

**Материалы XXVI Международной
научной конференции студентов,
аспирантов и молодых учёных
«Ломоносов-2019»
секция «Химия»**

электронное издание

МОСКВА

8-12 апреля 2019

УДК 54
ББК 24я43
М34

Отв. ред. Н.А. Коваленко

М34 Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия». –М.: Издательство «Перо», 2019. – 70 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 978-5-9-00150-123-7

При поддержке РФФИ, № 19-03-20096

ISBN 978-5-9-00150-123-7

УДК 54
ББК 24я43
© Авторы статей, 2019

Программный комитет

Председатель: чл.-корр. РАН, профессор Калмыков Степан Николаевич

Заместитель председателя: д.х.н., доц. Зверева Мария Эмильевна

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

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

д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна

д.х.н., проф. Матвеевко Владимир Николаевич

д.х.н., проф. Цирлина Галина Александров

д.х.н., в.н.с. Курамшина Гульнара Маратовна

д.х.н., в.н.с. Локтева Екатерина Сергеевна

д.х.н., в.н.с. Морозов Игорь Викторович

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

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

к.ф.-м.н., доц. Глебов Илья Олегович

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

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

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

Организационный комитет

Председатель: чл.-корр. РАН, профессор Калмыков Степан Николаевич

Заместитель председателя: д.х.н., доц. Зверева Мария Эмильевна

Ученый секретариат:

к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич

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

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

к.х.н., зав. отд. Якубович Екатерина Вячеславовна

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

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

к.х.н., ст. преп. Колесникова Инна Николаевна

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

н.с. Смирнов Сергей Александрович

м.н.с. Дзубан Александр Владимирович

Берекчиян Михаил Вартанович

Жуковская Евгения Сергеевна

Клоков Сергей Вадимович

Кожевникова Владислава Юрьевна

Шнитко Алексей Валерьевич

Содержание

Аналитическая химия	1
Высокомолекулярные соединения	115
История химии	244
Катализ	261
Коллоидная химия	339
Неорганическая химия I (студенты)	382
Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)	444
Органическая химия	477
Радиохимия и радиоэкология	706
Физическая химия I: молекулярное моделирование, спектроскопия, лазерная химия	773
Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика	845
Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)	875
Химическая технология и новые материалы	908
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	1023

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жюри:

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

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

д.х.н., проф. Родин Игорь Александрович

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

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

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

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

к.х.н., н.с. Байгильдиев Тимур Муратович

к.х.н., м.н.с. Андреев Егор Андреевич

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

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

Разработка схемы гидролиза тритерпеновых сапонинов растения *Ráпах* и выделения их сапогенинов

Абашев М.Н., Стеколыщикова Е.А.

Аспирант 1 г.о.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы дом.1, стр. 3

E-mail: abashevmi@gmail.com

Женьшень (*Ráпах*)— многолетнее растение, семейства *Araliaceae*. Включает 12 видов, произрастающих в Азии и Северной Америке. В Восточной народной медицине активно используют это растение уже более 2000 лет, и считается, что оно продлевает жизнь и сохраняет молодость [1]. Основными активными компонентами женьшеня являются гинсенозиды. Молекула гинсенозида состоит из двух частей - из основания (сапогенина) и сахаридных боковых цепей. Поскольку женьшень – одно из самых популярных во всем мире растений, используемых в фитомедицине, важной задачей является количественная оценка содержания гинсенозидов. Наша работа посвящена поиску возможных путей оценки суммарного содержания основных гинсенозидов. Возможным путём оценки является определение содержания соответствующих агликонов после предварительного отщепления сахаридных заместителей. Для выделения соответствующих агликонов были разработаны схемы кислотного и щелочного гидролиза на основе растворов индивидуальных гинсенозидов Rg1, Rb1, Ro, RT5. Было установлено, что для проведения суммарной оценки содержания гинсенозидов путем предварительного гидролиза предпочтительным является использование щелочных реагентов, поскольку наличие ненасыщенной связи в боковой цепи наиболее распространенных агликонов – протопанаксадиола и протопанаксадиола приводит к образованию побочных продуктов гидроксилирования. Разработанные методики были успешно апробированы на образцах высушенного корня женьшеня. Степень извлечения сапогенина при этом составила порядка 70%.

Литература

1. Nag SA, et al. Ginsenosides as Anticancer Agents: In vitro and in vivo Activities, Structure-Activity Relationships, and Molecular Mechanisms of Action. *Front Pharmacol*, 2012.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146), предоставленного Московскому государственному университету.

Определение триптофана в биологически активных добавках и лекарственных средствах методом инверсионной вольтамперометрии

Алтыев А.М.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,

Российская Федерация

E-mail: lexa-cors@mail.ru

Триптофан – аминокислота, которая не вырабатывается в организме человека. Она является предшественником серотонина, гормона «счастья», и мелатонина, гормона «сна», поэтому триптофан необходим для нормального функционирования человеческого организма. Поскольку триптофан поступает в организм «из вне», актуальной задачей является его определение в лекарственных средствах и биологически активных добавках. В настоящее время для определения триптофана используют методы кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией, спектрофотометрию, высокоэффективную жидкостную хроматографию. Потенциометрический метод не позволяет селективно определять триптофан в БАДах и лекарственных средствах. Определение триптофана методом ВЭЖХ проблематично, так как аналитический сигнал триптофана перекрывается пиками мешающих веществ, таких как витамин В₆, В₁₂, В₂. Для решения данной проблемы перспективными, на наш взгляд, являются электрохимические методы анализа, благодаря высокой селективности, чувствительности и невысокой стоимости аппаратного оформления.

Имеющиеся в арсенале аналитиков вольтамперометрические методики определения триптофана основаны на концентрировании его на поверхности электродов, изготовленных из благородных металлов. Данные электроды обладают высоким перенапряжением выделения водорода, подавляющего аналитический сигнал триптофана. Мы предлагаем для определения триптофана использовать графитовый электрод, модифицированный фолиевой кислотой. Формирование на поверхности графита пленки полифолиевой кислоты проводили электрохимической полимеризацией из 0,02 М раствора фолиевой кислоты циклической вольтамперометрией в области потенциалов от -2В до +2В. О росте пленки свидетельствует увеличение анодного пика при потенциале +0,5 В. Электроконцентрирование триптофана происходит за счет аминогрупп полифолиевой кислоты. Выбраны оптимальные условия формирования аналитического сигнала триптофана. Минимально определяемая концентрация $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Разработанная методика рассчитана на определение триптофана в БАДах и лекарственных средствах.

Использование магнитных наночастиц на основе Fe_3O_4 для газоадсорбционного выделения аналитов: ААС определение селена в биологически активных добавках
Аликина М.Д., Тимофеева И.И., Осмоловская О.М., Булатов А.В.

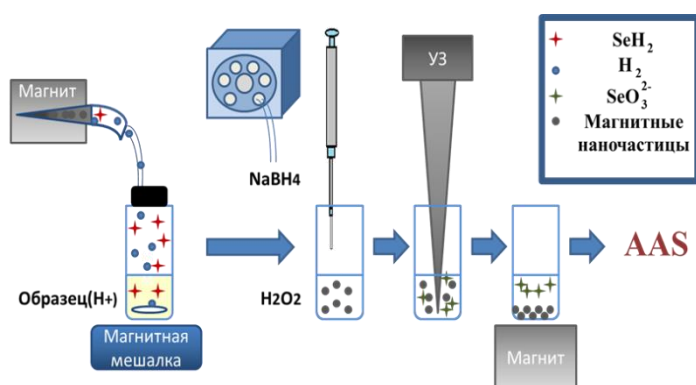
Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: alikinamariya1012@gmail.com

Селен играет важную роль во многих процессах, происходящих в организме человека, поэтому он широко используется в качестве компонента биологически активных добавок. Тем не менее, несмотря на полезные свойства селена, его избыток может стать причиной развития различных заболеваний, в том числе и онкологических. В связи с этим существует необходимость контроля качества биологически активных добавок с целью обнаружения превышенного содержания селена, угрожающего здоровью и жизни потребителя [1].

В данной работе была предложена новая схема газо-адсорбционного выделения селена на магнитных наночастицах с последующим его определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Согласно этой схеме, на первом этапе происходит перевод селена в летучую форму гидрида селена, который затем сорбируется на магнитных наночастицах оксида железа (III), обладающем высокими магнитными свойствами и большой поглощающей поверхностью [2]. На втором этапе проводится элюирование окисленной формы селена с частиц с его последующим ААС определением. ПО разработанной методики составил 0,3 мкг/кг.



Литература

1. М.Р. Rayman. Selenium and human health // Lancet. 2012, №379. p. 1256-1268.
2. А.В. Петракова, А.Е. Урусов, С.Н. Костенко, С.М. Придворова, М.А. Васильев, А.В. Жердев. Синтез магнитных наночастиц оксида железа для применения в иммуноанализе // Современные проблемы науки и образования. 2013, №5. С. 1-2.

**Стабилизированные лактатные биосенсоры на основе смешанных мембран
полиалкоксисилан-нафион**

Андреева К.Д., Вохмянина Д.В.

Студент, 4 курс специалитета

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: andreevakdwork@gmail.com

Общей целью медицинского контроля в спорте является повышение эффективности спортивных тренировок за счет оптимизации физической нагрузки на основе объективной оценки функциональной подготовленности спортсмена. Известно, что лактат может рассматриваться в качестве маркера процесса анаэробного метаболизма, и, таким образом, определение его концентрации является одним из способов такой оценки. Концентрация лактата в организме тесно связана с интенсивностью выполняемых упражнений, индивидуальными особенностями спортсмена и уровнем его физической подготовки, поэтому контроль над содержанием лактата в крови во время тренировок, а также определение так называемого «лактатного порога», являются важными процедурами в спортивной медицине. Одним из наиболее распространенных способов определения концентрации лактата в крови является использование электрохимических ферментных биосенсоров.

Биосенсоры – компактные конвертеры химической информации в удобный для обработки сигнал. Они состоят из двух основных компонентов: системы химического распознавания и физико-химического преобразователя (транзьюсера). Электрохимические биосенсоры удовлетворяют всем требованиям современного анализа: они просты, удобны в применении, чувствительны, избирательны, дешевы и экспрессны.

Ранее были разработаны высокоэффективные биосенсоры для определения концентрации лактата в крови и поте [1]. В качестве транзьюсера использовали берлинскую лазурь – самый эффективный из известных электрокатализаторов восстановления пероксида водорода. Имобилизацию лактатоксидазы осуществляли из разбавленных растворов γ -аминопропилтриэтоксисилана (0.5-2.5%) в средах с высоким содержанием (90%) органического растворителя. Полученные биосенсоры обладали высокой чувствительностью, но их стабильность была недостаточна для применения в клинической диагностике.

В рамках работы установлено, что основной причиной низкой стабильности лактатных биосенсоров на основе полиалкоксисилановых мембран является вымывание из них фермента при проведении анализа в проточно-инжекционном режиме. Повышение стабильности биосенсоров при сохранении диапазона определяемых содержаний – необходимое условие для возможности их использования в клинической медицине. Для увеличения стабильности ферментсодержащих мембран было предложено добавление небольших (0.1 – 0.5 %) концентраций нафиона к мембранообразующей смеси перед ее нанесением на поверхность электрода. Разработан оптимальный состав мембран на основе нафиона-полиалкоксисилана, в результате чего стабильность биосенсоров повысилась в 4 раза при сохранении диапазона определяемых концентраций и удовлетворительного коэффициента чувствительности.

Литература

1. Pribil M.M, Karyakina E.E., Karyakin A.A. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 731(1), 112
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-13-00010).

Фталоцианины Al (III), Ga (III) и In (III) в мембранах ионселективных электродов

Аракелян С.А.

Студент

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

E-mail: barabanshik92@rambler.ru

В настоящее время крайне важной является проблема контроля качества фармацевтических препаратов, связанная с увеличением общего количества лекарственных средств и их фальсифицированных аналогов. Особенно это касается тех препаратов, которые применяются в качестве обезболивающих, когда необходимо совершенно точно знать концентрацию активного вещества для предупреждения возможных побочных эффектов. Важным представителем обезболивающих веществ, относящихся к классу нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП), является диклофенак. Разработка новых ионселективных электродов (ИСЭ) для экспрессного и селективного определения диклофенака представляет собой важную аналитическую задачу. Для повышения селективности в мембрану ИСЭ часто вводят органические металлокомплексные рецепторы, такие как металлопорфирины и металлофталоцианины, которые выступают в качестве электродноактивных компонентов (ЭАК). ИСЭ на их основе демонстрируют обратимый и воспроизводимый отклик к анионам и удовлетворительные электрохимические характеристики.

Для улучшения основных электрохимических характеристик ИСЭ – крутизны электродной функции, предела обнаружения, времени отклика – в составе пластифицированной мембраны используют липофильные ионогенные добавки. В этом качестве хорошо себя зарекомендовали ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C. ИЖ могут выполнять двойную роль: с одной стороны, они повышают ионную проводимость мембранной фазы, а с другой – являются электродноактивными компонентами мембраны.

В настоящей работе изучены и сопоставлены электрохимические характеристики ионселективных электродов на диклофенак с пластифицированной о-НФОЭ мембраной на основе фталоцианинов галлия, алюминия, индия (рис.) с добавками ИЖ различной природы – бромидов 1,3-дигексадецил-имидазолия (DHDImBr), тетраоктиламмония (TOABr), додецилтрифенилфосфония (DTPPBr) и 1-гексадецилпиридиния (CPBr) – в соотношении 4:1.

Изучен потенциометрический отклик мембран на основе металлофталоцианинов по отношению к аниону диклофенака. Установлено, что введение ионогенной добавки улучшает электрохимические характеристики ИСЭ: крутизна электродной функции в растворах диклофенака составила $-(59 \pm 1)$ мВ/дек, предел обнаружения $C_{\min} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ М для композиции $Pc^IAlCl/DHDImBr$ и $-(58 \pm 1)$ мВ/дек, $C_{\min} = 9,6 \cdot 10^{-6}$ М для композиции $Pc^IAlCl/CPBr$, в то время как для мембраны на основе только Pc^IAlCl крутизна электродной функции оказалась субнёрнстовская, а C_{\min} на порядок выше.

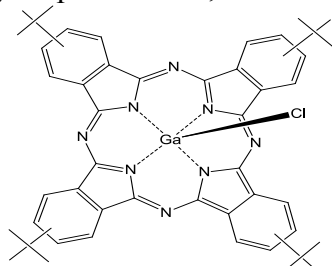


Рис. Структурная формула фталоцианина Ga (III)

Динамика разложения тебуконазола и флуопирама в плодах тепличного огурца

Арашковиц С.А.

Научный сотрудник

РУП «Институт защиты растений», Прилуки, Беларусь

E-mail: bronkamladshaya@mail.ru

Особую актуальность в посадках тепличного огурца приобретают болезни, которые при отсутствии своевременных и качественных мер защиты отрицательно влияют на физиологический статус и продуктивность растений [1]. Зачастую при высоком инфекционном фоне эффективны методом защиты культуры огурца является химический. Однако использование химических средств защиты предполагает вероятность загрязнения продуктов питания, что представляет определенную экологическую и санитарно-гигиеническую опасность, особенно для овощной продукции.

Экологически безопасное использование пестицидов подразумевает детальное исследование их поведения в агробиоценозах. Зная динамику разложения действующих веществ в растении, можно предотвратить возможное загрязнение сельскохозяйственной продукции их остаточными количествами. Поэтому нами проведено изучение динамики разложения остаточных количеств комбинированного фунгицида Луна Экспириенс, КС, действующими веществами которого являются тебуконазол, 200 г/л и флуопирам, 200 г/л.

Исследования по деградации действующих веществ фунгицида Луна Экспириенс, КС (0,6 л/га) проводили на растениях огурца защищенного грунта Атлет F₁ в 2018 г. при 3-кратном применении фунгицида. Анализ образцов осуществляли на 1-е и 3-и сутки после последней обработки методом ГЖХ по существующим методикам [2].

Результаты исследований показали, что в плодах огурцах флуопирам и тебуконазол сохранялись в течение 3-х суток. Так, на 1-е сутки после трехкратной обработки остаточные количества флуопирама обнаружены в количестве 0,112 мг/кг, а тебуконазола 0,078 мг/кг. Следует отметить, что их содержание на 3-и сутки уменьшилось в 1,3-2,3 раза и составило 0,084 мг/кг и 0,034 мг/кг соответственно, что ниже гигиенических нормативов МДУ (МДУ для флуопирама в плодах огурца – 0,5 мг/кг, тебуконазола – 0,2 мг/кг) [3].

На основании полученных данных динамики разложения действующих веществ фунгицида Луна Экспириенс, КС – тебуконазола и флуопирама – препарат рекомендован для включения в «Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь» в качестве фунгицида на огурце защищенного грунта путем трехкратного опрыскивания с нормой расхода 0,6 л/га.

Литература

1. Толопило А.Н., Прищепа И.А. Фитопатологическая ситуация в посадках огурца и томата защищенного грунта // Защита растений в условиях закрытого грунта: перспективы XXI века. Информационный бюллетень.2010, ВПРС/МОББ, №41.
2. Методы определения остаточных количеств пестицидов в растениях, почве и воде: Несвиж. 2013.
3. www.iso14000.by (Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах).

**Безэталонное определение отношения Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях
методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии**

Ахметжанов Т.Ф.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: atimur@laser.chem.msu.ru

Железомарганцевые конкреции (ЖМК) являются одним из перспективных источников металлов, используемых в промышленности, в т. ч. редкоземельных (РЗЭ) [1]. Одним из маркеров содержания РЗЭ является отношение Mn/Fe, которое отражает возраст и происхождение конкреции [2, 3]. Для анализа отбираемых проб конкреций в процессе поиска богатых месторождений необходим экспрессный метод прямого анализа на борту корабля. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) позволяет проводить определение отношения Mn/Fe при минимальной пробоподготовке. Поскольку классический метод внешнего стандарта требует совпадения или близости матриц анализируемого образца и образцов сравнения, в представленной работе использовался подход без использования образцов сравнения, который в англоязычной литературе обозначается как «calibration-free approach» [4]. Однако, для аналитических измерений вне лаборатории необходимы миниатюрные и относительно недорогие измерительные комплексы. Поэтому целью работы являлась оценка возможности определения отношения Mn/Fe в ЖМК с помощью миниатюрного, высокочастотного твердотельного лазера с диодной накачкой без использования образцов сравнения.

Для определения временных параметров регистрации (задержка между синхроимпульсом лазера и детектором, строб), соответствующих локальному термодинамическому равновесию в плазме, была изучена эволюция параметров лазерно-индуцированной плазмы во времени. Оптимальная задержка и строб составили 200 нс и 50 нс, соответственно. Температура плазмы была определена с помощью графика Больцмана (линии Fe I 511,04, 512,74, 514,17, 532,42, 538,34 нм), электронную плотность определяли по Штарковскому уширению линии Fe I 538,34 нм. В работе была продемонстрирована возможность количественного определения отношения Mn/Fe (в диапазоне от 0,2 до 2,2) с помощью безэталонного варианта ЛИЭС.

Литература

1. Sharma R. Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations). Springer International Publishing AG. 2017.
2. Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F.T., Bau M., Jung-Keuk K., Lubick N. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // *Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. 1997, №119. p. 123–138.
3. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука. 1976.
4. Palleschi V., Ciucci A., Corsi M., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy // *Applied spectroscopy*. 1999, №8 (53). p. 960–964.

Летучие компоненты *Scutellaria comosa*

Ашурматов А.А., Хайдарова Д.Р.

Студент, 3 курс

Наманганский государственный университет

Факультет естественных наук, Наманган, Узбекистан

E-mail: abdullaev_sh_v@mail.ru

Род *Scutellaria* насчитывает около 360 видов шлемников. Действующими компонентами всех видов шлемников, и в особенности шлемника байкальского, считаются флавоны – байкалеин, вогонин и соответствующие им глюкурониды – байкалин и вогонозид, которые синтезируются и накапливаются, в корнях растений. Предполагается, что причиной физиологического действия флавонов является их высокая антиоксидантная активность.[1]

На территории Узбекистана произрастают 32 вида *Scutellaria* L. (по-узбекски *кукамарон*), которые используются в народной медицине для лечения эпилепсии, аллергии, невроза, гипертонии и других заболеваний.

Сумма флавоноидов проявляет противовирусную активность в отношении вируса гриппа.[2]

Целью данной работы являются фитохимическое исследование летучих компонентов эфирного масла *Scutellaria comosa* собранного в селе Парамон Наманганской области. Летучие соединения надземной части *Scutellaria comosa* получали методом гидродистилляции в течение 3 часов с использованием стеклянной колыбы и насадки Клевенджера.

Анализ эфирных масел проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent5975C inertMSD /7890AGC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке AgilentHP-INNOWax (30м×250µм×0.25µм) в температурном режиме: 50°C (1 мин) – 4 °C/мин до 200 °C (6 мин) – 15 °C/мин до 250 °C (15 мин). Объем вносимой пробы 1µl, скорость потока подвижной фазы 1.1 мл/мин. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек W9N11.L, и сравнения индексов удерживания (*RI*) соединений, определенного по отношению времени удерживания смеси *n*-алканов (C₉-C₂₄).

В результаты исследования компонентного состав летучих соединений эфирного масла надземной части *Scutellaria comosa* анализ показал, что в составе содержится 105 компонента, среди которых основными являются следующие соединения: Caryophyllene oxide (4,76%), 2-methyl-crotonic acid(2,83%), (E)-2-Hexenal(4.23%), Ethylbenzol(1,41%), 3-Penten-2-ol(3,70%), 1,8-Cineole(1,13%), 1,1-Dimethyl-3-chloropropanol(1,00%), Styrene(0,98%),1-Hexanol(1,51%), Furfural(1,05%), Dihydroactinidiolide(0,87%).

Литература

1. Юзепчук С. В. Шлемник - *Scutellaria* L., в кн.: Флора СССР. М.-Л.: [Изд-во АН СССР](#). 1954. Т. XX. С. 72-225.
2. Каримов А.М., Ботиров Э.Х., Маматханов А.У., Сагдуллаев Ш.Ш. /Флавоноиды растений рода *Scutellaria* L. Ташкент-«Fan va texnologiya»-2016. С.179.

Разработка вольтамперометрического метода определения глутатиона с применением в качестве электрода иммобилизованных массивов микрочастиц серебра

Бабурова П.И., Арбенин А.Ю., Ермаков С.С., Земцова Е.Г.

Студент (бакалавриат)

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

E-mail: baburovapolina1999@yandex.ru

Важной областью аналитики является создание методов анализа биологических маркеров, свидетельствующих о протекании определенных метаболических или патологических процессов. В настоящее время большой интерес вызывает определение глутатиона, так как эта аминокислота ответственна за антиоксидантную активность в организме, а уровень ее содержания в биологических жидкостях может служить критерием для диагностики целого ряда заболеваний. Для определения глутатиона могут быть применены электрохимические сенсоры на основе серебра.

В данной работе мы представляем разработанный нашей научной группой темплатный электрохимический синтез массива микронных частиц серебра на твердой подложке, основанный на применении темплата, полученного золь-гель методом, с применением структурообразующего полимерного допанта [1]. Конечный материал представляет собой полированный титан с нанесенным на поверхность массивом микрочастиц серебра, разделенных диэлектрическим ксерогелем оксида титана. Полученный материал был применён в качестве аналитического электрода: был разработан метод определения глутатиона в водных растворах в диапазоне от 10^{-9} до $5 \cdot 10^{-7}$ М, основанный на снятии циклических вольтамперограмм.

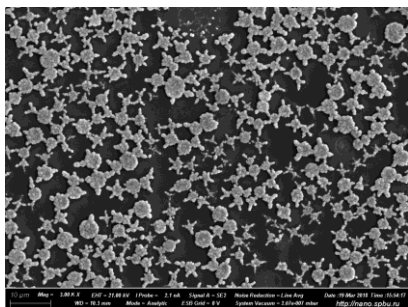


Рис. 1. Электронная микрофотография образца, полученного в импульсном режиме

В основу метода легло снижение тока ионизации серебра за счёт восстановления его ионов глутатионом, что позволило добиться высокой эффективности анализа. Также следует отметить перспективность применения подобных структур для определения глутатиона в биологических пробах: объем проб, как правило, находится на уровне десятков микролитров, а использование данной технологии позволяет изготавливать датчики микронных размеров.

Литература

1. Zemtsova, E.G., Arbenin, A.Y., Valiev, R.Z., Orekhov, E.V., Semenov, V.G., Smirnov, V.M. // Two-level micro-to-nanoscale hierarchical TiO_2 nanolayers on titanium surface (2016) *Materials*, 9 (12)

Коллектив авторов благодарит научный парк СПбГУ за неоценимую помощь в исследованиях.

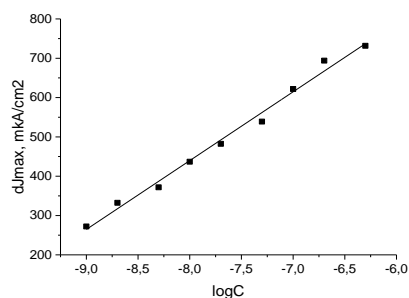


Рис. 2. Зависимость разностей максимальных плотностей тока в фоновом электролите и с добавками глутатиона

**Флуоресцентное определение пероксидов различного строения
по реакции образования их комплексов с европием(III) и антибиотиками
тетрациклинового ряда**

Барсукова М.Е., Куроптева А.Е.

Студент, 3 курс

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

E-mail: alice.kouropteva@mail.ru

Гидропероксиды являются важнейшими маркерами окислительного стресса, контроль их концентрации в организме необходим для диагностики и прогностики онкологических заболеваний, болезней Паркинсона и Альцгеймера, гипертонии, сахарного диабета. Не менее важно учитывать воздействие на человека пищевых и косметических продуктов, которые могут содержать пероксиды. Многообразие и неустойчивость гидропероксидов в живых системах в условиях развития окислительного стресса обуславливают потребность в чувствительных, простых, точных и экспрессных (длительность анализа не должна превышать 15-30 мин) методах их определения.

Целью работы являлось создание флуоресцентных экспресс-методик определения пероксидов различного строения по реакции образования ими комплексов с европием(III) и антибиотиками тетрациклинового ряда (ТЦ).

Оптимальные условия определения органических пероксидов и пероксида водорода по реакции комплексообразования оказались следующими: концентрации европия(III) - 1 мМ, ТЦ – 100 мкМ, 0.2 М буферный раствор MOPS– KOH, pH 6.9. В выбранных оптимальных условиях построили градуировочные зависимости и рассчитали метрологические характеристики методик определения пероксида водорода, пероксида мочевины, 2-бутанонпероксида и *трет*-бутилгидропероксида по реакции образования ими комплексов с европием(III) и 3 различными тетрациклинами: *окситетрациклином* (ОТЦ), *хлортетрациклином* (ХТЦ) и *доксициклином* (ДЦ). Установили, что наибольшая чувствительность определения пероксидов достигается при образовании комплекса наиболее полярным из них с наиболее полярным тетрациклином и наоборот («подобное с подобным»). Так, пределы обнаружения пероксида мочевины и 2-бутанонпероксида по их комплексам с Eu(III) и ОТЦ и ДЦ составили 9.6 и 5.1 мкМ соответственно.

Рассчитали метрологические характеристики методик определения тех же аналитов в водно-органических (в присутствии 10 об. % ацетона, этанола, ацетонитрила, ДМСО) и мицеллярных средах (на основе катионного ЦТАБ, неионогенных ТВИН 80, ТРИТОН X-100 и анионного ДДС). Все пероксиды можно определять лишь в среде ацетона, наименее полярном из всех изученных растворителей. Определение 2-бутанонпероксида, пероксида кумола, и *трет*-бутилгидропероксида по реакции образования ими комплексов с Eu(III) и ОТЦ без добавления органического растворителя невозможно: в водной среде отсутствует линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации аналита.

При концентрациях аналитов, находящихся в диапазонах определяемых концентраций, показали возможность селективного определения пероксида водорода в присутствии органических пероксидов в соотношениях 1:1, 1:5 и 1:10.

Таким образом, разработанные нами методики позволяют селективно определять пероксид водорода в присутствии органических пероксидов, что важно для клинического анализа крови в условиях окислительного стресса.

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

Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) в концентратах и породах

Бекназарова И.К., Кушназаров П.И., Отакузиева В.У., Гиясов А.Ш.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Ташкентский Государственный Технический Университет им. И. Каримова,
факультет инженерных технологий, Ташкент, Узбекистан

E-mail: iroda.kayumova@inbox.ru

Разработанный метод экстракционно-спектрофотометрического определения золота рекомендуется для анализа концентратов, руд, пород и других, сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений. Нами исследованы условия избирательной экстракции хлоридного комплекса золота в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и определении его непосредственно в органической фазе без отделения сопутствующих элементов.

Исследования показали, что золото (III) из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 5 – 10 секундном встряхивании фаз золота (III) извлекается на 99,9% без изменений до соотношения объёмов фаз 20:1.

В этих оптимальных условиях совместно с золотом частично экстрагируется таллий (III), сурьма (V) и вольфрам (VI) и мешают определению. Однако, мешающие влияния таллия, сурьмы и вольфрама устраняют добавлением в экстракционную смесь маскирующие агенты.

Метод ценен ещё и тем, что после извлечения золота в органической фазе появляется возможность образования комплексов с более чувствительными органическими реагентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

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

Образец	Содержание Au, г/т	Найдено Au (\bar{x}), г/т	Sr	$\Delta\bar{x}$	$\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
Концентрат	50,00	51,20	0,034	$\pm 2,780$	$\pm 5,42$
Концентрат	37,50	96,50	0,022	$\pm 1,277$	$\pm 3,50$
Концентрат	22,00	21,60	0,028	$\pm 0,972$	$\pm 4,50$
Порода	8,30	7,60	0,036	$\pm 0,441$	$\pm 4,80$
Порода	5,60	5,15	0,041	$\pm 0,334$	$\pm 6,50$

Таким образом, проведённое нами исследование позволяет заключить, что малая избирательность определений металлоионов с применением основных красителей, также, как и при применении других органических реагентов, при комплексообразовании в водной фазе является основным недостатком существующих металлов.

Литература

1. К. Рахматуллаев, А.Ш. Гиясов. Экстракционно-фотометрическое определение золота (III) метиленовым голубым // Узбекский химический журнал - Ташкент, 1989. - №3. - С.5-7.

Дериватизация в источнике ионов масс-спектрометра DART: экспрессный способ детектирования спиртов

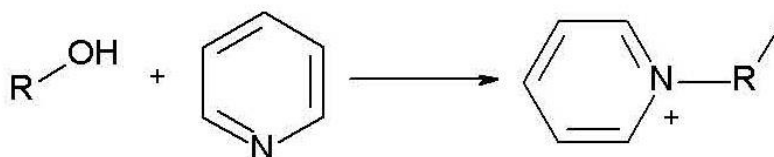
Борисова А.Р., Горяинов С.В.

Студент

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: alexandra.r.borisova@gmail.com

Растущая популярность методов масс-спектрометрии при нормальных условиях обусловлена способностью этих методов обеспечивать экспрессный качественный, а иногда и количественный, анализ без или с минимальной подготовкой проб. В то же время, в основе таких методов лежат такие низкоэнергетические процессы ионизации, как протонирование, катионизация и депротонирование. Таким образом, аналиты, которые не способны к участию в этих процессах, имеют высокие пределы обнаружения или не могут быть детектированы вообще. Помимо этого, многие соединения имеют в своем составе легко уходящие в процессе ионизации функциональные группы. Некоторые из этих проблем можно преодолеть, используя обеспечивающие введение связанного заряда способы дериватизации. Основным требованием для таких методов химической модификации, применяемых в сочетании с масс-спектрометрией при нормальных условиях, является использование чрезвычайно простых и быстрых процедур пробоподготовки. В настоящей работе описан подобный дериватизационный подход для анализа спиртов методом масс-спектрометрии с «прямым анализом в реальном времени» (DART). Предлагаемый способ основан на реакции спиртов с азотистыми непосредственно в зоне ионизации масс-спектрометра DART с образованием производных со связанным зарядом (Схема, дана на примере пиридина).



Схема

Этот подход был испытан на линейных и разветвленных жирных спиртах, циклических спиртах и стеринах. Было показано, что процесс протекает только при довольно высоких температурах потока гелия и подходит только для относительно высококипящих спиртов. Зарегистрированные масс-спектры DART содержат только пики катионной части производных. Получаемые соли обладают высокой эффективностью ионизации, а пределы обнаружения соответствующих соединений уменьшаются на два порядка.

Предложенный способ использован для профилирования для обнаружения стерина в сложных пищевых матрицах. Показано, что получаемые результаты идентичны данным газохроматомасс-спектрометрии, чье использование требует гораздо больших времен пробоподготовки и выполнения анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-70035 мол_a_мос.

Синтез биоразлагаемого I-изомера N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты

Варламова А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

*Тверской государственной университет, химико-технологический факультет,
г. Тверь, Россия*

E-mail: varlamova-1995@mail.ru

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко применяются комплексоны – органические полидентатные лиганды группы аминополикарбонновых кислот. Большинство комплексонов являются производными или аналогами этилендиаминтетрауксусной кислоты. Такие комплексоны являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1]. С целью их замены нами синтезирован биологически активный экологически безопасный комплексон L-изомер N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК).

Важнейшей особенностью данного комплексона, синтезированного на базе аспарагиновой аминокислоты, является экологическая безопасность вследствие того, что под действием солнечного света он способен к разложению [3].

При исследовании ИК-спектра порошкообразной L-аспарагиновой кислоты было установлено, что в твердом состоянии она имеет бетаиновую структуру. Это подтверждается наличием полосы поглощения при 1610 см^{-1} . В ИК-спектре L-аспарагиновой кислоты отсутствует полоса поглощения в области $1740\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, что указывает на то, что протон локализован не при карбоксилат-ионе, а при аминогруппе, что служит дополнительным доказательством наличия бетаиновой структуры. Наличие полосы поглощения при 1418 см^{-1} свидетельствует об образовании водородных связей.

Атом азота L-КМАК имеет более высокую основность ($pK_3 = 10.42$) по сравнению с рацематом КМАК ($pK_3 = 9.68$ [2]). Это может быть объяснено образованием дополнительного цикла ионизированной α -карбоксылльной группы и протонированной аминогруппы с молекулой воды, образующей этот цикл за счет водородных связей.

Литература

1. Капаруллина Е.Н., Доронина Н.В., Ежов В.А., Троценко Ю.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. Т. 48. № 4. С. 437.
2. Князева Н.Е., Никольский В.М., Горелов И.П. // Журнал неорганической химии. 2002. Т. 28. № 2. С. 127.
3. Логинова Е.С., Никольский В.М. // Химическая физика. 2017. Т 36. №8. С. 94-100.

Влияние pH на аналитический сигнал, получаемый тетразольно-топографическим методом при определении токсичности растворов

Веселова Е.В., Фокина А.И.

Студент

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», институт химии и экологии,
Киров, Россия

E-mail: veselova.katya01@mail.ru

Для проведения экологического мониторинга развивается направление использования микрокристаллоскопических реакций образования кристаллов формазана (ТФФ) красного цвета в результате действия клеточной дегидрогеназы на 2,3,5-трифенилтеразолия хлорид (ТТХ), протекающих в микроорганизмах, аналитический эффект которых зависит от токсического действия окружающей среды на микроорганизмы. **Целью** работы было установить оптимальные значения pH для определения токсичности растворов, содержащих сульфат меди(II) и гербицид на основе флорасулама, тетразольно-топографическим методом с использованием почвенных цианобактерий *Nostoc paludosum* 18.

Объектами исследования были индивидуальные растворы сульфата меди(II) и флорасулама, а также растворы смеси веществ с концентрацией ионов меди(II) равной 1 мг/дм³ (ПДК в воде), флорасулама – 0,01 мг/дм³ (ПДК в воде). Интервал значений pH составил от 2 до 9 единиц. Кислотность в растворах контролировали с помощью pH-метра. Титр культуры ЦБ, необходимый для адекватной диагностики токсичности растворов флорасулама не известен, поэтому ЦБ *N. paludosum* вносили в раствор флорасулама с концентрацией равной 0,01 мг/дм³, создавая титр культуры 10⁶, 10⁷, 10⁸ кл/см³. Экспозиция составила 20 часов. Затем культуру отделяли от раствора центрифугированием и заливали на 3 часа 0,1%-ным раствором ТТХ. Далее методом прямого счета под микроскопом определяли долю клеток с кристаллами ТФФ. Далее культуру ЦБ вносили в растворы (титр микроорганизмов в растворах составил 10⁷ кл/см³): соли меди с концентрацией Cu²⁺ равной 1 мг/дм³ и pH равными 2–9; флорасулама с концентрацией 0,01 мг/дм³ и pH равными 2–9; смеси соли меди и флорасулама с такими же концентрациями и pH как в монорастворах; растворы с pH от 2 до 9 без токсикантов. Далее действовали так, как в случае определения титра культуры.

Для описания степени токсичности исследуемых растворов вычислили отклонение (%) от контроля величин долей клеток культуры ЦБ, в которых образовались кристаллы формазана.

В растворах при pH, равных 2 и 3, клетки ЦБ погибали во всех случаях. Аналитический сигнал достоверно не изменяется при значениях pH в интервале от 4 до 9. Процент погибших клеток больше в монорастворе флорасулама, чем в монорастворе сульфата меди(II). Совместное присутствие в растворе соли меди(II) и флорасулама вызывает токсический эффект, превышающий по силе эффекты в монорастворах. На основании полученных данных рекомендуем определять токсичность растворов тетразольно-топографическим методом при значениях pH от 4 до 9.

Качественное определение биологически активных органических веществ и кремния в хвоще зимующем, произрастающем в Зауралье

Вихорева М.С., Мосталыгина Л.В.

Студент, 4 курс специалитета

Курганский государственный университет,

Курганский институт естественных наук и математики, Курган, Россия

E-mail: marykvik18@gmail.com

Проблема качественного определения биологически активных веществ (БАВ) в растительном материале, в частности в хвоще, важна, поскольку их состав сложен и зависит не только от вида хвоща, но и от места его произрастания.

Для рода хвощ характерно накопление как микро-, так и макроэлементов. У видов подрода *Hippochatae* преобладают кремний, никель, кобальт, цинк и медь, а подрода *Equisetum* - хром, марганец [1, 2]. Н.Э. Коломиец и Г.И. Калинкина [2] показали, что по содержанию БАВ хвощи можно разделить на 2 группы: виды, близкие по составу хвощу полевого (содержат преимущественно флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты) и 4 вида хвоща подрода *Hippoete*, в том числе хвощ зимующий (содержат высокие количества соединений кремния (до 6%), сапонины и полисахариды.

Нами проведен качественный анализ хвоща зимующего (Курганская область).

Обнаружение алкалоидов проводили с помощью общеалкалоидных осадителей [4]. Кислая вытяжка хвоща зимующего проявила одинаковую чувствительность к фосфорно-молибденовой кислоте, реактивам Фреде и Драгендорфу. С раствором пикриновой кислоты результат не получен.

При нагревании смеси спиртовой вытяжки травы хвоща зимующего с HCl и Zn розовая окраска не появилась (отсутствие флавоноидов) [4].

При взаимодействии водной вытяжки хвоща зимующего с железоммонийными квасцами появилось черно-зеленое окрашивание, что указывает на присутствие класса конденсированных дубильных веществ. Это подтверждено реакцией взаимодействия извлечений с 10% - ным раствором CH_3COOH и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (черно-зеленое окрашивание) [4].

Реакция пенообразования водной вытяжки хвоща зимующего с гидроксидом натрия и соляной кислотой свидетельствовала о наличии сапонинов тритерпеновой природы.

Исследовано наличие алифатических кислот. В траве хвоща зимующего обнаружены лимонная, яблочная и винная кислоты. [4]

Реакция образования желтого и синего кремнемолибденового комплекса с молибдатом аммония в кислой среде с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты, подтвердила наличие в хвоще зимующем соединений кремния [3].

Эфирные масла не обнаружены.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах присутствуют соединения кремния, дубильные вещества, сапонины, органические кислоты, макро- и микроэлементы. Дальнейшие исследования пригодятся при проведении количественного анализа образцов и будут использованы при изучении сорбционных свойств данного биоматериала.

Литература

1. Коломиец Н.Э., Агеева Л.Д., Абрамец Н.Ю. Элементный состав видов хвощ. – Томск: Сиб ГМУ, 2014. №8. 1418-1421 с.
2. Коломиец Н.Э., Калинкина Г.И. Химия растительного сырья // Сравнительное исследование химического состава видов рода хвощ флоры Сибири. 2010. №1. С. 149–154.
3. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. – Москва: Наука, 1972. – 273 с.
4. Vuzlit.ru (Фармакогностическое изучение рода хвощ).

**Применение дериватизации в сочетании с жидкостной тандемной хромато-
масс-спектрометрией для определения полярных продуктов деструкции нервно-
паралитических отравляющих веществ**

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М.

Студент 6 курса

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

E-mail: vokuevmihail@mail.ru

В настоящее время серьезной проблемой современного мира является возможность применения химического оружия (ХО) в процессе вооруженных конфликтов либо террористических атак. Наиболее опасными представителями ХО являются отравляющие вещества нервно-паралитического действия (НПОВ), которые в свою очередь представляют собой производные фосфорорганических кислот (зарин (GB), зоман (GD), циклозарин (GF), VX, VR). НПОВ необратимо связываются с ферментом ацетилхолинэстеразой, который отвечает за инактивацию ацетилхолина, что приводит к блокированию передачи нервных импульсов.

Маркерами НПОВ принято считать стабильные алкилметилфосфоновые кислоты (АМФК) и алкилфосфоновые кислоты (АФК), которые образуются при гидролизе НПОВ и могут присутствовать в образцах длительное время. По их содержанию в различных объектах можно сделать вывод о факте использования ХО. Поэтому создание современных аналитических методов для определения продуктов деструкции НПОВ является актуальной задачей аналитической химии.

Целью данного исследования являлось создание надежного высокочувствительного способа совместного определения АФК (метил-, этил-, пропил-, изопропил-) и АМФК (этил-, изопропил-, изобутил-, пинаколил-) с использованием жидкостной тандемной хромато-масс-спектрометрии.

