кларка при различных концентрациях NaCl. При введении субстрата в ячейку бактерии его окисляют, возрастает дыхательная активность клеток, в приэлектродном пространстве снижается концентрация кислорода, что регистрируется с помощью датчика.

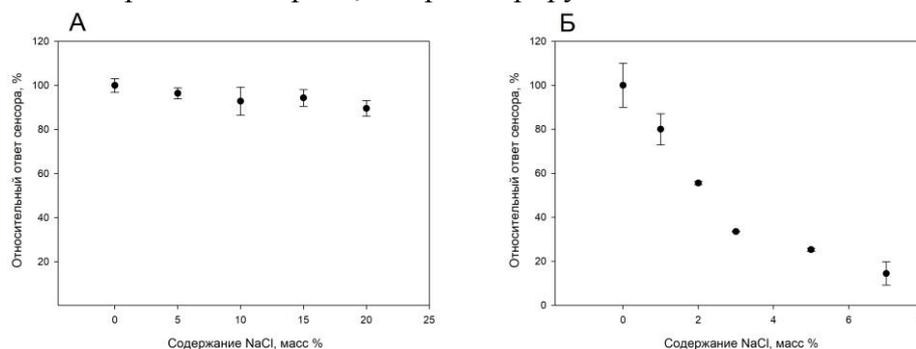


Рис. 1. Зависимость ответа сенсора от содержания NaCl в растворе:

А — иммобилизованные клетки, Б — свободные клетки.

Образующаяся вокруг бактерий золь-гель капсула [4] защищает их от воздействия NaCl, поскольку инкапсулированные *P. yeii* сохраняют до 93 % своей активности при содержании NaCl 20 %, а свободные бактерии теряют около 85 % активности при солености 7%. Уменьшение окислительной активности свободных клеток связано с неэффективной системой регуляции внутриклеточного осмотического давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011)

Литература

1. Nakanishi A., Yoshida W., Karube I. Organic Matter BOD Biosensor Monitoring 36 //Handbook of cell biosensors. 2022. С. 911.
2. Dutta S. et al. Nanoarchitectonics of biofunctionalized metal–organic frameworks with biological macromolecules and living cells //Small Methods. 2019. Т. 3. №. 11. С. 1900213.
3. Kamanina O. A. et al. Preparation of Hybrid Sol-Gel Materials Based on Living Cells of Microorganisms and Their Application in Nanotechnology // Nanomaterials. 2022. Т. 12. №. 7. С. 1086.
4. Arlyapov V.A. et al. Registration of BOD using *Paracoccus yeii* bacteria isolated from activated sludge // 3 Biotech. Springer, 2020. Vol. 10, № 5.





Сравнение ионообменной емкости различных модификаций наночастиц кремния для доставки в клетку малых интерферирующих РНК

Левушкина А.А., Имомова Ш.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

Обнинский институт атомной энергетики — филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Обнинск, Россия

E-mail: levushkinalinaa@gmail.com

Малые интерферирующие РНК (миРНК) перспективны в терапии различных заболеваний, так как способны блокировать экспрессию генов, но существует проблемы их доставки внутрь клетки и быстрой деградации. Нетоксичные наночастицы с высокой ионообменной емкостью могут использоваться для доставки миРНК в клетки. В частности, кремниевые наночастицы SiNPs биоразлагаемы и малотоксичны. Для доставки используются как пористые, так и не пористые SiNPs, нами были выбраны вторые, которые были получены методом лазерной абляции.

Для применения SiNPs в доставке миРНК используются различные модификации поверхности наночастиц с удовлетворительной емкостью поверхности: АПТЭС (аминопропилтриэтоксисилан), ПЭИ (полиэтиленимин) и оксид графена. Нами были синтезированы SiNPs в 15% растворе H_2O_2 с последующей модификацией 2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисиланом (АЭ-АПТМС) и измерена и их ионообменная емкость по РНК.

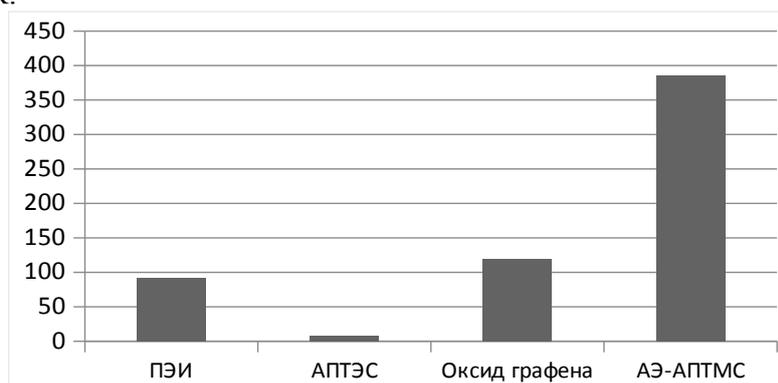


График 1. Полная ионообменная емкость (мкг миРНК на мг SiNPs) для различных модификаций поверхности.

Скорость высвобождения миРНК составляет примерно 50–60 % от нагрузки в течение первых 6 часов, что приемлемо для использования в терапии.

Таким образом, был разработан носитель для миРНК с большей ионообменной емкостью по сравнению с опубликованными на сегодняшний день результатами.

Литература

1. Andrei V. Kabashin, J. of Biomedical Optics, 14(2), 021010 (2009). <https://doi.org/10.1117/1.3086608>
2. Yuan Wan, J. Nanomedicine (Lond.) (2014) 9(15), 14(2), 021010 (2009). <https://doi.org/10.2217/nnm.14.12>
3. Wing Yin Tong, Journal of Nanobiotechnology volume 16, Article number: 38 (2018). <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0365-y>
4. Jinmyoung Joo, Nanoscale Horiz. 2016 September 1; 1(5): 407–414. doi:10.1039/C6NH00082G



**Получение и свойства гибридных микросфер ватерита с биополимерами****Мальцева Л.Н., Балабушевич Н.Г.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: liya.malceva.00@mail.ru*

Ватерит – полиморфная модификация карбоната кальция, обладающая пористой структурой. Микросферы ватерита исследуются изучают для включения различных биологически активных веществ (БАВ) и их направленной доставки. Однако данная модификация карбоната кальция является термодинамически неустойчивой, поэтому для стабилизации ватерита в его структуру включают различные полимеры, а полученные частицы называют гибридными. Свойства и возможности использования гибридных микросфер с различными биополимерами активно анализируются.

Целью работы являлось получение и исследование гибридных микросфер ватерита с природными биополимерами муцином из желудка свиньи, декстран сульфатом 500 кДа и хондроитин сульфатом А.

Микросферы ватерита (СС) получали методом быстрого сливания растворов, содержащих ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} в присутствии трис-буфера, а гибридные микросферы с использованием муцина (ССМ), декстрансульфата (ССДС) или хондроитин сульфата (ССХС) с помощью соосаждения. Частицы лиофильно высушивали и анализировали с помощью световой микроскопии, динамического лазерного светорассеяния, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера, а также использовали для включения трипсина (25 кДа, рI 8.8), концентрацию которого измеряли по поглощению при длине волны 280 нм, а активность - с использованием субстрата Vz-Тур-pNA.

Диаметр всех полученных микросфер составил $\approx 2-3$ мкм, однако, микросферы ССХС агрегировали. Микросферы ССМ имели слабо отрицательный (-7 ± 1 мВ), а ССХС и ССДС сильный отрицательный дзета-потенциал (-22 ± 5 мВ и -45 ± 7 мВ соответственно). Все гибридные микросферы при хранении в суспензии в течение 3 месяцев наблюдения не были подвержены перекристаллизации в кальцит в отличие от «пустых» микросфер ватерита. Согласно сводной таблице в ряду СС, ССХС, ССМ, ССДС возрастала удельная площадь поверхности микросфер, увеличивалось включение химотрипсина и уменьшалась относительная активность иммобилизованного фермента.

Таблица 1. Характеристика сорбции химотрипсина на микросферах ватерита

Микро-сферы	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Эффективность включения белка		Относительная активность химотрипсина, %
		%	мг/г	
СС	19 ± 1	16 ± 1	4.0 ± 0.2	156 ± 14
ССХС	38 ± 1	31 ± 1	7.9 ± 0.3	137 ± 12
ССМ	51 ± 1	35 ± 1	8.7 ± 0.3	118 ± 11
ССДС	52 ± 1	65 ± 1	16.3 ± 0.4	69 ± 9

Таким образом, наличие отрицательно заряженных природных биополимеров изменяло площадь поверхности и стабильность гибридных микросфер, что свидетельствовало об изменении их структуры. С увеличением количества адсорбированного химотрипсина уменьшалась его удельная активность, что связано с диффузионными затруднениями для субстрата.





**Белковая конструкция на основе DARPin 9_29 и ферритина
как потенциальный агент для направленной доставки
низкомолекулярных веществ к клеткам, сверхэкспрессирующим HER2/neu**

Мамаева А.А.¹, Фролова А.Ю.², Мартынов В.И.², Пахомов А.А.²

Студент 2 курса бакалавриата

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

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

E-mail: mamaeva.anastas@bk.ru

Повышенная экспрессия рецептора HER2/neu характерна для некоторых типов раковых клеток человека [1]. Белок DARPin 9_29, являющийся одним из представителей миметиков антител, созданных на основе модифицированных анкириновых повторов, специфически связывается с внеклеточным доменом HER2/neu[2]. В настоящей работе была получена гибридная конструкция, нацеленная на сверхэкспрессирующие HER2/neu опухоли, на основе белков DARPin 9_29 и ферритина. Последний при физиологических условиях образует 24-мерный сферический комплекс, который разбирается при изменении pH или использовании денатурирующих агентов и восстанавливается при возвращении исходных условий [3]. Данную особенность планируется использовать для нагрузки низкомолекулярными противоопухолевыми агентами.

В данной работе была использована легкая цепь человеческого ферритина (Ferritin light chain, FTL). При помощи методов генной инженерии из клеток K-562 была поднят ген FTL и встроен в бактериальный вектор pET-24. Также в данный вектор была встроена последовательность, несущая в одной рамке считывания гены DARPin 9_2 и FTL. Обе генетические конструкции содержали шестигистициновую последовательность перед геном FTL (His-Tag-FTL и DARPin9_29-His-Tag-FTL) для последующего выделения целевых белков на Ni-NTA агарозе. Их наработку осуществляли в бактериальной культуре *E.coli* штамма Rosetta. После выделения проводили мечение белков красителем AlexaFluor488 и их тестирование на клетках SK-BR-3, с повышенной экспрессией рецептора HER2/neu, и HeLa, не обладающей экспрессией данного рецептора. По результатам конфокальной микроскопии конструкция DARPin9_2-His-Tag-FTL связывалась с клетками SK-BR-3, тогда как ее взаимодействия с клетками HeLa не наблюдалось. Конструкция His-Tag-FTL с клетками SK-BR-3 и HeLa не связывалась. При помощи метода динамического светорассеяния было показано, что данная конструкция собирается в сферу.

Таким образом, в данной работе была получена новая адресная конструкция для доставки лекарств к раковым клеткам, сверхэкспрессирующим рецептор HER2/neu.

Литература

1. Tan M, Yu D. Molecular mechanisms of erbB2-mediated breast cancer chemoresistance. *Adv Exp Med Biol.* 2007;608:119-29. doi: 10.1007/978-0-387-74039-3_9. PMID: 17993237
2. Sokolova E, Proshkina G, Kutova O, Shilova O, Ryabova A, Schulga A, Stremovskiy O, Zdobnova T, Balalaeva I, Deyev S. Recombinant targeted toxin based on HER2-specific DARPin possesses a strong selective cytotoxic effect in vitro and a potent antitumor activity in vivo. *J Control Release.* 2016 Jul 10;233:48-56. doi: 10.1016/j.jconrel.2016.05.020. Epub 2016 May 10. PMID: 27178808.
3. Zhang J, Cheng D, He J, Hong J, Yuan C, Liang M. Cargo loading within ferritin nanocages in preparation for tumor-targeted delivery. *Nat Protoc.* 2021 Oct;16(10):4878-4896. doi: 10.1038/s41596-021-00602-5. Epub 2021 Sep 8. PMID: 34497386.