Для определения АФК и АМФК была применена дериватизация, так как данные соединения являются полярными и имеют невысокие молекулярные массы, что затрудняет их чувствительное ВЭЖХ-МС определение в условиях обращено-фазовой хроматографии. Для проведения реакции дериватизации смеси кислот в качестве реагента предложен п-метоксифенацилбромид (ПМФБ). Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения, поэтому в случае алкилфосфоновых кислот, помимо продукта по одной ОН-группе, образуются также продукты по двум ОН-группам. На основе интерпретации масс-спектров первого и второго порядка выбраны характеристичные переходы, позволяющие проводить чувствительное определение в режиме мониторинга выбранных реакций. Показано, что в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов производные АМФК не ионизируются, поэтому в данном режиме возможно определение только АФК. Однако в режиме регистрации положительно заряженных ионов возможно детектировать продукты по одной и по двум группам, как следствие, возможно одновременное определение сразу всех кислот.

Подобраны условия хроматографического разделения в режиме обращенно-фазовой хроматографии. Установлено, что в режиме гидрофильной хроматографии АМФК не разделяются и имеют низкие значения факторов удерживания.

Показано, что реакция дериватизации протекает только в присутствии оснований: NaHCO_3 , K_2CO_3 или Et_3N . Наиболее подходящим основанием являлся Et_3N с концентрацией в среде реакции 90 мкг/мл. Оптимизированы условия проведения реакции ($\tau = 40$ минут, $t^0 = 80$ °С, $c(\text{ПМФБ}) = 900$ мкг/мл). Установлено, что присутствие воды в реакционной смеси уже в количестве 10% заметно снижает выход реакции, что сказывается на метрологических характеристиках данного метода. Достигнутый предел обнаружения фосфоновых кислот составил 0.1 нг/мл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол_a_вед.

Микроэкстракционное выделение бисфенола-а из пищевых продуктов с применением магнитных наночастиц, модифицированных глубоким эвтектическим растворителем

Володина Н.Ю., Шишов А.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru

Контроль качества пищевых продуктов является одной из самых актуальных и важных задач современной аналитической химии. Не смотря на развитие инструментальных методов анализа пробоподготовка остается важным этапом химического анализа пищевых продуктов. При этом в последнее время к процедурам пробоподготовки предъявляется ряд требований, обусловленных развитием направления «зеленая аналитическая химия». В рамках этого направления происходит замена традиционных органических растворителей, используемых в качестве экстрагентов новыми, экологически безопасными веществами.

К таким веществам относят новый класс растворителей – глубокие эвтектические растворители. Они представляют собой смесь двух веществ – донора и акцептора водородной связи. Такие растворители по своим свойствам близки к ионным жидкостям, однако являются более экологически безопасными, дешевыми в изготовлении и биоразлагаемыми. Данные растворители нашли широкое применение в различных отраслях науки, в том числе и в химическом анализе в качестве эффективных экстрагентов. Однако, на этом их потенциал не ограничен.

В рамках данной работы мы демонстрируем возможность применения глубоких эвтектических растворителей в качестве эффективных модификаторов магнитных наночастиц, используемых при анализе пищевых продуктов для выделения бисфенола-а.

Данное вещество широко используется при изготовлении упаковочных материалов и может попадать в пищевые продукты. При этом бисфенол-а обладает аллергенными и канцерогенными свойствами, что вызывает необходимость в контроле его содержания в пищевых продуктах.

В рамках данной работы мы предлагаем простую и эффективную методику выделения бисфенола-а из жидких пищевых продуктов с использованием магнитных наночастиц модифицированных глубокими эвтектическими растворителями. Предварительно модифицированные наночастицы диспергируются в пробе для эффективной сорбции аналита и после отделяются от матрицы с помощью внешнего магнита. Затем аналит элюируется с частиц для последующего анализа методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Данная методика была использована для определения бисфенола-а в соках и молочной продукции. Предел обнаружения аналита составил 10 мкг/л.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

**Определение амитриптилина амперометрическим биосенсором,
модифицированным углеродными наноматериалами и наночастицами кобальта**
Газизуллина Э.Р., Брусницын Д.В., Медянцева Э.П.

Студент

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

E-mail: elvina1704@yandex.ru

Для определения лекарственных веществ с антидепрессивным действием (антидепрессантов) чаще всего используют хроматографию. Повышенные требования к чувствительности определений логически приводят к разработке новых биосенсорных технологий, позволяющие создавать биосенсоры, обладающие экспрессностью и практически не требующие пробоподготовки, что является их преимуществом перед хроматографией. Модификация поверхности первичных преобразователей наноматериалами, в том числе гибридными, приводит к улучшению аналитических характеристик и воспроизводимости аналитического сигнала.

Разработан амперометрический моноаминоксидазный биосенсор на основе печатных графитовых электродов, модифицированных фуллереном C_{60} в полиэфирополиоле и магнитными наночастицами кобальта (НЧСо) для определения трициклического антидепрессанта амитриптилина. Выбор гибридных наноматериалов основан на данных спектроскопии электрохимического импеданса. Наименьшим сопротивлением переноса электрона обладает наноккомпозит на основе фуллерена C_{60} и магнитных НЧСо.

В ходе изучения электрохимического поведения магнитных НЧСо установлено что на дифференциально-импульсных вольтамперограммах наблюдаются пики от электрохимического окисления НЧСо при потенциале 400 мВ (при отдельном нанесении наночастиц и полиэфирополиола), 450 мВ (в случае нанесения в соотношении 1:1). Наилучший сигнал (по форме и по величине) показывают магнитные НЧСо, нанесенные на поверхность рабочего электрода в соотношении 1:1. На основе полученных данных разработано несколько вариантов моноаминоксидазных биосенсоров.

Моноаминоксидаза относится к классу оксидоредуктаз, которая катализирует реакцию окислительного дезаминирования субстратов с образованием альдегида, аммиака и пероксида водорода. В качестве субстрата моноаминоксидазы использовали серотонин. Регистрацию вольтамперограмм проводили на фоне фосфатного буферного раствора с рН 7.5 в интервале потенциалов от 0.2 до 1.0 В. Аналитическим сигналом служит ток окисления пероксида водорода при потенциале 0.75 В. В присутствии амитриптилина происходило уменьшение аналитического сигнала, что указывает на ингибирование фермента.

Биосенсор на основе рассматриваемых гибридных наноматериалов в качестве модификаторов поверхности трансдьюсеров позволил достичь следующих аналитических характеристик: диапазон определяемых концентраций от 1×10^{-4} до 1×10^{-8} моль/л, нижняя граница определяемых содержаний на уровне 5×10^{-9} моль/л.

В качестве референтного метода предложен поляризационный флуоресцентный иммуноанализ. Найдены условия поляризационного флуоресцентного определения амитриптилина: диапазон рабочих концентраций от 5×10^{-8} до 5×10^{-9} моль/л, разведение трейсера 1:32, разведение антител 1:128.

Разработаны методики определения амитриптилина амперометрическим биосенсором и поляризационным флуоресцентным иммуноанализом в лекарственном препарате с погрешностью, не превышающей 0.039. Полученные результаты равнозначны и вклад систематической погрешности незначим.

**Экстракция в системе гексан-вода основных компонентов пиролизной воды,
образующейся при переработке изношенных шин**

Генарова Т.Н.^{1,2}, Ремизова Ю.С.¹

Аспирант

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Анализ зарубежной и отечественной научно-технической литературы указывает на постоянно растущий интерес к пиролизу изношенных автомобильных шин [4]. Пиролизные масла, как отмечается во многих исследованиях, являются многокомпонентными смесями, в состав которых входят более 200 органических алифатических, непредельных и ароматических соединений [3]. Однако нет никаких сведений о химическом составе воды, являющейся основным отходом пиролиза автомобильных шин.

Целью данной работы является исследование экстракции основных компонентов пиролизной воды в системе гексан/вода для повышения достоверности метода газовой хромато-масс-спектрометрии и дополнения банка существующих данных по константам распределения P_i водорастворимых веществ.

Пиролиз изношенных автомобильных шин осуществлялся в шнековом термолизном реакторе в среде азота и водяного пара без доступа кислорода при температуре 500°C [2]. В результате пиролиза была получена органическая фаза (пиролизное масло) и водная фаза (пиролизная вода).

После экстракции пиролизной воды в системе гексан-вода пики соединений уменьшились в соответствии с величиной P_i , т.е. по убыли пиков можно судить о величине P_i , а сами величины P_i для изученных ранее веществ хорошо согласовывались с литературными данными [1].

С помощью газового хроматомасс-спектрометра Agilent Technologies 7890 A / 5975 C (капиллярная колонка — HP-5MS 30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) определяли качественный и количественный состав экстрактов.

В результате проведенных экспериментов установлены константы распределения следующих компонентов пиролизной воды: циклогексана, фенола, анилина, бензонитрила, о-крезола, п-крезола, 2,5-диметилфенола, бензойной кислоты, бензотиазола, капролактама, 1-метилизохинолина и 2,4-диметилхинолина. Количественный анализ пиролизной воды показал, что эффективными методами очистки данной воды от указанных соединений являются адсорбция активированным углем или экстракция растворителем.

Литература

1. Ивашкевич О.А. Химия новых материалов и биологически активных веществ. Минск, 2016.
2. Ложечник А.В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе // ИФЖ. 2016. Т. 89. No. 6. С. 1504-1508.
3. Quek A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 101. P. 1–16.
4. Williams P. Pyrolysis of waste tyres: a review // Waste Manage. 2013. Vol. 33. P. 1714–1728.

Динамика содержания основных компонентов эфирного масла ели канадской в течение года

Гиль Е.В.

Инженер кафедры ФХМСИП

Белорусский государственный технологический университет,
Факультет технологии органических веществ, Минск, Беларусь

E-mail: hillisa@bk.ru

Ель белая или ель канадская (*P. glauca* (Moench) Voss.) – вечнозелёное древесное растение, вид рода Ель (*Picea*) семейства Сосновые (*Pinaceae*) [1]. В дендрариях, ботанических садах республики, а также для озеленения территорий города представлено около 13 видов елей, в том числе и ель канадская.

Качество эфирного масла и получаемой продукции определяется химическим составом его компонентов. При этом существенное влияние на состав масла оказывает значительное количество факторов (сезонность, климатические условия, режимы питания и т.д.) и в том числе экологическая обстановка в местах произрастания [2].

В связи с этим целью настоящей работы был анализ изменения состава эфирного масла ели канадской (*P. glauca*) под влиянием биоценологических факторов.

В качестве объекта исследования были выбраны деревья ели канадской, произрастающие на территории городского парка г. Минска. Хвою отбирали с различных, рядом растущих деревьев и получали усредненный образец. Пробы помещали в полиэтиленовые пакеты для минимизации потерь наиболее летучих компонентов. Из отобранных образцов хвои составляли сборную пробу, с которой и проводили дальнейшие эксперименты. Поскольку на выход и содержание основных компонентов эфирного масла оказывает влияние срок хранения отобранных образцов, поэтому для минимизации потерь компонентов выделение эфирного масла проводили не позднее чем через четыре часа после отбора [3].

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой 100%-ым диметилсилоксаном.

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H и ^{13}C – 500 МГц и 125 МГц, соответственно.

Выделенное еловое масло представляло собой жидкость светло-жёлтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом, плотностью 0,859-0,864.

Методами ГЖХ и ЯМР спектроскопии, проведен анализ динамики накопления камфоры (20,2–28,0 %), борнилацетата (21,1–31,3 %), лимонена (1,3–6,3 %), камфена (4,2–6,7 %), α -пинена (2,2–3,9 %) и 1,8-цинеола (2,1–9,4 %) в эфирном масле ели канадской в течение календарного года. Установлена взаимосвязь в процессе биосинтеза основных компонентов между собой. Показано, что высокое содержание камфоры и борнилацетата в эфирном масле в течение всего года позволяет использовать его в качестве сырья для получения биологически активных веществ.

Литература

1. Marie-Victorin F. 1964. Flore Laurentienne. Les Presses de l'Université de Montréal. Montréal. 925 p.
2. Судачкова Н.Е., Шеин И.В., Романова Л.И. и др. 1997. Биологические индикаторы стрессового состояния древесных растений. Наука. Сиб. предприятие РАН. Новосибирск. С. 129–134.
3. Ткачев А.В., Королюк Е.А., Юсубов М.С., Гурьев А.М. 2002. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья. Химия растительного сырья. С. 19-30.

Новые анионообменники для ионной хроматографии с отрицательно заряженными группами в гиперразветвленном функциональном слое

Горбовская А.В.

Студент

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

E-mail: gorbovskaya_av@mail.ru

Определение профиля органических кислот в присутствии неорганических анионов является актуальной аналитической задачей в индустрии напитков, пищевой и фармацевтической промышленности, атомной энергетике и других областях. Наиболее доступным, дешевым и чувствительным методом для решения данной задачи является безреагентная ионная хроматография (ИХ). Наилучшей селективностью среди коммерчески доступных сорбентов для ИХ характеризуются анионообменники с электростатически закрепленными латексами или гиперразветвленными функциональными слоями. Однако, такие сорбенты не обладают достаточной селективностью по органическим кислотам, не позволяют определять при совместном присутствии гликолевую, уксусную, молочную и муравьиную, а также яблочную и янтарную кислоты.

В данной работе предложены новые способы повышения селективности ковалентно-привитых гиперразветвленных сорбентов по органическим кислотам. Для выявления факторов, влияющих на селективность сорбентов, были синтезированы 11 сорбентов с различной структурой внешней и внутренней части функционального слоя, формируемого путем повторения циклов модифицирования, включающих стадии алкилирования диэпоксидом и аминирования различными аминами.

При синтезе первой группы сорбентов в первом цикле модифицирования в качестве альтернатив традиционному метиламину использовали аминокислоты различной основности и гидрофильности. Установлено, что использование двухосновных аминокислот позволяет заметно увеличить селективность и расширить круг определяемых органических кислот, при этом повышение гидрофобности слоя приводит к улучшению разрешения пар ацетат/лактат, лактат/формиат, позволяя поделить их до базовой линии. Наилучшей селективностью характеризовался сорбент, содержащий глутаминовую кислоту по внутренней части гиперразветвленного слоя, вследствие чего эту кислоту использовали в синтезе всех сорбентов второй группы. Для второй группы сорбентов варьировали структуру внешнего слоя за счет использования моно- и диаминов разной гидрофильности и степени замещённости в последнем цикле модифицирования. На основании полученных данных об изменении селективности сорбентов при замене аминокислоты и амина во внешнем слое выработан алгоритм конструирования гиперразветвленных функциональных слоев, позволяющий программировать свойства сорбентов под определенную аналитическую задачу.

Впервые продемонстрирована возможность управления селективностью гиперразветвленных сорбентов вплоть до изменения порядка элюирования органических кислот при увеличении температуры.

Полученные в работе анионообменники превосходят коммерческие сорбенты для ИХ по селективности к органическим кислотам и позволяют определять до 25 анионов в градиентном режиме элюирования. Они впервые позволили решить задачу разделения гликолята, ацетата, лактата, формиата, а также яблочной и янтарной кислот до базовой линии. Разработанные сорбенты были успешно использованы для определения полного профиля органических кислот совместно с неорганическими анионами в объектах со сложными матрицами — красном вине и светлом пиве.

Определение содержания 3-метил-L-гистидина в биологических жидкостях с помощью ДНК-аптасенсоров

Горбунов И.С.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: i.s.gorbunov@spbu.ru

Определение содержания маркеров перетренированности – креатинина и 3-метил-L-гистидина – в моче спортсменов имеет важное диагностическое значение в медико-биологическом обеспечении спорта высших достижений. Существующие методики определения содержания креатинина и 3-метил-L-гистидина имеют ряд существенных недостатков: низкая экспрессность, дороговизна, искажение результатов измерений из-за наличия других соединений в анализируемой пробе и др.

Для решения данной задачи предложено использовать биосенсоры на основе олигонуклеотидов – аптамеров. В настоящее время в доступной литературе не сообщается об использовании аптамеров для детектирования креатинина и 3-метил-L-гистидина. Разрабатываемая тест-система экспресс-анализа низкомолекулярных метаболитов на основе аптамеров представляет собой новое направление клинико-лабораторной диагностики для медицины и спорта.

Для скрининга олигонуклеотидных аптамеров, способных к высокоаффинному взаимодействию с креатинином и 3-метил-L-гистидином, использовался метод отбора аптамеров SELEX (систематическая эволюция лигандов при экспоненциальном обогащении). Для проверки эффективности процедуры отбора аптамеров после каждого раунда SELEX проводилась аналитическая ПЦР, а для синтеза одноцепочечных ДНК – асимметрическая ПЦР.

В оптимизированных условиях проведения асимметрической ПЦР проведён препаративный синтез аптамеров и их хроматографическая очистка. Обогащённый пул полученных оцДНК n -го раунда селекции аптамеров амплифицирован с использованием немодифицированных праймеров и клонирован в клетках штамма *E. coli*. Искомые аптамеры субклонированы в вектор pAL2-T для последующего секвенирования.

Установлены физико-химические характеристики найденных аптамеров. Получены спектры ЯМР и кругового дихроизма для комплексов мишень-аптамер. Методом флуоресцентной спектроскопии оценены константы связывания комплексов мишень-аптамер. Вычислены энергии активации, изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии связывания.

Создан прототип оптического аптасенсора к креатинину и 3-метил-L-гистидину. Установлены метрологические характеристики процедуры анализа (LOD, LDD, $\pm\delta$, σ_T и др.). Процедура опробована на модельных смесях и пробах биологических жидкостей.

В качестве метода сравнения выбрана ОФ-ВЭЖХ. Оптимизированы условия ВЭЖХ определения содержания целевых аналитов в моче. Установлены метрологические характеристики процедуры анализа (LOD, LDD, $\pm\delta$, σ_T и др.). Процедура опробована при анализе биологических жидкостей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Ассоциации выпускников СПбГУ.

Аналитические возможности наностержней золота и их нанокompозита на основе пенополиуретана при спектрофотометрическом определении катехоламинов

Горбунова М.В.

Аспирант 4-го года обучения

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

E-mail: masha13_1992@mail.ru

В настоящее время внимание исследователей привлекают несферические нанообъекты, например, наностержни (НСт) золота, характеризующиеся несколькими полосами поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Наличие корреляции между составом, геометрическими размерами НСт и их спектром ППР обеспечивает возможность разработки способов спектрофотометрического определения различных соединений, прямым или косвенным образом вызывающих изменение этих параметров. Наряду с наночастицами, перспективным представляется создание и изучение нанокompозитных материалов на их основе, которые как способствуют стабилизации наночастиц, так и в ряде случаев выгодно отличаются по своим аналитическим и эксплуатационным характеристикам.

Цель данной работы заключалась в изучении возможностей использования НСт золота и их нанокompозита на основе пенополиуретана (ППУ) для определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Установлено, что в результате взаимодействия катехоламинов с нитратом серебра в растворе или на ППУ в присутствии НСт золота происходит восстановление ионов серебра и формирование оболочки серебра на поверхности НСт, что проявляется в гипсохромном сдвиге максимумов ППР НСт. Этот эффект положен в основу способов спектрофотометрического (в растворе и в фазе ППУ) определения катехоламинов. Пределы обнаружения адреналина, норадреналина, допамина и добутамина с использованием коллоидного раствора НСт составляют 0,02, 0,02, 0,01, 0,03 мкг/мл, а с использованием нанокompозитного материала – 0,07, 0,05, 0,05, 0,1 мкг/мл соответственно. При этом нанокompозит обладает лучшей селективностью.

Разработанные способы определения катехоламинов применены при анализе ряда модельных смесей, медицинских препаратов, а также биологических жидкостей (сыворотка крови, моча). Хорошее соответствие полученных данных с результатами независимого метода (ВЭЖХ с амперометрическим детектором) и паспортными данными (в случае медицинских препаратов) подтверждает правильность определения катехоламинов с использованием разработанных способов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10001).

Применение дериватизации со связанным зарядом для анализа дикарбонильных соединений методом масс-спектрометрии ИЭР

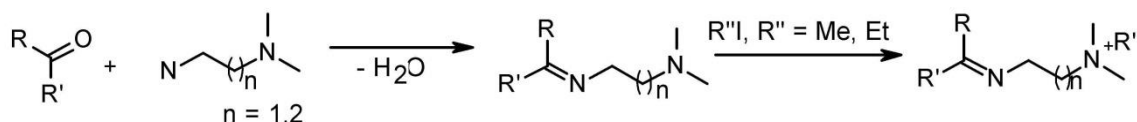
Горяинов С.В., Ильюшенкова В.В.

Младший научный сотрудник, аспирант

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

E-mail: goryainovs@list.ru

При анализе различных органических соединений широкое распространение получили методы масс-спектрометрии с «мягкими» методами ионизации, одним из которых является ионизация электрораспылением (ИЭР). Одна из основных проблем этого метода заключается в затрудненности анализа слабополярных соединений, не способных претерпевать свойственные для ИЭР процессы ионообразования. Решением этой проблемы может служить предварительная дериватизация таких аналитов, основанная на введении в молекулу фиксированного заряда. Одним из примеров такого класса неполярных соединений являются вещества с карбонильной группой, которые распространены в природных, лекарственных и многих других объектах. Поэтому целью данной работы является разработка новых подходов к дериватизации подобных аналитов для последующего анализа масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением в сочетании с индуцируемой соударением диссоциацией (ДИС). Ранее нами был предложен метод модификации карбонильных соединений путем обработки ω -диметиламиноалкиламины с получением оснований Шиффа по первичной аминогруппе, с последующей кватернизацией третичной аминогруппы галоидалкилами:



Метод показал свою эффективность в отношении широкого круга аналитов, включая алифатические, алициклические и стероидные альдегиды и кетоны, продукты дериватизации которых детектировались методами масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и ИЭР. Важная разница между двумя этими масс-спектрометрическими подходами заключается в сложности применения первого из них для детектирования двух и более зарядных ионов. В случае же масс-спектрометрии ИЭР препятствий к этому нет. Поэтому мы опробовали предложенный способ дериватизации на примере биологически активных дикарбонильных стероидов: прогестерона, бетаметазона, кортикостерона и преднизолона.

Для дериватизации использовали коммерчески доступные N,N-диметиламиноалкиламины (N,N-диметилэтилендиамин, N,N-диметилпропилендиамин), а в качестве кватернизирующих агентов были выбраны йодистый метил и этил. Масс-спектры продуктов дериватизации без их предварительного разделения или очистки регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040. Зарегистрированные масс-спектры ИЭР содержали пики, соответствующие катионным частям анализируемых соединений. Их массовые числа отвечали молекулярной массе молекулы аналита, увеличенной на двойной инкремент введенной группы и деленной на два за счет двойного положительного заряда.

Полученные результаты подтвердили потенциал использования предлагаемого подхода для детектирования дикарбонильных соединений методом масс-спектрометрии ИЭР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-33-00329 мол_а.

Спонтанная химическая модификация стеклоуглеродного электрода йодатными солями арилдиазония для вольтамперометрического определения биомолекул

Гусар А.О.

Аспирант

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: anngsa@mail.ru

Йодатные соли арилдиазония являются перспективными электродными модификаторами в электроанализе. В результате модификации новые электродные материалы используются как для создания электрохимических биосенсоров, где соли выполняют функцию линкера, так и в качестве органо-модифицированных электродов для целей количественного определения БАВ в разных объектах.

Цель данной работы обусловлена подбором оптимальных условий спонтанной химической модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) йодатными солями арилдиазония без наложения потенциала для определения широкого ряда биомолекул. В качестве модификаторов для изучения влияния функциональных групп на природу сигнала был взят ряд йодатных солей арилдиазония рисунок 1.

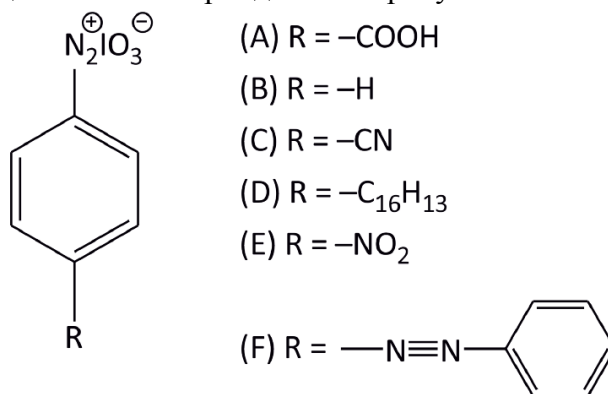


Рисунок 1. Структурные формулы арилдиазониевых солей

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Для подбора оптимальных условий спонтанной химической модификации СУЭ йодатными солями арилдиазония изменялась концентрация модификатора (мг/л) и время выдерживания СУЭ в растворах соответствующих модификаторов (с). Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 30, 60 мг/л. Время выдерживания СУЭ в растворах модификаторов составляло 2, 5, 10, 30, 60, 120 секунд. Для оценки обратимости электродных процессов на СУЭ до и после химической модификации записывались циклические вольтамперограммы гексацианоферратных солей Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,25 М (фон 0,5 М КСl).

Для оценки эффективности модифицирования СУЭ разными модификаторами в условиях изменения концентрации модификатора и времени выдерживания СУЭ была рассчитана величина ΔI (%):

$$\Delta I = \frac{(I_1 - I_0)}{I_0} * 100\%, \text{ где:}$$

I₀ – ток Fe(CN)₆^{3-/4-} без модификатора

I₁ – ток Fe(CN)₆^{3-/4-} после выдерживания в растворе модификатора

В ходе исследования установлено, что токи окисления и восстановления Fe(CN)₆^{3-/4-} максимальны для [COONC₆H₄N₂]OI₃ модификатора СУЭ при времени выдерживания электрода в его растворе в течение 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (ΔI = 230 % катодная развертка и ΔI = 185 % анодная развертка).

**Определение полифенольных антиоксидантов в образцах чая и кофе
методами ОФ ВЭЖХ и КЭ. Характеристические хроматографические и
электрофоретические профили.**

Деев В.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: hitchery@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям полифенольных соединений благодаря их антиоксидантным, антиканцерогенным и противовирусным свойствами. Полифенолы содержатся в больших количествах в зеленом чае, кофе и какао. Общее содержание и соотношение отдельных полифенолов и других антиоксидантов (галловая кислота, танины, кофеиновые кислоты и др.) зависят от биологического вида растения, климатических условий, времени сбора, технологии обработки чайного листа и зерен кофе, а также некоторых других факторов. Таким образом, содержание полифенолов в чае и кофе служит одним из критериев для аналитического контроля качества.

Применяемые спектрофотометрические методы для определения биологически активных компонентов чая и кофе малоэффективны, т.к. позволяют определять лишь суммарное содержание соединений определенных классов (или групп веществ, со схожими свойствами). Широкое распространение для этих целей приобретают хроматографические (ОФ ВЭЖХ и ВЭТСХ) и электрофоретические (КЭ, МЭКХ) методы. Перспективным подходом наряду с целевым анализом образца является получение характеристического профиля компонентов пробы с последующей хемометрической обработкой для выявления критериев идентификации и качества анализируемых образцов. Эти задачи ставятся и решаются в данной работе: определение антиоксидантов полифенольного типа в различных образцах чая и кофе методами ОФ ВЭЖХ, капиллярного зонного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии с УФ детектированием с получением и обработкой характеристических профилей.

Специальной задачей исследования явилось изучение сортов чая, полученных в Институте цветоводства и субтропических культур РАН (г. Сочи) по разработанной методике. Хемометрическая обработка характеристических профилей полифенолов в образцах чая, полученных из селекционных Краснодарских чайных кустов, позволит получить независимый классификационный критерий новых сортов чая.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 17-03-01282-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Определение элементного состава отдельных металлических частиц атомно-эmissionным сцинтилляционным способом при непрерывной подаче пробы в ИВС.

Дроков В.В.

Инженер

Иркутский национальный исследовательский технический университет

Институт высоких технологий, Иркутск, Россия

E-mail: viktor.drokov@gmail.com

Разработан атомно-эmissionный сцинтилляционный спектральный метод анализа с СВЧ источником возбуждения спектров (тангенциально стабилизированной плазмой).

Метод позволяет без специальной пробоподготовки экспрессно определять параметры отдельных металлических частиц как в виде частиц размером от 2 до 100 мкм, так и в виде металлорганических примесей (0-2 мкм). Определяемые параметры:

- Состав одноэлементных частиц;
- Состав многоэлементных частиц;
- Количество одноэлементных и многоэлементных частиц;
- Содержание металла в пробе в виде частиц (2-100мкм);
- Содержание металла в виде металлорганической примеси (0-2 мкм);
- Размер частиц, приведенный к шарообразной форме.

Разработан метод равномерной продолжительной подачи исследуемых частиц по одной в источник возбуждения спектров.

Разработан метод разделения импульсного и равновесного (фонового) сигналов.

Анализ методик определения выделения формальдегида в древесных плитах в соответствии со стандартами

Елистратова Е.С., Бубнов А.Г.

Студент, 2 курс магистратуры

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия*

E-mail: Eka0096@yandex.ru

В настоящее время обостряется проблема химической безопасности древесных плит по формальдегиду, обусловленная применением формальдегидсодержащих связующих [1]. Методов определения формальдегида в древесных плитах существует немало, однако наиболее простого и адекватно отражающего содержание метода не выявлено. Поэтому главной целью стало изучение и анализ методов определения формальдегида для необлицованных древесных плит путём теоретического анализа и практического определения формальдегида на образцах покрытий – для выявления наиболее простого и адекватно отражающего содержание CH_2O .

Для сравнения были выбраны пять способов определения: перфораторный [2, 6], камерный [3], газово-аналитический [4, 7], эксикаторный [8] и баночный метод WKI [5], названный в честь [9]. Из указанных было выделено два метода: перфораторный [2, 6] и WKI [5]. Далее провели практический анализ этих двух методов, где в точности определения баночный метод уступил перфораторному.

Кроме того, проведено практическое измерение по [2, 6] двенадцати образцов для получения данных о содержании CH_2O в ДСП (древесно-стружечная плита), МДФ (древесноволокнистая плита, имеющая среднюю плотность) и ХДФ (древесноволокнистая плита высокой плотности). В ходе эксперимента было выявлено, что показатели количества формальдегида преобладают в ДСП, а в ХДФ показатель по CH_2O ниже, чем в ДСП и МДФ. Объясняется это применением разной смолы, т.е. разной концентрацией карбамида и свободного связанного CH_2O в смолах, а также разного количества смолы в плитах.

Литература

1. Алексеев, В.П. Природа и общество: этапы взаимодействия. // Экология и жизнь. М.: 2002. № 2.
2. ГОСТ 27678-2014 Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида.
3. ГОСТ 30255-2014 Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах.
4. ГОСТ 32155-2013 Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа.
5. Роффаэль, Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит / Под ред. проф. А.А. Эльберта; пер. с нем. М.: Экология. 1991.
6. EN 120:1992 Wood based panels. Determination of formaldehyde content. Extraction method called the perforator method.
7. EN 717-2:1994 Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Part 2: Formaldehyde release by the gas analys method.
8. JIS A 1460 Building boards Determination of formaldehyde emission. Desicator method.
9. www.wki.fraunhofer.de (Fraunhofer Institute for Wood Research Wilhelm-Klauditz-Institut WKI).

Хроматография как метод анализа нефтяных газов

Есенгали А.Н., Жанаев К.А., Карабасова Н.А.

Студент

*Атырауский государственный университет имени Халела Досмухамедова,
факультет естествознания и сельскохозяйственных наук, Атырау, Казахстан*

E-mail: nagima@inbox.ru

В связи с развитием нефтехимической отрасли в Казахстане, актуален вопрос о подборе сырья для производства полимеров. Попутный нефтяной газ месторождений Западного Казахстана в силу своих особенностей разнообразен и уникален.

Задачей наших исследований является анализ компонентного состава нефтяных газов различных месторождений с применением метода хроматографии. Широкое применение и большое значение газовой хроматографии среди аналитиков-исследователей вызвано тем, что с помощью неё можно довольно быстро идентифицировать отдельные компоненты сложных газовых смесей.

Для получения данных по компонентному составу попутного нефтяного газа, пробы были исследованы на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1». Особенностью "Кристалл 5000.1" является встроенная полнофункциональная клавиатура с четырехстрочным дисплеем, обеспечивающая контроль всех параметров хроматографа. Оборудование современное и управляется с персонального компьютера.

Во время прохождения производственной практики в лаборатории ТОО НИИ «Каспиймунайгаз» нами был исследован компонентный состав попутных нефтяных газов следующих месторождений: Акинген, Аккудук, Актобе, Ботахан, Восточный Макат, Восточный Жанаталап, Досмухамбетовское, Западная Прорва, Кисымбай. Выявлено содержание таких компонентов, как сероводород, двуокись углерода, азот, метан, этан, пропан, изобутан, нормальный бутан, изопентан, нормальный пентан, гексаны, гептаны, октаны.

На основании полученных данных газовые пробы месторождений были классифицированы по углеводородным компонентам, по неуглеводородным компонентам, по содержанию азота, по содержанию сероводорода.

Зная компонентный состав попутного нефтяного газа, можно оценить не только рыночную стоимость, но и рассчитать варианты рационального использования: поставлять попутный нефтяной газ как энергетический газ, либо как сырье для нефтегазохимии.

Полученные данные могут быть использованы для решения всей группы технологических вопросов, связанных с выбором оптимальных условий работ глубинонасосного оборудования, нефтепромысловых систем сбора и транспортировки продукции, объектов подготовки нефти и газа. Кроме того, полученные данные могут быть использованы для решения комплекса природоохранных и экологических вопросов, включая составление разделов оценки воздействия на окружающую среду в проектных документах.

Литература

1. ГОСТ 31371.3-2008 (ИСО 6974-3:2000) «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии».
2. Арыстанова М.К., Карабасова Н.А., Токбаев А.А. Исследование компонентного состава попутных нефтяных газов месторождений Западного Казахстана//Материалы VII научно-технической конференции молодых специалистов «От проектного инжиниринга к строительному». ПАО Омскнефтехимпроект. Омск. 2015 г. с. 30-32.

Амперометрический проточно-инжекционный анализ с использованием трансдьюсеров на основе электроактивных полимеров

Завольскова М.Д., Никитина В.Н.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: marina-zav@bk.ru

В работе предложен способ детектирования ионов и нейтральных молекул в проточно-инжекционной системе методом амперометрии с использованием электродов, модифицированных электроактивными полимерами. Известно, что электропроводящие полимеры широко применяются в качестве трансдьюсеров при создании твердотельных ионселективных электродов для потенциометрического определения различных классов соединений [1]. Использование амперометрии в проточном режиме позволит улучшить аналитические характеристики сенсоров на основе проводящих полимеров и проводить недорогой экспрессный анализ большого количества образцов.

Рабочий электрод планарной трехэлектродной системы модифицировали пленками полианилина с сульфо-группами или борнокислыми группами в качестве заместителей, а также неорганическим полимером – берлинской лазурью. Наличие в полимере борнокислых функциональных групп, способных селективно связываться с диольными группами сахаров и гидроксикислот обуславливает селективность сенсора к нейтральным молекулам (фруктоза), а также заряженным: лактат-иону и фториду.

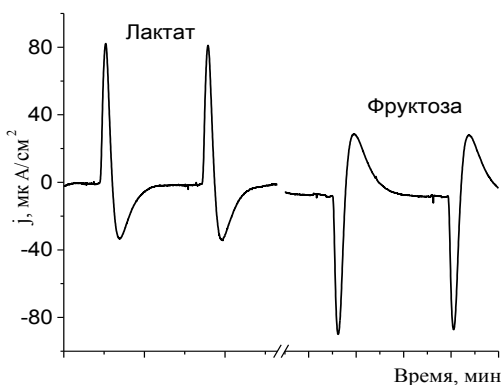


Рис.1. Амперометрия в проточно-инжекционном режиме

Отклик системы представляет собой пару разнонаправленных пиков: для лактат- и фторид-ионов сначала наблюдается анодный ток, затем катодный. Для хлорид-, сульфат-, бромид- и нитрат-ионов, а также для фруктозы последовательность наблюдаемых пиков противоположная – после острого катодный пика наблюдается анодный. Показано, что для аналитических целей стоит использовать высоту первого пика: анодного или катодного в зависимости от природы иона (рис.1).

На основе полианилина, замещенного борной кислотой, создан амперометрический сенсор на лактат. Предложенный амперометрический способ детектирования в проточно-инжекционном режиме позволил понизить предел обнаружения лактата до 0,07 мМ, что на порядок ниже, чем при регистрации сигнала такого сенсора методом потенциометрии и на два порядка ниже, чем методом спектроскопии импеданса [2]. Коэффициент чувствительности сенсора составил $18 \pm 4 \text{ мА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, ДОК $0,1 \div 150 \text{ мМ}$. Разработанный сенсор применили для анализа образцов пота добровольцев. Для нивелирования мешающего влияния матрицы был оптимизирован солевой состав буферного раствора. Значения концентрации, полученные при определении лактата в поте с помощью разработанного сенсора, совпадают с учётом погрешности со значениями, полученными с использованием биосенсора на основе лактатоксидазы (коэффициент корреляции составил 0,92).

Литература

1. Karyakin, A. A. et al. The influence of defects in polyaniline structure on its electroactivity: Optimization of 'self-doped' polyaniline synthesis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996, №33 (1-3). p. 34–38.
2. Zaryanov, N. V. et al. Nonenzymatic Sensor for Lactate Detection in Human Sweat // *Analytical Chemistry*. 2017, №89 (21). p. 11198–11202.

Спектрофотометрическое определение катехоламинов и их метаболитов с использованием треугольных нанопластинок серебра в водном растворе

Зайцев В.Д., Фурлетов А.А.

Студент 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: val.zayczew2012@yandex.ru

Катехоламины представляют собой физиологически активные вещества (гормоны-нейромедиаторы), выполняющие в организме человека и животных множество различных функции, таких как регулирование деятельности эндокринных желез, психомоторной деятельности и состояния нервной системы. Обнаружение отклонений от нормы содержания катехоламинов и их метаболитов в различных биологических и лекарственных объектах позволяет произвести своевременную диагностику организма на наличие заболеваний, связанных с регуляцией этих гормонов, а также организацию контроля необходимой дозировки в лекарственных препаратах. Все это обуславливает необходимость разработки экспрессных, чувствительных и недорогих способов определения катехоламинов в объектах различной природы [1, 2].

В настоящее время внимание многих исследователей привлекают треугольные нанопластины (ТНП) серебра в качестве нового спектрофотометрического реагента в химическом анализе. Их уникальные оптические свойства связаны с явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обуславливающим наличие интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Высокая чувствительность ТНП серебра в сочетании с простотой получения делает их перспективным реагентом для определения широкого круга соединений [3].

Целью данной работы являлось изучение возможности спектрофотометрического определения катехоламинов (адреналин, допамин) и их метаболитов (ванилилминдальная кислота, гомованилиновая кислота) с использованием ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поливинилпирролидоном.

Установлено, что при взаимодействии катехоламинов и их метаболитов с ТНП серебра, полученными борогидридным методом, происходит изменение оптической плотности раствора, а также сдвиг полосы ППР в коротковолновую область, что было положено в основу способа их спектрофотометрического определения. Изучено влияние pH, времени и концентраций реагирующих веществ на взаимодействие аналитов с ТНП серебра. Пределы обнаружения катехоламинов и их метаболитов в выбранных условиях уменьшаются в ряду гомованилиновая кислота > допамин > адреналин > ванилилминдальная кислота и составляют 220, 130, 3 и 1 мкМ соответственно. Оценена селективность определения по отношению к ряду распространенных катионов и анионов при их многократном избытке. Предложенная в настоящей работе методика была успешно использована для анализа. Достоинствами предложенной методики являются экспрессность, простота проведения анализа и доступность аналитического оборудования.

Литература

1. Berzas Nevado J.J., Lemus Gallego J.M., Buitrago Laguna P. Flow-injection spectrophotometric determination of adrenaline and dopamine with sodium hydroxide. // J. Pharm. Biomed. Anal. 1995. V. 17. P. 571 – 577.
2. Montaseria H., Khajehsharifi H., Yousefinejad S. UV determination of epinephrine, uric acid, and acetaminophen in pharmaceutical formulations and some human body fluids using multivariate calibration. // Quim. Nova. 2014. V. 37. P. 1404 – 1409.
3. Millstone J.E., Hurst S.J., Métraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms. // Small. 2009. V. 5. № 6. P. 646 – 664.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10001).

**Изучение мембранно-экстракционных свойств новой липофильной
О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновой кислоты**
Зайцева Е.В., Латыпова А.Р.

Студент

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

E-mail: zaev@mail.ru

В последнее время возрастает интерес к редкоземельным элементам (РЗЭ), что связано с увеличением спроса на металлы и их сплавы, обладающие уникальными химическими и физическими свойствами. РЗЭ относительно распространены в земной коре, но редко встречаются в высококонцентрированных отложениях. Кроме того, из-за схожести свойств РЗЭ возникают большие трудности при их разделении. В качестве перспективного метода извлечения и концентрирования ионов этих металлов все чаще рассматривается мембранная экстракция с импрегнированными жидкими мембранами.

Широкое применение в мембранных технологиях находят органические производные фосфора. В нашей лаборатории была синтезирована О-2-этилгексил-N,N-ди-2-этилгексиламинометилфосфоновая кислота

Для исследования мембранно-транспортных свойств этого соединения были проведены эксперименты по переносу ионов Nd (III) из его водных растворов с концентрацией $1.25 \cdot 10^{-3}$ М, при постоянных концентрациях серной кислоты в принимающем растворе (0.1 М) и переносчика в мембранной фазе (0.2 М), но различных содержаниях нитрат-ионов в отдающем растворе. Кинетику мембранного переноса исследовали с использованием метода фотометрии растворов комплекса металла с индикатором арсеназо III. Как и ожидалось, скорость переноса возрастает с увеличением концентрации нитрата натрия, но перестает расти при концентрациях нитрат-иона, превышающих 0.2 М. Это может быть связано с тем, что мембрана переходит в «режим насыщения», и скорость массообмена начинает лимитироваться диффузионными процессами («диффузионный контроль»).

Также было изучено влияние на процесс переноса неодима концентрации серной кислоты в принимающем растворе. При высоких pH наблюдается рост проницаемости мембраны с увеличением концентрации кислоты, т.к. происходит образование хелатного комплекса состава 1:3 и в процесс существенный вклад вносит механизм антипорта (движущая сила процесса – градиент концентрации H^+ между отдающим и принимающим растворами). Но при концентрациях H_2SO_4 выше 0.02 М изменений в величине проницаемости практически не наблюдается, т.к. образуются ионные ассоциаты с однозарядными анионами, например, NO_3^- и ClO_4^- , и реализуется механизм симпорта (движущая сила – градиент концентрации нитрат или перхлорат ионов).