Синтез и характеристика полимерных носителей левофлоксацина на основе хитозана и производных β -циклодекстрина

Мамаева П.В., Колмогоров И.М., Скуреева А.А., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: mamaevapolina@yahoo.com

На сегодняшний день остро стоит проблема борьбы с инфекционными заболеваниями, и одной из угроз является распространение вторичных бактериальных инфекций (в том числе туберкулеза) у больных COVID-19. В дальнейшей разработке лекарственных формуляций для борьбы с туберкулезом важное значение может иметь информация о физико-химических характеристиках связывания фторхинолона III поколения левофлоксацина с конъюгатами на основе хитозана и производных β -циклодекстрина (β -CD), используемых в качестве носителей для многих антибактериальных препаратов.

Целью данной работы стал синтез конъюгатов на основе хитозана (Chit) и amino-, а также гидроксипропил-производных β -циклодекстрина (NH_2 -CD-Chit и Hp-CD-Chit соответственно), а также определение констант диссоциации данных соединений и гидроксипропил- β -циклодекстрина в качестве контрольного образца с левофлоксацином спектроскопическими методами.

Синтез полимерных лигандов проводился в 3 стадии с использованием в качестве основных реагентов моно-(6-(гексаметилендиамин)-6-дезоксид)- β -циклодекстрина (NH_2 -CD), (2-гидроксипропил)-бета-циклодекстрина (Hp-CD), п-толуолсульфонилхлорида, хитозана молярной массы 5 кДа. Характеризация конъюгатов проводилась методом ИК-спектроскопии Фурье, анализ показал, что соотношение Chit: β -CD в продукте 1:10.

Константы диссоциации комплексов левофлоксацина с полученными конъюгатами рассчитывали линеаризацией изотерм сорбции в координатах Бенеша-Гильдебранда.

Таблица 1. Значения констант диссоциации комплексов (моль/л) левофлоксацина с лигандами, полученные с использованием спектрометрических методов

Метод	Лиганд	NH_2 -CD-Chit	Hp-CD-Chit	Hp-CD
	K_{dis}, M	УФ-спектроскопия	$(4.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-5}$
	Флуоресцентная спектроскопия	$(1.25 \pm 0.80) \cdot 10^{-5}$	$(6.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-5}$	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
	ИК-спектроскопия	$(2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	–	–

На основании полученных различными методами значений констант диссоциации комплексов (табл. 1) можно сделать вывод о том, что лучшим значением константы диссоциации обладают комплексы с лигандами, в состав которых входит хитозан. Кроме того, комплексообразование левофлоксацина с конъюгатом на основе amino-производного β -циклодекстрина и хитозана характеризуется наименьшим значением константы диссоциации.

Исследование выполнено за счет гранта Президента РФ МК-4270.2022.1.3.

Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27, Германия) по программе развития МГУ.





Синтез настраиваемых синтетических полимерных ловушек для токсичных ксенобиотиков

Масленникова М.В., Лопухов А.В., Клячко Н.Л.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: marina.maslennikova.v@gmail.com

Токсины представляют собой опасность для людей: показатель смертности при заражении холерой может достигать 50 % при заражении уязвимых групп населения и при несвоевременном оказании медицинской помощи [1]. По данным Всемирной организации здравоохранения, каждый год холерой заражается 1,3-4 млн. человек [2].

Главной целью исследования является синтез настраиваемых синтетических полимерных ловушек для токсичных ксенобиотиков. Для этого предполагается получить полимер, боковые азидные группы которого можно модифицировать с помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого Cu(I) (CuAAC, «клик»-реакция), и далее использовать различные молекулы с алкильной группой для модификации полимера. Далее будет исследовано связывание модельного соединения-токсина с полученными соединениями с целью отбора наиболее аффинного модифицированного полимера. Связывание полимерных ловушек с токсинами будет изучаться методом спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса: низкомолекулярный ксенобиотик будет иммобилизован на чипе, при анализе будут определяться равновесные константы диссоциации комплекса «полимер-ксенобиотик».

В проекте в качестве модельных объектов были выбраны холерный токсин В(СТВ) как высокомолекулярное соединение (белок), и соединения с малой молекулярной массой охратоксин А (ОТА) и варфарин. В рамках текущего эксперимента модельным объектом выбран ОТА. ОТА - широко распространенный мукотоксин, который производится плесневыми грибами рода *Aspergillus* и *Penicillium*. Встречающейся во многих испорченных пищевых продуктах. Высоко токсичен, нейротоксичен, потенциальный канцероген, мутаген, терратоген, иммуносупрессор для человека [3].

Для создания ловушек был выбран полимер состава PEG₁₁₄-pGlu₁₀ (6.5 кДа) для дальнейшей модификации. Получен азид-модифицированный полимер-предшественник для синтеза полимерных ловушек с молекулярной массой 7 кДа, выход составил 20 %. Для модификации полимера-предшественника использовали 3-азидо-1-пропиламин, полученный со 100 % выходом из 3-хлоро-1-пропиламина. Для введения боковых групп полимера-предшественника использовали реакцию азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого Cu(I). Будут исследоваться разные алкильные молекулы для модификации полимера, после чего будут проводиться расчетные эксперименты для поиска соединения, обеспечивающего наилучшее связывание с ксенобиотиками.

Литература

1. Ломов Ю. М. и др. Оценка эпидемиологической обстановки по холере в мире в современный период. Прогноз //Проблемы особо опасных инфекций. – 2011. – №. 1. – С. 16-19
2. Ali M. et al. Updated global burden of cholera in endemic countries //PLoS neglected tropical diseases. – 2015. – Т. 9. – №. 6. – С. e0003832.
3. Petzinger E., Ziegler K. Ochratoxin A from a toxicological perspective //Journal of veterinary pharmacology and therapeutics. – 2000. – Т. 23. – №. 2. – С. 91-98.





Сравнительная характеристика наноразмерных маркеров на примере иммунохроматографического теста SARS-CoV-2

Моисеева А.А.^{1,2}, Серёгина П.К.², Семейкина А.А.²

Студент, 2 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: moiseeva.anastasiya.a@gmail.com

SARS-CoV-2, вызывающий тяжелое острое респираторное заболевание, характеризуется высокой контагиозностью и высокой смертностью. Для эффективной диагностики крайне важно использование чувствительных и специфичных тест-систем для быстрого обнаружения антигена вируса. Этим требованиям соответствует иммунохроматографический анализ (ИХА), который является популярным диагностическим средством за счет быстрого, простого, одноэтапного тестирования у постели больного. Одним из способов повышения чувствительности ИХА является замена детектируемого маркера.

Цель данного исследования – провести сравнительную характеристику иммунохроматографических маркеров для достижения наименьшего предела обнаружения вируса SARS-CoV-2 в смывах носо- и ротоглотки. Из большого количества иммунохроматографических меток, удовлетворяющих требованиям современных методов анализа, выбраны наночастицы коллоидного золота (НЧЗ) диаметром 15 нм и 30 нм, а также окрашенные и флуоресцентные латексные частицы диаметром 300 нм, поверхность которых модифицирована карбоксильными группами. Конъюгаты НЧЗ с моноклональными антителами к нуклеопротеину вируса SARS-CoV-2 синтезированы методом физической сорбции. Для синтеза конъюгатов латексного маркера с данным белком использовался карбодиимидно-сукцинимидный метод. Оптимизированы параметры конъюгации – среда и концентрация иммуноглобулинов. Для всех препаратов показано отсутствие посторонних агрегатов и образование комплексов антитело-маркер методом динамического рассеяния света. Определена оптимальная концентрация для сорбции конъюгатов на мембрану.

Препараты конъюгатов проверены в составе мультимембранного композита ИХА. Для определения аналитических параметров разработанных систем проведено тестирование в модельных образцах смывов слизистых носо- и ротоглотки здоровых пациентов с добавлением нуклеопротеина SARS-CoV-2. Предел обнаружения для системы на основе коллоидного золота составил 0.7 нг/мл, для окрашенных латексных частиц – 0.2 нг/мл, для флуоресцентных латексных частиц – 0.07 нг/мл. Время анализа составляет 10 мин.

В результате исследований было показано, что физические свойства флуоресцентных латексных частиц обеспечивают наилучшую чувствительность определения Covid-19 и способствуют минимизированию фонового окрашивания, что дает конкурентное преимущество перед другими иммунохроматографическими методами.





Связывание доксорубина со структурированными ДНК

Моисеенко В.Л., Бизяева А.А., Еремин С.А., Копылов А.М.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: valerian.moiseenko@gmail.com

G-квадруплексы (GQ) проявляют избирательность к различным клеточным линиям в зависимости от структуры и способны снижать пролиферацию. Такие GQ могут быть использованы не только в свободном виде, но и в качестве «контейнера» для доставки в раковые клетки лекарственных препаратов. Эффективность доставки препарата определяется связыванием с GQ и способностью высвобождаться из образованного комплекса, что можно охарактеризовать K_d .

Олигонуклеотид biHD1, содержащий два G-квадруплексных модуля, проявляет антипролиферативную активность для ряда клеточных линий [1].

Доксорубин (DOX) эффективно проявляет противоопухолевые свойства. Механизм действия DOX обусловлен интеркаляцией в двуцепочечную ДНК и стекингом с парами оснований нуклеиновых кислот. С доксорубином могут взаимодействовать и плоские G-квартеты в структуре GQ.

Наблюдение за взаимодействием доксорубина с biHD1 и дуплексом biHD1 с комплементарным ему олигонуклеотидом anti-biHD1 вели методом поляризации флуоресценции. На рисунке 1 представлены объединённые результаты.

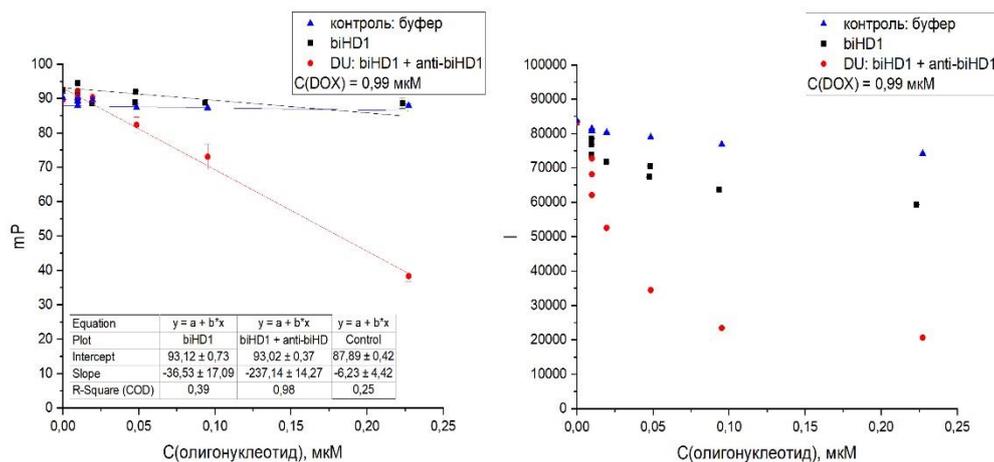


Рисунок 1. Значения интенсивности I и поляризации флуоресценции mP.

Кажущиеся константы связывания и диссоциации DOX-двуцепочечная ДНК составляют $K_a = 7.41 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $K_d = 135 \text{ nM}$. Результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при изучении взаимодействия DOX с другими олигонуклеотидами [2].

Было показано, что связывание доксорубина путём интеркаляции в двуцепочечную ДНК происходит намного эффективнее, чем связывание с GQ, содержащим в структуре петли, препятствующие стекингу (biHD1).

Полученные данные подтверждают, что для регуляции между стабильностью структуры олигонуклеотида и эффективностью связывания с доксорубином следует использовать дуплексный элемент специфической последовательности в трёхмодульной структуре GQ + дуплекс как контейнер для доставки доксорубина.