В дальнейшем была исследована мембранная экстракция La, Nd, Sm, Gd, Er и Yb при разных концентрациях азотной кислоты в отдающем растворе и прочих равных условиях. Форма зависимости проницаемости мембраны от pH отдающего раствора примерно одинакова для всех пяти металлов – наблюдается ее резкий спад при увеличении концентрации HNO_3 до 0.02 М и дальнейшее плавное повышение до определенного предела. В то же время, при достаточно высоких концентрациях азотной кислоты (0.1-0.3 М) эффективность экстракции в ряду La-Nd-Sm-Gd-Er-Yb существенно растёт с увеличением атомной массы элементов. Это явление может быть предпосылкой для отдельного извлечения РЗЭ из растворов при их совместном присутствии.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Гарифзянову А.Р.

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

Определение содержания индометацина в лекарственных формах методом флуориметрии

Звягинцева М.Е., Дёрина К.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Томский политехнический университет, инженерная школа природных ресурсов, Томск,
Россия*

E-mail: zyuagintsevame@gmail.com

Нестероидные противовоспалительные средства широко применяются в медицине. По статистике Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) почти 30 млн человек используют НПВС, среди них 40% – лица пожилого возраста. Нестероидные противовоспалительные средства не вызывают такого большого количества негативных последствий, которое вызывают стероидные противовоспалительные препараты [1].

Индометацин является одним из наиболее эффективных нестероидных противовоспалительных средств. Активное соединение, которое входит в состав данного лекарства – индометацин (1-(4-хлорбензоил)-5-метокси-2-метил-1Н-индол-3-уксусная кислота), который является производным индолилуксусной кислоты. Индометацина, имеет серьезные побочные эффекты, вследствие большого значения коэффициента токсичности, который для данного препарата равен 30. Поэтому в целях снижения возможных побочных эффектов и контроля качества фармацевтических препаратов необходимо контролировать содержание в них индометацина [2-3].

Поскольку молекула индометацина имеет органическое происхождение и обладает высоким молекулярным весом, ее определение затруднено. Наиболее часто применяют хроматографию, но методы хроматографии весьма затратные, в связи с высокой стоимостью необходимого оборудования, поэтому предлагается более простой и недорогой метод флуориметрического определения.

Наличие в молекуле индометацина связанного азота в гетероцикле обуславливает проявление молекулой флуоресцентных свойств.

В качестве объектов исследования выступали различные лекарственные формы индометацина: таблетки, капли.

Проведено исследование процесса экстракции ИНД из лекарственных форм, в качестве экстрагента выбран ацетонитрил. Процедура пробоподготовки включает в себя следующие этапы: измельчение твердых форм при необходимости, внесение в колбу с экстрагентом измельченных твердых форм или жидких форм, перемешивание, последующие фильтрование через универсальную фильтровальную бумагу «Белая лента».

Регистрация флуориметрических спектров проводилась при помощи «Флюорат – 02 – Панорама, Люмэкс». Получены пики флуоресценции при длине волны 316,5 нм. При увеличении концентрации ИНД в кювете наблюдается увеличение интенсивности сигнала.

Полученные результаты могут применяться испытательными лабораториями и центрами в целях контроля качества фармацевтической продукции.

Литература

1. Пахомова И.Г., Павлова Е.Ю. Нестероидные противовоспалительные средства: фокус на безопасность при выборе препарата // Consilium medicum. Неврология (прилож.). 2014. № 1. С. 30–34
2. Harirforoosh S, Asghar W, Jamali F. Adverse Effects of Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs: An Update of Gastrointestinal, Cardiovascular and Renal Complications. J Pharm Pharm Sci. 2013;16(5):821–47.
3. Страчунский Л.С., Козлов С.Н. Нестероидные противовоспалительные средства (методическое руководство). – Смоленск: СГМУ. - 2000. - 54 с.

**Perspective anti-thyroid drug 2-thioxo-5-(3,4,5-trimethoxybenzylidene) thiazolidin-4-one:
X-ray and thermogravimetric characterization of two novel molecular adducts, obtained
by interaction with I₂**

Ivolgina V.A.

Postgraduate student

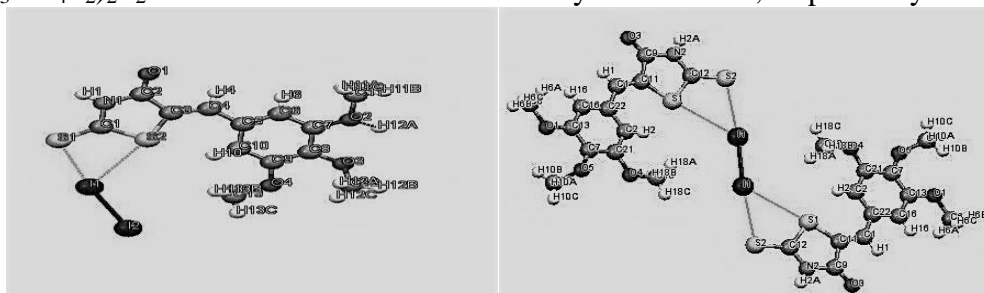
Southern Federal University, chemical faculty, Rostov-on-Don, Russia

E-mail: vickaivolgina@yandex.ru

The attention of scientists around the globe has focused on anticancer effects of rhodanine compounds [1]. Rhodanine being a small molecule exhibits the versatile properties that is why it can be used as the useful inclusion to the structure of the certain compounds to combine the distinct pharmacological properties. Meanwhile, the thioamide moiety in rhodanine molecule can be responsible for the antithyroid properties at the stage of iodine organification. The inimitable diversity and unusual structures of complexes of heteroaromatic thioamides with iodine are the relevant for discussion in the last years, so the search criteria of new thyreostatics continue to broad.

The main objective in our present study is to investigate the opportunity of using 2-thioxo-5-(3,4,5-trimethoxybenzylidene) thiazolidin-4-one as the potential thyreostatic and to study the interaction mechanism of this compound with elemental iodine. X-ray diffraction, DSC/TG analysis were used to prove the existence of complex in the solid and liquid state.

The reaction products of 2-thioxo-5-(3,4,5-trimethoxybenzylidene) thiazolidin-4-one with the molecular iodine are presented by crystal stoichiomorphs: C₁₃H₁₃NO₄S₂·I₂ and (C₁₃H₁₃NO₄S₂)₂·I₂ obtained in chloroform and methylene chloride, respectively.



Концентрирование летучих органических соединений при анализе выдыхаемого воздуха

Игитханян А.Э., Каранетян Д.Д., Колесниченко И.Н.

Студент, 4 курс бакалавриата

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.

Королева, естественнонаучный институт, Самара, Россия

E-mail: asyaigitkhanyan@icloud.com

Анализ выдыхаемого воздуха — новое перспективное направление неинвазивной медицинской диагностики, которое может стать альтернативой анализа крови.

Выдыхаемый воздух представляет собой газовую смесь, в которой содержатся тысячи летучих органических соединений (ЛОС), спектр которых зависит от состояния здоровья человека. Через легкие выделяются ЛОС, которые образуются в ходе реакций обмена, происходящих как в легочной ткани, так и во всем организме человека. Некоторые из этих соединений продемонстрировали свою ценность в качестве биомаркеров. Так, например, ацетон, образующийся в результате окисления жиров, используется в качестве биомаркера диабета I и II типа.

Актуальность работы заключается в развитии методов неинвазивной диагностики функциональных нарушений здоровья и поиске новых способов количественного определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе.

Цель данной работы — разработка микросистем, позволяющих проводить подготовку проб выдыхаемого воздуха для количественного анализа.

В рамках настоящего исследования были разработаны микроаналитические системы хромато-десорбционного типа, которые могут быть использованы для повышения точности количественного определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе. Данные микросистемы представляют собой медицинские иглы внутренним диаметром 0,5 мм, длиной 40 мм, заполненные сорбентом с известным количеством аналита.

Поверхностно-слоистые сорбенты, модифицированные сорбционно-активными неорганическими солями, обладают большой адсорбционной емкостью, химической инертностью и термической стабильностью, позволяют проводить процесс концентрирования пробы с прямой термической десорбцией примесей для перевода их в газовый хроматограф, сокращая тем самым время и увеличивая чувствительность анализа. В связи с этим, целесообразно изучение потенциальной возможности применения сорбентов такого рода для изготовления хромато-десорбционных микросистем. Поэтому в рамках данной работы использовались такие сорбенты, как: диатомитовый носитель Chromaton N-AW-DMCS, модифицированный сорбционно-активными непористыми солями CaCl_2 , CoCl_2 , стекловолокно с неподвижной жидкой фазой PMS-1000, сверхсшитый полистирол MN-202, оксид алюминия Al_2O_3 , углеродные нанотрубки.

По результатам исследований доказано, что для концентрирования следовых количеств веществ целесообразно использовать хромато-десорбционные микросистемы, заполненные Chromaton N-AW-DMCS- 25% CaCl_2 , CoCl_2 . Установлено, что при дискретном дозировании газовой смеси ресурс работы данных микросистем составляет не менее 6 циклов при стандартном отклонении $\delta=15\%$, причем возобновляемый ресурс системы составил не менее 4 циклов. А также, использование градуировочных смесей, полученных с использованием разработанных устройств, позволяет повысить точность анализа (т.е. снизить суммарную погрешность анализа) на 10-13%.

**Экстракция ионов металлов ионными жидкостями на основе
хлорида алкилбензилдиметиламмония**

Исаева Ю.И., Елохов А.М.

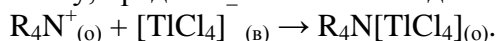
Студент, 5 курс специалитета

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

E-mail: ulikshikarnaya@mail.ru

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) широко используются в экстракции веществ различной природы. Расслаивание водных растворов КПАВ возможно при введении неорганических высаливателей – кислот и солей, использования смесей с анионными ПАВ или солями с гидрофобными анионами, образующиеся при этом ионные ассоциаты обладают меньшей гидрофильностью и, как следствие, меньшей растворимостью в воде. Настоящая работа посвящена изучению возможности применения технического катионного ПАВ катамина АБ ($[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n = 10-18$, R_4NCl , хлорид алкилбензилдиметиламмония) для экстракции ионов металлов.

Среди неорганических кислот наиболее приемлемым высаливателем является азотная кислота. Образующийся нитрат алкилбензилдиметиламмония, вследствие меньшей энергии гидратации аниона имеет ограниченную растворимость в воде. Изучение распределения ряда ионов металлов в зависимости в присутствии азотной кислоты показало, что таллий (III) извлекается более чем на 90%, а при введении хлоридов натрия или калия в концентрации более 0,5 моль/л извлекается количественно по анионообменному механизму, предположительно в виде тетрахлороталлат-иона:

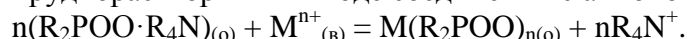


Железо (III), иттрий, индий и цинк извлекаются менее чем на 20%, рост степени извлечения лантана и тория наблюдается при концентрации азотной кислоты более 2 моль/л, что связано с экстракцией их нитратных анионных комплексов.

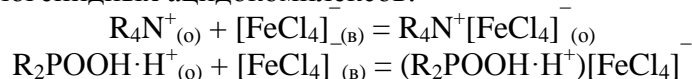
Другим направлением использования катамина АБ является образование ионных жидкостей с сульфосалициловой кислотой или салицилатом натрия. В оптимальных условиях изучено распределение железа (III), цинка, кобальта и меди (II). Установлено, что степень извлечения ионов металлов зависит от начальной величины pH и сопровождается образованием комплексных соединений ионов металлов с салицилат- или сульфосалицилат-ионом. Максимальная степень извлечения всех ионов металлов с сульфосалициловой кислотой наблюдается при pH более 10, для системы с салицилатом натрия оптимальный pH находится в интервале 3–9 и увеличивается в ряду $Fe(III) < Cu(II) < Co(II) < Zn$.

Использование смесей анионных и катионных ПАВ ограничено склонностью ионного ассоциата к осаждению. Известно, что увеличение размеров полярных групп молекул ПАВ, в первую очередь за счет введения оксиэтиленовых фрагментов, препятствует фазовому разделению вследствие ослабления притяжения между ионными группами, поэтому изучена возможность использования катамина АБ в смеси с бис(алкилполиоксиэтилен)фосфатом калия (оксифосом Б, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$, $n=8-10$, R_2POOK).

Ионный ассоциат, образующийся в экстракте, в отсутствие кислоты выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует катионы металлов (Zr (IV), Fe (III), Ga) за счет образования труднорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б:



Введение в систему кислот приводит к разрушению ассоциата и экстракции ионов металлов в виде галогенидных ацидокомплексов:



Голографические сенсоры ионов металлов (2+) в водных растворах

Исмагилов И.Р.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ildarismagilov@yandex.ru

Голографические сенсоры (ГС) на основе гидрогелей - голограммы, получаемые по методу Ю.Н.Денисюка, записанные материалах из полимерной гидрогелевой пленки, закрепленной на поверхности стеклянной подложки с фоточувствительными центрами на основе AgBr. После экспозиции во встречных пучках лазерного излучения и последующего проявления в пленке образуются периодические слои наноразмерных зерен Ag, которые при освещении белым светом отражают узкополосное излучение (спектральная ширина линии около 10 нм), длина волны которого близка к удвоенному периоду слоев. Любое изменение набухания матрицы приводит к изменению периода слоев и сопровождается увеличением или уменьшением длины волны отраженного излучения [1,2]. Селективность отклика сенсоров на определяемый компонент определяется составом гидрогелевой матрицы. ГС на основе сополимеров акриламида с акриловой кислотой чувствительны к наличию ионов металлов (2+) в воде и отклик сенсоров зависит от типа металла [2].

В работе были исследованы отклики голограмм на основе сополимеров акриламида с N^ε-акрилоил-лизинном на кислотность раствора и концентрацию ряда ионов металлов (Cu, Ni, Ca, Zn, Mn, Cd). Показано, что в области pH меньше 3 и больше 8,5 матрица сильно набухает и наблюдается увеличение длины отраженного света. В промежуточной области pH отклик практически не зависит от pH. В этой области проявляется чувствительность сенсоров к ионам металлов (от 10⁻⁵ М), что проявляется в уменьшении длины отраженного света более чем на 100 нм. Начало отклика сенсоров зависит от иона металла и pH – Cu -3,2; Ni -5,6; Zn-7,4; Cd -7,8; Mn -8,4. На ионы Ca отклика не наблюдалось даже при концентрации 10⁻³ М. Различие вызвано прежде всего разными значениями констант связывания с ионами металлов, которые взаимодействуют с матрицей. Сенсоры могут быть использованы неоднократно (более 40 раз) с промежуточной отмывкой раствором уксусной кислоты.

Литература

1. Yetisen A, Naydenova I, da Cruz Vasconcellos F, Blyth J, Lowe C. // Chem. Rev. 2014 V.114 (20) P. 10654
2. Крайский А, Постников В. и др. // Квантовая электроника, 2010 Т. 40, С. 178.

Электрохимический ДНК-сенсор на основе композита углеродная чернь – поли(нейтральный красный) для регистрации окислительного повреждения ДНК
Kanno D.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: almija@mail.ru

Активные формы кислорода, образующиеся в свободнорадикальных реакциях, рассматриваются как одна из основных причин повреждения ДНК и увеличения вероятности развития онкологических заболеваний. Их регистрация в настоящее время проводится по продуктам гидроперекисного окисления липидов, что требует достаточно сложной пробоподготовки и времени для анализа. Применение портативных ДНК-сенсоров выступает как альтернатива, обеспечивающая своевременность предоставления информации об окислительном повреждении ДНК.

Нами разработан электрохимический ДНК-сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродной чернью и декагидроксилированным пиллар[5]ареном, поверх которых проводили электрополимеризацию нейтрального красного в присутствии нативной или поврежденной ДНК.

Включение ДНК в состав поверхностного слоя было подтверждено с помощью циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Влияние ДНК на эффективность полимеризации нейтрального красного было также исследовано с помощью пьезокварцевого микровзвешивания. Установлено, что присутствие ДНК в растворе нейтрального красного снижает эффективность электрополимеризации, но способствует лучшей обратимости электронного переноса в получаемом покрытии. Пиллар[5]арен увеличивает токи окисления-восстановления полимерного слоя, причем его действие возрастает в присутствии ДНК, нарушающей агрегацию молекул макроцикла на поверхности углеродной черни. Образование агрегатов подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пиллар[5]арен также улучшает воспроизводимость вольтамперограмм в серии измерений из одного раствора с его промежуточным перемешиванием. Не наблюдалось вымывания красителя и других признаков механического разрушения слоя в течение всего периода его использования.

Для регистрации окислительного повреждения ДНК использовали образцы биополимера, обработанные смесью пероксида водорода и сульфата меди (II), генерирующей пероксидные радикалы. Окисление ДНК снижает ее влияние на накопление поли(нейтрального красного) на стадии полимеризации по сравнению с нативной ДНК. В то же время пики окисления-восстановления поли(нейтрального красного) становятся более узкими и обратимыми. Изменения носят кумулятивный и необратимый характер. Для подтверждения окислительного повреждения ДНК было изучено окисление ДНК в присутствии аскорбиновой кислоты. В интервале концентраций от 1.0 мкМ до 1.0 мМ аскорбиновая кислота увеличивала токи пика полимерного слоя в силу уменьшения повреждения ДНК. Аналогичные результаты были получены при тестировании образцов чаев, оказывающих антиоксидантный эффект.

Разработанный ДНК-сенсор может найти применение в тестировании канцерогенных соединений и поиске новых противоопухолевых препаратов цитостатического действия.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01208).

Новые анионообменники с ковалентно привитыми линейными функциональными слоями для ионной хроматографии

Квачёнок И.К.

Студент

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: darestade@gmail.com

Для решения задач современной ионной хроматографии (ИХ) необходимы высокоселективные анионообменники, позволяющие разделять сложные смеси органических и неорганических анионов с высокой эффективностью. Наиболее перспективным подходом к созданию ковалентно привитых сорбентов является формирование гиперразветвлённых функциональных слоев (ФС) на поверхности полимерных матриц путем многократного повторения последовательных реакций с первичными аминами и диэпоксидами. Такой способ синтеза позволяет обеспечить снижение неионообменных взаимодействий анионов с матрицей за счёт ее экранирования, что приводит к повышению эффективности, а также дает возможность управлять селективностью путем выбора подходящего амина. Однако создание гиперразветвлённых слоев требует проведения большого числа стадий синтеза (10-12), что затрудняет воспроизведение хроматографических свойств сорбентов. В данной работе впервые предложен альтернативный способ синтеза ковалентно привитых анионообменников, заключающийся в формировании линейных полимерных цепочек из амина и диэпоксида на поверхности матрицы. Такой подход осуществляется в одну стадию, обеспечивает хорошую селективность, достаточное экранирование матрицы и высокую эффективность.

В работе получено несколько анионообменников, отличающихся структурой и способом закрепления линейного ФС на поверхности аминированной полимерной матрицы. Показана возможность управления селективностью получаемых анионообменников за счёт варьирования структуры амина, а также регулирования емкости сорбентов путем выбора количеств амина и диэпоксида при формировании линейных ФС и продолжительности реакции. Синтезированные анионообменники позволяют экспрессно разделять смеси стандартных неорганических анионов с приемлемой для ИХ эффективностью (до 22000 тт/м по поляризуемому бромиду), а также смеси некоторых органических кислот. Показано, что управление селективностью также возможно за счёт повышения плотности линейных полимерных цепочек при использовании диаминов для введения пространственно удалённых от поверхности матрицы разветвленных якорных групп для их закрепления.

**Поляризационный флуоресцентный иммуноанализ
в определении некоторых микотоксинов**

Кириллова Е.А., Варламова Р.М., Медянцева Э.П.

Студент

Казанский федеральный университет,

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

E-mail: le2na@mail.ru

Среди микотоксинов своими канцерогенными, эстрогенными и тератогенными свойствами, а также широкой распространенностью выделяется афлатоксин В1 (АФВ1) и охратоксин А (ОТА). Афлатоксины – вторичные метаболиты плесневых грибов рода *Aspergillus*, обладающие канцерогенным, мутагенным, тератогенным и гепатотоксическим действиями. Одним из распространенных микотоксинов является афлатоксин В1. Микотоксин широко распространен в матрицах зерновых и масличных культур, орехах (арахис и т.д.) и сухофруктах. Охратоксин А – микотоксин группы охратоксинов, синтезируемый грибами рода *Aspergillus* и *Penicillium*. Это наиболее опасный для здоровья представитель данной группы токсичных веществ. Данным токсином наиболее часто загрязняются крупы и зерновые продукты, хлеб, вино, сушеный виноград, кофе. ОТА оказывает нефротоксическое, тератогенное, иммунодепрессивное воздействие. Поэтому, обоснован интерес исследователей к разработке экспрессных, высокоспецифичных, чувствительных, методов анализа для определения микотоксинов. Одним из наиболее быстрых иммунохимических методов является поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА).

При определении АФВ1 и ОТА был использован вариант гомогенного конкурентного анализа ПФИА, в основе которого лежит конкурентная реакция между трейсером и искомым веществом за ограниченное число центров связывания специфических антител.

При разработке методики ПФИА АФВ1 в качестве метки использовали этилендиаминтиокарбомойлфлуоресцеин (трейсер), для ОТА - аминометилфлуоресцеин (трейсер) которые оказались одни из наиболее чувствительных для определения этих микотоксинов.

При разработке методики были определены разведения трейсера и антител, обеспечивающие максимальное значение аналитического сигнала. По результатам значений величины поляризации флуоресценции оптимальное разведение трейсера составило 1:640000, разведение Ат – 1:10⁷ М в случае АФВ1 и разведение трейсера 1:250000 М, разведение Ат 1: 10⁶ М в случае ОТА.

Подобрано оптимальное время инкубации иммунного комплекса трейсера с антителами, которое составило 5 минут. Линейный диапазон определяемых концентраций афлатоксина В1 для разработанной методики составил от 5×10⁻⁶ – 5×10⁻⁹ М для ОТА - 1×10⁻⁶ – 1×10⁻¹⁰. На примере афлатоксина М1 оценен процент перекрестных реакций. Пробоподготовка образцов включала экстракцию определяемого компонента метанольным раствором с последующим центрифугированием.

Разработанная методика для определения этих микотоксинов апробирована в анализе пищевых продуктов (в частности орехах: арахис, кешью) для АФВ1 и кукурузной, ячневой крупы, кукурузных хлебцах и муке, детском питании для ОТА и позволила определять микотоксины на уровне и ниже ПДК с S_r не более 0.073.

Изучение и практическое применение новых цвиттер-ионных сорбентов для гидрофильной хроматографии

Коваленко И.В.

Студент 4 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: iljakov@yandex.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) к настоящему моменту уже стала отдельным видом хроматографии, который решает аналитические задачи разделения и определения полярных соединений благодаря ряду преимуществ по сравнению с обращенно-фазовой хроматографией (ОФ ВЭЖХ). Высокая селективность обеспечивается использованием в ГИХ полярных сорбентов, типичных для нормально-фазовой хроматографии, и подвижных фаз, применяемых в ОФ ВЭЖХ.

Среди полярных неподвижных фаз выделяют цвиттер-ионные сорбенты, обеспечивающие высокую селективность разделения для многих классов веществ благодаря хорошему удерживанию приповерхностного водного слоя, необходимого для гидрофильного разделения, и регулируемым электростатическим взаимодействиям аналитов с цвиттер-ионным функциональным слоем сорбента, поэтому разработка таких неподвижных фаз является актуальной научной задачей.

В ходе работы синтезированы гидрофильные цвиттер-ионные сорбенты на основе силикагеля с ковалентно закрепленными глицином, таурином и аспарагиновой кислотой. Проведены тесты Танака, позволившие оценить и сравнить кислотно-основные свойства новых неподвижных фаз, показатели гидроксильной, метиленовой, ионообменной и других типов селективности. В режиме ГИХ изучены механизмы удерживания полярных аналитов, влияние pH и концентрации буферных растворов, установлены оптимальные условия разделения модельных смесей витаминов, сахаров, аминокислот.

Полученные сорбенты продемонстрировали хорошую селективность, высокую эффективность (до 20000 тт/м) и экспрессность разделения водорастворимых витаминов (никотинамида, тиамина, рибофлавина, пиридоксина, цианокобаламина, аскорбиновой и никотиновой кислот): время анализа на колонке размерами 3×100 мм с сорбентом, модифицированным таурином, составило менее 13 минут при градиентном элюировании смесью 100 мМ ацетатно-аммонийный водный буферный раствор/ацетонитрил, $\lambda_{\text{погл}}=270$ нм.

Использование в поверхностном функциональном слое более гидрофильной по сравнению с глицином и таурином аспарагиновой кислоты привело к значительному увеличению факторов удерживания сахаров и селективности, что позволило разделить модельную смесь 5 моносахаридов (рибоза, арабиноза, фруктоза, манноза, глюкоза) за 4 минуты с эффективностью до 26000 тт/м при 12% воды и 88% ацетонитрила в подвижной фазе (1 мл/мин, рефрактометрическое детектирование), а также 7 сахаров, включая сахарозу и мальтозу, за 12 мин.

Показана возможность применения полученных сорбентов для количественного определения витаминов в биологически активных добавках и сахаров в сладких и различных алкогольных напитках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-20146.

**Закономерности удерживания и разделения оптических изомеров дипептидов на
хиральной колонке Chirobiotic-R**

Копчёнова М.В., Возисов С.Е.

Студент 1 курса магистратуры

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий,*

Пермь, Россия

E-mail: margokopchenova@mail.ru

Актуальной задачей фармацевтического производства является получение лекарственных препаратов, обладающих высокой эффективностью. Некоторые классы химических веществ, используемых в качестве активных компонентов лекарственных средств, обладают свойством хиральной изомерии. Эффективность действия лекарственного препарата можно повысить, если в его составе будет присутствовать только тот энантиомер, у которого наиболее выражены терапевтические свойства. Для разделения хиральных изомеров веществ различных классов наиболее универсальным является хроматографический метод.

В работе исследованы условия энантиоселективного хроматографического разделения дипептидов на колонке Chirobiotic-R с привитым антибиотиком ристоцетином А в качестве хирального селектора. Были изучены подвижные фазы на основе двухкомпонентного растворителя вода-метанол с различным содержанием метанола (40–90%). Рассматривались как ацетатные буферные подвижные фазы с рН, варьирующим в диапазоне от 3,8 до 6,8, так и безбуферные системы, модифицированные небольшой (0,0002 М) добавкой ацетата аммония, что способствовало быстрому установлению равновесия в колонке.

Было проведено разделение энантиомеров дипептидов гли-лей, лей-гли, лей-лей и ала-ала. Наибольшую селективность исследуемый адсорбент проявляет к энантиомерам последнего. Показано, что время выхода дипептидов зависит от состава подвижной фазы. С увеличением содержания метанола время выхода энантиомеров гли-лей, лей-гли и ала-ала возрастает, а лей-лей – уменьшается, что, видимо, объясняется более высокой липофильностью лейцина и лучшей сольватацией его димеров метанолом. Увеличение рН элюента ведёт к росту времени выхода для всех исследованных соединений, причём сильнее эта зависимость проявляется для прочнее удерживаемого энантиомера из пары оптических антиподов. Отмеченный рост удерживания коррелирует с падением содержания положительно заряженных частиц дипептидов в растворе и параллельным повышением доли цвиттер-ионной формы. Можно предположить, что для прочного связывания необходима ионизированная карбоксильная группа, которая будет взаимодействовать с одной из положительно заряженных протонированных аминогрупп хирального селектора. Кроме того, совокупность полученных данных показывает, что для образования прочного комплекса дипептидов с ристоцетином А важно наличие D-аминокислотного остатка в C-концевом положении дипептида.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00240).

**Простой высокоселективный сенсор для обнаружения цианид-анионов
в водной среде на основе 1-гидрокси-2-ациламиноантрахинонов
Кудреватых А.А., Низаметзянов И.Р., Проник А.М.**

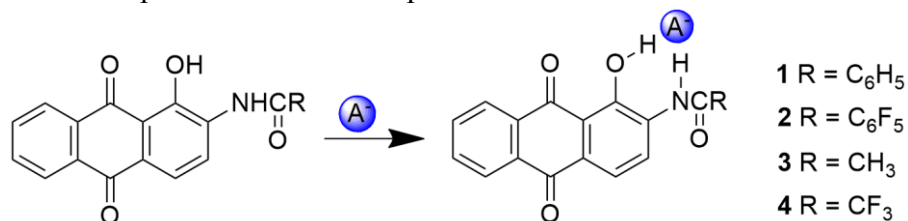
Аспирант

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: alexandra.korolkova@mail.ru

Одной из важных задач современной химии является создание и совершенствование высокочувствительных и надежных методов определения содержания различных элементов и их соединений в окружающей среде. Особый интерес в этом отношении представляют колориметрические сенсоры на основе производных антрахинона, которые позволяют проводить обнаружение биологически и экологически важных аналитов «невооружённым глазом», т.е. без применения каких-либо спектроскопических инструментов. Они могут быть использованы для экспресс-анализа в виде индикаторов в лабораторных, полевых и даже домашних условиях [1]. Большинство известных в литературе химических сенсоров на основе антрахинона работают в органической среде [2]. Поэтому поиск эффективных систем, которые могут работать в водных средах, является актуальным направлением исследований.

В данной работе представлены результаты сравнительного изучения сенсорных свойств 1-гидрокси-2-ациламиноантрахинонов (**1-4**) по отношению к различным анионам. Соединения **1-4** были синтезированы нами из коммерчески доступного 1-гидрокси-2-аминоантрахинона по стандартным методикам.



Молекулярные взаимодействия соединений **1-4** с различными анионами (CN⁻, F⁻, AcO⁻, H₂PO₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ и SCN⁻) в виде солей тетрабутиламмония (ТВА) были исследованы в ДМСО и ДМСО-водной смеси (50% по объему) методом спектрофотометрии. Было обнаружено, что растворы **1-4** в ДМСО, первоначально желтого цвета ($\lambda_{\max} = 430$ нм), становились темно-фиолетовыми ($\lambda_{\max} = 545$ нм) при добавлении цианид-, фторид-, фосфат- и ацетат-ионов. При добавлении других анализируемых аналитов никаких изменений в спектрах поглощения нами не наблюдалось. Чтобы оценить сенсорные свойства **1-4** в водной среде были исследованы растворы в 50% водном ДМСО. Оказалось, что только при добавлении цианид-иона сохраняется значительное батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения ($\Delta\lambda = 115$ нм), что выражается в контрастном изменении цвета раствора. Были определены константы устойчивости комплексов ($K_1 = 8.7 \times 10^4$ М⁻¹) и метрологические характеристики процессов. Так, для **1** предел обнаружения цианид-ионов невооруженным глазом составляет 10 мкМ. Были изготовлены и испытаны колориметрические «тест-полоски» на основе сенсора **1** для обнаружения CN-ионов в 100% -ном водном растворе. Таким образом, в результате проведенной работы был отобран образец (**1**), являющийся наиболее чувствительным и селективным реагентом на цианид-ионы в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-860005).

Литература

1. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. - 304с.
2. Saini R., Kaur N., Kumar S. Quinones based molecular receptors for recognition of anions and metal ions. Tetrahedron, 2014, 70, p. 4285-4307.

Усиление сигнала пьезоэлектрического сенсора для определения стафилококкового энтеротоксина А

Кузнецова В.И.

Студент 3 курса, гр. ФХ-16-1

ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»,
металлургический институт, Липецк, Россия

E-mail: mewlettuse@yandex.ru

В настоящее время бактериальное загрязнение пищевых продуктов является одной из актуальных проблем, угрожающих здоровью человека и его безопасности. В частности, стафилококковые энтеротоксины, продуцируемые патогенными бактериями *Staphylococcus aureus*, в особенности стафилококковый энтеротоксин А (SEA), служат наиболее частой причиной пищевых отравлений. Определение SEA в молоке и мясе представляет наиболее сложную аналитическую задачу из-за низких концентраций токсина белковой природы, и присутствия в анализируемой пробе в высоких концентрациях других белковых соединений, что может являться причиной ложных результатов.

Разработаны высокочувствительные пьезоэлектрические иммуносенсоры для определения следовых концентраций SEA в пищевых продуктах. Для усиления аналитического сигнала гравиметрического сенсора были исследованы следующие подходы:

1) формирование высокоаффинных распознающих слоев на поверхности золотого электрода сенсора на основе смешанных самоорганизованных слоев тиолов, различающихся длиной линкерной ножки, природой концевой группы, имеющие линейное [(2-амино-3-меркаптопропионовая кислота, 11-меркапто-1-ундеканол; цистамин)] и гетероциклическое строение [(2-окси-3-меркаптоэтил)-3-бензоилпиримидин, 2-N-4-меркапто-6-фенил-1,3,5-триазин, 2-амино-5-меркапто-1,3,4-триазол];

2) применение для получения распознающего слоя гибридных материалов на основе поверхностных ансамблей углеродных нанотрубок и аморфных графитовых структур;

3) увеличения массы образующегося на поверхности электрода иммунокомплекса антиген-антитело-наночастицы золота диаметром 8 ± 2 нм.

Методами атомной силовой микроскопии и пьезокварцевого микровзвешивания оценена эффективная поверхностная концентрация антител к SEA, ковалентно иммобилизованных к подложке на основе самоорганизованных слоев тиолов или гибридных углеродных материалов. Показано, что диапазон определяемых содержаний SEA на подложках из 11-меркапто-1-ундеканола и смеси 11-меркаптоундеканола и 2-амино-5-меркапто-1,3,4 – триазола составляет (нг/мл) 110-185 и 115-285 соответственно.

Методами инфракрасной спектроскопии и сканирующей растровой электронной микроскопии изучены условия функционализации аморфных углеродных структур методами карбоксилирования (после окисления смесью азотной и серной кислот) и фторирования (парами фтороводорода). Установлено, что диапазоны определяемых содержаний SEA составляют (нг/мл) 15-400 и 5-400 после карбоксилирования и фторирования углеродного материала соответственно.

При применении наночастиц золота анализ SEA проводился в два этапа: сначала сенсор с иммобилизованными антителами к SEA контактировал с пробой, содержащей SEA, а затем с раствором, содержащим наночастицы золота. Наблюдается снижение предела обнаружения SEA с 80 нг/мл при использовании смешанных монослоев тиолов до 20 нг/мл при дополнительном усилении сигнала сенсора с помощью наночастиц золота.

Разработанные иммуносенсоры апробированы при определении стафилококкового энтеротоксина А в молоке, рыбе, яйцах и мясе птицы.

Фотоэлектроколориметрическое определение полифенолов в растительном сырье

Скородумова Ю.С., Лебедева Е.В.

МОУ Лицей №7 г. Электросталь, Россия

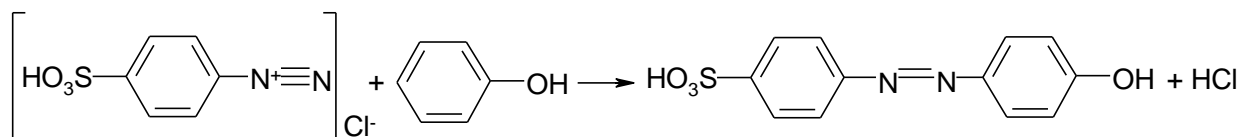
E-mail: aninekohan@gmail.com

Василек синий (*Centaurea cyanus L.*) издавна применяют в народной и традиционной медицине для приготовления мочегонных отваров. Лечебное действие таких настоев обусловлено наличием природных фенольных соединений (ПФС) обладающих антиоксидантными и противомикробным действием. ПФС содержатся не только в краевых цветках, но и во всей надземной части василька синего.

Цель настоящего исследования разработка методики спектрофотометрического определения «суммы фенолов» в различных морфологических частях василька синего.

Объекты исследования: морфологические части василька синего – краевые цветки, корзинки, листья и стебли; место произрастания – опытный участок ГГТУ г. Орехово-Зуево, Московской области. Надземная часть растения собрана в фазу цветения, использовалась естественная сушка. Лекарственное сырье измельчали методом истирания до размера частиц, проходящих через сито с диаметром отверстий 1 мм. Твердожидкостную экстракцию ПФС осуществляли по общей фармакопейной статье (ОФС) опубликованной в ГФ 14 издания [1], соотношение сырье(г)/экстрагент (мл) 1:1200, экстрагент дистиллированная вода, метод экстрагирования – дробная трехкратная экстракция.

Для спектрофотометрического определения ПФС в экстрактах различных морфологических частей василька синего выбрана аналитическая реакция диазотированной сульфаниловой кислоты в присутствии гидрокарбоната натрия. Реакция протекает по уравнению:



Образуются комплексные соединения ПФС с диазотированной сульфаниловой кислоты окрашенное в ярко-желтый цвет. Максимум светопоглощения комплексного соединения ПФС с диазотированной сульфаниловой кислоты в пересчете на рутин наблюдается при 395 нм, а в пересчете на танин при 345 нм. Получены уравнения калибровочных прямых: в пересчете на рутин $A=9,6686 c - 0,0042$ ($R^2=0,9692$), в пересчете на танин $A=18,572 c - 0,0244$ ($R^2=0,9873$). Содержание «суммы фенолов» в пересчете на рутин и танин в исходном растительном сырье рассчитывали по уравнению:

$$x = (A \times V_{\text{изв}} \times V_{\text{разб}} \times 100) / (K \times m \times (100 - W) \times V_a)$$

Изучение содержания «суммы фенолов» в различных органах надземной части василька синего, собранного в фазе цветения, показало, что максимальное содержание ПФС наблюдается в листьях василька синего (в пересчете на рутин $5,52 \pm 0,15$ %, в пересчете на танин $4,48 \pm 0,13$ %).

Литература

1. XIV Государственная фармакопея Российской Федерации. http://resource.rucml.ru/feml/pharmacopia/14_1/HTML/index.html

Разработка методики определения микроколичеств иридия в проточно-инжекционной системе и ее метрологическая оценка

Левкевич Е.А.

Студентка, 1 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет,

Физико-технологический институт, Москва, Россия

E-mail: katya.levkevich@mail.ru

Содержание металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) в природных и промышленных продуктах крайне мало, а в настоящее время стремительно расширяются области их применения, поэтому, и также в связи с высокой стоимостью драгоценных металлов, развитие аналитической химии микроконцентраций платиновых металлов – важная научно-практическая задача. Малые концентрации иридия (10^{-3} – 10^{-6} % масс.) определяют рядом методов: атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим, эмиссионно-спектральным, нейтронно-активационным, кинетическим. Перспективным является использование кинетических каталитических методов анализа, так как они позволяют определить микроконцентрации иридия в соединениях и технологических растворах напрямую в пробе. Кроме того, к преимуществам данных методов относятся малые временные затраты, простота и доступность применяемой аппаратуры.

Кинетические каталитические реакции проводят в следующих режимах: стационарном, непрерывном проточном и проточно-инжекционном. Особенно большое распространение приобрели проточные варианты анализа. Проточно-инжекционный анализ (ПИА) – автоматизированный поточный метод анализа и исследования. Суть его состоит в измерении детектором физической величины, находящейся в зависимости с концентрацией определяемого компонента в потоке раствора-носителя. Применение каталитических реакций в проточно-инжекционных системах приводит к увеличению чувствительности кинетических методов.

Разработана и исследована методика определения микроконцентраций иридия в проточно-инжекционной системе по его каталитическому воздействию на реакцию окисления органического красителя периодатом натрия NaIO_4 . Исследования проводились на многофункциональном проточно-инжекционном анализаторе «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором.

Подобраны оптимальные условия проведения реакции. Выбран фотометрический датчик исходя из длины волны, соответствующей максимуму спектра поглощения раствора органического красителя на фоне дистиллированной воды (505 нм). В качестве фонового раствора принят буферный раствор с $\text{pH} = 3$. Изучено влияние концентраций реагентов.

Для построения градуировочной зависимости использован метод наименьших квадратов (МНК). При выбранных оптимальных условиях реакции зависимость аналитического сигнала от концентрации иридия представила собой линейную функцию в диапазоне определяемых содержаний иридия от 0,19 до 19,20 мкг/мл.

Рассчитан предел обнаружения иридия по разработанной методике. В условиях внутрилабораторной прецизионности исследованы метрологические характеристики методики определения микроколичеств иридия в проточно-инжекционной системе согласно РМГ 61-2010.

Разработка методов количественной оценки содержания эндогенного формальдегида в биологических образцах

Липскеров Ф.А.¹

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: fedor@lipskerov.ru

Эндогенный формальдегид (ФА)- это нормальный метаболит человека, образующийся в результате биохимических процессов в его организме [1]. Последние данные об участии эндогенного ФА в патогенезе рака и болезни Альцгеймера диктует необходимость в разработке относительно дешевого метода его количественной измерения. Существующие на данный момент методы (например, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография и масс-спектрометрия) не позволяют измерять формальдегид быстро, а, главное, без применения дорогого и сложного в использовании оборудования. Цель данной работы разработать методы измерения содержания ФА в биологических образцах, основанные на дериватизации ФА с последующим измерением относительного количества флуоресцентного или окрашенного продукта реакции помощью спектрофотометрии.

Материалы и методы: Для определения концентрации ФА я разработал и сравнил два метода. Первый, основан на реакции ФА с ацетоацетанилидом (AAA) по механизму Ганча, с последующим измерением флуоресценции на спектрофотометре. Второй, спектрофотометрический метод измерения с применением реагента Purpald (4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole, 4-Amino-5-hydrazino-1,2,4-triazole-3-thiol).

Результаты: Проведенные исследования доказали способность обоих методов проводить количественную оценку содержания ФА в таких биологических образцах, как сыворотка крови, культуральная среда для выращивания клеток млекопитающих и лизаты раковых клеток. Разработанные методы применимы для измерения ФА с помощью флуориметрии и оценки поглощения в микрообъемах биологического образца. В работе было протестировано влияние компонентов сыворотки крови млекопитающих на результат измерений и показано, что при использовании Purpald необходима предварительная депротеинизация сыворотки или культуральной среды, но не лизатов клеток, с помощью ацетонитрила, в то время как при использовании метода на основе AAA предварительной подготовки проб не требуется. Однако чувствительность метода с AAA ниже, чем при применении Purpald.

Вывод: Нами разработаны методы количественной оценки содержания ФА в биологических образцах. Оба метода - как основанный на использовании AAA, так и с Purpald, применимы для определения уровня эндогенного ФА непосредственно в биологических образцах человека и млекопитающих.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18- 34-20062.

Литература

1. Y. L. Dorokhov, A. V. Shindyapina, E. V. Sheshukova, and T. V. Komarova, "Metabolic Methanol: Molecular Pathways and Physiological Roles," *Physiol. Rev.*, vol. 95, no. 2, pp. 603–644, Apr. 2015.

Определение содержания белка в молоке

Лобзова В.А.

Студент 1 курса магистратуры

ФГБУ ВО «Тверской государственный университет»,

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: madam.lobzova2010@yandex.ru

Белки представляют собой высокомолекулярные азотосодержащие органические вещества, молекулы которых, как правило, состоят из остатков аминокислот [1].

Казеин является основной белковой группой коровьего молока. Это один из наиболее ценных пищевых белков, содержащий, главным образом, все необходимые аминокислоты.

В ходе проведенного анализа была использована следующая методика: в пробирку, к отобранной аликвоте (1 мл) молока, приливался 9% раствор гидроокиси натрия. После 10 минут, в соотношениях один к одному, в пробирку приливался полученный раствор и концентрированная азотная кислота. В результате выдерживания, в течении 5 минут на водяной бане, раствор приобретал лимонно-желтую окраску. После добавления 2 мл 25% раствора аммиака и 5 мл дистиллированной воды, раствор подвергался фильтрованию с последующим фотометрированием в синем светофильтре [2].

В качестве исследуемых образцов бралось несколько торговых марок молока различного производителя: «Домик в деревне», «Простоквашино», «Молоко из Ржева» и «Агуша».

Результатом проделанной работы стали следующие данные:

Содержание белка в исследуемых образцах

Образец	Содержание белка, г	
	Практическое	Теоретическое (на упаковке)
Простоквашино	2,54	2,91
Домик в деревне	3,37	3,00
Агуша	2,89	2,90
Молоко из Ржева	2,73	3,00

В ходе проведенного анализа, было выявлено то, что содержание белка в исследуемых образцах немного отличаются, от значений, указанных на упаковке, но все они колеблются в допустимых значениях, установленных ГОСТом.

Литература

1. Горбатов К.К. Химия и физика молока и молочных продуктов. СПб.: ГИОРД. 2012.
2. ГОСТ 2517990. Молоко. Методы определения белка. – Введ 1991-01-01. – М.: Стандартинформ. 2009.

Вольтамперометрическое определение холекальциферола

Лукина А.А., Дёрина К.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Инженерная школа природных ресурсов, г. Томск, Россия

E-mail: lukina.an@list.ru

Витамин D₃ имеет огромное значение для человека, поскольку является главным участником в процессе поддержания гомеостаза кальция в организме. Холекальциферол представляет собой жирорастворимый витамин, который также является одновременно гормоном, поскольку витамин D₃ образует в организме специфическое соединение кальцитриол, являющееся его гормонально активной формой. Этот витамин-гормон выполняет в организме ряд функций: регуляционную, структурную и защитную, и применяется для лечения таких заболеваний, как рахит, остеопороз, остеомаляция и др. На сегодняшний день гиповитаминоз D₃ очень распространен и представляет собой серьезную угрозу для здоровья населения [1]. В общем случае при отсутствии нарушений под действием ультрафиолетовых лучей холекальциферол образуется в коже человека, а также поступает в организм с пищей. Тем не менее, малое содержание витаминов этой группы в природных источниках вызывает необходимость его дополнительного введения в виде соответствующих добавок. В то же время, холекальциферол является жирорастворимым витамином и способен накапливаться в жировых тканях. Поэтому вследствие применения добавок, обогащенных витамином D₃, существует проблема его избыточного накопления в организме и, как следствие, гипервитаминоза D₃. В связи с чем, появляется задача количественного определения и контроля содержания холекальциферола в выпускаемых биологически активных добавках.

Наиболее распространенным методом количественного определения данного анализа в настоящее время является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием сигнала. Несмотря на высокую селективность данного метода, существенным его недостатком является высокая стоимость оборудования и, как следствие, дороговизна анализа. Именно поэтому существует необходимость в разработке селективных и недорогих способов детектирования. В данной работе представлен способ вольтамперометрического определения холекальциферола.

Метод представляет собой двухступенчатый процесс, включающий первоначальную дегидратацию анализа и последующее вольтамперометрическое детектирование [2].

В работе использовалась трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода применялся углеродсодержащий композитный электрод, в качестве вспомогательного и электрода сравнения - хлоридсеребряные электроды. Фоновый электролит представлял собой смесь ацетонитрила, воды и хлорной кислоты, которая применялась для предварительной дегидратации холекальциферола. В результате применения схемы предобработки образца с помощью хлорной кислоты удалось получить электрохимический сигнал при потенциале +0.5 В. При отсутствии в системе холекальциферола, пик не наблюдается. Таким образом, данный способ определения может применяться для определения содержания холекальциферола в различных лекарственных формах с целью контроля качества фармацевтической продукции.

Литература

1. Holick, M. Vitamin D: extraskeletal health // Rheumatic Disease Clinics of North America. 2012, p. 95–105.
2. Klouda, J., Barek, J., Kocovsky, P., Herl, T., Matysik, F-M., Nesmerak, K., Schwarzova-Peckova, K. Bile acids: Electrochemical oxidation on bare electrodes after acid-induced dehydration // Electrochemistry Communications. 2018, p. 99–103.

**Разработка методики очистки от меди триазин-триазольных
сверхразветвленных полимеров, получаемых реакцией CuAAC**

Люденцан Н.А.¹, Петров А.О.^{1,2}, Карпов С.В.²

*1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*2 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

E-mail: n_a_ludensan@mail.ru

На сегодняшний день большой интерес ученых вызывают полимерные core-shell структуры (дендримеры, полимерные звезды, сверхразветвленные полимеры) из-за своих уникальных свойств и возможности их программирования. Среди таких структур преимущества сверхразветвленных полимеров (СРП) заключаются в возможности технологически простого синтеза и дальнейшей one-pot модификации оболочки.

Объектами данной работы являются триазин-триазольные СРП, получаемые по реакции азид-алкинового циклоприсоединения мономеров типа АВ₂, катализируемой медью (CuAAC). Так как данная реакция относится к классу “click chemistry”, то синтез полимеров проходит быстро и в мягких условиях. Остаточное содержание меди 0,25-0,5 % мас. Нами показано, что содержание даже незначительных следов медного катализатора в продуктах может приводить к протеканию побочных реакций, приводящих к деструкции и изменению его свойств. Кроме того, медь является цитотоксичным элементом и такие СРП невозможно применять в биологических приложениях.

Существуют различные методики очистки продуктов реакций CuAAC от меди, в которых используют водные растворы или водно-органические смеси. В связи с тем, что синтезируемые триазин-триазольные СРП нерастворимы в воде, эти методики являются малоприменимыми.

В ходе исследования была разработана УФ-спектрометрическая методика контроля содержания меди в исследуемых образцах. Опробованы различные способы очистки от ионов меди, включающие в себя как непосредственное выделение меди из реакционной смеси, так и очистка выделенных полимерных продуктов с помощью известных комплексонов/осадителей: аммиачная вода, сульфид натрия, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

Показано, что использование сульфида натрия является наиболее эффективным и удобным подходом, поскольку позволяет осадить сульфид меди непосредственно из реакционной смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-01076 офи _м.

**Модель сольватационных параметров для выбора оптимальных условий
концентрирования органических веществ на сорбенте NuPreCarb**

Малозовская М.С.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: puellamay@mail.ru

Предсказание удерживания аналитов в ВЭЖХ системах – важная задача современной хроматографии. Одним из хорошо зарекомендовавших себя инструментов для этих целей является так называемая модель сольватационных параметров Абрахама [1]. Модель позволяет предсказывать удерживание органического соединения в хроматографических системах, его сорбцию и десорбцию в ходе сорбционного концентрирования, межфазное распределение в ходе жидкость-жидкостной экстракции. Модель основана на разделении взаимодействий «аналит-сорбент-растворитель» на пять основных типов: взаимодействия «диполь-диполь», «диполь-наведенный диполь», взаимодействия с образованием водородных связей в качестве донора и акцептора протона, и обобщенные «гидрофобные» взаимодействия, коррелирующие только с объемом молекулы аналита. Для осуществления прогноза удерживания необходимо вначале охарактеризовать интересующую исследователя систему (хроматографическую, сорбционную, экстракционную) в рамках данной модели, то есть получить данные об удерживании набора тестовых соединений, и, затем, методом множественной линейной регрессии рассчитать набор из пяти параметров системы, характеризующих вклад каждого взаимодействия в удерживание.

В нашей научной группе ведется изучение возможности сорбционного концентрирования и ВЭЖХ разделения аналитов на пористом графитированном сорбенте NuPreCarb, с использованием субкритической воды в качестве элюента. В связи с этим мы провели изучение сорбционной системы «NuPreCarb – субкритическая вода – 10 % метанола при 175 °С» в рамках модели сольватационных параметров. Получены данные об удерживании 37 тестовых соединений в этой системе, проведен статистический анализ полученных результатов. Рассчитаны сольватационные параметры системы, устойчивость модели проверена с помощью метода bootstrapping, оценены доверительные интервалы рассчитанных параметров.

Рассчитанные сольватационные параметры использованы для прогноза вида кривых десорбции аналитов при проведении их сорбционного концентрирования на сорбенте NuPreCarb и десорбции смесью «вода – 10% метанола» при 175 °С. Для ряда аналитов кривые десорбции получены экспериментально, показано хорошее соответствие прогноза и экспериментальных данных.

Литература

1. Vitha M., Carr P.W. The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography // Journal of chromatography A. 2006, V. 1126. № 1–2. p. 143–194.

Тест-определение некоторых β-лактамных антибиотиков с помощью реактива Фелинга

Маракаева А.В.

Аспирант

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»,

Институт Химии, 410012, Саратов, Россия, ул. Астраханская 83

E-mail: marakaeva_anastasiya@mail.ru

Антибиотики – лекарственные средства, предназначенные для лечения бактериальных инфекций, являются наиболее широко применяемой группой препаратов в медицинской практике. Также они интенсивно применяются в качестве лечебно-профилактических средств, для стимуляции роста и повышения эффективности откорма животных.

При определении антибиотиков в различных объектах (лекарственных препаратах, биологических средах и пищевых продуктах) в основном используются спектрофотометрические, хроматографические и иммуноферментные методы анализа. Но такие методы непригодны для экспресс-оценки качества лекарственных препаратов и при определении содержания основного вещества. В последнее время широко применяются различные тест-средства, позволяющие осуществить анализ с минимальными затратами материалов и времени.

β-Лактамы обладают восстанавливающими свойствами и способны взаимодействовать с аммиачным раствором нитрата серебра, с реактивом Несслера, реактивом Фелинга и др. [1]. В настоящей работе получены тест-средства для определения некоторых β-лактамных антибиотиков: амоксициллина и цефуроксима.

Тест-средства представляют собой индикаторные бумаги с предварительно закрепленным с помощью физической иммобилизации реактивом Фелинга. При экспресс-определении каплю анализируемого раствора, содержащего амоксициллин или цефуроксим в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л наносили на индикаторную бумагу, нагревали при 95-100°C, наблюдая появление красно-коричневой окраски. Далее тест-средства помещали в бокс и фотографировали 5,0-мегапиксельной камерой смартфона Lenovo A319. Полученные изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop CS5. Для этого часть изображения усредняли с помощью фильтра «Average», определяли интенсивность цветовых параметров трех цветовых моделей RGB, CMYK, HSB. Строили линейные зависимости оптимальных (по чувствительности ($\text{tg}\alpha$) и яркости) цветовых каналов от концентрации (pC). Оптимальным каналом для амоксициллина выбран канал В ($y = 54,8 \cdot x - 42,2$), коэффициент корреляции 0,995; для цефуроксима – канал В ($y = 43,1 \cdot x + 17,8$), коэффициент корреляции 0,993.

В программе Microsoft Office Excel строили лепестковые диаграммы в координатах цветовых моделей RGB, CMYK, HSB для различных концентраций антибиотиков. Рассчитывали площадь (S) и периметр (P) полученных профилей диаграмм и строили соответствующие линейные зависимости параметров S и P от pC. Так, например, зависимость P – pC в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М для амоксициллина в координатах R, G, B, H, S, B имеет вид: $y = 156 \cdot x + 242$, коэффициент корреляции 0,994.

Проверка правильности цветометрического тест-определения антибиотиков подтверждена методом «введено-найдено». Например, для амоксициллина S_f составляет 0,05 (по каналу В).

Таким образом, разработанные тест-средства можно использовать для экспресс-определения амоксициллина и цефуроксима.

Литература

1. Арзамасцев А.П. Фармацевтическая химия. М.: Гэотар. Медицина. 2004.

**Изучение факторов, влияющих на селективность гиперразветвленных
анионообменников к органическим кислотам**

Матиевская Е.И.

Студент

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: katyamatievskaya@mail.ru

Одним из наиболее перспективных подходов к созданию высокоселективных анионообменников для ионной хроматографии (ИХ) является поэтапный синтез полимерного гиперразветвленного слоя на поверхности матрицы [1]. Данный подход предполагает повторение стадий алкилирования диэпоксидами и аминирования первичными аминами, приводящее к разветвлению слоя после каждого цикла. Этот метод имеет целый ряд преимуществ, таких как возможность управления селективностью путем варьирования структуры слоя, высокая эффективность получаемых сорбентов, а также возможность тестирования колонки после синтеза каждого слоя без необходимости ее переупаковки [2]. Хроматографические свойства гиперразветвленного анионообменника в значительной степени зависят от количества циклов модифицирования, а также от структуры диэпоксидов и аминов, используемых в каждом цикле.

В данной работе предложены новые способы управления селективностью гиперразветвленных сорбентов по отношению к неорганическим анионам и органическим кислотам. Получено 4 сорбента, отличающихся строением внутренней и внешней частей функционального слоя. При формировании гиперразветвленных слоев в первом цикле модифицирования использовали аминокислоты – глутаминовую и аспарагиновую, а в последнем цикле – 2-аминоэтанол или 2-(2-аминоэтиламино)этанол. Сравнение колонок проводили при температуре 30-50 °С в варианте ИХ с подавлением фоновой электропроводности при использовании гидроксидного элюента.

Продемонстрировано изменение селективности анионообменников при изменении структуры и гидрофильности внутренней и внешней частей гиперразветвленного слоя. Отмечено, что повышение температуры приводит к росту времен удерживания органических кислот, изменению коэффициентов селективности, а на некоторых анионообменниках и порядка элюирования (для молочной, муравьиной и галактуроновой кислот). Таким образом, выявлено совместное влияние трех факторов - строения внутренней и внешней частей гиперразветвленного слоя, их гидрофильности и температуры анализа на разделение органических кислот, что открывает возможности для дальнейшего усовершенствования хроматографических свойств гиперразветвленных анионообменников.

Литература

1. Pohl C.A. Recent Developments in Ion-Exchange Columns for Ion Chromatography. // LC-GC Europe. 2013. v. 31. p. 16-22.
2. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. // Reactive and Functional Polymers. 2002. v. 53. p. 193-203.

Определение аминов с использованием твердофазных наноаналитических систем на основе пенополиуретана и наночастиц золота

Мелехин А.О., Исаченко А.И.

Студент 6 курса специалитета,

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: artem150196@mail.ru

Наночастицы золота привлекают особое внимание исследователей своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях химии. Наблюдаемый для них эффект поверхностного плазмонного резонанса обуславливает их применение в спектрофотометрии, а высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам.

Наряду с наночастицами, актуальным представляется создание и изучение нанокомпозитных материалов на их основе, которые зачастую способствуют стабилизации наночастиц и в ряде случаев выгодно отличаются по своим эксплуатационным характеристикам, а также расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе.

В данной работе изучена возможность использования пенополиуретана (ППУ), модифицированного наночастицами золота в качестве аналитической формы для определения аминов методом спектроскопии диффузного отражения.

Наночастицы золота, иммобилизованные на поверхности ППУ, получали борогидридным методом, при этом борогидрид натрия предварительно сорбировали на ППУ в присутствии цетилтриметиламмоний бромида и гидроксида калия с последующим внесением модифицированного полимера в раствор золотохлористоводородной кислоты. Установлено, что на процесс формирования наночастиц золота на поверхности ППУ оказывают влияние различные амины (меламин, цетиламин, неомецин, α -, β -нафтиламины и др.), уменьшая полосу поверхностного плазмонного резонанса при длине волны 540 нм, что позволяет рассматривать ППУ, модифицированный наночастицами золота, в качестве перспективной аналитической формы для определения аминов методом спектроскопии диффузного отражения.

Предложен способ определения различных аминов, подобраны оптимальные условия взаимодействия ППУ, модифицированного борогидридом натрия, с золотохлористоводородной кислотой в присутствии каждого конкретного аналита. Пределы обнаружения аминов данным способом лежат на уровне 0,6–1,5 мкМ, диапазоны определяемых содержаний составляют около порядка величины.

Разработанные способы применены при анализе реальных объектов (медицинские препараты, сухое молоко, речная вода). К достоинствам предлагаемого подхода стоит отнести простоту, экспрессность, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-53-00014).

Двухстадийная термодесорбция в хроматографическом анализе следовых количеств стойких органических загрязнителей

Михайлова С.М.

Преподаватель

Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, командно-инженерный факультет, кафедра пожарной безопасности, Москва, Россия

E-mail: mikhailovasm@gmail.com

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – термин, обобщающий множество наиболее опасных органических соединений, которые подлежат особому контролю [1]. СОЗ подразделяют на запрещенные к производству и подлежащие обязательной ликвидации, ограниченные в использовании, запрещены к непреднамеренному производству по причине невозможности последующего их оборота в естественной среде, а также своей чрезвычайно высокой токсичности, что обуславливает необходимость их обнаружения даже в следовых значениях концентраций.

Для качественного и количественного анализа загрязняющих веществ во многих методиках исследования воздушных и водных сред используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) для наиболее эффективного разделения смесей с последующей идентификацией ее компонентов. Применение существующих методик обнаружения СОЗ в воздухе атмосферы [2, 3] мало распространено на сегодняшний день, так как этапы отбора проб воздуха и непосредственной подготовки пробы для ввода в хроматограф осложнен учетом многих факторов. Ввиду малой концентрации искомых соединений и величины разбавления ее в отбираемом по методике объеме пробы воздуха также трудоемок способ дальнейшего этапа концентрирования изучаемых примесей для эффективной идентификации существующими методами детектирования.

В нашем исследовании для задач отбора и последующего концентрирования примесей в воздухе для их идентификации методом ГЖХ был применен двухстадийный термодесорбер (ТДС). Отбор проб осуществляется путем аспирации воздуха с последующей сорбцией примесей на различные адсорбенты в стеклянных трубках. Извлечение примесей происходит путем их возгонки при повышенной температуре из адсорбента на первой стадии, а на следующей стадии происходит их концентрирование при резком понижении температуры.

Предлагаемый метод пробоподготовки учитывает особенности улавливаемых соединений через подбор наиболее эффективных материалов, используемых в качестве адсорбента – объекта-носителя. Также применение ТДС предоставляет возможность исключить из методик стадию жидкостной экстракции для ряда случаев исследований СОЗ в воздухе, что может способствовать более широкому распространению метода исследования.

Литература

1. Стокгольмская Конвенция о стойких органических загрязнителях (Стокгольм, 22 мая 2001 г.).
2. ПНД Ф 13.3.64-08 Методика выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин в пробах атмосферного воздуха методом хромато-масс-спектрометрии (взамен ПНД Ф 13.3.9-97). НПО "Тайфун", Институт проблем эволюции им. А.Н. Северцева РАН, ФГУП "РНИЦ ЧС" ФМБА России.
3. ПНД Ф 13.1.65-08 Методика выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин в пробах промышленных выбросов в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии (взамен ПНД Ф 13.3.10-97). НПО "Тайфун", Институт проблем эволюции им. А.Н. Северцева РАН, ФГУП "РНИЦ ЧС" ФМБА России.

Биосенсор на основе стабилизированной берлинской лазури для определения концентрации глюкозы в биологических жидкостях

Могильникова М.А., Вохмянина Д.В.

Студентка, 3 курс специалитета

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

E-mail: mariya616@yandex.ru

Сахарный диабет – группа эндокринных заболеваний, связанных с нарушением усвоения глюкозы, развивающихся вследствие абсолютной или относительной недостаточности гормона инсулина. По данным ВОЗ, от него страдают более 422 миллионов человек, и это число постоянно увеличивается [1]. В большинстве своих форм диабет неизлечим, однако, контролируя уровень глюкозы в крови, можно отсрочить его негативное воздействие на организм. Существующие методы определения глюкозы подразумевают отбор крови, что является неудобным и болезненным для пациентов, а также небезопасным вследствие риска заражения. Чтобы улучшить качество жизни больных диабетом ведутся разработки в области неинвазивной диагностики. Один из подходов к неинвазивной диагностике связан с использованием экскреторных жидкостей. Для этого биологическая жидкость должна содержать глюкозу, концентрацию которой возможно измерить; кроме того, изменение концентрации глюкозы в этой жидкости должно коррелировать с её изменением в крови. По нашим предположениям этим условиям может удовлетворять пот.

Биосенсоры широко используются в клинической диагностике для анализа крови. Основными достоинствами их применения являются экспрессность, высокая селективность и доступность. В то же время, одна из задач, которую ставят исследователи для улучшения характеристик биосенсоров, – повышение их операционной стабильности. Существует несколько подходов к решению этой проблемы, в частности, использование более стабильных трансдьюсеров.

В данной работе был разработан биосенсор на основе берлинской лазури, стабилизированной гексацианоферратом никеля, и иммобилизованной в мембрану поли(γ -аминопропилтриэтоксисилана) глюкозооксидазы. Несмотря на уменьшение чувствительности до 19 ± 1 мА/М·см², диапазон определяемых содержаний разработанного биосенсора остается неизменным по сравнению с биосенсором на основе берлинской лазури ($1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ М). При этом стабильность, характеризующаяся как время сохранения 95% отклика, увеличилась в 12 раз.

Было показано, что разработанный биосенсор пригоден для определения глюкозы как в сыворотке крови, так и в цельной крови. Также установлена заметная корреляция между изменениями концентрации глюкозы в поте и крови после глюкозотолерантного теста (коэффициент корреляции 0,96 при $n = 4$, $P = 0,95$).

Литература

1. Глобальный доклад по диабету // ВОЗ. 2016.

Ионные жидкости в составе микроэмульсии при определении стероидных гормонов методом МЭЭКХ

Москвичев Д.О.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: moskvichev_dan@mail.ru

В последние годы метод микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) получил широкое распространение при определении ионных и нейтральных аналитов.

Многокомпонентный состав и сложная структура МЭ позволяют варьировать тип и концентрацию поверхностно-активного вещества (ПАВ) / со-ПАВ / масла, концентрацию и рН буфера, для достижения высокой эффективности и селективности разделения. Кроме того, МЭЭКХ в сочетании с методами on-line концентрирования позволит улучшить чувствительность обнаружения биологически активных веществ [1]. Применение ионных жидкостей (ИЖ) для реализации МЭЭКХ предоставляет ряд преимуществ: модификация стенок кварцевого капилляра предотвращает сорбцию аналитов [2], широкий выбор катионов и анионов позволяет варьировать свойства ИЖ и использовать их в качестве различных компонентов фонового электролита (ПАВ, масла) [3]. Таким образом, цель исследования: изучение свойств ионных жидкостей на основе имидазола как компонентов микроэмульсии в МЭЭКХ.

В работе выявлена возможность применения гидрофильных ИЖ на основе имидазола ($C_{12}MImCl$, $C_{16}MImCl$) в качестве модификаторов и как ПАВ для стабилизации микроэмульсии и гидрофобных ИЖ (C_6MImBF_4 , C_6MImPF_6) в качестве «масла» в составе микроэмульсии при разделении стероидных гормонов методом МЭЭКХ. Установлены факторы (концентрации ИЖ, природа и рН фонового электролита, соотношения компонентов микроэмульсии, добавки органических модификаторов), влияющие на результат электрофоретического разделения аналитов. Показано, что добавка 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина в состав микроэмульсии приводит к росту эффективности и селективности разделения стероидов за счет конкурентных взаимодействий с аналитами, что позволило сократить время анализа до 7 мин. Результаты сопоставлены с традиционно используемым катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом. Применение методов on-line концентрирования (стэкинга и свипинга) позволило снизить пределы обнаружения стероидов до 50 нг/мл. Разработанный вариант МЭЭКХ реализован при электрофоретическом определении стероидных гормонов в биологических жидкостях (моча, сыворотка крови).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 17-03-01282-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Литература

1. Buchberger W. Microemulsion Electrokinetic Chromatography // Anal. Chem., 2016. С. 91–109.
2. L.A. Kartsova, E.A. Bessonova, E.A. Kolobova. Ionic Liquids as Modifiers of Chromatographic and Electrophoretic Systems // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. No. 2. pp. 147–158.
3. Tang S. и др. Recent advances of ionic liquids and polymeric ionic liquids in capillary electrophoresis and capillary electrochromatography // J. Chromatogr. A. 2014. Т. 1357. С. 147–157.

Оценка содержания и выделение дитерпеновых кислот из травы розмарина лекарственного

Неганова А.С.,¹ Прянишникова М.С.,¹ Халиуллина А.С.²

Аспирант 2 года обучения

¹ Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: nasty-a-neganova@rambler.ru

В последнее время было показано, что в группу действующих веществ таких популярных лекарственных растений как шалфей лекарственный и розмарин лекарственный, помимо эфирного масла и оксикоричных кислот, входят и дитерпеновые соединения (карнозоловая кислота и др.) [1, 2]. Карнозоловая кислота и ее производные обладают выраженной антиоксидантной и антибактериальной активностью. Ранее нами был разработан достаточно простой метод определения суммарного содержания дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного, основанный на избирательной экстракции их из растительного материала петролейным эфиром (40/70) с последующим спектрофотометрическим определением при 285 нм [3]. Результаты по избирательной экстракции дитерпеновых соединений петролейным эфиром, позволили предположить, что этот же подход можно использовать для препаративного выделения этих соединений из растительного сырья, с учетом того, что коммерческие образцы карнозоловой кислоты довольно дорогостоящи из-за ее неустойчивости при хранении вследствие легкой окисляемости. При помощи разработанного спектрофотометрического метода были исследованы на содержание дитерпеновых кислот различные образцы листьев шалфея лекарственного, а также травы розмарина лекарственного. Если в шалфее лекарственном содержание дитерпеновых соединений находилось на уровне 2-4%, то в розмарине лекарственном – на уровне 5-6%, а в отдельных образцах доходило до 7-8%. Образцы травы розмарина лекарственного с высоким содержанием дитерпеновых кислот были использованы для препаративного выделения карнозоловой кислоты.

Для получения карнозоловой кислоты мы использовали экстракцию травы розмарина петролейным эфиром (40/70) в аппарате Сокслета в течение 7-8 часов. Для очистки карнозоловой кислоты от сопутствующих веществ полученный экстракт многократно обрабатывали в делительной воронке 10% раствором гидрокарбоната натрия. Натриевые соли карнозоловой кислоты переходили в водный раствор, который отделяли, подкисляли до кислой реакции 2 М раствором хлористоводородной кислоты и извлекали свободную карнозоловую кислоту петролейным эфиром. Петролейный экстракт концентрировали под вакуумом до минимального объема (50-100 мл) и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. По мере испарения растворителя в течение нескольких дней выпадали желтые призматические кристаллы, которые отделяли, промывали петролейным эфиром и высушивали. УФ-спектр полученного соединения показал характерные для карнозоловой кислоты максимумы поглощения при 224 и 285 нм. Окончательную идентификацию соединения проводили методами ПМР и ЯМР C^{13} , которые показали его идентичность карнозоловой кислоте.

Литература

1. Зилфикаров И.Н. Дитерпены и полифенолы шалфея лекарственного: перспективы медицинского применения (обзор литературы) // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2007, Серия 11, вып. 3. с. 149-158.
2. Oluwatuyi, M., Kaatz, G.W., Gibbons, S. Antibacterial and resistance modifying activity of *Rosmarinus officinalis* // Phytochemistry. 2004, (65). p. 3249-3254.
3. Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А. Количественное определение дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного // Журнал аналитической химии. 2017, т. 72, №7. с. 681-685.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Академии Наук Республики Татарстан в рамках проекта 18-41-160001 p_a.

Изучение влияния условий регистрации на ИК-спектр водных растворов метанола Нехорошева Д.С.

Аспирант кафедры химии, 1 курс

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: nehorosheva30@gmail.com

Метанол и его водные растворы широко применяются в промышленности и от остальных спиртов он отличается высокой токсичностью. Для его селективного прямого определения чаще всего применяют газовую хроматографию [1], которая в этом случае имеет ряд недостатков. С появлением у исследователей новых водостойких оптических материалов для решения подобных задач стали применять ИК-спектроскопию [2]. В тоже время известно, что на форму ИК-спектра могут оказывать существенное влияние состав оптических материалов прободержателя и наличие в пробе межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, цель работы заключалась в выборе оптимальных условий регистрации ИК-спектров водных растворов метанола в диапазоне концентраций от 0,1 до 100%.

Экспериментальные ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 550-4000 см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (НПФ «СИМЕКС») с применением жидкостной кюветы с окнами из селенида цинка и приставки НПВО с кристаллом из селенида цинка и алмаза. В ходе исследования изучалось влияние метода регистрации спектра (пропускания и НПВО) и природы материала (селенид цинка и алмаз) и температуры на интенсивность полос поглощения 1021, 1640 и 3320 см^{-1} . На рис.1 показано влияние условий регистрации ИК-спектр водных растворов метанола на форму градуировочного графика для полосы поглощения 1021 см^{-1} .

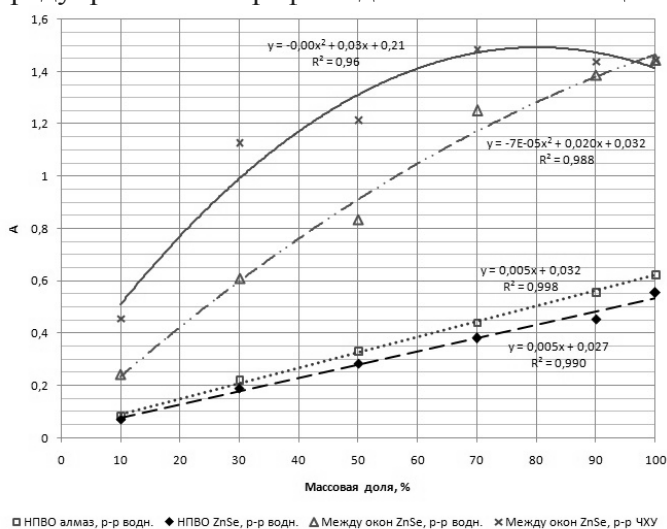


Рис. 1. Влияние условий регистрации ИК-спектр водных растворов метанола на форму градуировочного графика для полосы поглощения 1021 см^{-1} .

В результате исследования было установлено, что для определения метанола в воде предпочтительнее применять метод НПВО на алмазном кристалле по сравнению с прочими вариантами методики.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-43-860005 p_a.

Литература

1. Третьяков Н.Ю., Моисеенко Т.И. Методологические подходы к эколого-аналитическому определению стойких органических соединений в водных объектах // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2012. № 12. С. 97-108.
2. Нехорошев С.В., Нехорошева А.В., Ремизова М.Н., Тагизаде Х.Б. Экспертное исследование метилового спирта и его водных растворов // Судебная экспертиза. 2011. № 2. С. 47-53.

Определение хроматомасс-спектрометрических характеристик метаболитов новых психоактивных веществ с помощью *in vivo* и *in vitro* методов

Никитин Е.В.¹, Родин И.А.²

Аспирант, кафедра аналитической химии, сотрудник

¹Институт криминалистики Центра специальной техники ФСБ России, Москва, Россия

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

E-mail: nikitin.com@mail.ru

Ввиду многообразия синтетических наркотиков, постоянной модификации их структур и динамики выявления новых соединений в незаконном обороте наркотических средств (НС) и психотропных веществ (ПВ), обнаружение метаболитов и определение их хроматомасс-спектрометрических характеристик необходимо для создания методик химико-токсикологического анализа биологических объектов. Применение лабораторных крыс для обнаружения метаболитов новых психоактивных веществ (НПВ) имеет ряд ограничений, связанных со значительными различиями метаболического профиля НС и ПВ для крыс и для людей. Поиск и изучение альтернативных способов получения метаболитов НПВ являются актуальными ввиду необходимости установления исходного токсиканта при отравлениях.

Эксперимент. В данной работе было проведено сравнение наборов метаболитов новых синтетических каннабимиметиков (СК) АСВМ(N)-018 и СВМ(N)-018, полученных методами *in vitro* (с применением субклеточной фракции S9 человеческой печени) и *in vivo* (на лабораторных крысах) для установления основных путей биотрансформации и их различий. Для АСВМ(N)-018 результаты по основным метаболическим преобразованиям, полученных методами *in vitro* и *in vivo* сопоставлены с результатами анализа мочи наркозависимых людей.

Структурную идентификацию метаболитов выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения.

Результаты. В отличие от людей, метаболические профили лабораторных крыс характеризуется большей степенью модификации исходной структуры (полигидроксилирование и дезалкилирование). Это означает, что из большого набора метаболитов, найденных в биообъектах крыс, лишь часть является пригодной для дальнейшего их выявления в человеческих биообъектах. Метаболиты, полученные методом *in vitro* являются продуктами, в основном, одно- и двух-стадийных трансформаций исходных СК (моно- и дигидроксилирование, карбоксилирование), и их предполагаемые структуры в меньшей степени отличаются от структур исходных СК. При этом набор данных метаболитов гораздо ближе к метаболическому профилю, наблюдаемому для людей. Однако, методом *in vitro* не удалось выявить ряд метаболитов (дигидродиольных и дезалкилированных производных) характерных для людей. Следовательно, целесообразным является совместное применение обоих методов получения метаболитов: *in vivo* (с использованием лабораторных крыс) и *in vitro* (с использованием субклеточных фракций), что дает возможность более полно изучить информацию о метаболизме НПВ.

**Детектирование органосилоксанов в матрице энергоёмких соединений методом
хромато-масс-спектрометрии**

Никитина Ю.В., Юдин Н.В.

Студент, 6 курс специалитета

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Инженерный химико-технологический факультет, Москва, Россия

E-mail: nikitinayu1@yandex.ru

В 2012 году Советом Евразийской Экономической Комиссии было принято решение о необходимости маркировки взрывчатых веществ (ВВ) [1]. На данный момент уже изучен ряд способов маркировки [2,3]. Одними из перспективных маркеров являются производные органосилоксанов, обладающие высокой термостабильностью, инертностью и низким природным фоном. В качестве метода их детектирования предлагается использовать хромато-масс-спектрометрию, которая позволяет определять следовые количества веществ.

В работе в качестве маркирующей смеси использовали циклические метил- (Д5, Д6) и этилсилоксаны (Е3, Е4) и ациклический фенилсилоксан (МAM). Все анализы проводились на газовом двухканальном хроматографе TRACE 1310 GX с квадрупольными масс-спектрометрами ISQ LT в режиме TIC (полного ионного тока) и SIM (мониторинга избранного иона) или TSQ 8000 в режимах TIC, SIM и SRM (мониторинга избранных реакций). Температура испарителя 250°C, режим с делением потока 1:5, объем пробы 1 мкл, газ-носитель – гелий, расход 1,2 мл/мин, хроматографическая колонка - DB-5MS, 30 м · 0,25 мм, температурный режим термостата – программированный, от 80 до 280°C, 10 °C/мин. При анализе смеси органосилоксанов в данных условиях в режиме TIC наблюдается оптимальное разделение компонентов.

Определен предел обнаружение органосилоксанов для чистых соединений. Е3, Е4 и МAM возможно детектировать при содержании до 10^{-10} г каждой метки в пробе в режиме TIC. Для метилзамещенных силоксанов этот показатель на 1-2 порядка ниже, что связано с использованием в качестве хроматографической фазы полидиметилсилоксана, который дает мешающий колоночный шум. В режиме (SRM) маркеры детектируются в количестве до 10^{-15} г.

Определение маркеров в матрице взрывчатых веществ, минерального масла и дизельного топлива показало, что предел обнаружения снижается не существенно, не более 8 раз. При использовании режимов SIM и SRM возможно их надежное детектирование.

Анализ следов взрыва показал, что в продуктах детонации пентолита в бумажной оболочке обнаруживается до 0.05% от исходного количества меток и до 0.01% при использовании медной оболочки. В случае состава на основе октогена удается обнаружить до 0.1% меток в бумажной оболочке и до 0.02% в медной оболочке.

Литература

1. Технический регламент таможенного союза 028/2012 «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе».
2. Патент РФ №2607665, 16.11.2015.
3. Ахметов И.З., Ильин В.П., Колганов Е.В. и др. Разработка технологии маркирования промышленных взрывчатых веществ России // Вестник Казанского технологического университета. 2016, № 19. С. 53-57.

**Изучение комплексообразования щелочноземельных металлов с комплексонами
моноаминного типа**

Новоженкин Д.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

Тверской государственный университет

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: gamma784@yandex.ru

Изучение устойчивости комплексов щелочноземельных металлов с комплексонами проводили на основе анализа кривых рН-потенциометрического титрования растворов, содержащих комплексон и нитрат щелочноземельного металла в мольном отношении 1:1.

Вычисленные логарифмы констант устойчивости средних комплексов MeL^{2-n} , образуемых ионами щелочноземельных металлов с комплексонами моноаминного типа: (карбоксиметил)аспарагиновая кислота – КМАК, бис(карбоксиметил)аспарагиновая кислота – БКАК, иминодиянтарная кислота - ИДЯК и исходной аспарагиновой кислотой – Asp, представлены в табл.

Таблица. Логарифмы констант устойчивости комплексов щелочноземельных элементов с комплексонами. $\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 25^\circ C$

Лиганды	комплекс			
	MgL	CaL	SrL	BaL
БКАК	5,92	5,81	4,50	4,02
Asp	2,43	1,60	1,48	1,14
КМАК	$4,57 \pm 0,08$	$3,71 \pm 0,03$	$3,32 \pm 0,05$	$3,21 \pm 0,06$
ИДЯК	5,50	4,42	3,37	2,18

При рассмотрении изменения устойчивости комплексов Mg и ЩЗМ в ряду комплексонных, у которых при атоме азота имеется лишь по два заместителя (КМАК и ИДЯК) с ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$.

Устойчивость комплексов магния, кальция и стронция возрастает в ряду КМАК < ИДЯК. Устойчивость комплексов бария, имеющего наибольший размер иона из всех ЩЗМ, выше с КМАК, нежели с ИДЯК, хотя у последнего и основность атома азота и теоретическая дентатность выше. Значит, при образовании комплексов с большим по размеру ионом-комплексообразователем в виду жесткости и компактности ИДЯК не может реализоваться дентатность более чем два, тогда как в комплексе BaC молекула КМАК выступает как тридентатный лиганд. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что менее жесткий скелет БКАК по сравнению с ИДЯК (при одинаково возможной максимальной дентатности 5) с ионом бария образует комплексы почти на 2 порядка устойчивее.

При анализе зависимости устойчивости комплексов Mg и ЩЗМ с аспарагиновой кислотой и комплексонами, в которых к аспарагиновой кислоте присоединены одна ацетатная группа (КМАК) или две (БКАК) хорошо просматривается рост устойчивости комплексов в ряду Asp < КМАК < БКАК для всех металлов, несмотря на то, что основность атома азота в этом ряду убывает. Такой факт может быть объяснен только увеличением реализуемой дентатности лиганда.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. профессору Никольскому В.М. за помощь в подготовке тезисов и доклада.

Приспособление для парофазной сорбции летучих органических веществ в пробоподготовке к исследованию методом газовой хроматографии.

Оберенко А.В.

Аспирант, 2 курс

Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения, г. Красноярск, Россия

E-mail: krasandrew@mail.ru

Метод газовой хроматографии (ГХ) широко используется в аналитических лабораториях для исследования органических веществ, способных испаряться без разложения в определенном температурном диапазоне. Наличие нелетучих или разлагающихся при высокой температуре веществ в анализируемых образцах может приводить к искажению результатов анализа. Кроме того, нежелательные примеси могут сокращать срок работы оборудования и требовать замены дорогостоящих деталей прибора. Так как значительная часть анализируемых материалов — это пищевые продукты, объекты окружающей среды, объекты криминалистических или судебно-медицинских исследований которые представляют собой сложные матрицы, перед исследованием необходим этап пробоподготовки. Кроме того, в ряде случаев имеется образец небольшой массы. В настоящее время является актуальной разработка и внедрение простого устройства, позволяющего отделять летучие органические вещества из малого объема пробы для последующего анализа методом ГХ.

Для отделения летучих компонентов предложено новое приспособление для парофазной сорбции, состоящее из стеклянной плоскодонной виалы с широким горлом, объемом 2,0 мл, размерами 12 x 32 мм, с крышкой под обжимку, и конической стеклянной вставки в виалу, имеющей отверстие в верхней части. Принцип работы приспособления показан на рис. 1.

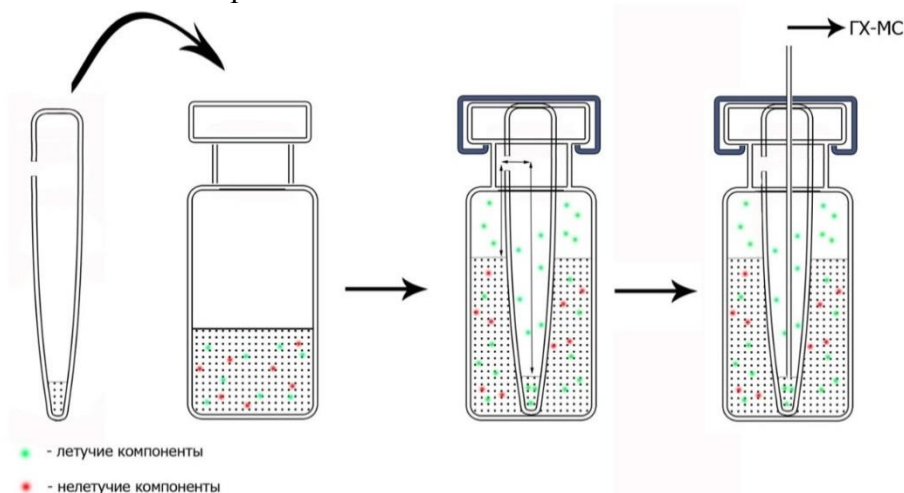


Рис. 1. Устройство и принцип работы приспособления для парофазной сорбции.

В виалу вносится жидкий или сыпучий образец, содержащий летучие и нелетучие компоненты. Затем в виалу помещается вставка с сорбентом и виала укупоривается герметичной крышкой. Далее при нагревании в замкнутом объеме происходит испарение летучих веществ из исходного раствора, их диффузия в газовой фазе во внутренний объем вставки, и последующая сорбция на поверхности адсорбента. После охлаждения виалы летучие компоненты десорбируются малым объемом растворителя. Полученные растворы летучих компонентов далее исследуются методом газовой хроматографии. Таким образом, предложенное устройство для парофазной микроэкстракция позволяет количественно выделить летучие вещества из сложной смеси компонентов с использованием малого объема анализируемого вещества, низким расходом растворителей и практически без изменения состава нелетучих компонентов пробы, что позволяет проводить дальнейшее ее исследование.