Литература

1. Antipova O., Samoylenkova N., Savchenko E., et al. Bimodular Antiparallel G-Quadruplex Nanoconstruct with Antiproliferative Activity. // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 19. P. 3625.
2. Airoldi M., Barone G., Gennaro G., Giuliani A. M., Giustini M. Interaction of Doxorubicin with Polynucleotides. A Spectroscopic Study. // *Biochemistry*. 2014. Vol. 53. P. 2197–2207.





Создание генетически кодируемого сенсора на основе люциферазы высших грибов, чувствительного к изменениям концентрации кальция

Морозов В.В.^{1,2}, Балакирева А.В.²

Студент, 6 курс специалитета

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

Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина

и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: vmorozov1@yandex.ru

Ионы кальция являются вторичными мессенджерами, участвующими в восприятии и передаче сигналов при ответе растений на изменения окружающей среды. На сегодняшний день визуализация кальциевого сигналинга в растениях в основном ограничивается использованием индикаторов кальция на основе флуоресценции, характеризующиеся высоким уровнем автофлуоресценции сильно пигментированных тканей. Важно отметить, что сенсоры, основанные на люминесценции, лишены таких недостатков: они не требуют возбуждения светом и почти не имеют фонового сигнала.

Недавно была охарактеризована полностью генетически кодируемая биолюминесцентная система из высших грибов [1]. В настоящем исследовании мы использовали биолюминесцентную систему грибов для разработки дизайна генетически кодируемого люминесцентного кальциевого сенсора. Основываясь на биолюминесцентном резонансном переносе энергии, мы предложили несколько вариантов кальциевых сенсоров на основе белков слияния люциферазы с красным флуоресцентным белком через кальций-связывающий домен или с существующими красными флуоресцентными кальциевыми сенсорами (RCaMP). Оценили их функциональность при временной ко-экспрессии с генами пути биосинтеза люциферина в суспензионной культуре растительных клеток табака и наблюдали изменение люминесценции в ответ на обработку раствором хлорида кальция. Помимо этого, путем инсерционного и делеционного анализа были определены функциональные участки люциферазы и определены потенциальные сайты для встройки кальций-связывающих доменов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и МНТ в рамках научного проекта № 21-54-52004.

Литература

1. Kotlobay A.A. et al. Genetically encodable bioluminescent system from fungi // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2018. Vol. 115, № 50. P. 12728–12732.





Фторуглеродная эмульсия для оксигенации и фотодинамической терапии опухолевых клеток

Нгуен М.Т.¹, Маркова А.А.^{1,2}, Беляева Е.В.¹, Чкаников Н.Д.¹, Штиль А.А.³

Аспирант 1 года обучения

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

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

³Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва, Россия

E-mail: tuantonyx@yahoo.com

Основным лимитирующим фактором фотодинамической терапии опухолей является гипоксия. Недостаточное кровоснабжение быстро пролиферирующих опухолей и их гипоксическое микроокружение определяет их выживаемость опухолевых клеток и устойчивость к кислородозависимым методам терапии [1]. Перспективно применение тераностической композиции на основе газотранспортирующих перфторуглеродных наноземульсий с функцией депо кислорода и фотосенсибилизации, при этом для высокой эффективности генерации активных форм кислорода эти компоненты находятся в одной фазе.

Цель работы: исследование фотодинамической активности фторуглеродной фотосенсибилизирующей композиции (ФФК) *in vitro* и механизмов клеточной гибели.

В разработанной ФФК фотосенсибилизатором является синтезированный полифторалкилированный хлорин, растворимый в перфторуглеродах. Исследуемую ФФК получали методом ультразвукового диспергирования для получения стабильной эмульсии со средним размером фторуглеродных частиц порядка 250 нм. В проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии охарактеризовано внутриклеточное накопление частиц эмульсии: ФФК начинает накапливаться через 2 ч инкубации, и максимальное накопление наблюдалось с 18 ч с цитоплазматическим распределением, преимущественно - в митохондриях. Цитотоксичность ФФК на клеточной линии карциномы толстой кишки человека НСТ116 в отсутствие или присутствии лазерного возбуждения при длине волны 660 нм оценивали методом МТТ-теста. Как в условиях нормоксии, так и в условиях гипоксии наблюдается дозозависимая фотоиндуцированная гибель клеток при минимальной темновой цитотоксичности ФФК. В зависимости от дозы света возможна реализация механизмов гибели как по быстрому некротическому, так и по развивающемуся в течение 72 ч после фотовозбуждения, предположительно, апоптотическому пути. Быстрый некроз выявлен на клетках различного тканевого происхождения, в том числе устойчивых к химиотерапевтическим препаратам. В условиях гипоксии водной фазы ФФК в рабочей концентрации сохраняет кислород во фторной фазе на несколько часов, что позволяет провести фотодинамическую реакцию с фотосенсибилизатором в эмульсии, в то время как водорастворимые фотосенсибилизаторы не активны.

Планируется более детальное исследование активации каспаз при некротической фотоиндуцированной гибели опухолевых клеток как на нормоксичных, так и на культивированных в гипоксии клетках. Это позволит охарактеризовать ФФК как потенциальное средство для инициации кислородозависимой гибели клеток в гипоксии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-00249.

Литература

1. Emami Nejad, A. et al. The role of hypoxia in the tumor microenvironment and development of cancer stem cell: a novel approach to developing treatment // Cancer Cell International. 2021. Vol. 21:62. P. 1-26.



VEGF-связывающие конъюгаты гиалуроновой кислоты и анти-VEGF пептидов**Павлов А.О.¹, Гурьянов И.А.¹, Тенникова Т.Б.¹, Уртти А.^{1,2}**

Студент, 2 курс магистратуры

¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия²Отдел фармацевтических бионаук, Центр исследования лекарственных средств,
Университет Хельсинки, Хельсинки, ФинляндияE-mail: pavlov.artiom.o@gmail.com

Диабетическая ретинопатия – офтальмологическое заболевание, являющееся одной из основных причин слепоты, развивающейся в пожилом возрасте. Данное заболевание успешно поддается лечению, основанному на ингибировании белка, известного как фактор роста эндотелия сосудов или VEGF, с помощью антител или фрагментов рецептора VEGF. Одними из основных недостатков данного метода являются необходимость частых интравитреальных инъекций вследствие их быстрого выведения. Активно изучаемым направлением решения данной проблемы является получение конъюгатов ингибиторов VEGF с гиалуроновой кислотой для достижения пролонгированного действия [1].

Ранее в нашей научной группе были синтезированы аналоги наиболее перспективного VEGF-ингибирующего пептида v114* (VEPNc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL) – циклические пептиды Aib2 (VAibPNc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL) и kv114* (KAibKKc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL) с IC₅₀ 3 и 12 μM, соответственно [2]. Для изучения влияния типа связи между пептидом и гиалуроновой кислотой на аффинность и период полувыведения активного компонента были получены две серии конъюгатов с иминной и амидной связью (Рис. 1).

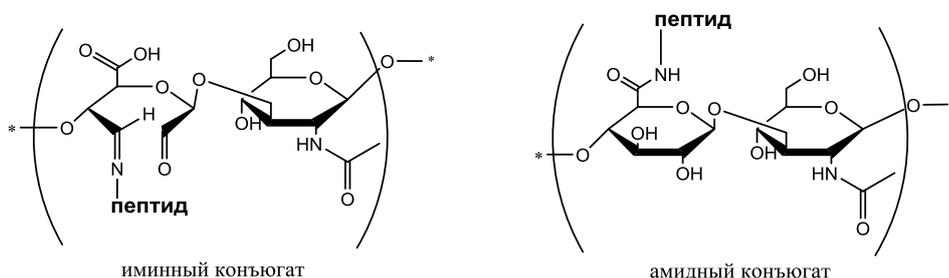


Рисунок 1. Структура конъюгатов гиалуроновая кислота-пептид.

В случае синтеза конъюгатов с иминной связью гиалуроновая кислота была предварительно окислена для получения необходимых альдегидных групп. Окисленная гиалуроновая кислота была охарактеризована методом гель-проникающей хроматографии, а также был определен процент содержания альдегидных групп спектрофотометрическим методом с реактивом Шиффа. Количество присоединённых пептидов определялось спектрофотометрическим методом Лоури. Данные по связыванию VEGF конъюгатами методом микроскопического термофореза показали сохранение аффинности для Aib2, в то же время, для конъюгатов с v114* и kv114* наблюдался рост аффинности. В докладе будут представлены детали синтеза и анализа состава конъюгатов, а также исследование VEGF-связывающей активности конъюгатов.

Проект поддержан Мегагрантом #075-15-2021-637 Правительства Российской Федерации.

Литература

1. A. Famili, S.R. Crowell, K.M. Loyet, D. Mandikian, C.A. Boswell, D. Cain, J. Chan, L. Comps-Agrar, A. Kamath, K. Rajagopal, *Bioconjugate Chem.*, 2019, 30, 11, 2782–2789.
2. I. Guryanov, V. Korzhikov-Vlakh, M. Bhattacharya, B. Biondi, G. Masiero, F. Formaggio, T. Tennikova, A. Urtti, *J. Med. Chem.*, 2021, 64, 15, 10900–10907.



**Разветвленный каустамин как потенциальный компонент
для создания антибактериальных покрытий**
Пигарева В.А., Марина В.И., Степанова Д.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: vla_dislava@mail.ru

В последнее время актуальной задачей является поиск новых, коммерчески доступных материалов для создания биоцидных покрытий или составов для обработки поверхностей в помещениях, где необходим высокий уровень чистоты. Для решения данной задачи большой интерес представляют поликатионы- полимеры, несущие в каждом мономерном звене положительный заряд, что способствует взаимодействию с отрицательно заряженной клеточной мембраной бактерий. Одним из таких полимеров является разветвленный каустамин (РК), продукт конденсации эпихлоргидрина и диметиламина, широко использующийся в качестве флокулянта для водоочистки. Кроме кватернизованной аминогруппы, его мономерное звено несет гидроксильную группу, что открывает возможности для его дополнительной модификации низкомолекулярными биоцидами для повышения антибактериальной эффективности. Поэтому целью данной работы стало исследование возможности формирования устойчивого антимикробного покрытия на стеклянных поверхностях из РК.

Коммерческий образец РК был охарактеризован методом статического светорассеяния. Были установлены его радиус инерции, составивший 186 нм, и молекулярная масса, оказавшаяся равной 780 000. Из данного полимера были получены плёнки на поверхности стекла. Было установлено, что формируемое покрытие гигроскопично- в зависимости от относительной влажности окружающей среды покрытие может абсорбировать до 62 % воды по отношению к собственному весу. Воздействие на покрытие водой приводит к удалению значительной части РК, однако остаточный полимер образует на поверхности устойчивый слой. Морфология слоя была исследована атомно-силовой микроскопией. Было обнаружено, что высота покрытия составляет в среднем 4.2 нм. Иными словами катионные группы экспонированы во внешнюю среду, следовательно способны обеспечить взаимодействие с бактериями.

Для оценки антибактериальной активности РК 2 мкл раствора концентрации 20 мг/мл наносили на агаризованную чашку с питательной средой, покрытую газоном бактериальных клеток. Планшеты инкубировали, затем проводили сканирование. РК демонстрировал определенную зону подавления роста бактерий. По полученным данным также можно заключить, что, вероятно, механизм действия РК подобен механизму действия антибиотика эритромицина (ЭР), т.е. влияет на стадию биосинтеза белка - трансляцию. Для поликатиона также были определены минимальные ингибирующие концентрации, при которых происходит полное подавление роста бактерий нескольких культур, в сравнении с ЭР. Было обнаружено, что РК демонстрирует более эффективную антимикробную активность в отношении грамположительных *B. subtilis*, чем в отношении грамотрицательных *E. coli*. По сравнению с традиционным антибиотиком эффективность поликатиона оказалась ниже.

Учитывая описанные свойства и тот факт, что РК продемонстрировал эффективное антимикробное действие, а кроме того обладает потенциалом для создания полимерной матрицы, в которую включены традиционные низкомолекулярные биоциды, можно заключить что исследуемый поликатион является потенциальным материалом для создания антибактериальных покрытий.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (075-15-2020-775).