**Разработка и валидация методики количественного определения
противовирусного агента камфецина в плазме крови крысы и исследование
распределения вещества между компонентами крови**

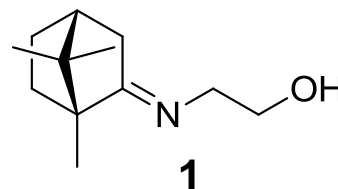
Охина А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет», Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

E-mail: alina.okhina@mail.ru

При пероральном или внутривенном введении ксенобиотика в организм происходит его попадание в кровотоки напрямую или после стадии всасывания. Компоненты крови, такие как форменные элементы (клетки) и белки, могут связывать вещество и переносить его, выступая в роли транспорта. При этом изменение степени связывания вещества с компонентами под воздействием каких-либо факторов может существенно изменить его фармакокинетику, что необходимо учитывать при терапии несколькими лекарственными препаратами. Кроме того, знание распределения вещества между компонентами крови позволит провести наиболее рациональный выбор биологической жидкости для количественного анализа вещества. Такой подход обеспечивает максимально возможную чувствительность в биоанализе и поиск нижнего предела количественного определения с высокой точностью [1].



Ранее была разработана методика количественного определения **1** в цельной крови крыс методом ВЭЖХ-МС/МС [2]. В данном исследовании была разработана и валидирована методика количественного определения камфецина **1** в плазме крови крысы с помощью метода ВЭЖХ-МС/МС. Методика была валидирована по следующим параметрам: селективность, нижний предел количественного определения, калибровочная зависимость, точность и прецизионность, перенос, стабильность. Была получена калибровочная зависимость в диапазоне концентраций 10-5000 нг/мл. Разработанная методика была применена к исследованию распределения камфецина между форменными элементами и плазмой крови.

Изучение распределения камфецина было проведено при разных температурах для концентраций 50, 250, 1000 и 2500 нг/мл в крови. Было показано, что для всех концентраций и всех температур найденная концентрация камфецина в плазме составляет 76-100% от первоначальной концентрации камфецина в крови. Было рассчитано, что около 40% вещества связывается с клетками крови, а остальная часть вещества остается в плазме. Для проведения фармакокинетических исследований возможно использование плазмы крови, поскольку концентрация камфецина в ней практически совпадает с таковой в цельной крови. Это облегчает процедуру пробоподготовки и тем самым изучение фармакокинетики вещества.

Литература

1. M. Romanski, A. Zacharzewska, et. Eur J Drug Metab Pharmacokinet, 2018, v.43, p. 565–571.
2. A. D. Rogachev, O. I. Yarovaya, et. al. J. Chrom. B, 2016, v. 1036-1037, p. 136-141.

Ионселективный электрод для определения синтетического пищевого красителя E129

Першина Л.В., Чернова Р.К., Варыгина О.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», институт химии, Саратов, Россия

E-mail: lyuba5556@mail.ru

Синтетический пищевой краситель (СПК) E129 (красный очаровательный АС, 6-гидрокси-5-[(2-метокси-5-метил-4-сульфобензил)-азо]-2-нафталенсульфоновой кислоты динатриевая соль) один из наиболее часто применяемых в пищевых технологиях красителей разрешенных к применению в странах ЕС, РФ, США.

В водных средах при добавлении ЦП к раствору E129 фиксируется образование осадка, имеющего цвет красителя. Методом потенциометрического титрования с ЦП-селективным электродом показано, что образуется ассоциат с молярным соотношением E129:ЦП=1:2. Стехиометрия образования ионных ассоциатов определяется электростатическим фактором. Наличие электростатических взаимодействий в полученном ионообменнике доказывается методом ИК-спектроскопии. В ИК спектре красителя E129 наблюдаются характеристические полосы поглощения сопряженных ароматических колец с азогруппой (фрагмент ароматического азосоединения) при 1580-1600 см⁻¹, азогруппы при 1550 см⁻¹, енольного гидроксила ОН- при 3420 см⁻¹ – достаточно широкая полоса, свидетельствует об образовании межмолекулярной водородной связи, полоса поглощения СН₃-О- (метокси-группы) при ν 1200-1230 см⁻¹, сульфат-анион красителя (SO³⁻) при 1100 см⁻¹. В ИК спектре цетилпиридиний хлорида присутствуют валентные асимметричные и симметричные колебания связей С-Н алифатической части молекулы СН²⁻ и СН³⁻ групп в виде серии полос в области 2820-2900 см⁻¹, =С-Н связей пиридиниевого фрагмента хлорида, при 3020 см⁻¹ и валентные колебания циклической четвертичной аммонийной соли – пиридиниевого фрагмента. В ИК спектре ионообменника присутствуют все характеристические полосы, свойственные E129 и ЦПХ, что свидетельствует об электростатическом взаимодействии между фрагментами ионообменника.

Одним из преимуществ применения кПАВ в ионообменниках с СПК является легкость получения противоиона с заранее прогнозируемыми гидрофобными свойствами. Так, варьируя длину углеводородного радикала ЦП можно получать противоионы разной гидрофобности: чем длиннее углеводородный радикал, тем менее растворим кПАВ и образуемый им ионообменник. Гидрофобные взаимодействия в исследуемых системах могут проявлять себя и в другом плане. Процесс основан на способности отдельных ионов ПАВ образовывать субстехиометрические соединения с труднорастворимыми ассоциатами, поскольку диполи ионных пар могут взаимодействовать с избытком ионов ПАВ, образуя отрицательно или положительно заряженные субстехиометрические соединения, уже при достаточно низких концентрациях (0,0001 М). «Ионные тройники» были обнаружены Р. Фуоссом и Ч. Краусом (1933 г.) кондуктометрически: их появление приводило к росту электропроводности раствора. Равновесие: ионная пара+свободный ион \rightleftharpoons ионный тройник создает новые носители заряда при сохранении прежних, т.к. равновесная концентрация свободных ионов в большой степени поддерживается за счет равновесия, соответственно которому большая часть ионов находится в виде ионных пар: 2ПАВ⁺+СПК₂ \rightleftharpoons (ПАВ)₂(СПК). Присоединение еще одного иона ЦП и образование заряженного «ионного тройника» сопряжено с увеличением растворимости осадка (что мы наблюдаем при избытке кПАВ в растворе и зафиксировано нами на кривой титрования E129 раствором ЦП (СПК:ЦП=1:3).

Полученный электрод применен для определения красителя E129 в напитках.

Физико-химические методы определения магнитных сплавов

Петрова В.Ю.

*Студент, 2 курс магистратуры
Тверской Государственный Университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: wika9632224068@yandex.ru*

Настоящая работа посвящена физико-химическим методам определения магнитных сплавов [1]. Постоянные магниты из сплавов типа Nd₂Fe₁₄B обладают наилучшими магнитными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка применения метода производной спектрофотометрии в качестве основы для разработки методики определения $n \cdot 10^{(-2)}$ неодима в сплаве Nd₂Fe₁₄B [2].

Вскрытие проб магниевого сплава проводили следующим образом: образцы массой 1 г в виде стружки обрабатывали концентрированной азотной кислотой, вводили 10 % - ный раствор аскорбиновой кислоты для восстановления Fe⁺³ до Fe⁺² и разбавляли водой [3]. Фиксировали производную спектра поглощения ионов Nd в диапазоне длины волны 15400 - 11000 см⁻¹. На спектрофотометре через 15 минут измеряли оптическую плотность с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Правильность результатов анализа контролировали сравнением с результатами, полученными фотометрическим методом с использованием реагента арсеназо. Методами производной спектрофотометрии определено 0,013 % неодима, фотометрическим методом – 0,012 %.

Литература

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. /Под ред. Алесковского В. Б. Л.: Химия, 1988.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986.
3. Гайдук О.В., Панталер Р.П. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 3.

Изучение возможности применения методов ИК-спектроскопии и окситермографии для оценки переноса косметических активов с поверхности кожи во внутренние слои

Пеункова Е.С.

Студент, 2 курса магистратуры

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Московской области «Университет «Дубна»,

кафедра химии, новых технологий и материалов, Дубна, Россия

E-mail: peunkova.el@yandex.ru

Эффект косметических средств зависит от возможности прохождения действующего вещества через эпидермальный барьер. Данные свойства могут быть обусловлены как размером молекулы косметического актива, например, витамина, так и типом или строением кожи. Различают несколько типов кожи: жирная, нормальная, сухая и комбинированная. Этим объясняется большой выбор косметических средств, но определение типа кожи тоже важно и было описано в работе [1].

Согласно [2], наилучшими по прохождению эпидермального барьера являются вещества, растворимые в биологической жидкости на поверхности кожи, то есть вещества гидрофильные и это подтверждают экспериментальные данные.

По результатам эксперимента: Изучение кинетики впитывания витаминов А, Е, глицерина и гиалуроновой кислоты [3], были выявлены следующие закономерности: гиалуроновая кислота (по методу окситермографии) и витамин Е (согласно методу ИК-спектроскопии) обладают схожей способностью к впитыванию - их концентрация на коже убывает с течением времени, в то время как витамин А и глицерин не имеют чёткой зависимости, и согласно литературным данным [2] существует вероятность перераспределения органического вещества на поверхности кожи.

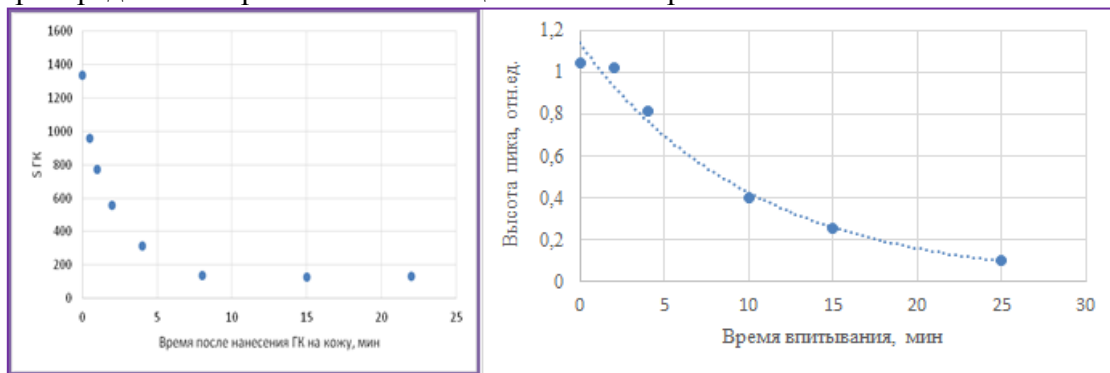


Рис.1. Уменьшение количества косметического актива на поверхности кожи с течением времени. Слева – полученная методом окситермографии для гиалуроновой кислоты [3], справа – полученная методом ИК-Фурье спектроскопии для α -токоферола (витамин Е).

Данный рисунок иллюстрирует, что данные, полученные методами ИК-спектроскопии и окситермографии, хорошо согласуются при описании изменения концентрации веществ на поверхности кожи с течением времени.

Литература

1. Пеункова Е.С., Зуев Б.К., Моржухина С.В. Изучение распределения органических веществ на поверхности лица методом окситермографии. 71^{ая} всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: Сборник материалов конференции в 3 ч., Ч. 1 — стр.253 [Электронный ресурс].
2. Nguyen H. X. et al. Qualitative and quantitative analysis of lateral diffusion of drugs in human skin //International journal of pharmaceutics. – 2018. – Т. 544. – №. 1. – С. 62-74.
3. Зуев Б.К, Поликарпова П.Д., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Сараева А.Е. Пробоотбор и определение гиалуроновой кислоты на упругой поверхности твердого тела (имитатор кожи человека) методом //Журн. аналит. химии. 2019 Том 74 №3.

**Магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнезёмов для
концентрирования анионных пищевых красителей**

Писарева А.С., Карсакова Ю.В.

Студент 6 курса

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

E-mail: hungrysharkk@ya.ru

Широкое применение синтетических красителей в пищевой и фармацевтической промышленности представляет потенциальную угрозу здоровью людей, поэтому содержание этих красителей в продуктах нормировано и требует постоянного контроля. С целью определения красители обычно отделяют от матрицы образца; чаще других методов для этого применяют сорбцию. В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов для выделения и концентрирования различных соединений привлекает внимание исследователей. Среди прочих выделяются магнитные наноматериалы, преимущественно магнетит (Fe_3O_4), и магнитные сорбенты на их основе, бесспорным достоинством которых является возможность управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля. Относительно просто магнитные сорбенты получают сорбцией магнитных наночастиц (МНЧ). Известны и успешно применяются такие сорбенты на основе углерода [1] и органополимерных матриц, в частности сверхсшитого полистирола [2]. Представляло интерес получить магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнезёмов (ХМК- C_{16}) и изучить возможность их использования для сорбционного концентрирования синтетических анионных пищевых красителей.

Получены магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнезёмов Диасорб- C_{16} (БиоХимМак, Россия), имеющих различный диаметр пор: 6, 10 и 25 нм. Установлено, что модифицированные магнетитом сорбенты (ХМК- $\text{C}_{16}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) устойчивы в области pH 2-7.

Исследована сорбция синтетических пищевых красителей, разрешенных для применения в пищевой промышленности, Желтый «Солнечный закат» (ЖЗ), Тартразин (ТАР) и Понсо-4R (П) в виде ионных ассоциатов с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Оптимизированы условия сорбции в зависимости от pH и концентрации ЦТАБ (pH 6, с ЦТАБ = $4.6 \cdot 10^{-4}$ М), время установления сорбционного равновесия составило 40 мин. Установлено, что сорбционная способность полученных магнитных сорбентов зависит от структурных параметров исходных ХМК- C_{16} .

Спектральные характеристики красителей в водном растворе и на поверхности ХМК- $\text{C}_{16}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ идентичны. (λ_{max} = 426, 480 и 506 нм для ТАР, ЖЗ и П соответственно). Показано, что с ростом концентрации красителей в водном растворе наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в спектре диффузного отражения сорбента, что позволило разработать сорбционно-спектроскопический способ определения красителей. Получены градуировочные графики зависимости функции Кулбелки-Мунка ΔF сорбента от концентрации красителя в водном растворе. Область линейности графиков наблюдается в диапазоне 0.0025-0.02 мг/мл.

Показано, что возможна количественная десорбция красителей этанолом.

Литература

1. Khoshsang H., Ghaffarinejad A., Kazemi H., Jabarian S. Synthesis of Mesoporous Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Nanocomposite for Removal of Hazardous Dye from Aqueous Media // J. Water Environ. Nanotechnol. 2018, №3 (3). p. 191-206.
2. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination. // Talanta. 2016, V. 152. p. 203-210.

**Изучение пассивного и индуцированного переноса глутатиона методом
вольтамперометрии на микрогранице раздела фаз двух несмешивающихся
растворов электролитов и его аналитическое применение**

Поклоннов В.Д., Мартынов Л.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

*МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических
технологий, естественнонаучный факультет,*

Москва, Россия

E-mail: vladpoklonnov@yandex.ru

Вольтамперометрия (ВА) на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является одним из электрохимических методов, позволяющих изучать реакции межфазного переноса таких сложных структур как аминокислоты, пептиды и белки. Подобные исследования являются важной задачей для биомедицинских исследований и диагностики, т.к. они позволяют моделировать различные биологические процессы, имитируя функции клеточных мембран [1].

Глутатион (β -L-глутамил-L-цистеинил-глицин) является основным небелковым тиоловым трипептидом, встречающимся в живых клетках, и играет ключевую роль в поддержании редокс-статуса в клетке. Целью настоящей работы являлось изучение пассивного и индуцированного межфазного переноса глутатиона на ГРДНРЭ, механически стабилизированной с помощью микроперфорированной полимерной мембраны, и его вольтамперометрическое определение в модельных растворах и экстрактах растений.

Изучение реакций пассивного и индуцированного межфазного переноса глутатиона проводилось с использованием 4-электродной схемы в режиме циклической постоянноточковой и переменноточковой квадратно-волновой ВА. Водная фаза представляла собой 0.1 М раствор LiCl, подкисленный H₂SO₄ (pH 2.0), фоновым электролитом органической фазы служил раствор 10 мМ тетраакис(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония (ТДАТФБС) в орто-нитрофенилоктиловом эфире (о-НФОЭ). Для изучения реакции индуцированного переноса органическая фаза помимо фонового электролита содержала краун эфир дибензо-18-краун-6 в концентрации 10 мМ.

При поляризации межфазной границы в диапазоне от -600 до 500 мВ впервые была получена серия циклических вольтамперограмм реакции пассивного переноса с появлением в катодной области токового сигнала характерной формы. При увеличении pH токовый сигнал уменьшался вплоть до полного исчезновения при pH \geq 5. Установлено, что процесс является обратимым, выявлена зависимость сигнала от скорости развёртки потенциала, которая подчиняется уравнению Рэндлса-Шевчика. На основе вольтамперометрических измерений были определены термодинамические характеристики пассивного и индуцированного переноса глутатиона в системе вода/о-НФОЭ, такие как потенциал полуволны ($\Delta^{w/o} \phi_{1/2, GSH}^0 = 370 \pm 18$ мВ), энергия Гиббса процесса ($\Delta^{w/o} G_{tr, GSH}^0 = 4.68 \cdot 10^4$) и коэффициент межфазного распределения. Построены градуировочные характеристики, линейные в диапазоне $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ М с чувствительностью 219 мкА/М. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил $1 \cdot 10^{-6}$ М. Определение содержания глутатиона в экстракте солода предложенным методом результат применения метода потенциометрического титрования хорошо согласовались между собой.

Выбранный метод характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью и пригоден для определения глутатиона в природных растительных объектах и биологических жидкостях.

Литература

1. Зайцев Н.К., Шорин С.В., Дедов А.Г. Амперометрические ионоселективные электроды и вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит. М.: ЭкОонис, 2014.

Возможности использования поливинилпиридиниевых наногубок в качестве модификаторов электрофоретических систем

Поликарпова Д.А., Макеева Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: polikdaria@yandex.ru

В последние десятилетия активное внимание уделяется применению наночастиц в методах разделения и концентрирования. Реализация режима капиллярной электрохроматографии (КЭХ) с использованием наночастиц в качестве стационарной фазы позволяет повышать эффективность и селективность разделения аналитов, а также сокращать время анализа.

В работе рассмотрены возможности применения в капиллярном электрофорезе (КЭ) сверхсшитых полимерных наногубок на основе 4-винилпиридина, синтезированных в [1]. Природа терминальных групп и полимерная пористая структура позволяют рассматривать их как в качестве модификаторов стенок кварцевого капилляра, так и в роли псевдостационарных фаз. Ранее данные объекты в условиях КЭ не изучались.

В рамках исследования в качестве модификаторов изучены наногубки с молекулярной массой 400 кДа. Установлено, что введение их в фоновый электролит приводит к обращению электроосмотического потока, что является доказательством модификации стенок кварцевого капилляра. Определен диапазон рН (от 4 до 9) фоновых электролитов, при котором сохраняется стабильность наногубок на поверхности капилляра. Полученный результат сопоставлен с результатами наших более ранних электрофоретических экспериментов с ионообменными наночастицами на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы с четвертичными аммонийными группами [2] и сверхразветвленными полимерами на основе полиэтиленimina с олигосахаридной оболочкой.

Рассмотрена возможность разделения смеси карбоновых кислот (щавелевая, муравьиная, янтарная, яблочная, лимонная, уксусная и винная) на модифицированных наногубками капиллярах. Установлено, что многоосновным и гидроксид-содержащим кислотам свойственно сильное взаимодействие с наночастицами модификатора. Введение конкурирующего по отношению к ионообменным центрам агента – ЭДТА – позволяет влиять на процесс разделения. На примере аналитов различной природы (аминокислоты, антибиотики фторхинолонового ряда, катехоламины и белки) установлены основные закономерности, определяющие эффективность и селективность разделения аналитов на капиллярах, модифицированных наногубками.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-03-01282а и № 18-33-01091 мол_а. Авторы выражают искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. А.А. Карцовой, а также д.х.н., проф. Даванкову В.А. за предоставление исследуемых материалов и участие в обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Павлова Л.А., Даванков В.А., Тимофеева Г.И. и др. Наногубки как продукты реакции N-алкилирования 4-винилпиридина и поли-4-винилпиридинов в разбавленных растворах // *Высокомолекулярные соединения*. 2013, Том 55, №10, с. 1263-1273.
2. Макеева Д.В., Карцова Л.А., Поликарпова Д.А. Наноразмерные иониты – стационарные фазы для капиллярной электрохроматографии // *Аналитика и контроль*. 2018, Том 22, №3, с.273-283.

Изучение влияния длины спейсера на хроматографические свойства новых сорбентов с различной матрицей для гидрофильной хроматографии

Попов А.С.

Аспирант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

Ежегодно химическая промышленность поставляет на рынок новые уникальные продукты, производство которых нуждается в соответствующем уровне контроля качества. Получившая популярность в 2000-х годах гидрофильная хроматография (ГИХ) позволяет определять полярные соединения зачастую быстрее и эффективнее, чем классические методы ВЭЖХ. Развитие метода ГИХ заключается в создании новых методик определения полярных веществ различных химических классов, а также новых неподвижных фаз с улучшенной селективностью и эффективностью. Выявление закономерностей между конкретными фрагментами структуры сорбента и его хроматографическими свойствами позволит в будущем создавать неподвижные фазы с уже заданными параметрами и селективностью по отношению к отдельным классам соединений.

В данной работе изучали влияние пространственного удаления функционального слоя на хроматографические свойства гидрофильных сорбентов путем варьирования длины спейсера. В ходе работы было проведено ковалентное модифицирование полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) в один, два и три слоя с последующим покрытием полиэтиленимином (ПЭИ), поверхность которого гидрофилизовали глицидолом или сшивали 1,4-БДДГЭ. Аналогичную серию сорбентов также получили на основе традиционного для ГИХ 3-аминопропилсиликагеля.

Сравнительный анализ хроматографических свойств синтезированных неподвижных фаз проводили с помощью теста Танака и модельных смесей водорастворимых витаминов и сахаров, варьируя рН в диапазоне 3-9, тип и концентрацию буферного раствора в подвижной фазе. Установлено, что длина спейсера не оказывает существенного влияния на факторы удерживания и селективность по витаминам и углеводам для изученных типов матриц. Использование двойного спейсера в сочетании с гидрофильным полимерным слоем ПЭИ позволило существенно повысить эффективность до 40000 тт/м.. Разделение модельной смеси витаминов (тиамин, никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, цианокобаламин, аскорбиновая и никотиновая кислоты) составило 30 минут при градиентном элюировании 100мМ аммонийно-форматным буферным раствором с рН-3.0 и ацетонитрилом, $\lambda_{\text{п}}=270$ нм. Разделение модельной смеси сахаров, содержащей рибозу, фруктозу, глюкозу, сахарозу и лактозу, достигается за 9 мин с эффективностью до 6000 тт/м при элюировании 15% воды и 85% ацетонитрила на колонке размерами 2×150 мм, заполненной сорбентом на основе силикагеля с двойным спейсером 1,4-БДДГЭ. Применимость сорбентов к анализу реальных объектов продемонстрирована на примере определения витаминов в БАД «Complex В».

Предложенный способ синтеза позволил получить новый высокоэффективный сорбент для ГИХ на основе полимерной матрицы ПС-ДВБ, устойчивый в широком диапазоне рН и по эффективности не уступающий традиционным неподвижным фазам на основе силикагеля, что может способствовать созданию нового поколения гидрофильных сорбентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-20146.

Комбинированные сорбенты для обнаружения следовых количеств инициаторов горения

Потапов А.А.

Студент

ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России»,

Новогорск, г.о. Химки, Московской обл., Россия

E-mail: potapovagz@mail.ru

Одной из актуальных проблем при расследовании пожаров и выявлении инициаторов горения является отбор пробы с места пожара. Наиболее распространенными инициаторами горения выступают продукты нефтепереработки - горючие жидкости и легко воспламеняющиеся жидкости. Как правило, их состав многокомпонентный, включающий соединения с широким диапазоном температур кипения. Для эффективного расследования и установления источника загорания необходимо собрать пробу, содержащую исходный состав в практически неизменном виде, что не всегда представляется возможным [1].

Если проба состоит из смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения, то необходимо использовать трубки с несколькими слоями различных сорбентов. При этом необходимо выбирать сорбенты с близкими температурами десорбции. Для улавливания пробы неизвестного состава рекомендуется применять комбинированные трубки, содержащие сорбенты Carborack C, Carborack B и Carbosieve S-III (Supelco, Inc. USA) [2]. Однако данные сорбенты являются импортными (США), поэтому внедрение повсеместно в широкую практику ИПЛ будет проблематично.

Активные угли обладают высоким адсорбционным потенциалом по отношению к органическим соединениям, поэтому широко используются для улавливания органических примесей из газовых смесей, в том числе и из воздуха. Удерживаемые объемы веществ, молекулы которых имеют близкие размеры и геометрическую структуру, но отличаются распределением электронной плотности, имеют идентичное время удерживания. Структурные превращения, идущие внутри углеродного тела, при графитации накладывают свой отпечаток на структуру поверхности, что влияет на сорбционную активность углеродного материала. Свойства импортных и отечественных сорбентов представлены в табл.1.

Таблица 1. Свойства некоторых углеродных сорбентов

Марка сорбента	Диапазон летучести	Макс. раб. темп., °С	Удельная пов-ть, м ² /г	Анализируемые вещества	Страна
Carborack B	н-С5 - н-С14	400	100	Неполярные, спирты, кетоны	США
Carborack C	н-С8 - н-С20	400	12	Алкилбензолы и алифатические	США
Carbosieve S-III	н-С2 - н-С5	400	800	Этан, галоген-содержащие	США
СКТ	низкокипящие		1000-1500	Ацетон, метанол	РФ
БАУ	среднекипящ.		600-1300	Толуол	РФ
АГ	среднекипящ.		800-1000	Толуол, ксилол	РФ

Как видно из таблицы 1, удельная поверхность углей находится в диапазоне 600-1500 м²/г, что свидетельствует о том, что силы взаимодействия с молекулами разделяемых соединений очень велики, что ограничивает область применения этих адсорбентов при анализе низкомолекулярных соединений. Из выпускаемых в нашей стране сортов активных углей могут быть использованы БАУ, БАУ-А, СКТ, АГ-2.

Литература

1. Шарифуллина Л.Р., Михайлова С.М., Ляшенко С.М. Экспертиза пожаров. Практикум. Учебное пособие. Химки: Академия гражданской защиты, 2018. 123 с.
2. Сайт ЗАО СКБ «Хроматэк» <http://www.chromatec.ru/> (дата обращения 16.12.18).

Влияние типа модификатора диоксида углерода на экстракционное разделение образца тяжелой нефти на узкие фракции

Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А.

Аспирант

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии
наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

Химический и фракционный состав нефтяного сырья важен для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощностей нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии и химии нефти. Для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов в лабораториях используются стандартные методы фракционирования по температурам кипения (ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86, ASTM D 5307), которые ограничены температурой разложения нефтяных образцов и/или не позволяют получить нефтяные фракции в количестве, достаточном для их последующего анализа.

Среди существующих подходов наибольшего внимания заслуживают экстракционные методы, позволяющие разделять нефтяные образцы по молекулярной массе и/или полярности с использованием нескольких растворителей с различными свойствами и растворяющей способностью или одного растворителя с регулируемой в широких пределах растворяющей способностью [1]. Экстракция проводится при относительно низкой температуре, что позволяет избежать деструктивных превращений исходного образца, а также добиться высокой глубины разделения не только нефтей, но и недистиллируемых вакуумных остатков перегонки. При этом эффективность экстракционных методов напрямую зависит от выбора подходящего состава растворителя, который должен обладать оптимальным сочетанием растворяющей способности и селективности по отношению к разделяемым компонентам нефтей и нефтяных остатков.

Недавно нами была показана возможность экстракционного разделения тяжелой нефти на фракции, проводимого за счет изменения состава растворителя, в качестве которого использовалась смесь CO₂-толуол [2]. В данном докладе представлены результаты фракционирования образца тяжелой нефти с использованием CO₂ в качестве основы растворителя и добавлением н-гептана в качестве модификатора, проводимого на проточной установке сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) с непрерывным отбором выделяемых фракций. Определены состав и свойства выделенных фракций и распределение групповых компонентов, элементов и микроэлементов между ними. Проведено сопоставление выхода и состава фракций, выделяемых с использованием парафинового и ароматического модификаторов CO₂, и выбран оптимальный модификатор для проведения процесса экстракции, обеспечивающий более глубокое и селективное разделение нефтяных образцов по молекулярной массе фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00716 мол_а.

Литература

1. Zhao S., Sparks, B. D., Kotlyar, L. S., Chung, K. H. Correlation of processability and reactivity data for residua from bitumen, heavy oils and conventional crudes: Characterization of fractions from supercritical pentane separation as a guide to process selection //Catalysis today. 2007. V. 125. №. 3-4. P. 122-136.
2. Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А. Разделение тяжелой нефти на узкие фракции методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием смеси CO₂-толуол // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. №4. С. 306-314.

Разработка методики количественного анализа и исследование стабильности нового антифиловирусного агента в плазме и крови крысы

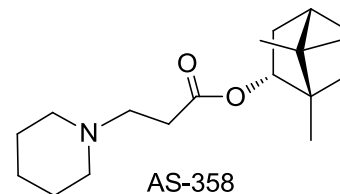
Путилова В.П.

Студент

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

E-mail: valya1put1@gmail.com

Ранее в лаборатории физиологически активных соединений НИОХ СО РАН совместно с лабораторией иммунохимии и отделом особо опасных вирусных инфекций ФБУН ГЦН ВБ «Вектор» был обнаружен высокоэффективный агент AS-358, обладающий активностью в отношении филовирусов Марбург и Эбола. Тестирование антифиловирусной активности указанного агента проведено с использованием псевдовиральных частиц, имеющих поверхностные белки GP вирусов Марбург и Эбола, активность подтверждена с использованием инфекционных вирусов. Следующим этапом в изучении агента является проверка действия данного соединения с использованием животных моделей и исследование его фармакокинетики в разных дозах.



В данной работе мы предложили методику количественного анализа агента AS-358 и его гидрохлорида в крови крысы с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС). Разработанная методика была валидирована по следующим параметрам: селективность, нижний предел количественного определения, калибровочная зависимость, точность и прецизионность, перенос, стабильность. Кроме того, была изучена стабильность веществ в крови и плазме крови крысы, стабилизированной различными консервантами.

В результате внесения вещества в кровь и плазму крысы происходит его быстрый гидролиз по сложноэфирной связи, а период полураспада составляет 20-25 минут. В случае использования крови, содержащей NaF в качестве консерванта, вещество остается стабильным в течение 30-45 минут, что указывает на необходимость совместного использования ингибиторов эстераз при введении вещества животным, а также для количественного анализа в биологических образцах.

Литература

1. Constantinescu I., Istrate G. Quantification of Cyclosporine, Tacrolimus and Sirolimus Concentrations from Whole Blood of Bone Marrow and Renal Transplanted Patients – Benefits for Long Term. // Rev. Chim., 2013 v. 64, No. 11, p. 1365-1371.
2. Majors R. E., Wilmington D. E. Sample preparation fundamentals for chromatography // Agilent Technologies, Inc. 2013, November 13, 5991-3326EN.
3. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM). Bioanalytical Method Validation. Guidance for Industry. May 2018, Biopharmaceutics.

Применение гетерополикислот типа Доусона для разработки первичных фотохромных и фотоэлектрических преобразователей

Радин А.С.

Аспирант 1 курс

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

E-mail: lokirk@yandex.ru

За последние 10 лет в научно-технической литературе и в опубликованных заявках на изобретение все чаще стала появляться информация об использовании гетерополикислот (ГПК) и гетерополисоединений (ГПС) для фотоэлектрических и фотохромных преобразователей электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 1300 нм до 200 нм, т.е. в диапазоне от ближнего инфракрасного излучения, в диапазоне которого работают бытовые приборы дистанционного управления, до ближнего ультрафиолета, в диапазоне которого работают ультрафиолетовые лампы для загара и медицинского назначения, также это входит в солнечный спектр излучения, который достигает поверхности земли и который необходимо контролировать и преобразовывать в электрическую энергию.

Такой интерес к ГПК и к ГПС объясняется окислительно-восстановительными свойствами данных соединений, где в ходе указанных процессов, вызванных, в том числе воздействием электромагнитного излучения, интенсивно меняется число носителей заряда, что приводит к резкому изменению проводимости или возникновению эдс.

Исследуемые нами в настоящее время гетеролигандные ГПК 2-18 ряда на основе вольфрама и ванадия из-за особенностей своего строения также имеют склонность к обратимым фотохимическим реакциям и фоточувствительностью в коротковолновом диапазоне, по крайней мере, в ультрафиолетовом спектре излучения. На их основе могут быть разработаны оптические датчики и индикаторы на коротковолновое излучение, по крайней мере, в ультрафиолетовом диапазоне, а также фотоэлектрические преобразователи для тонкопленочных гибких солнечных батарей, которые смогут составить конкуренцию – существующим аналогам. В свою очередь, индикаторы, которые меняют свой цвет и насыщенность при ультрафиолетовом излучении и не требующие электрического питания могут стать компактными цветовыми сигнализаторами для любителей загорать.

**Экстракционное разделение платины(IV) и палладия(II) во вращающейся
спиральной колонке с применением градиента концентрации реагента в
неподвижной фазе**

Рудик И.С.

Аспирант, 2 год обучения

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

Москва, Россия

E-mail: rudik-irina.91@ya.ru

Показана возможность экстракционного разделения Pt(IV) и Pd(II) с использованием вращающейся спиральной колонки (ВСК) из хлоридного раствора при создании градиента концентрации реагента в неподвижной фазе. Специальная конструкция ВСК позволяет удерживать органическую фазу (неподвижную) двухфазной экстракционной системы при непрерывном прокачивании водной фазы (подвижной) без использования твердого носителя за счет воздействия поля массовых сил, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и одновременном ее обращении вокруг центральной оси устройства. Объем неподвижной фазы, удерживаемый в ВСК, зависит от гидродинамических условий работы ВСК (скорости прокачивания подвижной фазы F и скорости вращения колонки ω) и от физико-химических свойств двухфазных жидкостных систем (межфазного натяжения, разностей плотности и вязкости фаз) [1]. Создание градиента концентрации реагента в неподвижной фазе ВСК позволило предложить эффективный способ экстракционного разделения Pt(IV) и Pd(II), которые извлекаются из колонки в отдельные водные фракции.

Разделение платиновых металлов (ПМ) проводили в растворе 0.1 М HCl + 30 г/л Cl⁻, содержащем 50 мкг/мл Pt и 250 мкг/мл Pd с использованием в качестве экстрагента раствор метилтриалкиламмоний хлорида (МТАА) в толуоле. Выявлено что, коэффициент распределения Pd(II) в отличие от коэффициента распределения Pt(IV) существенно зависит от концентрации реагента в органической фазе. Предварительно были изучены особенности перемешивания отдельных фракций (растворитель без реагента и растворитель с реагентом) внутри ВСК. Показано, что выбранная система на основе толуола позволяет добиться равномерного распределения неподвижной фазы в ВСК с градиентным изменением концентрации реагента. Для создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе ВСК заполняли по схеме: 0.1 М МТАА в толуоле – 0.1 М HCl + 30 г/л Cl⁻ – толуол – 0.1 М HCl + 30 г/л Cl⁻. Органическую фазу удерживали при $\omega = 600$ об/мин и $F = 0.5$ мл/мин. Через 10 мин (время, необходимое для установления градиента концентрации реагента в колонке) вводили 10 мл исходного раствора ПМ, а затем через колонку последовательно пропускали в качестве подвижной фазы 30 мл 0.1 М HCl + 30 г/л Cl⁻ для извлечения Pd(II) и 40 мл 1 М раствора тиомочевина в 0.5 М HCl для реэкстракции Pt(IV). При непрерывном прокачивании подвижной фазы происходит изменение концентрации МТАА в органической фазе ВСК, и как следствие, изменение коэффициента распределения Pd, чем и объясняется легкость его реэкстракции без использования комплексообразующих реагентов.

Литература

1. Федотов П.С., Кронрод В.А., Марютина Т.А., Спиваков Б.Я. Моделирование механизма удерживания неподвижной фазы во вращающейся спиральной колонке: гидрофобные жидкостные системы // Журнал аналитической химии. 2002, Т. 57. № 1. С. 30 – 37.

Классификация объектов методом флуоресцентной спектроскопии с добавками флуорофоров

Рукоусева Е.А.

Аспирант 4 г/о

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: Liza_bible@yahoo.com

Для решения задачи классификации объектов широко используют методы «отпечатков пальцев». Такие методы основаны на получении многомерных сигналов (хроматограмм, спектров, вольтамперограмм и т. д.) от образцов и их дальнейшую математическую обработку. Эти методы просты, экспрессны, не требуют сложной пробоподготовки и поэтому применяются при решении таких проблем, как контроль качества, выявление производителя, происхождения продукта и т. д. В флуориметрических методах «отпечатков пальцев», как правило, используют только собственную эмиссию образцов. Но этой информации не всегда достаточно для полной классификации, особенно в ситуациях, когда образцы обладают слабой собственной флуоресценцией. Поэтому имеет смысл добавлять к образцу флуорофоры извне.

В настоящей работе мы развиваем метод распознавания и идентификации образцов, основанный на эффектах тушения или разгорания флуоресценции специально добавленных флуорофоров в присутствии этих образцов, использующий математическую обработку данных. Такой метод мы назвали «флуоресцентный язык» (или «глаз»).

В качестве флуорофоров использованы квантовые точки CdSe, флуоресцирующие красители (родамин В, флуоресцеин), основание Шиффа, полученное взаимодействием полиэтиленimina и о-фталевого диальдегида, комплекс 8-гидроксихинолина с цинком(II), комплекс 2,2'-бипиридила с рутением(II) и другие. Ранее [1] мы оценили возможности предлагаемого метода, используя в качестве модельных аналитов лекарственные препараты. Однако интереснее изучить возможности метода на реальных объектах. В качестве примера выбраны 16 образцов виски, принадлежащих к различным сортам (шотландский, ирландский, американский и т. д.). Взаимодействие виски с каждым из флуорофоров проводили в ячейках 96-луночного планшета, после чего получали цифровые фотографии при подсвете УФ-излучением с длинами волн 366 и 254 нм и регистрировали сигнал в трех каналах (RGB). При классификации использовали также спектры собственной флуоресценции виски, которые регистрировали в диапазоне 400-700 нм. Полученные массивы данных обрабатывали методом главных компонент, а качество дискриминации устанавливали с помощью доверительных эллипсов, построенных для каждого образца. Установили, что использование вводимых нами флуорофоров улучшает качество дискриминирования виски по сравнению с использованием только их собственной флуоресценции. Кроме того, переход от регистрации спектров флуоресценции к получению фотографий не только не ухудшает качество дискриминирования, но и в ряде случаев повышает его.

Для выбора наиболее эффективных флуорофоров необходимы различные способы оценки качества дискриминирования. Нами предложена методика оценки качества дискриминирования на примере меда, основанная на подсчете числа пересечений доверительных эллипсов на графиках счетов метода главных компонент. Наиболее эффективным флуорофором оказался трис-дипиридилат рутения(2+), которому соответствовало наименьшее число пересечений доверительных эллипсов.

Литература

1. Divyanin N.N., Razina A.V., Rukosueva E.A., Garmash A.V., Beklemishev M.K. Discrimination of 2-3-component mixtures of organic analytes by a “fluorescent tongue”: A pilot study // Microchemical Journal. 2017, № 135. p. 48-54.

Вольтамперометрическое определение салицина на стеклоуглеродных электродах в водных растворах

Сабутова А.Б.

Студентка, 3 курса специалитета
Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Россия
E-mail: sabutovaa@mail.ru

Салицин (Salicin) — основной глюкозид салицилового спирта, содержащийся в лекарственных растениях семейства ивовые. На сегодняшний день для определения салицина в растительном сырье применяется только метод ВЭЖХ [1]. Инверсионная вольтамперометрия является более экономичным методом, однако до настоящего времени этот метод не применялся для определения салицина, но применялся для определения салициловой кислоты [2]. Целью работы являлась разработка методики определения салицина в водных растворах вольтамперометрическим методом.

Изучение вольтамперометрического поведения салицина на стеклоуглеродном электроде в его модельных водных растворах с концентрацией 0,01-1 мМоль/л при pH фоновых растворов 2, 4 и 8 показало, что в данных условиях салицин не проявляет электрохимическую активность. В связи с этим было решено проводить косвенное определение салицина после его окислительного гидролиза в кислой среде до образования салициловой кислоты, которая на стеклоуглеродном электроде дает интенсивный пик при потенциале 1,1 В (рис. 1).

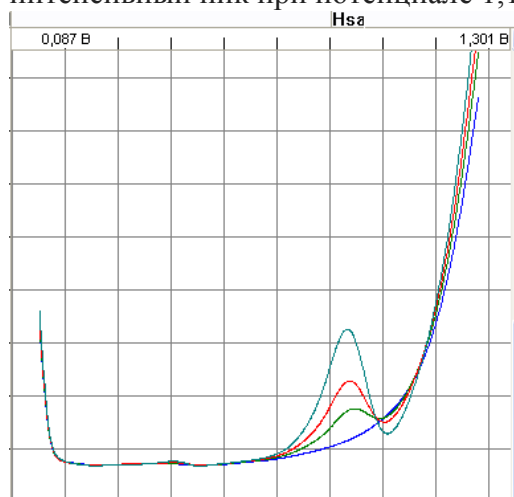


Рис. 1. Вольтамперограмма салициловой кислоты, полученной в кислом растворе путем окислительного гидролиза салицина.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-43-860002 р_а.

Литература

1. Дементьева Т.М. и др. // Дальневосточный медицинский журнал. 2018. №1. С. 97-100.
2. Петрек И. и др. // Физиология растений. 2007. Т. 54. №4. С. 623-628.

**Разработка иммунохроматографической тест-системы для определения
тетрациклина в молоке**

Санарова Д.Д.