Разработка нового метода генотипирования однонуклеотидного полиморфизма штаммов *Mycobacterium tuberculosis* с помощью ДНК-сенсоров

Покатова О.Ю., Рубель М.С.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pokatova@scamt-itmo.ru

Туберкулез входит в число основных причин смерти в мире. На данный момент прогресс в лечении сталкивается с трудностями, поскольку количество штаммов туберкулеза, приобретающих устойчивость к антибиотикам, с каждым годом становится все больше.

При изучении данного заболевания ученые выявили связь между генотипами и склонностью к лекарственной устойчивости. Так, в геноме микобактерий есть система токсин-антитоксина (ТА), которая отвечает за переход в персистентное состояние с целью избежать действия антимикробных препаратов. Наличие однонуклеотидных полиморфизмов (ОНП) в данной системе может картировать регион распространения штамма, а значит, и говорить о специфических мутациях, ответственных за устойчивость к антибиотикам, характерную для данного региона [1]. ОНП в системе ТА можно использовать для генотипирования штаммов микобактерий, что имеет большое значение для правильного назначения лечения и оценки эпидемиологической ситуации.

В данной работе была разработана диагностическая система, способная осуществлять генотипирование микобактерий на основе ОНП, обнаруживаемых в генах системы ТА. Детекция проводится с помощью ДНК-сенсоров, состоящих из олигонуклеотидов с дезоксирибозимным участком (ДНКзимом) в качестве репортерной части. ДНКзимы — это каталитические элементы, состоящие из ДНК и способные к разрушению фосфодиэфирных связей в флуоресцентном субстрате. В присутствии всех компонентов системы происходит сборка ДНКзимного кора и флуоресцентный субстрат расщепляется, производя сигнал. За счет последовательного присоединения новых молекул субстрата происходит усиление сигнала. ДНК-наносенсор состоит из нескольких частей, благодаря чему каждая имеет меньшую длину и константу диссоциации, а значит они с большей эффективностью способны различать замену в один нуклеотид. Вместе с тем технология ДНК-наносенсоров еще не достигла чувствительности нескольких геномных эквивалентов, а значит для использования данной системы с клиническими образцами необходимо проведения предварительного короткого этапа накопления фрагментов методом ПЦР. ДНК-наносенсоры подбирали к фрагментам, выбранным в статье [1] с помощью пакетов mFold и NuPack, используемых для определения вторичных структур и энергии гибридизации.

В ходе исследования были разработаны сенсоры для 4 различных участков генов, оценена их эффективность, используя в качестве аналитов синтетические одноцепочечные фрагменты. Сенсоры показали чувствительность 30–100 пМ и были способны в значительной степени различать последовательности с ОНП. Представленные участки способны картировать группы Beijing-modern и LAM9 с высокой точностью.

Данная работа может лечь в основу создания нового метода диагностики антибиотикорезистентности штаммов туберкулеза. Также такая система сможет поспособствовать исследованию цепочек заражения, что позволит наиболее эффективно проводить эпидемиологические мероприятия.

Литература

1. Zaychikova, M. V., Mikhecheva, N. E., Belay, Y. O., Alekseeva, M. G., Melerzanov, A. V., & Danilenko, V. N. Single nucleotide polymorphisms of Beijing lineage *Mycobacterium tuberculosis* toxin-antitoxin system genes: Their role in the changes of protein activity and evolution // *Tuberculosis*. 2018, № 112. p.11–19.





**Наночастицы на основе феррита кобальта
для управления процессом диссоциации ДНК-дуплексов**
Прищепа А.В.¹, Никитин А.А.¹, Абакумов М.А.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

²*Российский национальный исследовательский университет имени Н.И. Пирогова,
Москва, Россия*

E-mail: aprishcepa2000@yandex.ru

В настоящее время активно развивается магнито-механика – направление, связанное с возможностью дистанционного управления молекулярными процессами с помощью магнитных наночастиц (МНЧ) в низкочастотных внешних магнитных полях. Принцип данного метода заключается в закреплении на поверхности МНЧ биомолекул и последующем обрабатывании полученных конъюгатов магнитными полями, в результате чего происходят механические колебания МНЧ и опосредованное ими изменение геометрии молекул. Несмотря на наличие работ, посвященных магнито-механике, до сих пор остаются неясными количественные оценки сил и энергий, опосредованных МНЧ в низкочастотном переменном магнитном поле. Важной задачей также является выявление зависимости выраженности магнито-механического эффекта от морфологии МНЧ.

В данной работе в качестве модельных молекул предлагается использовать флуоресцентно-меченые ДНК-дуплексы с известной энергией диссоциации между комплементарными цепочками и с различным количеством пар оснований, которая варьируется от 12 до 60. Выбор данного количества пар оснований позволяет точно оценить магнитомеханический эффект и избежать отрыва молекул ДНК вследствие их тепловых колебаний. Двухцепочечные ДНК закрепляются на поверхности МНЧ и полученные конъюгаты подвергаются воздействию переменного низкочастотного магнитного поля, что приводит к вращению МНЧ и отрыву флуоресцентно-меченых одноцепочечных ДНК. Изменение интенсивности флуоресценции регистрируется при помощи конфокального сканера и по данным значениям возможно предсказать значения энергий, которые индивидуальная МНЧ приобретает и затем передает на связанные с ней молекулы в низкочастотных переменных магнитных полях. Для оценки влияния формы МНЧ на опосредуемый ими магнитомеханический эффект химическим методом термического разложения металлосодержащих прекурсоров были синтезированы три типа МНЧ феррита кобальта CoFe_2O_4 : кубические, сферические и стержневидные. Для выявления зависимости магнитомеханического эффекта от размера МНЧ использовались кубические МНЧ с размерами магнитного ядра 14, 27 и 99 нм. Поверхность полученных наночастиц модифицировались с помощью 3,4-дигидроксибензилуксусной кислоты и полиэтиленгликоля, что позволило избежать агрегации МНЧ, а также обеспечить прочное связывание молекул ДНК с МНЧ. Структура и морфология МНЧ были подробно исследованы такими методами, как просвечивающая электронная микроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и динамическим светорассеянием.

На данном этапе работы проводится обработка полученных МНЧ с закрепленными на их поверхности ДНК-дуплексами. Было выявлено, что более продолжительная выдержка образцов в переменном низкочастотном магнитном поле, а также более высокая его частота способствует более эффективному отрыву флуоресцентно-меченых одноцепочечных ДНК. Показано, что увеличение частоты переменного магнитного поля с 30 Гц до 257,5 Гц приводит к более значительной диссоциации молекул ДНК, что говорит о более сильных механических флуктуациях МНЧ в данном режиме.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00438





Исследование воздействия вторичного ионизирующего излучения, опосредуемого ^{57}Fe -содержащими наночастицами, на нуклеиновые кислоты в рамках разработки универсального метода таргетной противовирусной радиотерапии

Прищепа Т.В.¹, Никитин А.А.¹, Абакумов М.А.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

²*Российский национальный исследовательский университет имени Н.И. Пирогова,
Москва, Россия*

E-mail: tanya.prishepa2000@yandex.ru

На сегодняшний день существует острая потребность в разработке новых методов лечения и терапии вирусных инфекций. Известно, что молекулы РНК и ДНК вирусов могут повреждаться при воздействии малых доз ионизирующего излучения, что, в свою очередь является одним из методов инактивации вируса. Однако в этом случае есть риск повреждения здоровых клеток и тканей организма. Чтобы снизить пагубное воздействие излучения применяются наночастицы (НЧ). Ранее в работах было показано, что НЧ оксидов железа и золота способны усиливать терапевтический эффект от ионизирующего излучения, опосредованного источником ^{60}Co .

Идея предлагаемого в данной работе метода состоит в том, что при использовании ^{57}Fe -содержащих НЧ и источника ^{57}Co наблюдается явление γ -резонанса. При этом происходит безотдачное поглощение наночастицами γ -квантов, а также релаксация возбужденного ядра ^{57}Fe , которая, в свою очередь, сопровождается локальным испусканием порядка 8 низкоэнергетических оже-электронов. Такие электроны обладают небольшой длиной свободного пробега и могут локально воздействовать на нуклеиновые кислоты, находящиеся в непосредственной близости к НЧ. Таким образом данный метод позволяет осуществлять высокоэффективное локальное воздействие на нуклеиновые кислоты.

Для исследования эффективности данного метода были синтезированы НЧ, содержащие ^{57}Fe , трех различных форм: сферической, кубической и стержневой в диапазоне размеров от 10 до 30 нм. Для синтеза сферических и кубических НЧ применялся метод высокотемпературного термического разложения олеата железа, а для синтеза стержневых НЧ – метод гидролиза хлорида железа. Для получения стабильных коллоидных растворов НЧ была проведена функционализация их поверхности молекулами 3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты и полиэтиленгликоля. С помощью метода динамического рассеяния света был измерен гидродинамический размер НЧ и установлено, что полученные водные растворы стабильны. Для выявления деструкции нуклеиновых кислот был выбран метод электрофореза, а в качестве модели использовалась плазида, имеющая 8000 пар оснований. При проведении электрофореза плазмиды после инкубации с НЧ различных форм в концентрациях 10 и 100 мкг/мл в течение 24 ч было установлено, что НЧ без облучения ионизирующим излучением не приводят к деструкции молекулы ДНК. В дальнейших экспериментах планируется облучение плазмиды в присутствии НЧ источниками ^{57}Co и ^{60}Co , чтобы установить различия в деструкции плазмиды в зависимости от вероятности эффекта γ -резонанса.



**Влияние липидного состава на взаимодействие липосом с производными хитозана****Рокосовина В.В., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: viktoriam.rokosovina@gmail.com*

На сегодняшний день как в России, так и в мире возникает потребность в разработке новых систем доставки, однако для эффективного их применения необходимо глубокое понимание физико-химических закономерностей функционирования таких систем. Особое внимание обращают на себя липосомы. Функционализация поверхности липосом полимерами с заданными свойствами позволяет сделать их более стабильными и пригодными к применению в медицинской практике.

Состав липосом оказывает влияние на их свойства и на свойства контейнеров на их основе. В нашей работе мы стремимся установить роль заряда липосом и роль их фазового состояния. Для этого в качестве объектов исследований были выбраны липосомы на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ), яичного лецитина (ЯЛ) и кардиолипина (КЛ). КЛ – анионный липид, включение которого в состав бислоя приводит к формированию на поверхности везикулы отрицательного заряда. ДПФХ и ЯЛ не обладают свободным зарядом, однако ЯЛ – непредельный липид, поэтому липосомы на его основе при комнатной температуре находятся в ЖК-состоянии. В качестве основных методов анализа были выбраны ИК-спектроскопия Фурье и метод ДЛС.

Комплексообразование с маннозилированным хитозаном изучено на примере полимера с исходной молекулярной массой 90 кДа и 5 кДа и степенью маннозилирования от 13.7 до 23.7 %. Исследовано влияние анионного липида в составе матрицы, а также влияние предварительной инкубации при 37 °С на эффективность комплексообразования. Получены изотермы сорбции полимера на липосомах; дальнейшая линеаризация данных изотерм в координатах Скетчарда позволила рассчитать величину констант диссоциации: 10^{-4} М для ненагретых и практически линейное уменьшение единиц константы почти на порядок (10^{-5} М) при увеличении длительности инкубирования. Можно сделать вывод, что предварительный нагрев позволяет улучшить эффективность связывания для анионных липосом, в то время как для нейтральных липосом достоверного влияния нагрева на данный процесс не установлено. По-видимому, это связано с недоступностью фосфатных групп для взаимодействия с аминокеттогруппами хитозана.

Для подтверждения полученных результатов исследовали увеличение гидродинамического радиуса везикул и изменение их ζ -потенциала. Установлено, что для гелеобразных анионных липосом насыщение наступает при 2–5 кратном основомольном избытке полимера, причем средний размер полимерной шубы составляет 10 нм. Сорбция сопровождается нейтрализацией ζ -потенциала. Для нейтральных липосом также наблюдается рост гидродинамического радиуса, однако без явных трендов, что указывает на разные механизмы взаимодействия. Для жидкокристаллических липосом с высокомолекулярным хитозаном тенденция не такая явная, а тенденцию взаимодействия с низкомолекулярным отследить не представляется возможным, по-видимому, из-за встраивания цепей полимера в липосомальную мембрану. Различие в фазовом состоянии ЯЛ и ДПФХ влияет на данные по заряду систем этих липидов с КЛ: титрование заряда ДПФХ-КЛ более равномерное.

Таким образом, заряд и фазовое состояние мембраны являются ключевыми факторами, влияющими на характер комплексообразования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Москвы 21-33-70035.





**Изучение аффинности аптамеров к EGFR и EGFRvIII
методом поляризации флуоресценции**

Рыбина А.А., Антипова О.М., Еремин С.А., Копылов А.М.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: aarybina98@gmail.com

Рецептор эпидермального фактора роста (EGFR) представляет собой значимый онкомаркер глиомы, сверхэкспрессированный в 40 % случаев. Помимо исходного рецептора EGFR, в большом количестве случаев на злокачественных клетках представлен мутантный вариант рецептора EGFRvIII, отличающийся отсутствием части внеклеточного домена, отвечающего за активацию. Поэтому неудивительно, что маркер EGFR и его мутантный вариант EGFRvIII послужили мишенью для селекции целого ряда аптамеров. Нами были проанализированы описанные ранее аптамеры к EGFR/EGFRvIII, из которых были выбраны аптамеры, способные образовывать вторичную структуру, обладающие высокой аффинностью к рекомбинантным белкам и способные связывать злокачественные клетки глиомы, U31 и U2. Для выбранных аптамеров был проведен анализ последовательности нуклеотидов и их вторичной структуры, что позволило предложить дизайн коротких вариантов, GR20 и Gol1. Для сравнения был выбран описанный в литературе модифицированный 2'-F-пиримидил-РНК-аптамер ME07, а в качестве контроля использовался бычий сывороточный альбумин (БСА), не специфичный к используемым аптамерам.

Кажущиеся константы диссоциации (K_d) комплексов аптамер-EGFR/EGFRvIII были измерены с использованием поляризации флуоресценции (табл. 1).

Таблица 1. Кажущиеся константы диссоциации комплексов аптамер-мишень

Аптамер	Белок-мишень		
	EGFR	EGFRvIII	Контроль: БСА
FAM-ME07	5.0 ± 1.3	–	2744 ± 237
FAM-U31	–	4.6 ± 0.7	–
FAM-GR20	3.7 ± 0.2	4.3 ± 1.2	–
FAM-U2	–	5.8 ± 3.2	–
FAM-Gol1	5.6 ± 2.0	1.0 ± 0.1	2690 ± 688

Полученные с помощью поляризации флуоресценции данные для референсного аптамера ME07 хорошо совпадают с опубликованными ранее K_d , определенными другими методами [1]. Измеренные методом поляризации флуоресценции K_d для аптамеров GR20 и Gol1 демонстрируют, что данные короткие аптамеры не проявляют специфичности к БСА, но обладают высокой аффинностью к онкомаркерам EGFR и EGFRvIII.

Эта работа была проведена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации [проект № 075-15-2020-809 (13.1902.21.0030)]

Литература

1. Cheng S, Jacobson O, Zhu G, Chen Z, Liang SH, Tian R, Yang Z, Niu G, Zhu X, Chen X. PET imaging of EGFR expression using an ^{18}F -labeled RNA aptamer // Eur J Nucl Med Mol Imaging. 2019. Vol. 46(4). P. 948-956.





Композитный материал на основе биотрансформированной целлюлозы с антибактериальными свойствами

Самофалова И.Д., Сайфутдинова А.Р.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии, Москва, Россия

E-mail: irinasam2014@yandex.ru

В последнее время во всем мире большое внимание уделяется решению экологических проблем. Это связано с резким усилением отрицательного влияния человека на окружающую среду. В связи с этим, чтобы соответствовать принципам устойчивого развития, необходимо переходить на использование композитных материалов на основе биоразлагаемых материалов. Перспективным является использование в качестве основы для таких композитов мицелия высших грибов базидиомицетов. Биоматериалы на основе мицелия грибов рассматриваются как новая альтернатива синтетическим материалам за счет ряда их свойств: способность к биоразложению, биосовместимость, высокие механические свойства и т.д. [1,2]

В данной работе мы предлагаем использовать гифы мицелия базидиомицета *Trametes Hirsuta* в качестве носителя активных компонентов для создания антибактериальных композитов. Для обеспечения пролонгированного высвобождения активного компонента, в нашем случае антибиотика ванкомицина, из композита на поверхность волокон мицелия были иммобилизованы микрочастицы на основе карбоната кальция (ватерит), которые использовались в качестве носителя антибиотика.

Полученный композит исследовался с помощью широкого спектра физико-химических методов анализа, включая сканирующую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию, сорбционный метод анализа и т.д. Изучены микробиологические свойства полученного композита. В ходе исследования было выявлено, что образующийся в процессе твердофазного культивирования мицелий обладает более развитой поверхностью по сравнению с исходным сырьем. Мы показали возможность капсулирования модельного активного компонента ванкомицина в сферические частицы ватерита с одновременной иммобилизацией последних на волокна мицелия с возможностью загрузки активного компонента вплоть до 80%. Показано, что полученный композиционный материал обладает антибактериальным действием и может быть использован в качестве антибактериального композита.

Литература

1. Yang L., Park D., Qin Z. Material Function of Mycelium-Based Bio-Composite: A Review // Front. Mater. Frontiers Media S.A., 2021. Vol. 8.
2. Manan S. et al. Synthesis and applications of fungal mycelium-based advanced functional materials // J. Bioresour. Bioprod. Elsevier B.V., 2021. Vol. 6, № 1. P. 1–10.





**Физико-химические закономерности взаимодействия пирфенидона
с липосомальным бислоем**

Сафронова А.С., Мамаева П.В., Скуредина А.А., Ле-Дейген И.М.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: milarika09@mail.ru

На сегодняшний день актуален вопрос терапии фиброза лёгких – осложнения, часто сопровождающего тяжелое течение новой коронавирусной инфекции. Пирфенидон (ПФ) является высокоактивным препаратом, применяемым в терапии идиопатического фиброза легких. Однако, при пероральном введении концентрация ПФ в целевых тканях оказывается недостаточной для эффективной терапии, а также проявляются значимые побочные эффекты. Потенциальным решением может стать новая лекарственная формуляция с улучшенными биофармацевтическими свойствами для ингаляционного введения ПФ.

Липосомальные системы, использованные в текущей работе, состояли из дипальматоилфосфатидилхолина (ДПФХ), и холестерина (ХС), который способен существенно влиять на физико-химические свойства бислоя, повышая жесткость мембраны. Данные компоненты наиболее близко отражают особенности реальных биомембран, поскольку являются ее составляющими. Наноконтейнеры на их основе являются биосовместимыми, не вызывают иммунного ответа; за счёт амфифильной природы липидов есть возможность загружать различные активные молекулы в липосомы с высокой эффективностью.

Установлены основные сайты связывания для монокомпонентных липидных систем: карбонильная и фосфатная группы ДПФХ. Для липосомальных форм ПФ ДПФХ 100 % и ДПФХ:ХС 90:10 % характерно снижение степени гидратации фосфатных групп ДПФХ из-за образования водородных связей с ПФ. Аналогичные процессы наблюдаются и для карбонильной группы монокомпонентных липосом. ХС-содержащая мембрана, обладающая большей жесткостью, имеет более сложный характер распределения СО групп по степеням их гидратации. Закрепление ПФ в бислое приводит к смещению основных полос спектра препарата — меняется микроокружение гетероцикла и бензольного кольца.

Кривые фазового перехода были получены методом ИК-спектроскопии Фурье. Смещение полосы поглощения CH_2as колебаний отражает подвижность ацильных цепей, что позволяет делать выводы о процессе фазового перехода в зависимости от препарата и состава липидного бислоя.

Температура фазового перехода при наличии ПФ в системе ДПФХ/ХС увеличивается на 2–3 °С относительно липосом того же состава не содержащих активной молекулы. Предположительно, это связано со появлением стекинга между ароматическими кольцами ХС и ПФ, что приводит к затруднению выхода препарата из систем, а также осложняет процесс фазового перехода.

Более полное понимание механизма высвобождения ПФ из липосом разного состава может облегчить процесс подбора систем доставки с заданными параметрами с целью контроля высвобождения инкапсулированного вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70035.

Исследование выполнено с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия) и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.



**Флуоресцентная микроскопия, клеточное поглощение и цитотоксичность
анизотропных наночастиц золота различной морфологии****Свинко В.О., Смирнов А.Н., Шевчук А.И., Соловьева Е.В.***Студент, 3 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: st077077@student.spbu.ru*

Плазмонные наночастицы золота (НЧ) обладают уникальными свойствами, такими как способность усиливать оптический сигнал молекул, высокая стабильность и хорошая биосовместимость. Именно поэтому золотые НЧ, модифицированные различными молекулами и векторами доставки, широко используются в биомедицинских приложениях, в частности как флуоресцентные зонды для визуализации клеток. При диаметре менее 200 нм флуоресцентные наночастицы могут проникать в клетки посредством эндоцитоза и показывать распределение и структуру клеток в тканях путем передачи оптического сигнала. Сопоставительные исследования их потенциальной токсичности и биобезопасности привлекают все больше внимания в последние десятилетия. Однако работы по развернутому сравнению НЧ золота различной морфологии немногочисленны и представляют особый интерес.

В настоящей работе получены и исследованы системы «ядро-оболочка» на основе золотых НЧ различной морфологии: нанокости (NBs)[1], наностержни с варьируемым аспектным соотношением (NRI, NRII, NRIII)[2] и нанозвёзды (NS)[3]. Модификация металлических НЧ проводилась путем их покрытия оболочкой из четырех слоев полимера с внедрением водорастворимого красителя сульфо-цианина 5.5 (s-cy5.5) после второго и третьего слоя. В качестве модельного вектора доставки выбрана фолиевая кислота, которая наносилась на внешний слой полимера. На всех стадиях синтеза и покрытия НЧ проведён спектрофотометрический контроль. Агрегативная устойчивость систем оценена из измерений дзета-потенциала, а морфология полученных систем подтверждена с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Анализ спектров поглощения показал, что краситель s-cy5.5 успешно входит в полимерную оболочку частицы, однако порядка 30–40 % от его содержания вымывается при последующей стадии присоединения вектора доставки. Несмотря на это системы имеют достаточно интенсивный сигнал флуоресценции, что позволяет использовать их для целей биовизуализации. Люминесцентная микроскопия, выполненная на клеточной линии PANC-1 после инкубации с исследуемыми частицами, показала, что все образцы претерпевают эндоцитоз и локализуются в цитоплазме клетки независимо от морфологии металлического ядра. Существенной разницы в отношении оптической активности систем на основе НЧ различной морфологии не выявлено. Сравнительная оценка цитотоксичности исследуемых образцов показала, что все полученные НЧ не токсичны в диапазоне концентраций по атомарному золоту 0.05–1 мкг/мл.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 92350587). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Развитие молекулярных и клеточных технологий».

Литература

1. Smirnov A. et al. Silica Coated Plasmonic Nanobone-based Tags for Safe Bioimaging // Proceedings of the 10th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology. SCITEPRESS - Science and Technology Publications, 2022. P. 179–186.
2. Yoshida A., Uchida N., Kometani N. Synthesis and Spectroscopic Studies of Composite Gold Nanorods with a Double-Shell Structure Composed of Spacer and Cyanine Dye J-Aggregate Layers // Langmuir. 2009. Vol. 25, № 19. P. 11802–11807.
3. He S. et al. Optimizing gold nanostars as a colloid-based surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate // Journal of Optics. 2015. Vol. 17, № 11. P. 114013.