Студент, 2 курса магистратуры

*МИРЭА Российский технологический университет, институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова,
факультет биотехнологии, Москва, Россия*

E-mail: eee_e@inbox.ru

Антибиотики широко применяются не только в медицине, но и в ветеринарии, для лечения различных заболеваний животных. Однако, их бесконтрольное использование в животноводстве ведет к неизбежному попаданию препаратов данного класса в продукты потребляемые человеком. При попадании в организм человека данные препараты приводят к развитию устойчивых форм бактерий, а также развитию аллергических и иных реакций [1, 2]. Во избежание попадания антибиотиков в организм человека с продуктами питания их содержание нормируется в разных странах.

Существуют различные методы для определения этих веществ в продуктах питания [3]. Для определения этих препаратов используют различные методы, такие как хроматографические, спектрометрические, электрохимические. Однако, при использовании этих методов необходимо использование дорогостоящего оборудования, комплексная подготовка проб для анализа, а также квалифицированного персонала. Несмотря на точность определения, данные методы не подходят для скрининговых исследований, поэтому в настоящее время ведутся разработки аналитических тест-систем, обеспечивающих точность, чувствительность, простоту и быстроту анализа массива проб на содержание определенного контаминанта. К числу таких тест-систем относятся те, которые основаны на принципе иммунохроматографии. Использование различных меток, конъюгированных с антителами, позволяют регулировать предел обнаружения аналита [4].

В данном исследовании проведена разработка иммунохроматографической тест-системы для определения антибиотика тетрациклина в молоке. В качестве метки использованы золотые наночастицы, традиционно используемые в иммунохроматографии, а также квантовые точки. Время анализа составило 7 минут.

Литература

1. Marshall, B.M., Levy S.B. Food Animals and Antimicrobials: Impacts on Human Health // *Clinical Microbiology Reviews*, 2011. p. 718.
2. Воробьев А.А. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. М.: Медицинское информационное агентство. 2004.
3. Pastor-Navarro, N., Á. Maquieira, R. Puchades Review on immunoanalytical determination of tetracycline and sulfonamide residues in edible products // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009. p. 907-920.
4. Berlina, A.N. Quantum dot-based lateral flow immunoassay for detection of chloramphenicol in milk // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013. p. 4997-5000.

**Применение пирогаллового красного водорастворимого для
спектрофотометрического определения сурьмы в природной и водопроводной воде**
Саракеева С.Л.

Студент

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

E-mail: ssarakeeva96@gmail.com

В основе большинства методов определения сурьмы в реальных объектах лежат методы спектрофотометрии, основанные на отгоне стибина в раствор реагента. К сожалению, основным недостатком рекомендованных методов является низкая селективность определения [1]. Согласно анализу известных методов определения [1, 2] для повышения селективности метода рекомендовано проведение предварительной пробоподготовки, что увеличивает время единичного определения и вносит свой вклад в точность определения. В связи с чем актуальность нахождения селективного реагента на сурьму актуален. Одним из таких реагентов, используемых для качественного определения сурьмы, является водный раствор пирогаллового красного водорастворимого, который вступает в реакцию комплексообразования с солями сурьмы (III) [1]. Таким образом, применение данного реагента для спектрофотометрического определения сурьмы в виде гидрида позволит, повысит чувствительность и селективность ксенобиотика в природной и водопроводной воде.

Апробация разработанного спектрофотометрического метода проводилась на образцах природной и водопроводной воды отобранной в соответствии с методикой, рекомендованной [3].

Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения при 505 нм. При выборе длины волны оттачивались от данных представленных в [1].

О содержании сурьмы в анализируемом образце судили по градуировочному графику, полученному на модельных системах ($y=0,0288x + 0,002$; $R=0,9996$). Правильность полученных результатов контролировали методом добавок и арбитражным методом [4].

Согласно полученным результатам содержание сурьмы, найденное спектрофотометрическим методом, согласуется с результатами, полученными арбитражным методом. Найденное содержание сурьмы варьируется в широком диапазоне (1,05÷5,07) мкг/мл, но превышает содержания регламентируемого [5].

На основании проведенных исследований установлена возможность применения пирогаллового красного водорастворимого для количественного определения сурьмы в природной и сточной воде. Разработанная методика позволяет регламентировать содержание сурьмы в диапазоне от 2 до 12 мкг/л с ошибкой определения не превышающей 15,0 %.

Литература:

1. Немодрук, А.А. Аналитическая химия сурьмы / А.А. Немодрук. – М.: Наука, 1978. – 222 с.
2. Турусова, Е.В. Фотометрическое определение сурьмы в сточных водах / Е. В. Турусова, Е. И. Додин, А. Н. Глебов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 26-27
3. Брайнина, Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твёрдых фаз / Х.З. Брайнина // М.: Химия, 1972. – 209 с.
4. ГОСТ Р 52180-2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 20 с.
5. СанПиН-ом2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. – 2001. – 90 с.

Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для анализа состава изделий в процессе коаксиальной лазерной наплавки

Сдвиженский П.А.^{1,3}, Асютин Р.Д.², Гришин М.Я.¹

Аспирант

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН, Москва

²Московский государственный технический университет им. Н.Э Баумана, Москва

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»

Институт экотехнологий и инжиниринга

E-mail: pausdw@gmail.com

Продемонстрирована возможность проведения количественного многоэлементного анализа композиционного износостойкого покрытия (частицы карбида вольфрама в хромоникелевой матрице) в процессе его нанесения методом коаксиальной лазерной наплавки. Специально разработанный зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) был использован для онлайн анализа содержания углерода, вольфрама и никеля в процессе синтеза износостойкого покрытия методом коаксиальной лазерной наплавки (см. рисунок 1). Конструкция зонда позволяет выбирать место пробоотбора (ванна расплава, зона кристаллизации, застывшая поверхность). Продемонстрировано хорошее совпадение результатов онлайн СЛИП измерений с результатами офлайн анализов стандартными методами (рентгеновской флуоресцентной спектрометрии, рентгеноспектральным электронно-зондовым анализом, методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO») [1].

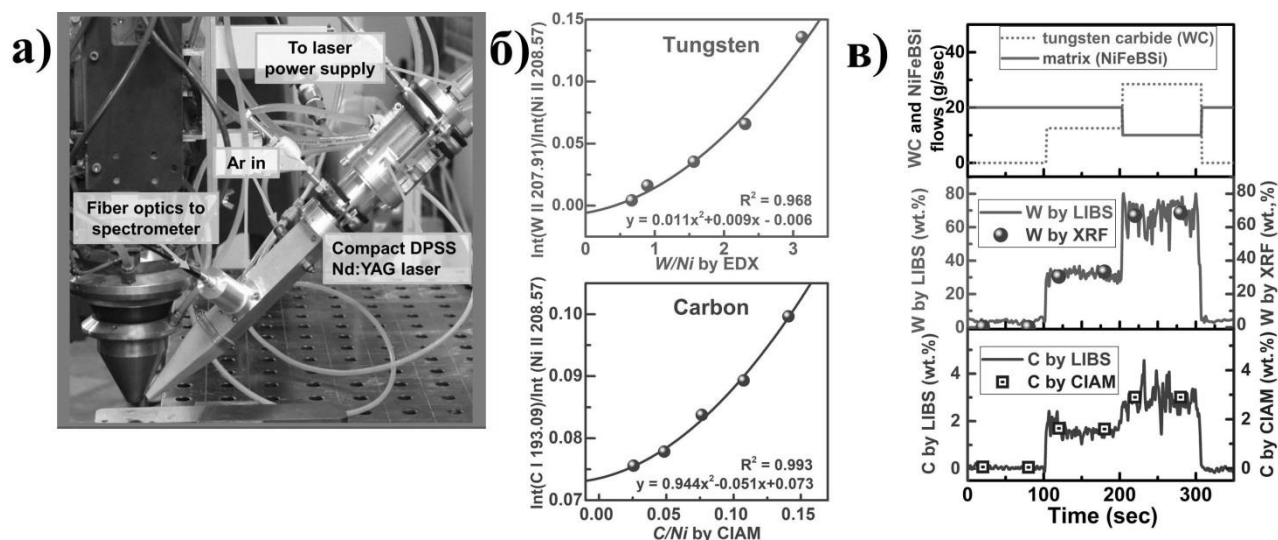


Рисунок 1. Фотография (а) зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы, установленного на технологическую голову установки коаксиальной лазерной наплавки. Градуировочные графики (б) вольфрама и углерода методом СЛИП. Программа подачи металлических порошков (в) карбида вольфрама и никелевого сплава для эмульсии наплавки и сравнение результатов анализа вольфрама и углерода при онлайн измерениях СЛИП (сплошная линия) и офлайн измерениях стандартными методами (точки)

Литература

1. Vasily N. Lednev, Pavel A. Sdvizhenskii, Roman D. Asyutin, Roman S. Tretyakov, Mikhail Ya. Grishin, Anton Ya. Stavertiy, Sergey M. Pershin, In situ multi-elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy in additive manufacturing // Additive Manufacturing, 2019, V. 25. P. 64-70, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.043>

**Спектроскопический анализ и хемометрические методы как инструмент для
контроля качества биологических матриц**

Соболева П.М., Кривец О.О.

Студент

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт
химии, Саратов, Россия*

E-mail: sobpolina@yandex.ru

Матрицы на растительной и животной основе широко используются в различных областях, в частности, при производстве пищевых продуктов, парфюмерии, лекарственных препаратов. Изменчивость и нестабильность состава данного вида матриц требует постоянного контроля качества их состава. В настоящее время эффективными методами для этих целей являются хроматография и ЯМР-спектроскопия, которые требуют использования специализированных лабораторий, оснащенных сложным оборудованием и требующих работы высококвалифицированных специалистов [1]. Спектротрические методы перспективны для анализа вне лабораторий, однако, сложность и неоднородность биологических матриц затрудняет их использование. В то же время хемометрическая обработка данных позволяет расширить область применения спектроскопических методов при контроле качества объектов природного происхождения.

Объект данного исследования – гепарин, продукт животного происхождения, широко используемый в качестве антикоагулянтного препарата. Гепарин синтезируется в тучных клетках, скопления которых находятся в органах животных. Исходным сырьем для промышленного получения гепарина являются печень и легкие крупного рогатого скота. Для дальнейшего использования гепарина требуется его очистка, поэтому контроль качества гепарина является одной из важных аналитических задач. Мы исследовали образцы гепарина различной степени очистки, выделенные из различных тканей животных, методом УФ-спектроскопии и флуоресценции с последующей хемометрической обработкой данных. Спектральные данные анализировали с помощью метода главных компонент (МГК). Метод одноклассовой классификации SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) использовали для определения степени очистки гепарина в образцах.

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

Литература

1. Monakhova, Y. B., Diehl Bernd, W. K., Fareed, J. Authentication of animal origin of heparin and low molecular weight heparin including ovine, porcine and bovine species using ¹D NMR spectroscopy and chemometric tools // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2018. No. 149. p. 114-119.

**Гидрофильная хроматография полярных лекарственных препаратов как
альтернатива ОФ ВЭЖХ**

Сомова В.Д., Карцова Л.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vsuns@yandex.ru

Одним из альтернативных вариантов определения высокополярных биологически активных веществ является гидрофильная хроматография (HILIC), сочетающая особенности обращенно-фазового и нормально-фазового вариантов ВЭЖХ: водно-органический элюент и полярную стационарную фазу [1]. Преимущество HILIC при анализе биологических объектов заключается в том, что полярные компоненты матрицы пробы не мешают определению целевых лекарственных препаратов. Стационарные фазы для HILIC можно получать с помощью динамической модификации. В качестве модифицирующих агентов могут выступать ионные жидкости (ИЖ) и дендритные полимеры с олигосахаридной оболочкой. Таким образом, цель данного исследования – реализация режима гидрофильной хроматографии с участием ионных и ионогенных модификаторов для определения высокополярных лекарственных препаратов в биологических образцах.

В качестве объектов исследования выбраны нестероидные противовоспалительные препараты, аминокислоты, витамины, антибиотики. Показано, что образование гидрофильного покрытия обеспечивает возможность реализации метода гидрофильной хроматографии в ВЭЖХ и ТСХ. Определены факторы, влияющие на разделение аналитов: длина алкильного радикала ИЖ, природа противоиона, концентрация динамического модификатора, pH элюента, концентрация буферного раствора и органической добавки.

В выбранных условиях HILIC показана возможность определения лекарственных препаратов, а именно *n*-аминосалициловой кислоты, левофлоксацина, спарфлоксацина, в образцах плазмы крови. Другим важным объектом анализа явились высокополярные бисфосфонаты. К ним относится и золедроновая кислота. Этот препарат подавляет активность остеокластов, которые при злокачественных новообразованиях и метастазировании разрушают здоровые клетки костей, приводя пациента к полной неподвижности [2]. Тем не менее, одним из побочных действий лекарства является возможное нарушение работы почек, что контролируется содержанием сывороточного креатинина. В условиях гидрофильной хроматографии нами предложен вариант одновременного определения креатинина и золедроновой кислоты в биологических жидкостях.

Литература

1. Jandera P., Janas P. Recent advances in stationary phases and understanding of retention in hydrophilic interaction chromatography. A review // *Analytica Chimica Acta*. 2017. №967. p. 12-32.
2. Miller P.D. The kidney and bisphosphonates // *Bone*. 2011. №49 (1).p. 77-81.

**Растворимость и экстракция ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный
нонилфенол – хлорид натрия**

Станкова А.В.^{1,2}, Елохов А.М.²

Аспирант, 1 год обучения

¹ «Институт технической химии Уральского отделения Российской Академии наук»,
Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

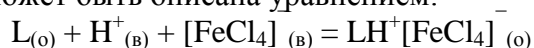
E-mail: stankova11@mail.ru

В последние несколько десятилетий в экстракции наблюдается переход к нетрадиционным экстракционным системам, позволяющим избежать использования токсичных и пожаро-взрывоопасных органических растворителей. Наибольшее распространение получили системы вода – поверхностно-активное вещество (или водорастворимый полимер) – высаливатель, в которых образование второй жидкой фазы происходит за счет высаливания высокомолекулярного соединения из водного раствора действием неорганических солей, кислот и оснований.

Настоящая работа является продолжением исследования возможных направлений использования технических неионных оксиэтилированных ПАВ в экстракции ионов металлов на примере оксиэтилированных нонилфенолов (неонол АФ 9-12, $C_9H_{19}(C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_nH$, где $n = 12$, ТУ 2483-077-05766801-98) в присутствии качестве высаливателя хлорида натрия.

Экстракция в системе вода – неонол АФ 9-12 – NaCl возможна только при температуре выше 60°C, что связано с низкой высаливающей способностью соли, однако известно, что проведение экстракции при температурах выше комнатной позволяет уменьшить концентрацию компонентов в экстракционной системе, сократить время установления равновесия и за счет уменьшения объема экстракта относительно рафината повысить степень концентрирования распределяемого компонента.

Изучение распределения ионов металлов в присутствии хлороводородной и серной кислот показало, что количественно извлекаются индий и таллий (III) во всем изученном интервале кислотности, степень извлечения железа (III) и галлия превышает 50 % и увеличивается с ростом кислотности. Неонол АФ-9-12 в присутствии неорганических кислот способен концентрировать ионы металлов в виде ацидокомплексов, например, экстракция железа (III) может быть описана уравнением:



С целью более полного описания механизма экстракции построена изотерма экстракции железа (III) в присутствии 0,5 моль/л хлороводородной кислоты. Используя метод билогарифмических зависимостей, установлено, что железо экстрагируется в форме тетрахлоферрата (III) водорода.

Другим возможным направлением извлечения катионов металлов в системах на основе оксиэтилированных неионных ПАВ является использование органических комплексообразующих реагентов, которые в присутствии катионов металлов образуют окрашенные соединения, концентрирующиеся в фазу ПАВ. Изучение закономерностей распределения комплексных соединений сульфарсазена с катионами свинца, цинка, кадмия и марганца позволило предложить методику экстракционно-спектрофотометрического определения 1,0–10,0 мкг свинца. Изучение комплексообразования катионов свинца с сульфарсазеном в присутствии неонола АФ 9-12 показало, что ПАВ практически не влияет на состав и устойчивость образующегося комплексного соединения, но негативно сказывается на его спектрофотометрических характеристиках, вероятно, вследствие солюбилизации.

**ВЭЖХ-ФЛ определение фторхинолонов с их предварительным выделением в
глубоко эвтектический растворитель, образованный *in situ* в процессе
микроэкстракции**

Степанова К.А.

Студент

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kiwi_k@bk.ru

В настоящее время практически невозможно представить современное животноводство без применения антибиотиков. Однако, присутствие данного класса веществ в продуктах питания даже в следовых количествах может стать причиной появления устойчивых к лечению штаммов бактерий и генов резистентности, а кроме того, вызывать аллергические реакции у людей [1]. Поэтому мониторинг антибиотиков в пищевых продуктах является важной задачей аналитической химии. Учитывая тот факт, что концентрации антибиотиков в мясной продукции находятся на микроуровнях, разработано множество методов их извлечения в сочетании с различными методами детектирования. Наиболее распространенным вариантом экстракции антибиотиков из сложных матриц пищевых продуктов является жидкостная микроэкстракция. Однако, предложенные на ее основе варианты являются трудо- и время затратными, а кроме того, зачастую предполагают использование токсичных экстрагентов.

В данном исследовании был разработан новый подход к осуществлению жидкостной микроэкстракции, предполагающий использование экологически безопасного экстрагента – глубоко эвтектического растворителя (ГЭР). ГЭР – это альтернатива ионным жидкостям, заменившая последние в виду более низкой токсичности, стоимости и благодаря простой процедуре приготовления. Данные растворители представляют смесь двух веществ, одно из которых выступает в качестве донора, а другое – акцептора водородной связи, и в результате их смешения образуется гомогенная жидкость с температурой плавления ниже, чем у компонентов, входящих в ее состав. Новизна разработанного метода жидкостной микроэкстракции состоит в *in situ* образовании ГЭР непосредственно в пробе: на первом этапе при перемешивании и нагревании к пробе добавляют соль (акцептор водородной связи), после этого, на втором этапе, добавляют спирт (донор водородной связи), в результате чего происходит образование гомогенной жидкости – ГЭР и экстракция аналитов в нее, усиленная высаливающим агентом. Преимуществами данного подхода являются быстрота, простота и низкая стоимость реагентов. Предложенный метод был успешно применен для ВЭЖХ-ФЛ определения фторхинолонов (офлоксацина и флероксацина) в пробах куриного и говяжьего мяса.

Литература

1. Europe, World Health Organization. ISBN 978 92 890 1421 2.

Электрохимические ДНК-сенсоры на основе поли(тионина) и поли(Азура Б)

Стойков Д.И.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: der.knight@yandex.ru

Электрохимические ДНК-сенсоры находят широкое применение в биоанализе и электроаналитической химии благодаря возможностям распознавания сложных биомолекул, таких как фрагменты нуклеиновых кислот, регуляторные белки, противораковые препараты и активные формы кислорода. Дальнейший прогресс в их использовании во многом обусловлен поиском новых способов регистрации сигнала о специфических взаимодействиях. Помимо существующих способов, большое внимание уделяется электрополимеризованным материалам, способным выступать в качестве матрицы для иммобилизации ДНК и сигналообразующего компонента биосенсора.

Целью работы явилось создание электрохимических ДНК-сенсоров на основе полимерных форм тиазиновых красителей (тионин и Азур Б), способных к электрополимеризации при многократном сканировании потенциала электрода, и рассмотрение перспектив их использования для оценки химического и термического повреждения ДНК. Полимеризацию проводили на стеклоуглеродном электроде, покрытом углеродной чернью, в режиме многократного сканирования потенциала. Образование полимерного продукта сопровождалось характерными изменениями вольтамперограмм, связанными с образованием и накоплением электрохимически активных продуктов. Установлены рабочие условия полимеризации в зависимости от присутствия ДНК и углеродной черни на электроде. Образование полимерной пленки было подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии.

Проведена оценка собственной электрохимической активности полимерных форм красителей в присутствии ДНК. Установлено положительное влияние на электрохимические характеристики поли(тионина). Это проявляется в увеличении сигналов на вольтамперограммах, повышении обратимости электронного переноса и некотором облегчении процесса полимеризации по рабочим потенциалам полимеризации. Значение коэффициента переноса при внесении в слой ДНК приближается к 0.5. Определены стехиометрия переноса электрона и иона водорода. В присутствии нативной ДНК токи пика поли(тионина) увеличивались пропорционально ее концентрации, причем внесение ДНК до и после полимеризации красителя оказывало одинаковый эффект на вольтамперные кривые. Термическая денатурация ДНК и ее предварительное окисление пероксидными радикалами, генерированными в смеси $H_2O_2/Cu(II)$, снижали влияние биополимера на вольтамперограммы.

Для поли(Азура Б) влияние ДНК на электрополимеризацию оказалось менее выраженным. Нативная ДНК уменьшала токи пика окисления-восстановления красителя, тогда как ее повреждение частично нивелировало оказываемое действие. Синхронно с изменением вольтамперограмм менялось сопротивление переноса заряда в слое, устанавливаемое с помощью спектроскопии электрохимического импеданса в присутствии феррицианид-ионов. Различное влияние ДНК на электрохимические характеристики полимеров связано с сочетанием двух факторов – электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных молекул ДНК и полимерных форм красителей, способствующих проявлению электрохимической активности, и частичным блокированием поверхности электрода непроводящими молекулами ДНК. Биосенсор может найти применение для установления повреждения ДНК и скрининга противораковых препаратов цитостатического действия.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20024).

Исследование состояния четвертичных аммониевых солей различного строения в «предмицельной» области концентраций и возможности их количественного определения методом капиллярного электрофореза

Сыромятников П.А.¹, Крылов А.В.², Токарева А.А.², Лесников В.К.²

Инженер 1 категории физико-химических методов испытаний аналитической лаборатории, магистр

¹ООО «ИЦЛС Биотехнология», г. Видное, Россия

² Российский технологический университет, г. Москва, Россия

E-mail: bironix2013@yandex.ru

В настоящей работе исследованы состояния четвертичных аммониевых солей (ЧАС) $R_nR'_{4-n}N^+X^-$, где $X^- = Cl^-, I^-, Br^-, ClO_4^-$ и гидроксидов (ЧАОН) $R_nR'_{4-n}N^+OH^-$ различного строения и длиной алкильного радикала от C_1 до C_7 в водных и водно-спиртовых растворах в «предмицельной» области концентраций методами электропроводности и криоскопии, определены условия детектирования ЧАС методом зонного капиллярного электрофореза (КЭ).

Установлено, что при концентрациях 10^{-3} - 10^{-2} М ЧАС преимущественно существуют в ассоциированном виде. Для водных растворов определены совокупные константы стадий ассоциации и диссоциации ЧАС и ЧАОН; процесс ассоциации более выражен для ЧАОН, чем для ЧАС, что приводит к снижению совокупных констант диссоциации почти на $\Delta pK \approx 1$.

В исследованиях методом КЭ, для растворения пробы, содержащей симметричные ЧАС и ЧАОН использовался смешанный растворитель – вода : этанол 95 % : изопропанол (1,0 : 1,0 : 0,5 об./об.).

За основу фонового электролита использована винная кислота и бензимидазол при рН 4,5 - 5,0 [1,3,4]. Применение винной кислоты обеспечивало, в значительной степени, мономеризацию и диссоциацию ЧАС и ЧАОН, за счет образования соответствующих солей [4]. Неорганические катионы не мешают определению ЧАС. Зависимость времени миграции симметричных ЧАС и ЧАОН от длины радикала R меняется от 4,5 до 11,0 мин и коррелируется с величинами предельной молярной электропроводности аммониевых ионов [5].

Модификация фонового электролита β -циклодекстрином, 18-краун-6 и ПЭГ ($MW = 1500-6000$) показала, что при добавлении только первого найдены оптимальные параметры для сигнала тетрагептиламмония бромиды. Модификация фонового электролита позволяет успешно детектировать более широкий класс алкилсодержащих ЧАС, включая ЦТА-ОН за счет образования липофильного комплекса «гость-хозяин».

Метод КЭ позволяет обнаружить симметричные и несимметричные ЧАС: $R_nR'_{4-n}N^+X^-$, где R - алкильный радикал от C_1 до C_7 атомов углерода и $X^- = Cl^-, Br^-, OH^-$.

Так, для обнаружения ЧАС фармацевтического назначения [2], а именно N-бензил-N,N-диметил-2-{2-[4-(2,4,4-триметилпентан-2-ил)фенокси]этокси}этанаминия хлорида (бензетония хлорида) и бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммония хлорида более эффективное разделение достигается введением в фоновый электролит ПЭГ, приводящего к увеличению числа теоретических тарелок соответствующих сигналов.

Литература

1. Beck W. Capillary Electrophoresis of Organic and Inorganic Cations with Indirect UV Detection / W. Beck., H. Engelhardt // Chromatographia. 1992, V. 33, №. 7, P. 313-316.
2. Capillary electrophoresis methods for pharmaceutical analysis / Edited by S. Ahuja, M.I. Jimidar. Boston: Elsevier / Academic, 2008.
3. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. А.М. Волощука. М.: Научный совет Российской академии наук по хроматографии, 1996, 111-113 с.
4. Beckers J. L. The preparation of background electrolytes in capillary zone electrophoresis: Golden rules and pitfalls / J. L. Beckers, P. Bocek // Electrophoresis. 2003, V. 24, P. 518-535.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание 4-е. Москва: Химия, 1971.

Исследование реакций образования диметилгидразонов в водных и микроэмульсионных средах и их применение для последующего ВЭЖХ-УФ определения 1,1-диметилгидразина

Тимченко Ю.В.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: yury_tim@mail.ru

Гидразин и его производные с каждым годом все больше используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека, при этом ввиду их высокой токсичности установлены низкие нормативы содержания в объектах окружающей среды. Для решения задачи их определения, как правило, используют селективные хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ). Поскольку прямое определение гидразинов затруднено, наиболее часто прибегают к их предварительной дериватизации с образованием гидразинов, при этом известно, что от применяемого карбонилсодержащего реагента зависят практически все характеристики методики.

До настоящего времени отсутствуют принципы выбора реагентов для дериватизации гидразинов с целью достижения максимальной чувствительности. Такие исследования позволят более эффективно разрабатывать методики определения гидразинов. Кроме того, при образовании гидразинов во многих случаях необходимо ускорение протекания реакций до приемлемого для применения в современной аналитической химии. Перспективны в роли каталитических сред микроэмульсии, которые способны снижать время получения производных и увеличивать растворимость реагентов.

В работе на примере несимметричного диметилгидразина (НДМГ) исследовано влияние условий реакции (рН среды, концентрация реагента, температура и время реакции) на выход ароматических диметилгидразинов в водных средах, а также изучено протекание реакций дериватизации в присутствия микроэмульсий различного типа (прямая-обратная, катионная-анионная). Проведено сравнение и изучено влияние наличия гетероатома, а также размера конденсированной ароматической системы на выход дериватов и метрологические характеристики последующего ВЭЖХ-УФ определения.

Полученные данные расширяют область теоретических знаний по дизайну определяемой формы аналитов с заданными свойствами, демонстрируют перспективы дериватизации в микроэмульсионных средах. Пределы обнаружения НДМГ в водных образцах составили 1-2,5 мкг/л. Наилучшие результаты продемонстрировал 2-нафталинальдегид, обеспечивающий нижнюю границу определения 2,5 мкг/л, что позволяет проводить определение на уровне ПДК.

**Неинвазивный мониторинг диабета с помощью биосенсоров,
функционирующих в режиме генерации мощности**

Тихонов. Д.В., Карнова Е.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: tihonov.dv98@gmail.com

Сегодня более 400 миллионов человек во всем мире страдают от сахарного диабета. Для предотвращения негативных последствий диабета необходимо устройство, непрерывно определяющее концентрацию глюкозы в крови. Неинвазивные методы анализа сейчас являются наиболее перспективными методами в медицинской диагностике, поскольку позволяют избежать риска получения травм и заражения. При этом концентрации метаболитов определяют в экскреторных жидкостях, таких как, например, пот. Уровень концентрации глюкозы в поте может принимать достаточно низкие значения порядка 10 мкМ, поэтому требуется подобрать метод с наименьшим показателем сигнал-шум. Для достижения этой цели измерения можно проводить в режиме генерации мощности (преимущества использования которого были недавно показаны нашей научной группой [1]): он позволяет отказаться от использования потенциостата и тем самым упростить процедуру регистрации сигнала и увеличить соотношение сигнал-шум в 5-10 раз.

В качестве датчика использовали высокоэффективный биосенсор для определения концентрации глюкозы на основе берлинской лазури [2], наиболее эффективного электрокатализатора восстановления пероксида водорода, со следующими характеристиками: диапазон определяемых концентраций от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М глюкозы, коэффициент чувствительности: $0.041 \pm 0.004 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

В настоящей работе была создана система непрерывного мониторинга глюкозы в поте, состоящая из коллектора пота, биосенсора и подключенного к нему амперметра (Рис. 1). Также с использованием альтернативного метода проведена проверка правильности разработанной системы.



Рис. 1. Неинвазивный монитор

Аналитические характеристики разработанного монитора глюкозы: линейный диапазон определяемых концентраций 5 мкМ -1 мМ, предел обнаружения $c_{\min} = 4,95$ мкМ, чувствительность $S = 24 \pm 2 \text{ мА} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ($n = 3$, $P = 0,95$), сенсор стабилен в течение более 2 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-00392.

Литература

1. Komkova M. A., Karyakina E. E., Karyakin A. A. Noiseless performance of prussian blue based (bio)sensors through power generation // Analytical Chemistry. — 2017. — Vol. 89, no. 12. — P. 6290–6294.
2. Karyakin A. A. Advances of prussian blue and its analogues in (bio)sensors // Current opinion in electrochemistry. 2017. No 1. V. 5 P. 92–98.

Изучение оптимальных условий взаимодействия Zn (II), Cd (II) и Hg (II) с о-фенолазороданином

Увайсова С.М.

Аспирант 4 года обучения

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», химический факультет,
Махачкала, Россия

E-mail: smuvaisova@mail.ru

Цинк, кадмий и ртуть (II) являются токсичными металлами, поэтому их содержание в различных объектах подлежит постоянному контролю. В связи с этим, важнейшее значение для аналитической химии приобрела проблема разработки методов предварительного концентрирования и выделения микроколичеств тех или иных веществ, которые адекватны современным методам определения. Применяемые методы концентрирования должны быть экспрессными, надежными, избирательными и вместе с тем простыми.

Азосоединения на основе роданина представляют интерес для определения тяжелых металлов. Такие соединения более устойчивы в растворах, относительно хорошо растворяются, их реакции с элементами характеризуются необычайно высокой чувствительностью, контрастностью и избирательностью. Разнообразны области применения азороданинов в том числе их модифицированных и иммобилизованных форм, в неорганическом анализе — в фотометрии, дифференциальной, сорбционной и экстракционной фотометрии, в хроматографических методах анализа. Уникальные свойства этих реагентов, обладающие такими свойствами, определяют интерес исследователей к их дальнейшему изучению и более широкому использованию в химическом анализе. В этой связи синтез и исследование новых высокоизбирательных реагентов – актуальная задача [1].

С целью получения хелатообразующего сорбента на основе сополимера стирола и дивинилбензола марки 30/100 на данном этапе нами синтезирован и идентифицирован о-фенолазороданин [2]. Структура реагента изучена ИК–спектроскопическим и хромато-масс-спектрометрическим методами анализа.

Установлено, что наиболее устойчивые комплексы образуются при pH=9 и при длине волны $\lambda_{\max R}=400$ нм. Для выбора оптимальной длины волны нами сняты дифференциальные спектры поглощения. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 520 нм. Контрастность реакций составляет 120 нм. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом [3].

Изучено влияние времени и температуры на образование комплексов. Показано, что устойчивость комплексов во времени не изменяется. При увеличении температуры выше 50⁰C комплексы реагента с ионами цинка и кадмия разрушаются, а с ионами ртути (II) выпадает в осадок и раствор осветляется.

Методом изомольярных серий определен состав металлокомплексов. Установлено, что ионы цинка и ртути (II) взаимодействуют с реагентом в соотношении 1:2, а с ионами кадмия – в соотношении 1:1.

Литература

1. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение. // Успехи химии.1998. Т. 32.
2. Грищук А.П., Баранов С.Н. Синтез и превращения некоторых производных тиазолидина. II. Получение азороданинов// Журнал аналитической химии – 1958. – Т. 28. – №5.
3. Татаев О.А., Мирзаева Х.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в растворах. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 1986.

Электрохимический сенсор на основе поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофена)

Устименко О.О., Шавокина В.А., Андреев Е.А.

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: oustimenko99@gmail.com

Развитие новых подходов для диагностики генетических и инфекционных заболеваний диктует особый научный интерес к созданию таких биоаналитических систем, как ДНК-сенсоры. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в данной области является разработка электрохимических сенсоров ввиду их высокой чувствительности, экспрессности и относительной простоты использования [1]. Функционирование большинства электрохимических ДНК-сенсоров невозможно без участия редокс-активных меток или медиаторов, поэтому при разработке новых сенсорных материалов важно изучить взаимодействие чувствительного слоя с редокс-активным веществом. Таким образом, целью данной работы является определение редокс-медиатора (в данной работе $K_3[Fe(CN)_6]$) при помощи синтезированного полимера.

В качестве основы для ДНК-сенсора был выбран проводящий полимер поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофен) (ПЭДОТ- N_3). Этот материал позволяет провести функционализацию поверхности выбранными молекулами (в том числе цепочками ДНК, что особенно важно в случае ДНК-сенсоров) с высокими выходами [2]. Полимер ПЭДОТ- N_3 был получен электрополимеризацией ЭДОТ- N_3 на планарных электродах в водной среде в потенциодинамическом режиме. Для оценки взаимодействия медиатора с полученным полимером вычислили значение стандартной электрохимической константы переноса электрона от электрода к медиатору для чистого и модифицированного ПЭДОТ- N_3 электродов. Константу рассчитывали исходя из данных циклических вольтамперограмм, зарегистрированных при разных скоростях развертки потенциала и фиксированной концентрации феррицианида. Электрохимическая константа для электрода, модифицированного ПЭДОТ- N_3 , в 2 раза превышает константу, полученную для чистого электрода, что указывает на повышение чувствительности определения $[Fe(CN)_6]^{3-}$ для модифицированного электрода по сравнению с немодифицированным.

В дальнейшем планируется определить аналитические характеристики чистого и модифицированного ПЭДОТ- N_3 электродов: коэффициент чувствительности, диапазон определяемых концентраций и предел обнаружения $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Кроме того, необходимо определить аналогичные характеристики и значения электрохимических констант для электродов, модифицированных незамещенным ПЭДОТ и метилхлорид-ПЭДОТ.

Литература

1. Hang-Beom Bu, "Click"-functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) // ChemCommun/ 2008, p.1320-1322.
2. Daugaard, A.E. Conductive polymer functionalization by click chemistry // Macromolecules/ 2008, №41. P.4321-4327.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00264).

Хроматографическое разделение стероидных гликозидов клеточной культуры диоскорей дельтовидной.

Федорова Е.С.

Студентка, 6 курс специалитет

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

E-mail: fedorovaels@rambler.ru

Диоскорейя (лат. *Dioscoréa*) - это род, в который входит более 600 видов цветковых растений семейства Dioscoreaceae. На данный момент проведено множество фармакологических исследований для определения биологической активности соединений, содержащихся в данном растении. Так было обнаружено, что оно обладает цитотоксическим, иммуномодулирующим, антимикробным, гормональным и другими важными лечебными свойствами [1]. Наличие данных свойств обусловлено содержанием биологически активных соединений – сапонинов. Около 50 стероидных фураностаноловых и спиростаноловых сапонинов было обнаружено и охарактеризовано в 13 видах Диоскорейи.

Традиционно стероидные сапонины извлекают из интактного растения, наибольшее содержание которых обнаруживается в его корнях. Однако извлечение сапонинов в индивидуальном виде для изучения их свойств из растения требует трудоемкой пробоподготовки, которая включает многократную жидкость-жидкостную экстракцию с использованием неэкологических растворителей, таких как петролейный эфир, хлороформ и этилацетат. После проведения экстракции необходимо также многократное разделение с помощью препаративной хроматографии. Все эти этапы делают процесс время- и энергозатратным, что затрудняет ход исследования. Однако разработка биотехнологического метода выделения необходимых соединений извлечение их из клеточных культур позволила упростить этот процесс [2]. Многие процессы, которые происходят в клетках, культивируемых *in vivo*, такие как вторичный метаболизм, имеют ряд особенностей, специфичных для культивируемых клеток, в результате чего состав соединений может значительно отличаться от такового у интактного растения, как например синтез обоих стереоизомеров, что является нехарактерным для аналогичного синтеза происходящего в клетках растения. Таким образом, анализ метаболитов из клеточных культур является важной задачей для биохимии и, особенно, фармакологии, в связи с различной биологической активностью, проявляемой изомерами одного и того же соединения.

В нашей работе мы разработали методику препаративного выделения в индивидуальном виде из клеточной культуры растения *Dioscorea Deltoidea* трех стероидных сапонинов и их изомеров: протодиосцина, дельтозида и сапонины, не описанного ранее в литературе, для дальнейшего определения его структуры с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии высокого разрешения. Оптимизация процесса включала в себя варьирование следующих условий хроматографического разделения: неподвижной и подвижной фаз, модификатора элюента и его концентрации, температуры термостата колонки, объема вводимой пробы и скорости потока. Было получено, что наибольшее разделение достигается в изократическом режиме при изменении скорости потока в течение анализа при температуре термостата колонки 22°C и объема ввода пробы – 2 мкл.

Литература

1. Sautour M., Mitaine-Offer A.C., Lacaille-Dubois M.A. // J. Nat. Med. 2007. V.61. P. 91–101.
2. Khandya M. T., Titova M. V., Konstantinova S. V., Kochkina D. V., Ivanov I. M., Nosov A. M. // Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya. 2016, V. 52, No. 6, P. 614–620.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146), предоставленного Московскому государственному университету.

Определение фенольных соединений методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Ферри М.В., Еремина О.Е.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: mary_parshina@mail.ru

Высокое содержание одних из наиболее опасных экотоксикантов – фенолов, алкилфенолов, хлорфенолов и нафтолов в сточных водах и почвах, обусловленное активным использованием данных соединений во многих областях промышленности (производстве красок, синтетических смол, ядохимикатов и др.), процессами очистки и транспортировки нефти, утилизации сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, а также синергизм их токсического действия требуют разработки экспрессных и чувствительных методов их определения в объектах окружающей среды [1, 2].

Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной задачи заключается в использовании спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [3]. Усиление сигнала комбинационного рассеяния КР на шероховатой поверхности благородных металлов в $10^{10} - 10^{14}$ раз и его регистрация в «области отпечатков пальцев» ($1500 - 650 \text{ см}^{-1}$) позволяют снизить пределы обнаружения и идентифицировать индивидуальные соединения в смесях сложного состава.

В настоящей работе предложена методика определения фенола и его производных в многокомпонентных смесях. Сигнал ГКР был получен путем образования окрашенных комплексов с переносом заряда фенолов с π -акцепторными соединениями: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном и 2,3,5,6-тетрацианохинодиметаном в неполярных средах и тетранитрофлуореноном – в полярных. Разработаны методики определения индивидуального фенола, а также *o*-хлорфенола, *m*-крезола, 2,5-диметилфенола и 2,6-диметилфенола в смеси в присутствии их изомеров: *n*-хлорфенола, *o*-крезола, 2,6-диметилфенола и 2,5-диметилфенола, соответственно (ДОК $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$ М, предел обнаружения 0.3 мкМ).

Литература

1. Michałowicz J., Duda W. Phenols – Sources and toxicity // Pol. J. Environ. Stud. 2007. V. 16. P. 347–362.
2. Shiu W.-Y., Ma K.-C., Varhaničková D., Mackay D. Chlorophenols and alkylphenols: A review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment // Chemosphere. 1994. V. 29. P. 1155–1224.
3. Haynes C.L., McFarland A.D., Van Duyne R.P. Surface-enhanced Raman spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. 2005. P. 339A – 346A.

Применение треугольных нанопластинок серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии

Фурлетов А.А.

Аспирант 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: aleksei_furletov@mail.ru

В последнее время треугольные нанопластины (ТНП) серебра привлекают все более широкое внимание исследователей в связи с наличием у них уникальных физико-химических свойств, связанных с анизотропией. Оптические свойства ТНП серебра обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса, которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц. Высокая чувствительность ТНП серебра в отношении многих важных аналитов в сочетании с относительной простотой получения и нестандартными способами генерации сигнала делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам. Поиск новых вариантов применения ТНП серебра в спектрофотометрии является актуальной задачей аналитической химии.

Цель работы заключалась в разработке новых вариантов применения ТНП серебра и твердофазных аналитических реагентов на их основе для определения соединений методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

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

Изучены возможности использования ТНП серебра в виде коллоидного раствора в спектрофотометрии для определения ртути(II), пероксидов, тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов. Выявлено влияние pH, времени взаимодействия, концентрации ТНП серебра, концентрации определяемых и посторонних соединений на величину аналитического сигнала. Разработаны способы спектрофотометрического определения ртути(II), надуксусной кислоты, пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида, цистеина, 2-меркаптоэтанола, цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты, адреналина, норадреналина, допамина, добутамина, гомованилиновой и ванилилминдальной кислот с использованием ТНП серебра. Пределы обнаружения соединений в выбранных условиях составляют 10^{-8} – 10^{-6} М, диапазоны определяемых содержаний составляют около порядка величины. Относительное стандартное отклонение результатов определений не превышает 0.06. Предложенные подходы применены для анализа реальных объектов.

Изучена сорбция ТНП серебра на пенополиуретане и предложен сорбционный способ получения нанокompозитного материала на основе пенополиуретана и ТНП серебра в качестве нового твердофазного аналитического реагента для спектроскопии диффузного отражения. На примере определения ртути(II) продемонстрирована возможность использования пенополиуретана, модифицированного ТНП серебра, в химическом анализе. Предел обнаружения ртути(II) в выбранных условиях равен 48 мкг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 150 – 1000 мкг/л. Показано, что увеличение объема анализируемого раствора с 5.00 мл до 100.0 мл позволяет снизить предел обнаружения ртути(II) до 5 мкг/л. Другими преимуществами нанокompозитного материала являются удобство в работе и возможность использования для регистрации аналитического сигнала дешевого и компактного мини-спектрофотометра – калибратора монитора.

Искажение ГХ/МС данных при конвертации в другой формат

Хрисанфов М.Д.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: khrisanfovsmike@gmail.com

Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием является одним из самых эффективных методов качественного и количественного анализа сложных смесей органических соединений. Сырые ГХ/МС данные, как правило, можно обрабатывать только в программном обеспечении, поставляемом с прибором. Для использования сторонних программ и/или применения собственных алгоритмов обработки данных необходимо провести конвертацию в другой формат (обычно NetCDF или CSV). Алгоритмы, используемые при конвертации сырых данных, в подавляющем большинстве случаев, являются проприетарными, то есть производитель программного решения не предоставляет информации о принципах их работы.