**Очистка оксидазы D-аминокислот
из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1 (OpaDAAO1)
для последующей кристаллизации
Сергеев Е.П.¹, Апрошенко Д.Л.^{1,2}, Бойко К.М.², Тишков В.И.^{1,2,3}
Студент, 4 курс специалитета**

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

²Институт биохимии имени А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия

³ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

E-mail: egor.sergeev@chemistry.msu.ru

Поисковые исследования новых ферментов – один из ключевых аспектов в биотехнологии сегодня. Они направлены на изучение биохимии микроорганизмов и поиск новых белков для различных биотехнологических задач. В нашей лаборатории активно исследуются оксидазы D-аминокислот (DAAO) из термофильных дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1. Это FAD-зависимые ферменты, катализирующие окисление D-аминокислот до альфа-кетокислот с выделением пероксида водорода и иона аммония. Основными направлениями для потенциального применения DAAO являются получение 7-аминоцефалоспориновой кислоты и детектирование D-аминокислот в биологических жидкостях и продуктах питания.

Для биотехнологического применения ферменты должны иметь высокую термостабильность и хорошие каталитические параметры. Белки же необходимыми качествами зачастую не обладают и требуется их улучшение путем введения мутаций. Рациональный дизайн – один из подходов к введению подобных мутаций, позволяющий глубже понимать принципы работы и стабильности белков. И для его использования требуется знать структуру белка. Сегодня используются 3 основных метода определения структуры белков – рентгеноструктурный анализ (РСА), ядерно-магнитная спектроскопия и криоэлектронная микроскопия. Для различных DAAO, имеющих молекулярную массу мономера около 40 кДа, лучше всего подходит РСА. Для получения кристалла белка, который исследуют этим методом, требуется раствор белка высокой степени гомогенности в высокой концентрации (2-10 мг/мл).

Одна из DAAO из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1 (OpaDAAO1) имеет наибольшую каталитическую константу с D-Ala и необычный профиль рН-активности, но относительно высокую константу Михаэлиса с этим субстратом. В связи с этим интересно узнать пространственную структуру белка, чтобы проанализировать остатки, участвующие в связывании D-аминокислот при разных рН. В будущем это может быть использовано для изменения профиля рН-активности других оксидаз D-аминокислот.

В ходе работы мы провели экспрессию OpaDAAO1 в клетках *Escherichia coli* BL21(DE3)pLysS CodonPlus. Выход с культивирования составил около 3,2 мг белка на грамм сырых клеток. Мы предложили ортогональную схему очистки на основе катионообменной и гель-проникающей хроматографии и оптимизировали условия их проведения. В итоговой очистке мы использовали следующие шаги: хроматография на SP Sepharose FF; концентрирование на Amicon Ultra-15; гель-фильтрация на TOYOPEARL HW-55; концентрирование на Amicon Ultra-15. Чистота получаемых препаратов белков проверялась спектрофотометрически и при помощи SDS-PAGE электрофореза. Степень очистки по оптимизированной методике составила более 40 при выходе в 7-9%. Полученный в ходе данной работы препарат фермента был успешно закристаллизован нашими коллегами из лаборатории инженерной энзимологии ФИЦ биотехнологии РАН.





Разработка липопептида на основе фрагмента антигена NS4A вируса гепатита С как компонента кандидатной синтетической вакцины

Стучинская М.Д., Белявцев А.Н., Шастина Н.С.

Студентка, 2 курс магистратуры

ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mayastaya@mail.ru

Хроническая инфекция, вызванная вирусом гепатита С (ВГС), принадлежащему к роду *Hepacivirus* семейства *Flaviviridae*, является основной причиной тяжелых прогрессирующих заболеваний печени и серьезной угрозой для общественного здравоохранения. В последние годы растущая проблема инфицирования ВГС побудила Всемирную организацию здравоохранения поставить перед собой цель ликвидировать ВГС как бремя общественного здравоохранения к 2030 году [1]. Однако при отсутствии вакцины против ВГС это окажется сложной задачей.

Целью данной работы является разработка и синтез потенциальных компонентов вакцины-кандидата на основе фрагмента неструктурного белка 4A (NS4A) вируса гепатита С субтипа 1b, содержащего В-клеточные и Т-хелперные эпитопы и являющегося кофактором протеазы NS3 ВГС, и липофильных адъювантов, конъюгация с которыми дает возможность усиления иммуногенности пептида, в частности делает возможным получение агонистов толл-подобного рецептора 2 (TLR2) [2].

Фрагмент антигена NS4A, содержащий основной участок консервативного В-клеточного эпитопа и участок Т-хелперного эпитопа (номера аминокислотных остатков 24–34), был синтезирован методом твердофазного пептидного синтеза на смоле Ванга по Fmoc-протоколу методом активированных эфиров в ручном режиме и очищен с помощью ОФ ВЭЖХ. Наличие целевого соединения было подтверждено масс-спектрометрическим анализом MALDI-TOF и методом аналитической ВЭЖХ с УФ-, масс- и ELS-детекцией.

В качестве вариантов липофильных адъювантов были выбраны хорошо изученные соединения, показавшие высокий уровень иммунологической активности - S-[2,3-бис(пальмитоилокси)-(2R)-пропил] цистеин (Pam₂Cys) и дипальмитоиллизин (Pam₂Lys). Исходным соединением для синтеза Pam₂Cys являлся цистеин, по меркаптогруппе которого была введена тритильная защита, аминогруппа была защищена флуоренилметилоксикарбонилем, карбоксильная группа – аллильной защитой. После удаления тритильной защиты, была проведена конденсация замещенного производного цистеина с 3-бромпропан-1,2-диолом, по ОН-группам полученного соединения вводили остатки пальмитиновой кислоты. Синтез Pam₂Lys заключался в ацилировании L-лизина пальмитоилхлоридом. Структуры соединений установлены совокупностью данных ¹H-ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Полученный пептид VIVGRILSGK был ацилирован липофильным адъювантом по N-концу при использовании гидрофильного спейсера Ser-Lys.

Дальнейшее изучение иммунореактивности пептида на сыворотках крови людей, инфицированных ВГС, стандартным методом твердофазного иммуноферментного анализа и оценка иммуногенности липопептида позволят сделать вывод о потенциале данных соединений для использования в качестве компонентов синтетической вакцины против ВГС.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0706–2020–0019).

Литература

1. World Health Organization. Global Hepatitis Report, 2017.
2. Zeng W., Gnosh S., Fai Y., Brown L., Jackson D. Immunocontraceptive Vaccines Lipopeptides as Self-Adjuvanting Highly Immunogenic and Totally Synthetic // J. Immunol. 2018. Vol. 169. P. 4905-4912.



**Роль полисахаридмонооксигеназы при ферментативном гидролизе целлюлозы****Телицин В.Д.¹, Семенова М.В.²***Аспирант 2 года обучения кафедры химической энзимологии**¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**²ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия**E-mail: vadim.telitsin@gmail.com*

Сахара, получаемые при ферментативном гидролизе различного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), являются промежуточным продуктом при получении биоэтанола. Одним из источников ферментов для гидролиза являются грибы рода *Penicillium*. В ферментном комплексе этих грибов содержатся целлобиогидролазы (ЦБГ) и эндоглюканазы (ЭГ), которые осуществляют основную деструкцию ЦСС, но для более эффективного гидролиза и увеличения выхода сахаров необходимо присутствие вспомогательных ферментов, таких как β -глюкозидаза (БГ) [1] и полисахаридмонооксигеназа (ПМО).

ПМО – это эндо-фермент, осуществляющий окислительную деструкцию целлюлозы и других полисахаридов по радикальному механизму. Нарушая структуру целлюлозы, она создаёт новые концы полимерной цепи, что потенциально может влиять на эффективность остальных целлюлаз [2].

ПМО С1-типа, атакуя первый атом глюкозидного остатка, даёт в качестве продукта альдоновую кислоту на месте восстанавливающего конца молекулы целлюлозы, что может приводить к антагонизму с ЦБГ1, так как последняя гидролизует целлюлозу как раз с восстанавливающего конца. Это предположение было подтверждено в данной работе: при добавлении ПМО С1-типа к ЦБГ1 наблюдалось уменьшение выхода восстанавливающих сахаров (ВС). При этом добавление ПМО С1-типа к ЦБГ2, гидролизующую целлюлозу с невосстанавливающего конца, приводило к увеличению выхода ВС.

ПМО С1/С4-типа случайно атакует первый или четвёртый атом глюкозидного остатка, давая в качестве продуктов альдоновую кислоту на месте восстанавливающего конца или гемидол на месте невосстанавливающего. Несмотря на то, что образующиеся окисленные продукты могут оказывать негативное воздействие на работу ЦБГ1 и II, при добавлении ПМО С1/С4-типа как к ЦБГ1, так и к ЦБГ2 наблюдался ярко выраженный синергетический эффект, связанный с общим увеличением концентрации свободных концов.

Эффективность добавления ПМО С1/С4-типа к ЦБГ было продемонстрировано при гидролизе МКЦ, предобработанного тростника и полубелёной сульфатной лиственной целлюлозы основным целлюлазным препаратом В1-537 содержащим 33 % ЦБГ1 и 27 % ЦБГ2 от общего количества ферментов. При добавлении к В1-537 препарата ФП ПМО-БГ, содержащего 34 % ПМО и 43 % БГ, в качестве источника вспомогательных ферментов выход глюкозы в ходе гидролиза увеличился на 60-100%, а ВС – на 30-70% относительно выхода продуктов при действии только В1-537.

Литература

1. Payne, C.M., Knott, V.C., Mayes, H.V., et al. Fungal cellulases // *Chemical Reviews*, 2015, v. 115, p. 1308–1448.
2. Quinlan, R.J., Sweeney, M.D., Leggio, L.L., et al. Insights into the oxidative degradation of cellulose by a copper metalloenzyme that exploits biomass components // *Proceedings of National Academy of Sciences of the USA*, 2011, v. 108, p. 15079–15084.





Исследование влияния циклодекстринов различного строения на взаимодействие левофлоксацина с липосомальной мембраной и антибактериальное действие лекарства *in vitro*

Тычинина А.С.¹, Скуредина А.А.¹, Ле-Дейген И.М.¹, Шагаев А.А.², Кудряшова Е.В.¹

Студент, 6 курс специалитета

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

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

E-mail: Tychinina.a@yandex.ru

В настоящее время широкое распространение имеют заболевания, которые требуют сложных и длительных схем приемов лекарств. Для улучшения эффективности лекарственных препаратов используют циклодекстрины (ЦД). ЦД являются перспективными носителями лекарств, так как за счет своего пространственного строения имеют возможность включать в гидрофобную полость молекулы лекарственных препаратов, в том числе и фторхинолоны, таким образом образуя комплекс типа «гость-хозяин».

На липосомах, состоящих из дипальмитоилфосфотидилхолин/кардиолипин (80 % : 20 % по масс.), нами было показано, что ЦД с гидроксипропильным (ГПЦД), метильным (МЦД), аминным (АМЦД) и сульфобутиловым эфиром (СБЦД) заместителем нарушают целостность липосомальной мембраны [1], а полимерные структуры МЦД и ГПЦД оказывают влияние на деструктуризацию липосом на 10–12 % сильнее, за счет наличия положительного заряда полимеров.

На липосомах того же состава методами ζ-потенциала, КД-спектроскопии (работа выполнена с использованием Jasco J-815 CD Spectrometer по программе развития МГУ), а также методом флуоресцентной спектроскопии получили усиление взаимодействия левофлоксацина (ЛВ) с бислоем в присутствии ЦД в сравнении со свободным ЛВ [2] за счет формирования дефектов в бислое. Предположение о том, что взаимодействие между ЛВ и его комплексами ЦД-ЛВ с мембраной происходит за счет электростатических взаимодействий, подтвердили методами ζ-потенциала в присутствии 0.2 М NaCl.

Для поиска корреляций наблюдаемых эффектов влияния комплексов ЛВ-ЦД на липосомальных мембранах и биологических объектах в работе были использованы грамположительные бактериальные клетки (грам+): *Lactobacillus fermentum 90T-C4* и грамотрицательные (грам-): *E.Coli B-6645*, *E.Coli МН-1*, *E.Coli JM-109*. На каждом штамме были определены минимальная ингибирующая концентрации (МИК) и исследована сорбция ЛВ и его комплексов с ЦД.

Обнаружено, что комплексы: ЛВ-ГПЦД, ЛВ-МЦД, ЛВ-АМЦД, ЛВ-СБЦД примерно на 20 % лучше сорбируются на грам- бактерии, чем на грам+. Скорее всего это обусловлено тем, что ЦД имеет большее сродство к внешней мембране грам- бактерий, чем к пептидогликану грам+ бактерий.