В данной работе сравнили результаты конвертации ГХ/МС данных из формата NetCDF в формат CSV при использовании нескольких программ. Обнаружили, что ГХ/МС данные, сконвертированные в формат CSV при использовании ряда доступных программ, могут существенно отличаться друг от друга. По этой причине мы создали собственную компьютерную программу (написанную на языке Python), позволяющую проводить конвертацию из формата NetCDF в CSV. Это позволило разобраться в причинах различия результатов конвертации и предложить возможные варианты логики работы всех рассмотренных программ.

**Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) в качестве новой стационарной фазы
для газовой хроматографии**

Хульт Е.К.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
специализированный учебно-научный центр (факультет), Москва, Россия
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

E-mail: jennie.hult@bk.ru

Разработка и исследование новых высокоселективных и эффективных сорбентов для газовой хроматографии (ГХ) является актуальной задачей современной аналитической химии. Органические полимеры с высокой проницаемостью могут являться потенциальными кандидатами для использования в качестве неподвижных фаз в ГХ, однако в настоящий момент единственным «мембранным» полимером, нашедшим применение в ГХ является поли(триметилсилилпропин). Исследуемый в настоящей работе поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) (ПТБСТ) получен в лаборатории кремнийорганических соединений ИХС РАН наряду с другими кремнийсодержащими трициклонононовыми полимерами [1] и проявляет высокую газопроницаемость и, с учетом отрицательной температуры стеклования, может рассматриваться качестве стационарной фазы в ГХ.

Цель работы состоит в исследовании физико-химических характеристик сорбции легких углеводородов на ПТБСТ, используемом в качестве стационарной фазы. Энтальпия и энтропия сорбции н-гексана, н-гептана, н-октана, бензола, толуола, м- и п-ксилола, н-бутанола и этанола были рассчитаны с использованием кривых Вант-Гоффа, которые представляют собой зависимость константы распределения вещества от обратной температуры. Эффективность колонки оценивали путем построения кривой Ван-Деемтера $H = A + B/u + C \cdot u$ (где H – высота эквивалентная теоретической тарелке, u – линейная скорость потока газа-носителя, коэффициенты A, B и C описывают вклады различных диффузионных процессов), описывающей кинетику процесса сорбции [3].

Одной из главных проблем использования полимерных неподвижных фаз в ГХ является термическая стойкость полимера. Для оценки термической стабильности ПТБСТ колонка была прогрета при 170°C и 200°C в течение 7 ч и 11 ч, соответственно. После каждого этапа прогрева эффективность и энтальпия и энтропия сорбции были рассчитаны заново.

Рассчитанные значения энтальпии сорбции для исходной колонки изменялись для углеводородов в диапазоне от -28 до -37 кДж/моль и практически не изменялись после обеих стадий прогрева. Для двух исследованных спиртов энтальпия сорбции росла после каждого этапа. Величина падения энтропии для углеводородов также практически не изменялась после прогрева колонки и составляла от -41 до -51 Дж/(моль*К) для исходного полимера, а для спиртов увеличивалась, причем для этанола практически втрое от -33 до -87 Дж/(моль*К). Эффективность колонки сохранялась после первого прогрева (21000 тт/колонка), однако падала после второго не менее чем на 40%. Таким образом, долговременное нагревание при температурах до 170°C практически не влияет на термодинамику и эффективность сорбции. В целом полимер оказался более термически устойчив, чем его предшественники [1], а разделение до гексана включительно занимает не более 2 мин. Такие характеристики сорбента могут быть использованы для экспресс-анализа легких газов.

Литература

1. Yakubenko E. et al. New stationary phases for gas chromatography based on polymers with intrinsic porosity // *Analytica chimica acta*. – 2017. – Т. 986. – С. 153-160.
2. Yuri Yampolskii, Nikolay Belov. Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography. // *Macromolecules*. - 2015. – Vol. 48, N 19. – P. 6751–6767.

Изучение хроматографических свойств неподвижных фаз на основе диоксида титана в режиме гидрофильной хроматографии

Царенко Е.А., Попов А.С.

Студентка 5 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: carenkok96@mail.ru

Использование классических сорбентов на основе силикагеля ограничивает возможности метода гидрофильной хроматографии (ГИХ) в варьировании рН водных буферных растворов. Использование альтернативной матрицы для сорбентов, в частности, диоксида титана, представляет многообещающую перспективу благодаря альтернативной селективности, обеспечиваемой возможностью его катионо-, анионо-, а также лигандообменных взаимодействий с аналитами. Механическая прочность и химическая инертность такого материала позволяет работать во всем диапазоне рН подвижной фазы, что является ключевым фактором влияния на селективность и эффективность в гидрофильной хроматографии.

В ходе работы изучены хроматографические свойства диоксида титана марок Aldrich (рутил, размер частиц <5 мкм) и Sachtopore (анатаз, размер частиц 5 мкм). С целью изменения селективности и эффективности проведено модифицирование частиц диоксида титана путем адсорбционного закрепления полиэтиленimina (ПЭИ) с последующей сшивкой молекул ПЭИ 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром.

Сравнительный анализ хроматографических свойств неподвижных фаз проводили с использованием стандартных аналитов теста Танака и модельных смесей водорастворимых витаминов (тиамин, рибофлавин, никотиновые кислота и амид, пиридоксин и цианокобаламин) в диапазоне рН 3-11, варьируя состав и концентрацию буферных растворов в подвижной фазе. В случае сорбента марки Aldrich не удалось достичь приемлемого удерживания модельных витаминов; лучшие хроматографические параметры и эффективность до 15000 тт/м получены при элюировании 10% ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 5.8 и 90% ацетонитрила. Модифицирование диоксида титана полиэтиленимином привело к значительному увеличению факторов удерживания витаминов, что позволило разделить модельную смесь витаминов в градиентном режиме при таком же составе подвижной фазы. Для сорбента марки Sachtopore лучшие показатели факторов удерживания витаминов с эффективностью до 35000 тт/м получили при элюировании 18% 5мМ фосфатного буферного раствора, рН 8.0 и 82% ацетонитрила, $\lambda_{\text{г}}=270$ нм. Время разделения модельной смеси составило 5 мин.

В работе продемонстрированы возможности новых сорбентов для ГИХ на основе диоксида титана, представляющие альтернативную селективность по сравнению с традиционными сорбентами на основе силикагеля благодаря иным свойствам и заряду поверхности, а также устойчивости в широком диапазоне рН подвижной фазы.

Использование мультиспектральной съёмки для определения действующего вещества в лекарственном препарате «Левомецетин»

Чапленко А.А.

Аспирант

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

E-mail: a.a.chaplenko@yandex.ru

В основе метода мультиспектральной съёмки лежит получение фотографий объекта в нескольких спектральных диапазонах с последующим анализом полученных данных. Главное преимущество мультиспектральной съёмки – получение за очень маленький промежуток времени большого объёма информации и о качественном и количественном составе объекта [1]. Для мультиспектральной фотосъёмки возможно использование, как дорогой профессиональной аппаратуры, так и бытовых цветорегистрирующих устройств – фотокамер и сканеров. Выделение спектральных областей изображения образца достигается при этом разделением на исходные *R*, *G*, *B* цвета в графическом редакторе. Аналитические системы на основе планшетного сканера отличаются высоким пространственным разрешением, но низким спектральным [2]. Для решения этой проблемы в настоящей работе предложено дополнить *RGB*-анализ изображений образцов химическим цветометрическим анализом путем получения мультиспектральных изображений не только интактного объекта анализа, но и окрашенных продуктов его взаимодействия с хромогенными соединениями (веществами, изменяющими свою окраску при химическом/физико-химическом взаимодействии с аналитом).

Для апробации предложенного способа авторами выбран широко применяемый антибиотик левомецетин. В качестве хромогенных соединений предложен набор веществ, предложенных в нормативной документации на препарат для проведения аналитических цветных реакций – NaOH, AgNO₃, индикатор красный очаровательный. Изображения образцов получали с помощью планшетного сканера с последующей обработкой в графическом редакторе и определением светлот *R*, *G*, *B* каналов (рис.1). Стандартные образцы готовили, используя стандарт левомецетина Европейской Фармакопеи.

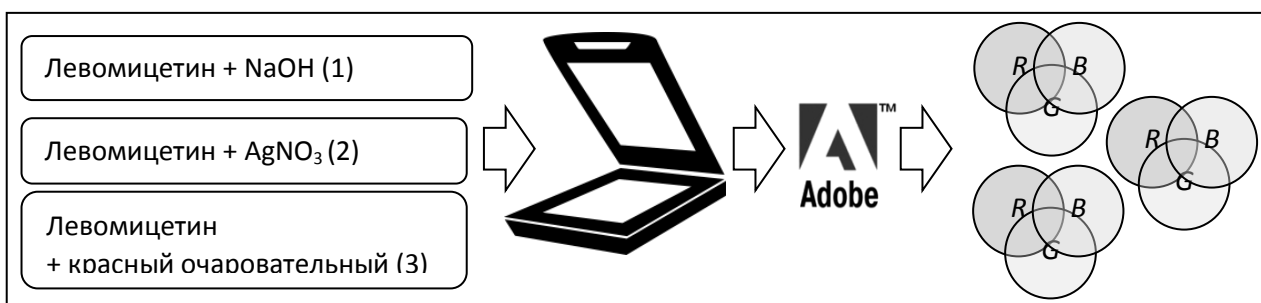


Рис. 1. Предложенная схема анализа лекарственного препарата.

Метрологическую обработку полученных результатов проводили способом регрессии на главные компоненты (PCR). Разработанный подход позволяет определять содержания левомецетина порядка 10^{-4} – 10^{-2} М с высокой правильностью (подтвержденной фармакопейной методикой [3]) и воспроизводимостью ($s_r < 0,08$, $c = 3 \cdot 10^{-4}$ М).

Литература

1. Liang H. Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation // Applied Physics A. 2012. V. 106. №. 2. P. 309-323.
2. Qin J., Chao K., Kim M. S., Lu R., Burks T. F. Hyperspectral and multispectral imaging for evaluating food safety and quality // Journ. Food Eng. 2013. V. 118. №. 2. P. 157-171.
3. Государственная Фармакопея РФ. XIV издание. ФС.2.1.0207.18 «Хлорамфеникол».

Высокочувствительное детектирование галоген-ионов методом ПАЛДИ-МС

Чиварзин М.Е.¹

Младший научный сотрудник

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, лаборатория масс-спектрометрии
Москва, Россия

E-mail: chivarzin@yandex.ru

Определение состава анионов в водных растворах в настоящее время производится в большинстве случаев ионной хроматографией. Пределы детектирования составляют 10^{11} – $n \times 10^{11}$ г (в зависимости от аниона и прибора) и время анализа анионов F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} составляет 10 – 20 минут (и более) в зависимости от колонки, режима элюирования (изократический или градиентный) и состава элюента. Время анализа абсорбата на содержание этих анионов в выбранных нами изократических условиях составляет 7 минут. Актуальным являлось снижение времени анализа с целью увеличения производительности определения суммарного содержания галогенорганических соединений в анализируемых пробах. В связи с этим была изучена возможность регистрации в водных растворах анионов F^- , Cl^- , Br^- как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометра с ПАЛДИ, на уровне следов в зависимости от количества аналита (10^{-13} – 10^{-12} г и ниже) в пробе 1 мкл. В литературе решение такой задачи не рассматривалось.

Для высокочувствительного обнаружения ионов галогенидов, полученных из сложных органических матриц методом окислительной конверсии, суспензию $AgCl$, полученную внемишени, наносили на мишень. Были изучены мишени из нержавеющей стали, золота, покрытые скотчем и анкор-чип. Изученные количества – 10^{-12} – 10^{-10} г.

Наилучшие результаты получены с двумя последними мишенями. Несмотря на невысокую воспроизводимость, полученные сигналы позволяют осуществлять скрининг проб даже для количеств 10^{-12} . Зарегистрированные масс-спектры содержали пики трех интенсивных ионов, соответствующих $AgCl_2^-$, $Ag_2Cl_3^-$ и $Ag_3Cl_4^-$ и были свободны от других ионов.

Из данных следует, что проведенное исследование позволило с высокой селективностью и чувствительностью регистрировать от 10^{-11} до 10^{-13} г Cl^- , благодаря регистрации масс-спектров, состоящих только из пиков ионов, соответствующих $AgCl_2^-$, $Ag_2Cl_3^-$ и $Ag_3Cl_4^-$. Такие результаты в литературе неизвестны.

Новые сорбенты для гидрофильной хроматографии, полученные по мультикомпонентной реакции Уги

Чикурова Н.Ю.

Студент 6 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: chikurova.nu@yandex.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) представляет альтернативный и эффективный подход к разделению полярных соединений на полярных сорбентах. Однако на сегодняшний день существует недостаточное количество селективных неподвижных фаз для ГИХ. Более того, необходим простой в осуществлении метод управления селективностью сорбентов, зависящей от структуры их функционального слоя и способа его прикрепления к матрице. Именно поэтому разработке новых сорбентов уделяется большое внимание.

В работе получены новые гидрофильные сорбенты путем ковалентного модифицирования аминопропилсиликагеля полярными фрагментами с амино-, гидроксидными и амидными группами по мультикомпонентной реакции Уги, характеризующейся быстротой протекания и мягкими условиями проведения. Сорбент, синтезированный с использованием простых и доступных исходных соединений (ацетон, уксусная кислота, *трет*-бутил изоцианид), продемонстрировал высокую эффективность и селективность по полярным анализам различных классов. Варьирование реагентов в такой клик-реакции позволяет получить большое число производных, различающихся между собой функциональными группами и их количеством. В работе варьировали один из четырех компонентов реакции Уги, а именно кислоту, с целью дальнейшего увеличения селективности и эффективности гидрофильных неподвижных фаз. Так, используя на этапе синтеза уксусную, гликолевую, молочную и глюконовую кислоты, были получены сорбенты с разным функциональным слоем, а также сорбент с пространственным удалением функционального слоя с помощью линкера. Для характеристики сорбентов использовали тест Танака, позволяющий оценить и сравнить их селективность и вклад вторичных взаимодействий в удерживание определяемых веществ.

Увеличение гидрофильности функционального слоя сорбента благодаря использованию кислоты позволило разделить 9 сахаров: рибозу, ксилозу, арабинозу, фруктозу, маннозу, глюкозу, сахарозу, мальтозу и лактозу — за 12 минут с эффективностью до 25000 тт/м при составе подвижной фазы 15/85 об.% H₂O/CH₃CN и рефрактометрическом детектировании (размеры колонок 3×100 мм). Кроме того, изменение структуры и гидрофильности кислоты в функциональном слое привело к существенному увеличению селективности по отношению к веществам кислотного характера и возрастанию их факторов удерживания, что позволило разделить 12 органических кислот: пировиноградную, молочную, уксусную, гликолевую, аскорбиновую, фумаровую, глюконовую, глутаровую, янтарную, малоновую, винную и щавелевую кислоты за 12 мин, $\lambda_{\text{п}}=200$ нм. На всех синтезированных сорбентах возможно разделить 7 водорастворимых витаминов: никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, цианокобаламин, никотиновую и аскорбиновую кислоты — за 10 мин с помощью градиентного элюирования, $\lambda_{\text{п}}=270$ нм и 7 аминокислот: фенилаланин, метионин, тирозин, пролин, аспарагин, серин и аланин — за 20 — 27 мин, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм.

Количественное определение сахаров в сладких напитках и органических кислот в вине с использованием метода «введено-найдено» позволило подтвердить применимость полученных сорбентов к анализу реальных объектов.

О новых подходах к прямому определению фтора и кислорода в диэлектрических материалах с помощью масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда.

Чучина В.А., Ганеев А.А., Губаль А.Р.

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vikky95bodnar@gmail.com

Количественное определение лёгких элементов с высоким потенциалом ионизации, таких как фтор и кислород, в диэлектрических материалах является крайне важной и сложной задачей для большинства современных аналитических методов. В частности, это анализ стехиометрии в нелинейных оптических материалах, количественное определение примесей и загрязняющих веществ на всех этапах производства.

В данной работе был разработан новый подход к определению фтора и кислорода в диэлектрических кристаллах типа КТР на основе метода время-пролётной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (GD MS) [1-3]. Обычно используемый в масс-спектрометрии в качестве разрядного газа Ar имеет слишком низкую энергию метастабильных уровней (11,6-11,8 эВ), что недостаточно для эффективной ионизации фтора (17,42 эВ) и кислорода (13,62 эВ) в условиях Пеннинговской ионизации. Для решения данной проблемы были разработаны следующие подходы: применение механизма ударной электронной ионизации [1,2] и использование в качестве разрядного газа Ne [3], имеющего более высокий метастабильный уровень (16,6 эВ).

Для исследования процессов ионизации фтора и кислорода в аргоне и неоне использовался времяпролётный масс-спектрометр Люмас-30 с импульсным тлеющим разрядом постоянного тока. Были оптимизированы следующие параметры: задержка выталкивающего импульса, длительность разряда, давление и напряжение в разрядной ячейке. Затем были получены коэффициенты относительной чувствительности для количественной оценки состава кристаллов КТР и сертифицированного материала и определены пределы обнаружения. Проведена количественная оценка всех составляющих элементов в монокристаллах КТР (F, K, O и P). В качестве метода сравнения использовался метод СЭМ ЭДС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-20089). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

Литература

1. V. Bodnar, A. Ganeev, A. Gubal, N. Solovyev, O. Glumov, V. Yakobson and I. Murin. Pulsed glow discharge enables direct mass spectrometric measurement of fluorine in crystal materials – Fluorine quantification and depth profiling in fluorine doped potassium titanyl phosphate. // Spectrochim. Acta B. 2018. 145. p. 20-28.
2. A. Gubal, A. Ganeev, V. Bodnar, N. Solovyev, Y. Lyalkin, O. Glumov and V. Yakobson. Direct determination of oxygen and other elements in non-conducting crystal materials by pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry with potassium titanyl phosphate as an example. // Vacuum. 2018. 153. p. 248-253.
3. A. Ganeev, A. Gubal, V. Chuchina, Y. Lyalkin, O. Glumov, V. Yakobson, N. Solovyev. Neon plasma for effective ionisation of oxygen and fluorine in pulsed glow discharge – high ionisation energy elements' quantification in potassium titanyl phosphate single crystals. // J. Anal. At. Spectrom. 2019. DOI: 10.1039/C8JA00378E.

Нитритный состав воды Волги в условиях антропогенных нагрузок г. Твери

Шарапова Л.А.

Студентка, 1 курс магистратуры

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

E-mail: Lyub199@yandex.ru

Минеральные формы азота, растворенного в реках, ухудшают не только потребительские качества воды, но и значительно влияют на продуктивность гидробионтов [1]. В соответствии с этим установлены жесткие рамки ПДК нитрит-ионов как для питьевой воды – 3,3 мг/л [2], так и для водных объектов рыбохозяйственного значения – 0,08 мг/л.

Нитрит-ионы могут попадать в водоемы посредством различных причин. Их появление в воде может быть связано с бактериальными процессами окисления ионов аммония (нитрификация) или восстановления нитрат-ионов (денитрификация). Кроме того, появление нитрит-ионов в водоемах обусловлено также загрязняющими факторами, то есть антропогенным влиянием за счет использования воды в технологических процессах производства и ее последующей недоброкачественной очистки или загрязнением коммунальными сетями.

В своей работе по анализу содержания нитрит-ионов мы использовали методику, допущенную для целей государственного экологического контроля ПНФ Ф 14.1:2.3-95 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса».

По результатам нашего анализа осенью 2018 г. на входе Волги в г. Тверь (р-н Мигалово) в реке содержалось нитрит-ионов 0,07 мг/л (в пересчете на азот 0,0175 мг/л). Ниже впадения в Волгу правого притока р.Тьмаки, в устье которой нами установлено содержание нитрит-ионов 0,063 мг/л (в пересчете на азот 0,016 мг/л), в районе кинотеатра «Звезда» содержание нитрит-ионов составило уже 0,076 мг/л (т.е. возросло по сравнению с данными по содержанию нитрит-ионов на входе Волги в г. Тверь, несмотря на разбавление водами Тьмаки). На выходе из г. Твери в Волге в районе ВНИИ синтетического волокна с опытным заводом, после впадения в нее левого притока реки Тверцы (в устье Тверцы установлено содержание нитрит-ионов 0,058 мг/л), уже с учетом разбавления водами реки Тверцы, содержание нитрит-ионов составило 0,078 мг/л (в пересчете на азот 0,0195 мг/л).

Полученные результаты свидетельствуют, что содержание нитрит-ионов находится на уровне крайне близком к ПДК. Данный фактор должен стать сигналом для будущего контроля чистоты водных объектов г. Твери и Тверской области. Наличие нитрит-ионов в природной воде является важным показателем и характеризует чистоту водоема, поэтому важно не допускать искусственный рост уровня нитрит-ионов вследствие загрязняющих факторов.

Литература

1. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Многолетняя изменчивость стока нитратного и нитритного азота р. Амур у Хабаровска // Водные ресурсы, 2014, 41, №4, С. 412-418.
2. СанПиН 2.1.5.980-00. ПДК водных объектов питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования.

**Гидрофобная жидкая эвтектика на основе ванилина
для экстракционного выделения металлов**

Шаров А.В.

Аспирант 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ragetfw@gmail.com

Жидкие эвтектики (ЭЖ; англ. deep eutectic solvents, DES) обладают рядом свойств, обуславливающих перспективность их применения в качестве экстракционных растворителей: нелетучесть, способность солубилизировать соединения различной природы, варьированность физико-химических характеристик за счёт подбора компонентов и их соотношений. «Составная» природа ЭЖ обеспечивает большой потенциал для подбора комбинаций доступных, дешёвых, экологически безопасных (в том числе природных) компонентов, дающих эвтектику. Процедура получения ЭЖ, как правило, очень проста, не требует использования растворителя и чаще всего сводится к совместному плавлению исходных компонентов при умеренном нагревании. Несмотря на то, что ЭЖ считаются «зелёными» растворителями, в литературе нередко встречаются сообщения об эвтектиках на основе компонентов, которые нельзя назвать безопасными (например, фенол и его замещённые аналоги) [1].

В настоящей работе в качестве «зелёной» альтернативы фенолу в составе гидрофобных ЭЖ использовали ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид; $t_{пл.}$ 81-83°C) – продукт многотоннажного производства (ок. 20 тыс. тонн в год), получаемый как путём химического синтеза, так и выделением из возобновляемого растительного сырья [2]. Жидкую при комнатной температуре гидрофобную эвтектику (DES₈) получили в сочетании с бромидом тетра-*n*-октиламмония (N₈₈₈₈Br) при соотношении ванилин:N₈₈₈₈Br = 2:1(моль). При уравнивании с водой полученная ЭЖ устойчива в широком интервале значений pH (1÷12). Содержание воды в DES₈ при насыщении составляет 3,3 мас.%. Изучили распределение ряда ионов переходных металлов (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) в системе DES₈-вода в зависимости от pH, исходной концентрации металлов в водной фазе и времени контакта фаз. Найдены оптимальные условия экстракции металлов в DES₈, при которых степень извлечения металлов составляет более 90% (вплоть до количественной экстракции). Изучили возможность реэкстракции ионов металлов растворами соляной и азотной кислот, а так же ЭДТА. Найдены оптимальные условия реэкстракции.

Литература

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 21. P. 11060–11082.
2. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4, № 1. P. 35–46.

Анализ типов модификаторов поверхности нанокристаллического кремния.

Шаронова Н.В.

*Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: ninavsharonova@yandex.ru

Исследование конъюгатов на основе частиц нанокремния являются привлекательными для большого числа исследователей, это связано с возможностями использования уникальных электронно-оптических свойств, которыми обладают эти частицы и материалы, созданные на их основе. Меняя функцию распределения наночастиц по размерам, их концентрацию в материале и соответствующим образом модифицируя состояние их поверхности, можно целенаправленно изменять спектральные характеристики нанокompозитного материала в целом. Основным преимуществом наночастиц и композитов на основе кремния для использования в *in vitro* и *in vivo* приложениях является биосовместимость, в организме здорового человека, частицы нанокремния биотрансформируются организмом, превращаясь в ортокремниевую кислоту, в отличие от других наноматериалов и функциональных групп, которые используются в настоящее время для биологических применений и проявляют цито-токсичность и генную токсичность [1]. Модификация поверхности наночастиц может быть использована при регулировании их взаимодействия с иммунной системой организма человека. Иммунная система распознает наночастицы и реагирует на их присутствие в организме, вызывая фагоцитоз. При использовании НЧ для направленной доставки лекарственных препаратов стараются подавить этот неспецифический иммунный ответ путем создания биосовместимых оболочек [2].

В работе проведен анализ наночастиц кремния, состоящего из кристаллического ядра кремния, покрытого оболочкой диоксида кремния. Методом малоуглового рентгеновского рассеивания получали данные функции распределения частиц по размеру в зависимости от температуры отжига. Максимальный размер частиц составил бнм, полученные частицы гидрофобны. Выбраны оптимальные условия получения наночастиц кремния. В качестве модификаторов гидрофобной поверхности наночастиц кремния выбраны следующие полимеры: Cremophor RH40 (PEG-40 HydrogenatedCastorOil, BASF), поливинилпирролидон (PVP) (Povidone K25, BASF), чередующийся сополимер малеинового ангидрида и 1-октадецена (PMAO, Mn 30000-50000, Aldrich), сополимерполиэтиленгликоля с поли- ϵ -капролактоном и полимолочной кислотой PEG-PCL, PEG-PLLA. Гидродинамический диаметр конъюгатов, полученных в результате модификации частиц нанокремния оценивали методом динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц (90 PlusParticleSizeAnalyzer (Brookhaveninstrumentscorporation, США), а также методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на анализаторе размеров частиц NANOPHOX (SYMPATEC GmbH). Установлено, что образцы nc-Si-Cremophor, nc-Si-PVP, nc-Si-PMAO характеризуется узким распределением по размерам 8-10нм, и достаточной стабильностью по сравнению с образцами nc-Si-PEG-PCL, nc-Si-PEG-PLLA со средним диаметром частиц от 150 до 400 нм. Получены три типа оболочек: nc-Si-Cremofor, nc-Si-PVP, nc-Si-PMAO; представляющих интерес для дальнейших *in vivo* и *in vitro* исследований, обладающих набором различных характеристик и свойств удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к флуоресцентным меткам.

Литература

1. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М., 2011.
2. Pich A., Zhang F., Shen L., Berger S., Ornatsky O., Baranov V., Winnik M.A. Biocompatible hybrid nanogels. // Small. - 2008. - Vol.4. - №12. - P. 2171–2175.

Металл-аффинные сорбенты для извлечения фторхинолонов на основе O-, N-, и N,O-карбоксихитозанов

Шашура Д.А.^{1,2}, Привар Ю.О.², Пестов А.В.³, Братская С.Ю.^{1,2}

Студентка, 1 курс магистратуры, инженер 1 категории

¹ *Дальневосточный Федеральный университет,
химический факультет, Владивосток, Россия*

² *Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

³ *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: shashura_d.a@mail.ru

Традиционные технологии очистки воды не обеспечивают на сегодняшний день эффективного удаления новых классов загрязняющих веществ – фармпрепаратов и агрохимикатов, а также токсичных ионов металлов и металлоидов при их низких содержаниях. Учитывая разную природу поллютантов, одним из возможных решений проблемы является использование комбинации высокоаффинных материалов со специфическими сорбционными свойствами. Каждый такой фильтр можно рассматривать как LEGO-блок, а их количество в фильтрующем устройстве, тип и емкость регулировать в зависимости от характера и концентрации загрязняющих веществ.

В данной работе предложен способ получения металл-аффинных сорбентов на основе карбоксихитозанированных производных хитозана и исследована эффективность этих материалов для извлечения из водных растворов антибиотиков фторхинолонового ряда. Гранулированные сорбенты получены путем сшивки эпихлоргидрином коммерчески доступных карбоксиметилхитозанов, отличающихся положением заместителя в мономерном звене. В роли металлоцентров в металл-аффинных сорбентах выступали ионы Cu(II) и Al(III), образующие наиболее устойчивые комплексы как с карбоксихитозановыми производными хитозана, так и со многими антибиотиками фторхинолонового ряда.

Эффективность извлечения фторхинолонов полученными материалами исследовали в зависимости от содержания металла в полимерной матрице, pH раствора и солевого фона. Показано, что при оптимальном составе сорбента степень извлечения антибиотиков составляет более 98% в диапазоне pH 7-10, при этом десорбция ионов металлов с поверхности сорбента незначительна – ионы металлов в очищенном растворе либо не обнаруживаются, либо их концентрация не превышает ПДК для водных объектов питьевого назначения.

Способы получения металл-аффинных сорбентов разработаны в рамках проекта ERA-net Russia № RUS_ST2017-224, сорбция антибиотиков исследована при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00335 мол_а.

Изучение возможностей хроматомасс-спектрометрии в анализе рукописных штрихов шариковых ручек для определения срока давности документов

Шерстнева А.С., Байгильдиева Д.И.

Студентка 6 курса специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sherstneva7741@gmail.com

В криминалистической практике очень часто возникает вопрос подделки документов одной из сторон (истцом или ответчиком), но на настоящий момент общепринятых методик определения срока давности составления документов не существует.

В данной работе изучена зависимость времени нанесения рукописного штриха на бумажный носитель от количества адсорбированного органического растворителя методом газовой хроматомасс-спектрометрии и исследовано поведение красителей и их продуктов деградации, входящих в состав паст шариковых ручек синего цвета, при искусственном старении под воздействием ИК-облучения.

Рассмотренная нами методика заключается в обработке образца реагентом с температурой кипения не выше 100 °С. В качестве реагента были использованы различные углеводороды (спирты, органические кислоты, альдегиды и т.д.). Обработанный образец выдерживали в стеклянной вials при температуре, большей температуры кипения органического растворителя, для обеспечения адсорбции в более глубокие слои бумаги, затем продували воздухом от избытка реагента. Газовую фазу анализировали с использованием метода газовой хроматографии с предварительным насыщением парами газовой фазы. Было установлено, что время продувания и температура нагрева влияют на адсорбцию органического растворителя. Исходя из этого, подбирали оптимальные условия пробоподготовки образца.

Согласно полученным результатам было отмечено, что адсорбция гексана не зависит от компонентного состава пасты шариковой ручки, следовательно, нет необходимости в предварительном определении наименовании производителя шариковой ручки. Срок давности нанесения рукописного штриха коррелирует с количеством адсорбированного органического растворителя, что соответствует площади хроматографического пика. Наблюдается тенденция уменьшения площади пика гексана с увеличением возраста нанесения штриха.

Также проводили ускоренное старение образцов штрихов, выполненных пастами шариковых ручек, путем воздействия ИК-облучением. Состаренные образцы штрихов анализировали с помощью метода ВЭЖХ-МС с электрораспылительной ионизацией.

По данным было обнаружено, что с увеличением времени воздействия ИК-облучения изменяется содержание продуктов деградации относительно исходных красителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00369_а.

**Определение содержания хрома в природных водах методом инверсионной
вольтамперометрии на модифицированном электропроводящими полимерами
электроде**

Шибает А.Ю., Брославский Н.В.

Аспирант, 2 курс

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Томск, Российская Федерация

E-mail: alex941g@gmail.com

Хром в природных водах чаще всего находится в двух устойчивых состояниях Cr^{3+} и $\text{Cr}(+6)$. Для оценки общего содержания хрома его, как правило, необходимо переводить в единую форму. Чаще всего в методе ИВА определение проводят шестивалентной формы. Недостатком всех существующих методик является плохая воспроизводимость результатов связанная с тем, что частицы, содержащие хром, в степенях окисления +3, +6 устойчивы. При адсорбционном и/или электрохимическом концентрировании и последующем растворении концентрата происходит накопление продуктов электрорастворения в растворе и аналитический сигнал при последующей регистрации вольтамперной кривой начинает уменьшаться. Для стабилизации хрома в форме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мы предлагаем использовать УФ-облучение раствора. Установлено, что в процессе УФ-облучения происходит линейное увеличение аналитического сигнала, что свидетельствует об окислении Cr^{3+} , образовавшегося в результате электрохимической реакции.

Для определения хрома в настоящее время используют графитовые, стеклоуглеродные электроды или электроды модифицированные частицами золота [1-3]. Недостатком графитовых электродов является невысокие пределы обнаружения, аналитический сигнал, получаемый на золотографитовом электроде, обладает малой стабильностью из-за неоднородного распределения золота. Мы предлагаем использовать в качестве индикаторного – графитосодержащий электрод, модифицированный электропроводящим полимером – полианилином. Пленку полианилина формировали путем электрохимической полимеризации из сернокислого водного раствора анилина методом циклической вольтамперометрии. Оптимизированы условия электроконцентрирования дихромат-ионов и регистрации аналитического сигнала: фоновый электролит – аммиачный буферный раствор (pH 9.5), потенциал электролиза - 0.9 В, скорость сканирования потенциала 180 мВ/с. Анодный пик при +0.5 В линейно зависит от концентрации дихромата в диапазоне 0.01 – 1 мг/дм³. На модифицированном электроде без обновления поверхности возможно определение до 50 проб. Определению не мешают ионы железа даже при 100-кратном избытке последнего в пробе.

Литература

1. Zakharova E.A., Elesova E.E., Skorokhodova A.A., Noskova G.N. Determination of chromium (VI) using cathodic voltammetry technique in gold microelectrodes // *Inorganic Materials*. – 2012 - V. 48. - № 14. - P. 1279–1284.
2. Шибает А.Ю., Шелковников В.В. Аналитический контроль содержания металлических примесей в сварочных аэрозолях // *Сборник научных трудов международной научной конференции "Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития"*. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2018. С. 286-288.
3. Jorge E.O., Rocha M.M., Fonseca I.T.E., Neto M.M.M. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating disc bismuth film electrode // *Talanta*. – 2010. –V. 81. – № 1–2. – P. 556–564.

Сорбционное концентрирование благородных металлов и их определение в твердой фазе сорбента методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением

Шигапов И.В., Красильникова Ю.А

Студент 2 курса специалитета

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

E-mail: weeertop@gmail.com

Благородные металлы (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Au, Pt) считаются «витаминами» современной промышленности из-за практически повсеместного применения, поэтому истощаемость их природных ресурсов подстегивает интерес к добыче БМ из бедных руд и «техногенных месторождений», а как следствие, и к методам определения БМ на уровне кларковых содержаний ($n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ масс. %). Использование любых спектроскопических методов анализа для определения столь низких содержаний требует отделения аналитов от матрицы и проведения дополнительной процедуры концентрирования, например, сорбции как наиболее экологичного и удобного способа. Но для определения извлеченных на сорбенте БМ необходимо либо количественно их десорбировать, либо разрушить матрицу сорбента (например, озолением). Альтернативой является использование методов, позволяющих анализировать твёрдые образцы (например, РФА). Десорбция осложнена тем, что не всегда возможно достичь 100% извлечения аналитов. Разложение сорбента связано с риском загрязнения в процессе проведения дополнительных операций и увеличением погрешности анализа. Вполне подходящим для определения БМ в этом случае является РФА с полным внешним отражением (РФА-ПВО) – быстрый многоэлементный метод, позволяющий анализировать твердые образцы (порошки, плёнки) без предварительного разложения и обладающий достаточно низкими пределами обнаружения, в отличие от классического РФА.

Цель работы: исследование возможности совмещения сорбционного концентрирования БМ из солянокислых растворов на пиридиниевых сорбентах с последующим определением БМ в твердой фазе сорбента методом РФА-ПВО.

Сорбцию БМ проводили в статических условиях из солянокислых растворов на экспериментальных образцах пиридиниевых сорбентов серии ВПКДХ. В качестве источников БМ использовали стандартный раствор для масс-спектрометрии ICP-MS-68A-C («High-Purity Standards», США) и медный сплав СОМБ-6 (ГСО 7202-95, ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», РФ), растворенный в царской водке. Определение БМ в твердых образцах проводили на спектрометре РФА-ПВО «S2 PICOFOX» («Bruker Nano», Германия). Для возбуждения флуоресценции использовали монохроматическое рентгеновское излучение $Mo\ K\alpha$ (17,441 кэВ). Определение БМ в проскоках выполняли на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500c (Agilent Technologies, Япония).

В ходе проведённых экспериментов были найдены условия для количественной сорбции БМ в статических условиях на пиридиниевых сорбентах (концентрация кислоты, емкость сорбента, время сорбции). Установлено, что методом РФА-ПВО в матрице сорбента принципиально возможно определение Os, Ir, Au и Pt. Подобраны условия определения Os, Ir, Au, Pt в твердой фазе (степень измельчения сорбента, способ нанесения на подложку, время набора сигнала и др.).

Методические аспекты двумерной корреляционной спектроскопии *Иванов И.А.,¹*

Шишкин М.А.

Аспирант 2 з/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: wild9chemist@gmail.com

Двумерная корреляционная спектроскопия (2DCOS) — это метод исследования таких систем, спектры которых зависят от значения некоторого внешнего параметра (им могут являться концентрация какого-либо компонента, температура, pH раствора и т.д.). Результатом применения 2DCOS являются корреляционные карты, показывающие, как взаимноменяются части спектра при изменении внешнего параметра. Несмотря на то, что 2DCOS предложена более 30 лет назад [3], и применяется во всех основных областях молекулярной спектроскопии [1, 2, 4], число работ по этой теме не так велико. На наш взгляд, это вызвано тем, что на настоящий момент методология 2DCOS ещё недостаточно разработана, что проявляется как при не всегда корректной постановке эксперимента (она диктуется математическими принципами 2DCOS), так и при интерпретации результатов.

Таким образом, цель нашей работы заключается в развитии методологии 2DCOS путём явного описания условий, накладываемых на экспериментальные данные, чтобы из них было возможно извлечение ценной аналитической информации. Для этого мы провели как теоретическое моделирование характерных случаев, возможных в 2DCOS–эксперименте, так и их экспериментальное моделирование на простых химических системах. В теоретических экспериментах мы варьировали форму спектров, их зашумлённость и характер изменений при действии внешнего возмущения. В реальных экспериментах варьировали качество записи спектров и химический состав изучаемых систем. На основании собранных данных мы сформулировали требования к проведению эксперимента, так, чтобы получающиеся в этих условиях корреляционные карты были максимально информативны.

Литература

1. Ma, F., Chen, J., Wu, X., Zhou, Q., Sun, S. Rapid discrimination of Panax notoginseng of different grades by FT-IR and 2DCOS-IR // *Journal of Molecular Structure*. №1124. p. 131–137.
2. Nakashima, K., Xing, S., Gong, Y., Miyajima, T. Characterization of humic acids by two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2008. №883–884. p. 155–159.
3. Noda, 2DCOS and I. Three decades of two-dimensional correlation spectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2016, №1124. p. 3–7.
4. Zhang, J., Zhao, Zh., Wang, L., Zhu, X., Shen, L., Yu, Y. Two-Dimensional UV Absorption Correlation Spectroscopy as a Method for the Detection of Thiamethoxam Residue in Tea // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015, №82(2). p. 311–315.

**Электрохимическое определение концентрации глюкозы в поте для неинвазивной
диагностики диабета**

Щербачева Е.В., Карпова Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: sherbacheva.e@gmail.com

Согласно данным Международной Ассоциации Диабета в 2017 году 425 миллионов человек в возрасте от 20 до 79 лет страдали сахарным диабетом, в течение последующих 20 лет цифра должна увеличиться в 1,5 раза. В связи с массовостью заболевания возрастает потребность в простых, быстрых и понятных для населения методах определения концентрации глюкозы в крови. На данный момент широкое распространение получило прямое определение аналита в крови, но такой подход сопряжен с травматизмом и опасностью заражения, а также делает практически невозможным непрерывный мониторинг. Химический анализ образцов в рамках неинвазивной диагностики подразумевает наличие экскреторной жидкости, концентрация аналита в которой коррелирует с его содержанием в крови. С этой точки зрения интерес вызывает пот.

В настоящей работе предлагается мониторинг концентрации глюкозы путем непрерывного анализа неразбавленного пота сразу после его выделения. Измерения проводили при помощи биосенсоров на основе иммобилизированной в полимерную мембрану Nafion глюкозооксидазы, в качестве трансдьюстера выступала Берлинская лазурь. Чувствительность биосенсоров в batch-режиме составила $0,042 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, а диапазон определяемых концентраций от 5 мкМ до 5 мМ.

В исследовании по выявлению корреляции между концентрацией глюкозы в крови и в поте принимали участие 19 добровольцев. На основании данных, полученных в ходе проведения глюкозотолерантного теста (ГТТ), была обнаружена положительная корреляция между темпами роста концентрации глюкозы в крови и в неинвазивно собранном поту ($r = 0,75$). [1] Динамика изменения концентрации глюкозы в поте во время прохождения добровольцем ГТТ, регистрируемая с помощью предлагаемого биосенсора, находится в хорошем соответствии с динамикой содержания глюкозы в крови без каких-либо временных задержек, что открывает перспективы для неинвазивного мониторинга диабета.

Литература

1. E.V. Karpova, E.V. Shcherbacheva, A.A. Galushin, D.V. Vokhmyanina, E.E. Karyakina, and A.A. Karyakin *J. Anal. Chem.* 2019, DOI: 10.1021/acs.anal-chem.8b05928.

Жирно-кислотный состав конопляного масла

Юшаева У.З., Гаджиева Л.А.

Магистрант, 1 курс обучения

Дагестанский государственный университет, Химический факультет,

г. Махачкала, Российская Федерация

E-mail: unaiza.unaiza@mail.ru

Конопля посевная (*Cannabis sativa L.*) – единственный представитель рода коноплевых широко распространена на территории России и стран СНГ. Однолетнее двудомное растение с хорошо развитыми стержневыми многочисленными боковыми корнями [1].

Родиной считают Центральную Азию. В настоящее время конопля в мире возделывается на площади более 350 тыс. га. Половина этой площади приходится на страны Азии. На небольшой площади коноплю возделывают в Польше, Пакистане, Румынии, Болгарии, Турции и некоторых других странах Европы и Азии. Семена содержат большое количество жирного масла богатого полиненасыщенными жирными кислотами в том числе ленолевая кислота [2].

Ввиду того что современной медицине масло применяют как противоопухолевое, болеутоляющее, ранозаживляющее средство объектом исследования стало масло из семян конопли посевной.