Найдено, что, МИК для бактерий ряда *E.Coli B-6645* – 0.1 мкг/мл, *E.Coli МН-1*, *E.Coli JM-109* – 1 мкг/мл, однако для *Lactobacillus fermentum 90T-C4* – 50 мкг/мл. МИК, для всех описанных выше комплексов и бактерий ниже на 20 %, по сравнению со свободным ЛВ, однако для полимеров МИК практически не изменяется.

Литература

1. Скуредина А.А., Тычинина 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.
2. Тычинина А.С., А.А. Скуредина, И.М. Ле-Дейген, Е.В. Кудряшова Влияние заместителя в β-циклодекстрине на характер взаимодействия комплексов левофлоксацин-β-циклодекстрин с липосомальной мембраной. // Коллоидный журнал, 2021, том 83, № 6, с. 1-8.





**Оценка возможности использования метилового оранжевого
в качестве медиатора для клеток *E.coli***

Фрейман А.С., Золотухина Е.В.

Аспирантка, 3 год обучения

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: Alisa_Minachenkova@mail.ru

В микробных топливных элементах в качестве биоанода для получения энергии при утилизации отходов и сточных вод может использоваться *Escherichia coli*. Однако сами клетки бактерии не способны напрямую переносить электроны на электрод, поэтому для переноса электронов добавляют редокс-активное вещество – медиатор. В данной работе мы оценили возможность использования в качестве медиатора метилового оранжевого (МО), применявшегося ранее только для дрожжей или активного ила [2].

Подбор режима поляризации для достижения максимальных токовых откликов проводили в трехэлектродной ячейке с использованием стеклоглеродного электрода (0.07 см^2) в качестве рабочего электрода, платиновой фольги в качестве противоиэлектрода, и насыщенного хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Все измерения осуществляли в подобранных по биохимической активности условиях (буферный раствор, pH, концентрация клеток *E.coli* и концентрация субстрата). В начале измерений на циклической вольтамперограмме (ЦВА) метилового оранжевого не наблюдалось пиков редокс-активных веществ, однако через несколько часов поляризации раствора, содержащего медиатор, клетки бактерий и субстрат, появились два независимых редокс-перехода. Далее, основываясь на данных ЦВА и хроноамперограмм, был подобран оптимальный режим поляризации – 0.23 В в первые сутки и 0.5 В в последующие дни эксперимента. Также были проведены испытания 5-ти МЭБной батареи микробного ТЭ с биоанодом с использованием МО и воздушным катодом; конструкция единичного ТЭ была предложена ранее [1]. При использовании в качестве субстрата глюкозы максимальная плотность мощности была достигнута в 1 день эксперимента и составила 1.8 мкВт/см^2 , при использовании 1 % коллоидного раствора крахмала максимальная плотность мощности была 1.2 мкВт/см^2 на 3 и 4 день (что объясняется более продолжительным синтезом ферментов для утилизации крахмала клеткам *E.coli*, т.к. данные ферменты являются индуцибельными).

Выражаю благодарность своему научному руководителю гл.н.с. д.х.н Золотухиной Е.В. за ценные советы и рекомендации при планировании исследования.

Литература

1. Дмитриева М.В. и др. Кинетика медиаторного биоэлектрокаталитического окисления глюкозы белковыми экстрактами *Escherichia coli* // Электрохимия. 2020. Т. 56, № 11. С. 1034-1041
2. Babanova S., Hubenova Y., Mitov M. Influence of artificial mediators on yeast-based fuel cell performance // Journal of bioscience and bioengineering. 2011. Т. 112. №. 4. P. 379-387.



**Субкритическая водная экстракция как инструмент для получения продуктов с антиоксидантной активностью из листьев гинкго билоба (*Ginkgo biloba*)****Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Жаркова Г.В., Максименко Е.В.***Младший научный сотрудник**Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: hizrieva@sfnu.ru*

Субкритическая вода (СБВ) [1] является недорогим и экологически чистым растворителем (не требующим специальных условий утилизации), которая является прекрасной заменой дорогих, и зачастую, токсичных и пожароопасных органических растворителей, что способствует экономии финансовых и временных затрат.

Известно, что природные полифенольные соединения проявляют антиоксидантный эффект, подавляя свободные радикалы и/или способствуя эндогенной антиоксидантной способности, что используется для профилактики болезни Альцгеймера (БА).

В представленной работе впервые изучены полифенольный профиль (сумма полифенолов и флавоноидов) и антиоксидантная активность (АОА) экстрактов листьев гинкго билоба (*Ginkgo biloba*), полученных в среде СБВ в температурном интервале 100–220 °С [2] для оценки свойств экстрактов в предотвращении нейродегенеративных заболеваний (например, БА). Содержание полифенольных соединений и АОА активности экстрактов зависели от условий экстракции. Продемонстрировано, что экстракт, полученный в среде СБВ при 220 °С, содержит максимальное количество полифенольных соединений и демонстрирует высокую АОА ($EC_{50} = 34.7$ мкг/мл) по сравнению с остальными полученными экстрактами листьев гинкго билоба.

Таблица 1. Антиоксидантная активность (АОА), суммарное содержание полифенолов и флавоноидов в экстрактах гинкго в зависимости от способа и условий экстракции

Способ получения экстракта из листьев гинкго, условия, °С	АОА EC_{50} , мкг/мл	Масса полученного сухого экстракта листьев гинкго, мг/г сырья	Сумма полифенолов по галловой кислоте, мг/г сырья	Сумма полифенолов по рутину, мг/г сырья	Сумма флавоноидов по рутину, мг/г сырья
Водно-этанольный	54.5	339	24.4	63.1	19.9
СБВ: 140	61.3	330	16.0	40.9	12.3
СБВ: 160	51.5	378	19.6	50.4	16.7
СБВ: 180	44.1	449	28.9	73.9	17.9
СБВ: 200	35.1	478	34.2	88.5	24.6
СБВ: 220	34.7	505	35.4	90.6	24.6

Представленные результаты демонстрируют перспективность использования СБВ для получения из листьев гинкго билоба экстрактов с высоким содержанием полифенолов для разработки фармпрепаратов и пищевых добавок с высокой АОА.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852—2020—0031).

Литература

1. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 1. С. 24-40.
2. Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Оценка полифенольного состава и активности ингибирования ацетилхолинэстеразы экстрактов листьев гинкго билоба (*Ginkgo biloba* L.), полученных в субкритической воде // СКФ-ТП. 2021. Т.16. №.4. С. 70–82.





**Синтез и исследование антибактериальных наночастиц,
стабилизированных на алюмосиликатных нанотрубках галлуазита**
Хуснетденова Э.Е., Сайфутдинова А.Р., Ставицкая А.В.

Магистрант, 2 курс магистратуры

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: husnetdenova.1998@mail.ru

В настоящее время существует острая и растущая потребность в открытии и разработке альтернативных противомикробных стратегий, в том числе основанных на принципах, не позволяющих бактериям вырабатывать устойчивость к препаратам. Фотокаталитическая инактивация бактерий – один из перспективных методов, связанных с использованием наноматериалов различного состава для преобразования излучения различной частоты с выделением в среду активных форм кислорода. Наночастицы различного состава давно используются для фотокаталитической деградации, в том числе бактерий, обеззараживания вод и дезинфекции воздуха. Недавние исследования показывают, что сульфиды переходных металлов являются очень перспективными бактерицидными агентами, способными вызывать у бактерий тяжелый окислительный стресс, в том числе под действием радиации [1]. Но до сих пор спорным остается вопрос о токсичности наночастиц металлов и их способности накапливаться в организме. Адсорбция наночастиц на поверхности носителя позволяет значительно снизить их токсичность. В частности, природные материалы в качестве носителей могут стать многообещающей альтернативой токсичности антибактериальных материалов.

Нами были синтезированы наночастицы сульфида меди с размером 6 ± 2 нм на поверхности галлуазита. Морфология нанокompозита представлена на рисунке 1. Морфологию разработанных материалов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) на приборе JEM-2100, JEOL, Япония.

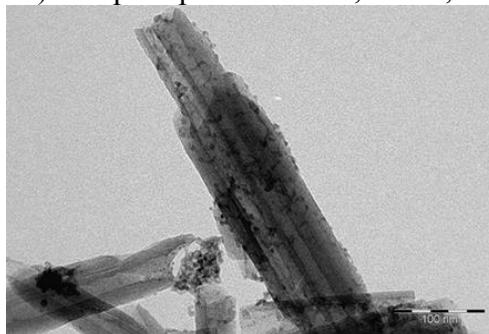


Рис. 1. Морфология материала на основе галлуазита и синтезированных наночастиц CuS.

Для изучения антибактериальной активности образцов была адаптирована методика, представленная в ГОСТ Р ИСО 20776-1-210. Антибактериальные исследования проводили в 96-луночных планшетах на свету и в темноте с последующим высевом содержимого лунок на твердую питательную среду для подсчета колоний. В качестве тест-культуры использовали штамм *S.aureus*. Показано, что полученный композит в концентрации 1 мг/мл полностью подавляет рост *S.aureus* на свету. В темноте отсутствует антибактериальная активность.

Таким образом, было выявлено, что наноматериалы на основе галлуазита с наночастицами сульфида меди 6 ± 2 нм обладают выраженной антимикробной активностью.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-73-00299.

Литература

1. Han, H.; Yang, J.; Li, X.; Qi, Y.; Yang, Z.; Han, Z.; Jiang, Y.; Stenzel, M.; Li, H.; Yin, Y., et al. Shining light on transition metal sulfides: New choices as highly efficient antibacterial agents. *Nano Research* 2021.





Низкотемпературный синтез и свойства систем желатин/диоксидин и гидролизованный коллаген/диоксидин

Шевченко А.С.¹, Макеева А.А.¹, Шумилкин А.С.¹,
Верная О.И.¹, Семенов А.М.², Шабатина Т.И.^{1,3}

Студент, 2 курс специалитета

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

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

³Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

E-mail: ann91102@gmail.com

Одним из активно развивающихся в настоящее время направлений фармакопейных исследований является создание форм адресной доставки и контролируемого высвобождения лекарственных веществ, в том числе форм пролонгированного действия. Такие формы обеспечивают постепенный выход лекарственного вещества и длительное поддержание необходимой концентрации действующего препарата в организме или в определенном органе-мишени. Матрицы или носители для лекарственных веществ в лекарственных формах должны соответствовать большому количеству требований, важнейшими из которых являются биосовместимость и способность к биологическому разложению. Этим требованиям идеально соответствуют биополимеры, такие как желатин и гидролизованный коллаген, которые получают гидролизом коллагена. В медицине и фармацевтике желатин используют при производстве капсул, в качестве матрицы и покрытий для имплантатов, как стабилизатор в вакцинах против кори, эпидемического паротита, краснухи, японского энцефалита, бешенства, дифтерии и столбняка. Гидратированный коллаген используют в составе пищевых добавок.

В рамках настоящей работы проведено криоформирование систем желатина и гидролизованного коллагена с диоксидином. В работе рассмотрено влияние условий синтеза систем (концентрации желатина или гидролизованного коллагена в растворе предшественнике) на их структурные характеристики, антибактериальную активность и время высвобождения лекарственного вещества. Состав и структура систем диоксидин/желатин и диоксидин/гидролизованный коллаген были охарактеризованы методами СЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. Для установления антибактериальной активности полученных систем в отношении *E. coli* и *S. aureus* использовали диско-диффузионный метод, для характеристики длительности бактерицидного действия устанавливали время начала сокращения зон задержки роста.

С увеличением концентрации желатина и гидролизованного коллагена в растворе-предшественнике, используемом при синтезе систем, меняется структура матриц и растёт время высвобождения лекарственного вещества от десятков минут до часов. В то же время степень гидролиза коллагена (до желатина или гидролизованного коллагена) практически не оказывает влияние на время высвобождения лекарственного вещества. Антибактериальная активность полученных систем согласуется кинетическими данными. Системы с меньшим содержанием биополимера характеризовались большей величиной зон задержки роста, но меньшей длительностью бактерицидного действия.





Изучение стабильности противоопухолевого координационного соединения меди, нагруженного в липосомы

Якимова Т.М.¹, Власова К.Ю.², Бублей А.А.², Красновская О.О.², Клячко Н.Л.²

Студентка, 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: yakimova_t31@inbox.ru

Металлорганические комплексы являются одним из наиболее перспективных видов противоопухолевых препаратов. Исследования последних нескольких лет показывают, что координационные соединения 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-алкилтиоимидазолон. 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 что 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. Липосомы были приготовлены из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), холестерина (Chol) и ПЭГ-дистеароилфосфоэтаноламина (DSPE-PEG(2000)) в соотношении DPPC:Chol:DSPE-PEG(2000) 55:40:5. Количественное определение лиганда и комплекса в готовой суспензии осуществляли с помощью ВЭЖХ. Данный подход позволил нам получить суспензию, устойчивую к агрегации и седиментации до двух недель, эффективность загрузки составила 1.22 % (мольное отношение комплекса к липидам).

Оценку стабильности полученной суспензии проводили в растворе NaCl при 4 °C и в клеточной среде RPMI при 37 °C. Суспензия сохраняла загрузку в течение нескольких дней в обеих средах, что говорит о преимуществе разработанной нами методики. С помощью производной спектроскопии было показано, что комплекс в липосомах стабилен при хранении при температуре 4 °C и диссоциирует в течение 24 часов при температурах 37 °C и 45 °C. При помощи спектрофлуориметрии были рассчитаны константы тушения для флуоресцентно меченых липосом, что позволило проанализировать поведение комплекса в бислое. 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 возросшей биодоступности. Помимо противоопухолевой активности медные комплексы также продемонстрировали антибактериальные свойства, что может быть в перспективе использовано для совместной терапии.

Разработанная методика была успешно применена для получения липосомальных форм схожих медных координационных соединений на основе 2-тиоксоимидазолон, что говорит о возможности применения методики для инкапсуляции в липосомы гидрофобных медных комплексов.





Изучение эффективности связывания и структуры комплекса меропенем- β -циклодекстрин методом ИК-спектроскопии Фурье
Якупова Л.Р., Копнова Т.Ю., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: Yakupova.Linara@mail.ru

Меропенем (МП) обладает широким спектром антибактериальной активности и относится к β -лактамным антибиотикам группы карбапенемов, механизм действия которых основан на ковалентном взаимодействии со связывающими пенициллин белками, участвующими в формировании клеточной стенки бактерий [1]. В клинической практике МП используется для внутривенного введения и применяется для терапии тяжелых форм различных заболеваний, в том числе для лечения пневмонии, вызванной перенесенным заболеванием COVID-19. Применение МП в медицине осложнено ограниченной растворимостью лекарственной молекулы и низкой стабильностью, которая обусловлена подверженностью β -лактамного кольца гидролитическому разложению. Улучшение физико-химических характеристик антибиотика и увеличение его стабильности может быть достигнуто путем создания систем доставки. Перспективными носителями являются циклодекстрины (ЦД), которые представляют собой семейство циклических олигосахаридов, хорошо зарекомендовавших себя в качестве лигандов, способных улучшать свойства препаратов за счет формирования комплексов типа «гость-хозяин». Целью настоящей работы является исследование методом ИК-спектроскопии Фурье эффективности комплексообразования МП с производными ЦД (метил-ЦД (МЦД) и гидроксипропил-ЦД (ГПЦД)) и структуры комплекса в зависимости от состава лиганда.

В ИК-спектре водного раствора МП можно выделить несколько наиболее значимых полос поглощения: 1746 см^{-1} , 1615 см^{-1} и 1580 см^{-1} , которые относятся к колебаниям C-N связи β -лактамного кольца, C=O третичного амида и карбоксильной группы соответственно. Для исследования процесса комплексообразования была выбрана полоса 1615 см^{-1} , поскольку при данной длине волны ИК-спектр раствора ЦД не имеет выраженных полос, которые могли бы затруднить анализ. Взаимодействие МП с ЦД приводит к уменьшению интенсивности пика 1615 см^{-1} при увеличении мольного избытка ЦД, вплоть до полного исчезновения полосы при мольном соотношении компонентов ЦД : МП = 3 : 1. Количественно эффективность взаимодействия может быть описана с помощью K_{dis} , которая равна 0.094 М и 0.016 М для комплексов МП с МЦД и ГПЦД соответственно (расчет был произведен в координатах Скэтчарда, измерения проводились при pH 7.4). Поскольку значения K_{dis} указывают, что комплексообразование происходит в 6 раз эффективнее с ГПЦД, чем с МЦД, можно предположить, что взаимодействие в случае ГПЦД стабилизируется дополнительными невалентными взаимодействиями между заряженными группами ГПЦД и МП. Таким образом, можно сделать вывод, что ЦД является хорошим комплексообразователем для МП, также необходимо отметить, что падение интенсивностей полос 1746 см^{-1} , 1615 см^{-1} в ИК-спектре МП говорит об участии соответствующих групп (C-N и C=O) в процесс комплексообразования. Создание систем доставки на основе ЦД откроет новые перспективы для использования МП при лечении инфекционных заболеваний.

Источник финансирования: стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам 2022-2024. Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия)) по программе развития МГУ.

Литература

1. Mendez A, Chagastelles P. Thermal and alkaline stability of meropenem: Degradation products and cytotoxicity // Int. jour. of pharm., 2008, 95-102.



**Анализ структуры белка MutS из бактерии *Rhodobacter sphaeroides*****Якушкина Ю.В.¹, Монахова М.В.²**

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, РоссияE-mail: dddd80486@gmail.com

В живых организмах от бактерий до человека существует система репарации неканонических пар нуклеотидов («мисматчей») и небольших петель, получившая название MMR (от англ. mismatch repair system). Неканоническими парами нуклеотидов, или «мисматчами», считаются все пары нуклеотидов, кроме Г/Ц и А/Т. Белок MutS действует как сенсор, сканирующий ДНК в поисках неканонических пар нуклеотидов и небольших инсерционно-делеционных петель.

Для понимания процессов, происходящих при репарации «мисматчей», требуются данные о структуре белка и функциях его доменов. Хорошо изучен MutS только из *E. coli*. У разных организмов строение и функции доменов MutS несколько отличаются между собой [1]. Следовательно, требуется изучение MutS из различных организмов.

Объектом данной работы является белок MutS из системы MMR бактерии *R. sphaeroides*, впервые выделенный в нашей научной группе, структура которого не была охарактеризована ранее [2].

Интерес к *R. sphaeroides* обусловлен вариабельностью её метаболического цикла и способностью выживать в различных условиях окружающей среды.

Для установления вторичной структуры белка обычно используют спектроскопию кругового дихроизма. Надёжным способом анализа спектров кругового дихроизма является обработка с помощью компьютерных программ [3].

В данной работе проведён сравнительный анализ первичной структуры белков MutS из различных организмов для выявления принадлежности MutS из *R. sphaeroides* к определённой группе с помощью алгоритмов BLAST (tblastn). Установлена принадлежность MutS из *R. sphaeroides* к группе MutS1, охарактеризованы функциональные мотивы. Предсказана вторичная структура белка MutS из *R. sphaeroides* с помощью биоинформатических сервисов PSIPRED, SABLE, SSPro. Белок содержит $(48 \pm 8) \%$ α -спиралей, $(14 \pm 4) \%$ β -структур, $(38 \pm 9) \%$ неупорядоченных участков ($n = 3$, $P = 0.95$), что подтверждается данными кругового дихроизма при 15°C. Экспериментально показано, что денатурация белка MutS из *R. sphaeroides* начинается при 45°C. Методом кругового дихроизма с помощью программы CDPPro алгоритмами CDSSTR, CONTINLL, SELCON определена вторичная структура MutS из *R. sphaeroides* в диапазоне температур 15 – 65 °C. Показано, что для обработки спектров кругового дихроизма при низких температурах (15 – 30 °C) наиболее подходящими алгоритмами из программы CDPPro являются CONTINLL, CDSSTR, при высоких (35 – 65 °C) — SELCON.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-14-00161).

Литература

1. Перевозчикова С.А., Романова Е.А., Орецкая Т.С и др. Современные представления о структурно-функциональной организации системы репарации неканонических пар нуклеотидов в ДНК // Acta Naturae. 2013. Т. 18. № 18. С. 18-35.
2. Pavlova A.V., Monakhova M.V., Ogloblina A.M. et al. Responses of DNA mismatch repair proteins to a stable G-quadruplex embedded into a DNA duplex structure // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. No 22. P. 8773.
3. Sreerama N., Woody R.W. On the analysis of membrane protein circular dichroism spectra // Protein Sci. 2004. V. 13. No 1. P. 100-112.





Blood coagulation assay by measuring the kinetics of fibrin generation

Strykanova V.V.

Student, 2nd year M.D. student

ITMO University, SCAMT, Saint Petersburg, Russia

E-mail: strykanova@scamt-itmo.ru

Nowadays the number of patients with bleeding disorders increases sharply, due to one of the coronavirus infection complications – a high risk of thrombosis. Therefore, all adult patients with a confirmed COVID-19 diagnosis are required to receive anticoagulation therapy. Patients need to regularly analyze the blood coagulation system to prescribe a drug therapeutic dose and determine the disorder of the hemostasis system [1].

The process of blood coagulation consists of several stages: primary hemostasis (platelet hemostasis), secondary hemostasis (plasma hemostasis), and fibrinolysis. Such methods of blood coagulation assays, as tests for the determination of activated partial thromboplastin time (APTT), prothrombin time (PT), or international normalized ratio (INR), reflect only the end time of the blood coagulation process, which does not always make it possible to provide sufficient diagnostic and appropriate effective therapy. However, methods that characterize the dynamics of stages of blood coagulation, for example, thromboelastography (TEG), thrombodynamics, thrombin generation test, or impedance aggregometry, can reliably identify the cause of defects of the coagulation process [2]. Nevertheless, existing point-of-care devices analyze only blood clotting times, when methods that assays the dynamics of hemostasis are the most informative and reliable [3].

The present study is aimed to develop a method for characterizing the blood coagulation system by the kinetics of fibrin filament formation. Fibrin is the end product of the plasma hemostasis coagulation cascade, leading to a complete stop of hemorrhage due to blockade of the vessel injury site. The kinetics of fibrin formation depends on the changes in the blood coagulation cascade, so to assess the state of the hemostasis system according to the blood coagulation curve (the dependence of physicochemical properties of fibrin on time). Such a physicochemical parameter of fibrin filaments can be the viscosity of a clot, the size of a large optical sample, or the size of the filament.

The diameter of the fibrin thread is measured in real-time by Qualtor approach, according to the electric current changing in the system, separated by an aperture of a certain size. According to this technique, the measured value of the current flowing in the system correlates with decreasing in the size of the aperture, which is blocked by the forming fibrin filaments.

The developed method for studying the blood coagulation system measures coagulation curves, which are the most reliable and accurate for hemostasis system characterization. Also, a great advantage of the blood coagulation system assay is the possibility of realizing it in point-of-care format, which enables patients to independently analyze the hemostasis.

This work was conducted with support from a foundation from the ITMO University PO NIOCTR № 421240.

Bibliography

1. Harris L., Lakshmanan R.S., Efremov V., Killard A.J., Point of care (POC) blood coagulation monitoring technologies // In Medical Biosensors for Point-of-Care (POC) Applications. 2017, P. 203-277.
2. Lim H. Y., O'Malley C., Donnan G., Nandurkar H., Ho P., A review of global coagulation assays – Is there a role in thrombosis risk prediction? // Thrombosis Research, 2019. Vol. 179. P. 45-55.
3. Aria M.-M., Erten A., Yalchin O., Technology advancements in blood coagulation measurements for point-of-care diagnostic testing // Front. Bioeng., Biotechnol. 2019. Vol. 7. P. 1-18.





**Материалы Международной научной конференции
студентов, аспирантов и молодых учёных
«Ломоносов-2022», 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 21.04.2022.

Объем 72 Мбайта. Электрон. текстовые данные. Заказ 356.