На первых этапах экспресс-анализом были определены некоторые товароведческие показатели семян и общие числовые показатели масла конопли. Все определения проводились в трехкратной повторности.

Влажность семян составила 7,4% зола общая 4,9% зола нерастворимая в 10% HCl 1,4% [3].

Жирное масло конопли посевной, использованное для дальнейших исследований, было получено методом холодного отжима при температуре 40°C. По методикам ГФ XI были определены химические показатели жирного масла: кислотное число 1,9, число омыления 190, йодное число 161 [4].

Результаты анализа физико-химических показателей конопляного масла соответствуют ГОСТ 8989-73.

Полученные результаты ГХ/МС анализа показали, что основными соединениями, входящими в состав триацилглицеридов (ТАГ) конопляного масла являются следующие жирные кислоты: пальмитиновая-10,03% стеариновая-2,52% олеиновая-14,55% линолевая(Z,Z)-45,06% линолевая(Z,E)-8,54% линоленовая(Z,Z,Z)-16,74% линоленовая(Z,Z,E)-2,56% кислоты. С использованием жидкостной хроматографии ОФ ВЭЖХ в составе конопляного масла обнаружено семь ТАГов.

Таким образом, согласно полученным данным семена конопли посевной можно отнести высокомасличным (25%) с высоким содержанием ленолевой кислоты 45,06%.

Литература

1. Конопля посевная https://ru.wikipedia.org/wiki/конопля_посевная (Дата обращения 20.05.2018)
2. Зеленина О.Н., Серков В.А. / Жирно-кислотный состав масла семян новых сортов и гибридов среднерусской конопли // Вестник российской академии сельскохозяйственных наук – 2011 – №2 – С. 77-79
3. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия. Учебное пособие. Под ред. Г.П. Яковлева и К.Ф. Блиновой. Санкт-Петербург, СпецЛит, 2004.
4. Государственная Фармакопея XI издания Т.2. Москва. «Медицина». 1990 - 385с.

**Возможности амперометрических тирозиназных биосенсоров,
поляризационного флуоресцентного и последовательного инъекционного анализа
в определении диклофенака**

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

Студент

Казанский федеральный университет,

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

E-mail: Alsuyav@mail.ru

Разработка экспрессных, высокоспецифичных, чувствительных методов анализа для определения лекарственных препаратов разных классов на сегодняшний день остается актуальной задачей. Лекарственные соединения нестероидного и противовоспалительного действия, в частности диклофенак, назначаются при заболеваниях суставов и опорно-двигательного аппарата. Одни из современных подходов к анализу лекарственных соединений, выявлению фальсифицированной продукции заключаются в использовании биосенсоров, поляризационного (ПФИА) и последовательного инъекционного (ПослИА) методов анализа, которые обеспечивают необходимую чувствительность и селективность определений.

Изучение действия противовоспалительного препарата диклофенака на иммобилизованную тирозиназу, входящую в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора на основе печатных платиновых электродов показало, что в его присутствии наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т.е. этот препарат оказывает ингибирующее действие в следующем диапазоне концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-9} моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний c_n составляет в этих условиях 5×10^{-10} моль/л. Максимальная степень (процент) ингибирования при действии на фермент – субстратную систему фенол–тирозиназа составляет для диклофенака 70.0 ± 1.2 % в изученной области концентраций.

Использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов: фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы золота (НЧ Au) и нанокомпозиты на их основе: фуллерен/НЧ Au, УНТ/НЧ Au позволило расширить диапазон определяемых концентраций от 1×10^{-6} до 1×10^{-11} М. Максимальная степень ингибирования составляет для диклофенака 82.0 ± 1.4 % (C_{60} / НЧ Au УНТ) и 86.0 ± 2.0 % (УНТ/НЧ Au).

В качестве альтернативного метода для определения диклофенака был выбран вариант гомогенного конкурентного анализа - поляризационный флуоресцентный иммуноанализ, в основе которого лежит конкурентное связывание искомого вещества и трейсера (аналита, меченного флуоресцентной меткой) с ограниченным числом центров связывания специфических антител (Ат).

Для обеспечения максимального значения аналитического сигнала были подобраны разведения трейсера и антител. По результатам значений величины поляризации флуоресценции оптимальное разведение трейсера составило $1:2 \times 10^4$, концентрация Ат – 5×10^{-4} мг/мл.

Оптимальное время инкубации иммунного комплекса: трейсер-антитела составило 6 мин. Линейный диапазон градуировочной зависимости поляризации флуоресценции от концентрации диклофенака для разработанной методики наблюдался в области концентраций 1×10^{-5} – 1×10^{-9} М.

В настоящему времени большое количество исследовательских работ посвящено разработке экспрессных методов определения лекарственных препаратов в проточных условиях. Были проведены попытки определения диклофенака методом ПослИА. Результаты, полученные тремя методами, оказались сопоставимы.

Показана возможность применения разработанных вариантов определения диклофенака в фармпрепаратах, в анализе пищевых продуктов (молоко) и биологических жидкостях (урина).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Жюри:

к.х.н., доц. Ефимова Анна Александровна (председатель)

к.х.н., с.н.с. Беркович Анна Константиновна (секретарь)

д.х.н., проф. РАН Черникова Елена Вячеславовна

д.х.н., в.н.с. Бойко Наталья Ивановна

д.х.н., доц. Лысенко Евгений Александрович

к.х.н., в.н.с. Сыбачин Андрей Владимирович

к.х.н., доц. Ужинова Любовь Дмитриевна

к.х.н., доц. Жирнов Артём Евгеньевич

к.ф.-м.н., с.н.с. Мешков Георгий Борисович

к.х.н., с.н.с. Гарина Елизавета Симоновна

к.х.н., с.н.с. Ефимов Александр Валерьевич

к.х.н., с.н.с. Ярышева Алена Юрьевна

к.х.н., н.с. Панова Татьяна Викторовна

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/ZnS

Абдуллаева Ш.Н.

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: sharifa.abdullaeva@gmail.com

На сегодняшний день в области материаловедения большое внимание уделяется созданию и исследованию гибридных полимер-неорганических композитов, сочетающих способность полимеров образовывать пленки и заданные конкретные свойства неорганического компонента. Особое место среди таких материалов занимают композиты на основе жидкокристаллических (ЖК) полимеров, обладающих анизотропией физических свойств, и неорганических полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ) с размерно-настраиваемыми оптическими свойствами. Это представляет значительный интерес как основа для материалов, применяемых в оптике, оптоэлектронике и фотонике. Однако при получении подобных гибридных систем возникает проблема агрегации наночастиц и выделения их в отдельную фазу, что ведет к потере функциональных свойств композита.

Целью данной работы является получение и исследование свойств композитов на основе специально синтезированных ЖК диблок-сополимеров и КТ CdSe/ZnS. Один из субблоков диблок-сополимера содержит мезогенные группы, образующие нематическую ЖК фазу. Другой субблок состоит из звеньев поливинилпиридина и обеспечивает образование координационных связей между макромолекулой диблок-сополимера и ионами цинка, расположенными на поверхности КТ (Рис.1). Степень полимеризации ЖК субблока в блок-сополимерах оставалась постоянной, а поливинилпиридинового субблока - варьировалась от 50 до 120 звеньев с целью проследить влияние данного параметра на способность диблок-сополимера стабилизировать КТ.

Рис.1.
Строение блок-сополимеров
pVP_n-b-pPhM₄₀
n=50,120

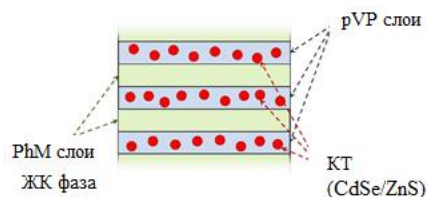
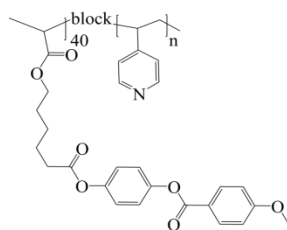


Рис.2.
Схематическое
изображение
размещения КТ в
pVP субблоках
композита

На основе синтезированных диблок-сополимеров разного состава, используя методику обмена лиганда на поверхности исходных КТ, получены композиты с содержанием квантовых точек от 5 до 15% (масс.). С помощью метода ПЭМ показано, что композиты, как и исходные диблок-сополимеры, характеризуются наличием микрофазово-разделенной структуры, в которой КТ расположены в микрофазах, содержащих звенья поливинилпиридина. Доказано отсутствие агрегации наночастиц во всех полученных композитах. Установлено, что композиты образуют нематическую ЖК фазу, а наличие КТ не оказывает существенного влияния на ее температуру изотропизации. Полученные композиты характеризуются яркой флуоресценцией.

Синтез новых мультиблок-сополимеров норборнена и 5-бромциклооктена-1 реакцией макромолекулярного кросс-метатезиса

Аджиева О.А., Роевко А.В., Денисова Ю.И.

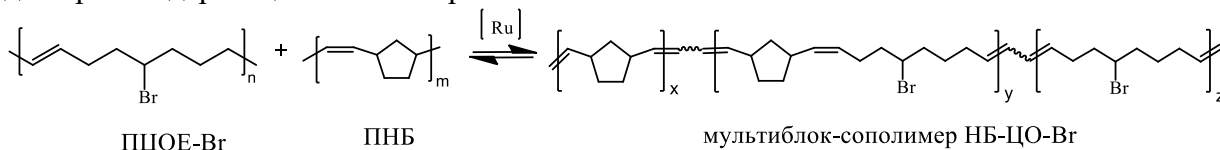
Студент

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: olga.adzhieva96@gmail.com

Реакция макромолекулярного кросс-метатезиса активно развивается в последнее десятилетие как новый и простой путь к статистическим мультиблок-сополимерам [1]. Она протекает путем межцепного обмена между полимерами, содержащими двойные С=C связи в основной цепи, с разрывом и образованием новых двойных связей по схеме метатезиса. Ранее было показано, что реакция может быть успешно применена для синтеза труднодоступных статистических мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктена из промышленных продуктов - полинорборнена (ПНБ) и полиоктенамера (ПЦО) [2-4].

В данной работе реакция макромолекулярного кросс-метатезиса использована для синтеза замещенных мультиблок-сополимеров, содержащих атом брома в блоке полиоктенамера. Введение заместителей - известный прием модификации полимеров с целью придания им новых свойств, и можно ожидать увеличения огнестойких свойств для бром-содержащих сополимеров.



В данной работе по реакции кросс-метатезиса между ПНБ и поли(5-бром-1-циклооктеном) (ПЦО-Br) в присутствии катализаторов Граббса 1-го и 2-го поколений синтезированы новые статистические мультиблок-сополимеры норборнена и 5-бромциклооктена-1. Все сополимеры охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ и ДСК. Изучено влияние условий проведения реакции (время реакции, концентрация и тип катализатора, концентрация гомополимеров) на строение цепи, образующихся сополимеров. Используя интегральные интенсивности сигналов диад различного типа в ¹³C ЯМР спектрах, определена основная характеристика строения цепи сополимеров - величина средней длины блоков НБ и ЦОЕ-Br. Показано, что с повышением концентрации катализатора и при увеличении времени реакции средние длины блоков уменьшаются. Методом ¹H ЯМР-спектроскопии изучены особенности образования и превращения активных центров - Ru-карбеновых комплексов - в ходе реакции кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦОЕ-Br под действием катализатора Граббса 1-го поколения. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-33-6021315

Литература

1. Gringolts M.L., Denisova Y.I, Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Vol. 15. P. 218–235
2. Otsuka H., Muta T., Sakada M., Maeda T., Takahara A. // Chem. Commun. 2009. № 9. P. 1073.
3. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 316.
4. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Polym. Sci., Ser. B. 2016. V. 58. № 3. P. 292.

**Свойства гидрогелей на основе цилиндрических мицелл катионного ПАВ и
гидрофильного полимера**

Алешина А.Л., Макаров А.В.

*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
(МГУ), Москва, Россия
aleshina@polly.phys.msu.ru*

Интерес к системам полимера с ПАВ в последние годы стремительно возрастает. Особое внимание уделяется свойствам гелей, в особенности к их восприимчивости к различным внешним факторам: к изменению температуры, давления, значения рН. Такие гели могут найти применение в технологии гидроразрыва нефтеносного пласта. рН восприимчивость таких гелей выступает главной характеристикой жидкостей для их эффективного удаления из трещины после проведения операции гидроразрыва.

В литературе были исследованы только смеси мицелл анионного ПАВ и ПВС, подобные сетки с катионным ПАВ не были изучены. Кроме того, не была исследована рН восприимчивость сеток ПВС и цилиндрических мицелл. Поэтому целью данной работы является создание нового типа гидрогелей на основе цилиндрических мицелл катионного (ПАВ) и гидрофильного полимера и исследование их рН восприимчивости.

В ходе работы были получены гели, содержащие цилиндрические мицеллы ПАВ и полимер. Было изучено влияние рН на вязкоупругие свойства систем. В результате было показано, что растворы ПАВ обладают выраженными упругими свойствами в широком диапазоне рН (5.5 – 11.5). В отличие от чистого ПАВа механические свойства смеси кардинально изменяются при увеличении рН от 6 до 11 растворы приобретают выраженные вязкоупругие свойства, что проявляется в появлении плато для модуля накоплений G' при высоких частотах и точки пересечения G' и модуля потерь G'' .

Таким образом, в настоящей работе был получен новый тип гидрогелей, механические свойства которых могут быть изменены путем варьирования рН среды.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-73-10162. За предоставленную тему научной работы выражаю благодарность лаборатории ассоциирующих полимеров и коллоидных системы кафедры физики полимеров и кристаллов МГУ, в особенности, научному руководителю к.ф.–м.н. Шибяеву Андрею Владимировичу.

Модификация аддитивных полинорборненов

Андреянов Федор Александрович

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: andreyanov@ips.ac.ru

Норборнен и его производные являются уникальными мономерами за счет способности вступать в реакции аддитивной (виниловой) и метатезисной полимеризации. Также очень важно, что часто они являются доступными соединениями в синтетическом и технологическом аспектах. Полинорборнены обладают хорошей механической прочностью, термостойкостью, низким двойным лучепреломлением, хорошими мембранными свойствами и оптической прозрачностью. Эти свойства делают норборнены очень привлекательными мономерами для макромолекулярного дизайна полимеров с требуемыми свойствами. В настоящее время существует несколько коммерческих полимерных материалов (TOPAS, TELENE, ZEONEX и т. д.) на основе наиболее доступных производных норборнена.[1]

Аддитивные полинорборнены обладают рядом преимуществ, перед метатезисными, поскольку в результате полимеризации образуются насыщенные С-С связи. Такими преимуществами является большая химическая и термическая стабильность образующихся соединений.

Введение различных реакционноспособных заместителей в исходный норборнен позволяет получать новые полимерные материалы со свойствами, определяемыми природой вводимых заместителей и проводимых полимераналогичных реакций. Так замещенные по 5 положению 2-норборнены находят широкое применение для синтеза новых материалов. Однако, аддитивная полимеризация более чувствительна к наличию функциональных групп по сравнению с метатезисной полимеризацией. Этот факт является определяющим для выбора заместителей для дальнейшего синтеза новых полимеров.

Такие производные норборнена, как 5-бромметил-2-норборнен, 5-метанол-2-норборнен и 5-винил-2-норборнен могут быть просто получены по реакции циклоприсоединения соответствующих диенофилов к дициклопентадиену. Получаемые таким способом мономеры содержат активные реакционные группы, которые могут быть вовлечены в различные превращения (рис.1).

В работе планируется обсудить возможные модификации полимеров, полученных из указанных выше мономеров, с целью введения протон-донорных групп, ионообменных групп и получения протон-проводящих мембран.

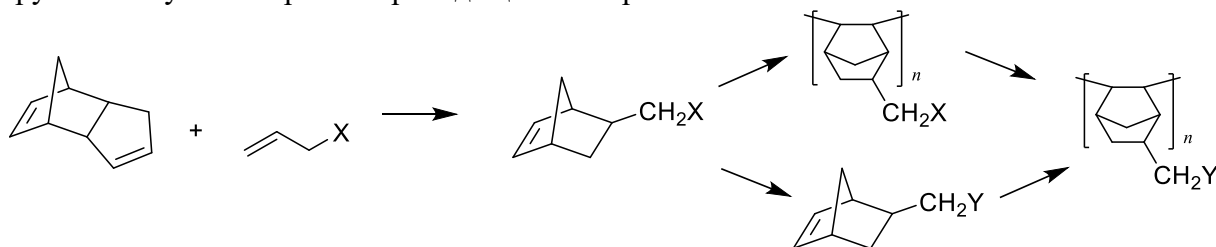


Рис.1. Схема получения новых аддитивных норборненов.

1. Bermeshev, M. V., Chapala, P. P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // Progress in Polymer Science. 2018, №84. p. 1–46.

Модификация высокопористых материалов на основе хитозана хитиновыми нанокристаллами

Антипова К.Г., Истомина А.П.

студент

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

e-mail: kris444ti@yandex.ru

Данная работа посвящена исследованию влияния модификации высокопористых материалов на основе хитозана хитиновыми нанокристаллами на механические характеристики композитов. В ходе подготовительных исследований отработана методика изготовления композиционных материалов. Суспензии хитина были получены методом ТЕМПО-окисления, при котором поверхностные гидроксильные группы хитина окисляются до карбоксильных. Наличие карбоксильных групп придает поверхности частиц в щелочной среде отрицательный заряд. Добавление суспензии хитина в положительно-заряженный хитозан приводит к формированию агрегатов и, как следствие, неравномерному распределению наполнителя в композите [1]. В настоящей работе для повышения однородности получаемых материалов была выбрана методика синтеза незаряженных суспензий хитина.

Для приготовления суспензий нанокристаллов использовали коммерчески доступный α -хитин, выделенный из креветок (Sigma Aldrich 6877), без дальнейшей очистки, и 3М раствор соляной кислоты. Хитин помещали в колбу с 3М раствором соляной кислоты и нагревали до 280°C при перемешивании со скоростью 500 rpm в течение 3,5 часов. После окончания реакции хитин очищали от соляной кислоты 5-кратным центрифугированием, декантированием и ресуспендированием в воде. Затем суспензии хитина подвергались диализу против воды до установления pH суспензии в пределах 5,9-6,1.

Предварительно изготовили растворы из хитозана (Primex ChitoClear, 600кДа) с концентрациями 1,0% и 2,0% в 2,0% уксусной кислоте (УК)/H₂O, с добавлением глутрового альдегида (из расчета 1,0% от сухого веса хитозана) в качестве сшивающего агента, и суспензии хитина (0%, 1%, 10% и 20% от сухого веса полимера). Полученные растворы замораживали в условиях направленного роста кристаллов растворителя в жидком азоте. Затем образцы лиофилизировали на установке Martin Christ Alpha 2-4LSC в течение двух суток.

Для полученных композитов была вычислена равновесная степень набухания. Также образцы подвергались механическим испытаниям на сжатие со скоростью деформации 50%/мин на универсальной разрывной машине Instron 5965 до и после равновесного набухания.

В результате исследований установлено, что с увеличением концентрации хитозана в растворе и увеличением наполнения композита хитиновыми частицами равновесная степень набухания уменьшается с 65 до 26. Механические исследования показали, что при наполнении композита до 10% модуль Юнга увеличивается на 80% для образцов, испытанных после набухания, и на 180% для сухих. При добавлении 20% суспензии нанокристаллов наблюдается уменьшение модуля упругости в сравнении с наполнением 10% на 20%. Это связано с тем, что при перенаполнении композиционного материала хитиновыми нанокристаллами, они начинают играть роль дефекторов, ухудшающих механические свойства.

Литература

- 1) [1] К.Г. Антипова, Р.А. Камышинский, «Композиционные материалы на основе хитозана, модифицированные хитиновыми вискерами», сборник тезисов XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», -2018 год.

**Изучение агрегативной устойчивости глобул на основе амфифильных
блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ-сополимеров**

Бабуркин П.О.

Аспирант

*Тверской государственный университет,
физико-технический факультет, Тверь, Россия;
gipru_oc@mail.ru*

В данной работе исследуется агрегативная устойчивость наноструктур, полученных из сополимерных цепей, синтезированных *in silico* на основе N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ). Такие объекты могут служить модельными прототипами при конструировании синтетических энзимов, способных в перспективе конкурировать с биокатализаторами. Ранее, нами было показано, что наноструктуры на основе этого сополимера, формирующиеся в условиях водного раствора, могут формировать плотную глобулярную структуру с гидрофобным ядром из полиВКЛ блоков, покрытым гидрофильной короной из полиВИ блоков. Ожидалось, что такие двуслойные глобулы, синтезированные при определенных условиях, будут водорастворимы, поскольку их корона состоит преимущественно из гидрофильных мономеров. Однако, дальнейшее детальное исследование серии из 20 независимо синтезированных глобул (при параметрах, отвечающих формированию наиболее компактных глобул с хорошо развитой гидрофильной короной), выявило случайный характер дальних корреляций в распределении сомономеров. Это означает, что в гидрофильной короне с большой вероятностью будут находиться и гидрофобные сегменты, которые должны приводить к снижению агрегативной устойчивости блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ глобул.

Для прямой проверки агрегативной устойчивости блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ глобул была использована крупнозернистая компьютерная модель на основе метода диссипативной динамики частиц, относящегося к мезоскопическим методам моделирования. Результаты расчетов показали, что исследуемые наноструктуры постепенно агрегируют с формированием одного кластера. Это происходит в следствие наличия в их короне небольшого числа гидрофобных звеньев.

Поскольку изучаемые наноструктуры демонстрируют переход “клубок-глобула” в условиях бесконечно разбавленного раствора при изменении качества растворителя (обусловленного изменением температуры), они, тем не менее, могут быть использованы в качестве основы синтетического катализатора с переключаемой активностью. Однако для этого необходимо найти способ стабилизации блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ глобул.

Одним из возможных способов стабилизации является использование сурфактантов. В качестве прототипа возможного сурфактанта была выбрана молекула полиэтиленгликоля, имеющая линейную структуру. В результате моделирования было показано, что введение молекул сурфактанта в моделируемую систему обеспечивает необходимую стабилизацию глобул на основе блок полиВКЛ-полиВКЛ-полиВИ сополимера.

Автор выражает благодарность Комарову П.В. (ИНЭОС, ТвГУ) за ценные консультации и обсуждение. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Функционализация частичного нитрата циклодекстрина окисью этилена.

Бадикова А.Г.

Студент, 2 курс специалитета

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: badikova10_10@mail.ru

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические олигосахариды и имеют форму усеченных конусов с гидрофильной внешней поверхностью и липофильной внутренней полостью. Наиболее изученными являются α , β и γ -ЦД, представляющие собой 6, 7 и 8-членные циклы соответственно. Их строение обуславливает их высокую способность к образованию комплексов включения по принципу “хозяин-гость”. Формирование данных комплексов способствует увеличению растворимости малорастворимых веществ, за счет инкапсуляции их внутри липофильной полости, а гидрофильная поверхность ЦД делает весь комплекс растворимым в воде [1].

В статьях [2, 3] представлен метод получения неполных нитратов ЦД, которые могут использоваться в качестве исходных веществ для дальнейших химических превращений. Кроме того, они являются донорами оксида азота, поэтому могут применяться как лекарственные средства. Эти производные ЦД, а также полимеры на его основе подробно не изучены, однако потенциально могут обладать полезными свойствами.

Таким образом, целью работы было исследовать возможность прививки полиэтиленгликоля к частичным нитратам ЦД.

В результате проведенного исследования были подобраны условия реакции, а именно: растворитель и температурный режим, обеспечивающие катионную полимеризацию окиси этилена в присутствии частичного нитрата ЦД без деструкции последнего. При этом происходит взаимодействие окиси этилена с гидроксильными группами ЦД, в результате чего он становится растворимым в 1,2-дихлорэтане. Изучено влияние количества окиси этилена на функционализацию его неполного нитрата ЦД. Было показано, что увеличение количества окиси этилена в реакционной системе приводит, помимо функционализации частичного нитрата ЦД к образованию гомополимера окиси этилена. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, ГПХ, ЯМР.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-29-01041 офи-м).

Литература

1. Coisne, C., Tilloy, S., Monflier, E. et. al. Cyclodextrins as Emerging Therapeutic Tools in the Treatment of Cholesterol-Associated Vascular and Neurodegenerative Diseases // *Molecules*/ 2016, №21(12). p 1748.
2. Михайлов Ю. М., Романова Л. Б., Тарасов А. Е. и др. Исследование процесса получения нитратов циклодекстрина // *Журнал прикладной химии*. 2018, Т. 91, Вып. 7.
3. Романова Л. Б., Барина Л. С., Лагодзинская Г. В. и др. Получение и анализ методом ЯМР нитратов бета-циклодекстрина // *Журнал прикладной химии*. 2014, Т. 87, Вып. 12.

Термочувствительный гидрогель на основе гидрохлорида хитозана и Pluronic F-127

Беляева А.А., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

Студент, 4 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: miss-n-belyaeva@yandex.ru

В последние годы актуальным направлением в медицине, ветеринарии и т.д. является разработка термочувствительных гелеобразующих композиций для местного применения. Такие композиции могут использоваться в качестве самостоятельных препаратов или потенциальных носителей для направленной пролонгированной доставки биологически активных веществ.

Перспективными полимерами для получения таких форм являются биосовместимый аминополисахарид хитозан и сополимер Pluronic F-127. В работе комплексом реологических методов изучены водные смеси гидрохлорида хитозана и Pluronic F-127 в широком диапазоне составов и температур [1 - 3]. Полученные реограммы вязкости и осцилляционные характеристики показывают, что в диапазоне температур 25-37°C система характеризуется кривыми течения структурированных композиций с пределом текучести. Упругое деформирование доминирует над вязким течением полимерной системы и свидетельствует об образовании геля. При этом переход жидкость - гидрогель является термически обратимым. Так, при температуре 4°C система представляет собой жидкость, а при 37°C в течение 1-2 минут претерпевает переход в формоустойчивый гидрогель (рис.).

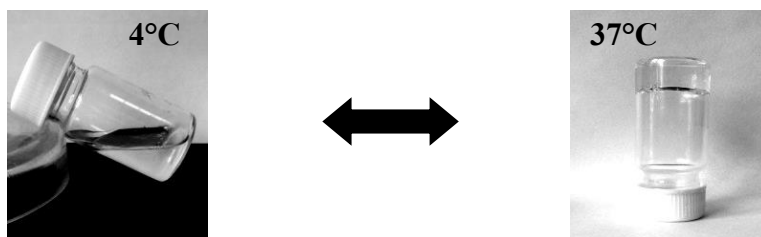


Рис. Фотографии фазового состояния смеси хитозан – Pluronic F-127 при 4 и 37°C.

Методом диффузии в агар изучена антибактериальная активность гидрогеля. Установлено, что разработанная система устойчива в отношении грамположительных *B. cereus* и грамотрицательных *E. coli* штаммов бактерий. В опытах *in vivo* на животных моделях показано, что гелирование в месте введения препарата происходит в течение нескольких минут с мгновенным гемостазом крови на поверхности раны.

Результаты проведенных исследований показывают перспективность использования системы на основе гидрохлорида хитозана и Pluronic F-127 в качестве мукоадгезивного термочувствительного гидрогеля, обладающего собственной антибактериальной активностью.

Литература

1. Беляева А.А., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Кривые течения растворов смесей хитозана с Pluronic F-127 // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов XII Всерос. конф. молодых ученых с международ. уч. Саратов: изд-во «Саратовский источник». 2017. С. 124-126.
2. Беляева А.А., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Реологические свойства водных растворов гидрохлорида хитозана с добавкой Pluronic F-127 // Тез. докл. IV Всероссийск. молодежной конф. «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа: РИЦ БашГУ. 2018. С. 448.
3. Беляева А.А., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Оценка гелеобразования смесей гидрохлорида хитозана с Pluronic F-127 в водном растворе // Тез. докл. VI Всероссийск. молодежной конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа: РИЦ БашГУ. 2018. С. 64-66.

Синтез новых сополимеров норборнена и 1,1-диметилсилациклопентена-3 межцепной реакцией макромолекулярного кросс-метатезиса

Благинина К.С.¹, Моронцев А.А.²
студент

¹Московский технологический университет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
morontsev@ips.ac.ru

Ранее было показано, что модификация основной цепи полинорборненов (ПНБ) и введение в боковую цепь триметилсилильной группы влияет на их газоразделительные свойства [1,2]. Межцепной кросс-метатезис – новый подход к постполимеризационной модификации полидиенов, который позволяет внедрять блоки одного полимера в основную цепь другого [3]. Поли(1,1-диметилсилапентен-3) (ПМСП) – эластомер, содержащий в мономерном звене диметилсилильную группу. Внедрение блоков данного полимера в цепь ПНБ должно положительно сказаться на газоразделительных, термических и др. свойствах сополимера.

Исходные ПНБ и ПМСП были получены в результате полимеризации норборнена (НБ) и 1,1-диметилсилациклопентена-3 (МСП) по реакции метатезиса с раскрытием цикла под действием катализаторов Граббса 1-го и 2-го поколения (Гр-1 и Гр-2), соответственно. Межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПМСП был проведен в среде хлороформа при различном соотношении реагентов под действием катализаторов Гр-1 и Гр-2 (схема).

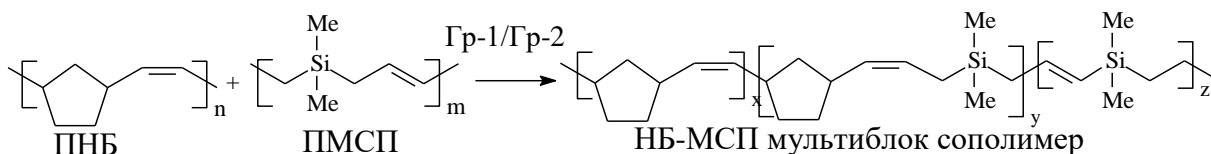


Схема. Межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПМСП

Синтезированы новые статистические мультиблок-сополимеры метатезисного ПНБ с полиалкенамерами, содержащими в основной цепи атомы кремния. Полученные соединения охарактеризованы методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК спектроскопии, ДСК и ГПХ. Обнаружено, что наряду с межцепной реакцией кросс-метатезиса, происходит изомеризация аллильной двойной связи в ПМСП в малоактивную в метатезисе винильную [4]. Изомеризация двойной связи и наличие двух близко стоящих диметилсилильных групп в ПМСП, экранирующих двойную связь, снижает эффективность кросс-метатезиса. Понижением концентрации полимеров в реакционной смеси, увеличением концентрации катализатора, использованием более активного катализатора Гр-2 удалось добиться лучшего протекания реакции кросс-метатезиса и получить сополимеры с различной степенью блочности. Методом ДСК показано влияние строения цепи сополимеров на их термические и кристаллические свойства.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 18-33-00961_мол-а.

1. E. Finkelshtein, M. Gringolts, M. Bermeshev et al Membrane Materials for Gas and Vapor Separation : Polynorbornenes. – John Wiley & Sons Ltd. **2017**, 143–221.
2. Morontsev A.A., Gringolts M.L., et al., *Eur. Polym. J.*, **2018**, 99, 340; Belov N. A., Gringolts M. L., et al., *Polym. Sci., Ser. B.*, **2017**, 59, 560.
3. Gringolts M.L., Denisova Yu.I. et al. *RSC Adv.* **2015**, 5, 316; Shandryuk G. A., Denisova Yu.I. et al. *Eur. Polym. J.* **2017**, 86, 143.
4. Marciniak B., Lewandowski M., Kwiatkowska E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1997**, 35, 3299.

Выявление причины несплавления полимерных труб, произведённых из различных партий ПЭ 100

Бовырин Д.А.¹, Суриков П.В.¹

Студент Научный руководитель

Борисова О.В.²

Ведущий научный сотрудник

¹*РТУ МИРЭА, Москва, Россия*

²*НИИ “Полипластик”, Москва, Россия*

E-mail: plastmassy@mitht.ru

ПЭНД марки ПЭ 100 – это надежный трубный материал, который отличается от других крупнотоннажных термопластов прекрасной химической стойкостью, высокой стойкостью к термоокислительной деструкции и стабильностью свойств во времени. Конечно, данные преимущества поддерживаются при соответствии продукции стандарту (например, ГОСТ 18599-2001 или 50838-2009). В условиях неправильного хранения и переработки деградация ПЭНД способна значительно ухудшить свойства изделий из него. Критически серьёзные изменения макромолекулярной структуры ПЭНД, его физических свойств и эксплуатационных показателей может приводить к нарушению требований указанных выше стандартов. Кроме того, возможна ситуация возникновения колебаний параметров изделий строго не регламентированных в стандарте.

Целью данной работы являлся сравнительный анализ партий ПЭ 100 и качества изделий из них (оценивали качество сварного соединения, полученного сваркой нагретым инструментом), для выявления показателей, связанных с появлением дефектов сварного соединения (несплавления) трубных изделий.

Был проведён комплекс аналитических испытаний, в числе которых: определение содержания летучих веществ, титрование по Фишеру (кулонометрическое), хромато-масс-спектрометрия, высокотемпературная гелипроникающая хроматография. Так же были проведены реологические испытания на капиллярном вискозиметре и оптическая микроскопия поверхности сварного шва с расслоением.

На основе проведённых исследований можно заключить, что существенных различий по реологическим свойствам и ММР в анализируемых партиях выявлено не было. В то же время обнаружены отклонения по нескольким важным показателям, в числе которых качественный и количественный состав летучих (пики декана, додекана и тетрадекана значительно различаются по площади; детектируются несколько соединений в промежутке температур кипения от 177,8 до 206 °С, которые отсутствуют в эталоне). Кроме того, необходимо отметить несколько большее содержание влаги в гранулах. Данные показатели коррелируют с появлением дефектов сварного соединения, приводящим к невозможности сплавления труб, произведённых из ПЭНД.

Оптическая микроскопия поверхности сварного шва показала, что еще одной из возможных причин, приводящих к внутренним дефектам сварного соединения, является наличие агломератов технического углерода, обнаруженных в материале дефектного сварного шва. Это подтверждает обязательность контроля качества равномерного распределения концентратов технического углерода в соответствии с требованиями стандарта на выпускаемые трубные изделия.

**Физико-химические свойства комплексов на основе
поли(3,4-этилендиокситиофена) и сульфированного
поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) со степенью сульфирования 20%**

Бодаев В.О., Шепелева А.С., Пышкина О.А.

Студент, студент, с.н.с.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
fos_98@mail.ru*

Материалы на основе электрон- и ион- проводящих полимеров широко используют в качестве элементов различных электрохимических устройств. Поэтому цель данной работы заключалась в получении и исследовании физико-химических свойств комплексных материалов на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) и сульфированного полифениленоксида (СПФО).

Поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО) сульфировали с использованием хлорсульфоновой кислоты. ИК-спектр продукта содержал полосы поглощения, характерные для сульфогрупп, а степень сульфирования СПФО, определённая по результатам обратного кислотно-основного титрования, составила 20% (СПФО₂₀).

Получение комплексов материалов проводили методом матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии СПФО при действии смешанного окислителя (пероксодисульфат аммония (NH₄)₂S₂O₈) и хлорида железа (III) в водно-спиртовой среде при различных мольных соотношениях ЭДОТ к СПФО. ИК-спектры всех полученных продуктов содержали полосы поглощения, характерные для ПЭДОТ и СПФО.

Следует отметить, что ни ПЭДОТ, ни СПФО₂₀ не растворяются в воде. Однако все полученные комплексы ПЭДОТ-СПФО₂₀ диспергируются в воде. На основании данных, полученных методами ИК и электронной спектроскопии и вискозиметрии было предположено, что дисперсии комплексов ПЭДОТ-СПФО₂₀ в воде связано как с окислением метильных групп в составе СПФО₂₀ до карбоксильных групп, так и с частичной окислительной деструкцией СПФО₂₀.

Исследованы также электрохимические свойства композитов ПЭДОТ-СПФО₂₀ и показано, что они характеризуются наличием электропроводности и электрохимической активности.

Полимерные микрочастицы для эмболизации сосудистого русла на основе гидрогелей поливинилового спирта
Брюханов Леонид Александрович

Магистрант 2 курса

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

E-mail: bryukhanov.leonid@mail.ru

Внутрисосудистая эмболизация является эффективным методом лечения различных патологий, включая гиперваскуляризованные новообразования. Для внутрисосудистой эмболизации применяются различные виды медицинских изделий: эмболизирующие спирали, некалиброванные микрочастицы, калиброванные микрочастицы, неаггезивные жидкие эмболизирующие системы и клеевые композиции.

Калиброванные сферические микрочастицы обладают высокой эффективностью и относительной простотой использования и применяются при эмболизации миомы матки, аденомы простаты, артериовенозных мальформаций, гемангиом, для предоперационной эмболизации и остановки кровотечений.

На данный момент на рынке представлены различные виды калиброванных микрочастиц иностранного производства. Основным ограничением для более широкого применения калиброванных микрочастиц является их достаточно высокая стоимость – на сегодняшний день стоимость флакона, содержащего 2 мл частиц, составляет 20-25 тысяч рублей.

Данная работа посвящена разработке технологии получения сферических калиброванных частиц на основе ненасыщенных производных поливинилового спирта. Ранее данный материал показал свою эффективность в качестве основы для ряда изделий медицинского назначения, в частности раневых покрытий и имплантатов для замещения дефектов мягких тканей.

Полимерные частицы получали в суспензии, состоящей из дисперсионной среды, в качестве которой выступал бутилацетат, и дисперсии частиц замороженного водного раствора ненасыщенного производного поливинилового спирта. Необходимость проведения процесса при температурах ниже кристаллизации воды обусловлена наличием сдвиговых напряжений на поверхности капель водной фазы, возникающих при перемешивании системы, препятствующих образованию трехмерной сетки гидрогеля. Помимо этого проведение процесса в условиях криоструктурирования позволяет получить пористые частицы с высокой удельной поверхностью, что позволяет в случае необходимости иммобилизовать на их поверхности значительные количества биологически активных веществ (например, обладающих противовоспалительной или цитостатической активностью), с последующим их пролонгированным выделением в зоне эмболизации.

Посредством варьирования условий проведения процесса – температуры, режимов охлаждения, соотношения фаз, количества и типа эмульгаторов, концентрации полимера в водной фазе и пр., были выявлены условия, позволяющие получать частицы с основными размерами, используемыми в современной клинической практике - от 100 до 1100 нм.

Были проведены токсикологические и санитарно-химические исследования образцов полученных полимерных частиц, а также изучен характер их взаимодействия с кровью. Проведенные исследования подтвердили высокую биосовместимость и гемосовместимость полученных полимерных частиц, что делает возможным их потенциальное применение в медицинской практике.

Высокоэффективная каталитическая система на основе дендритных макромолекул для реакции Сузуки-Мияура

Букина А.В.^{1,2}, Сорокина С.А.²

Студент, младший научный сотрудник

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Факультет нефтегазохими и полимерных материалов, Москва, Россия

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

E-mail: nasta.arz@mail.ru

Традиционно в реакции Сузуки-Мияура в качестве катализаторов используют системы содержащие комплексы переходных металлов с различными лигандами. Однако, поиск эффективных каталитических систем, отвечающих требованиям, предъявляемым в настоящее время к катализаторам, а именно: высокая конверсия и селективность, отсутствие «личинга», легкость отделения и повторное использование без значительной потери активности, по-прежнему остается актуальной задачей.

Настоящее исследование посвящено разработке магнитоотделяемого катализатора на основе дендритного лиганда, координирующего ацетат палладия, и мезопористой подложки, содержащей магнитные наночастицы оксида железа (МК).

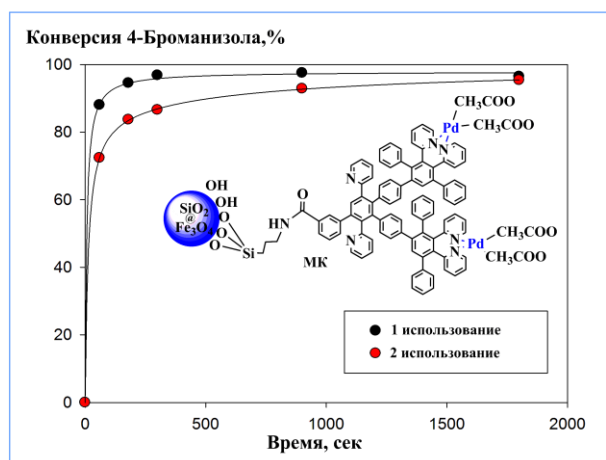
На первом этапе был синтезирован пиридилфениленовый дендрон второй генерации с карбоксильной фокальной группой по разработанной ранее схеме, основанной на последовательном повторении реакций Дильса–Альдера и десилилирования [1].

На втором этапе были сформированы и стабилизированы наночастицы магнетита (γ - Fe_3O_4) в порах силикагеля (МС). Модификация МС 3-аминопропилтриэтоксисиланом позволила получить аминокфункционализированный МС (МС- NH_2).

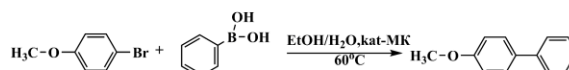
Магнитоотделяемый катализатор (МК) был получен взаимодействием пиридилфениленового дендрона второй генерации с МС- NH_2 через реакцию ацилирования по аминогруппе с последующим введением соли палладия за счет координации с пиридилными фрагментами дендрона.

Протестированный катализатор продемонстрировал впечатляющую эффективность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура на примере взаимодействия фенолборной кислоты с 4-броманизолом. Так, конверсия 4-броманизола достигала 94% за 3 мин с селективностью 96% и практически не изменялась при повторном использовании МК. Реакция протекала в мягких условиях, а наночастицы оксида железа обеспечили легкое магнитное отделение катализатора после реакции.

Кинетическая кривая



Реакция Сузуки-Мияура



Литература

1. Kuchkina N.V., Yuzik-Klimova E.Yu., Sorokina S.A., Peregudov A.S., Antonov D.Yu., Gage S.H., Boris B.S., Nikoshvili L.Z., Sulman E.M., Morgan D.G., Waleed E.M., Al-Ghamdi A.A., Bronstein L.M., Shifrina Z.B. Polyphenylenepyridyl Dendrons with Functional Periphery and Focal Points: Syntheses and Applications // J.Macromolecules. 2013. V. 46. P. 5890–5898.

**Синтез сополимеров н-бутилакрилата и стирола для модифицирования
полиметилметакрилата**

Ваганов Евгений Владимирович

Аспирант

*Институт проблем химической физики РАН, отдел полимеров и композиционных
материалов, Черноголовка, Россия*

E-mail: vaganov@icp.ac.ru

В настоящей работе предложен синтез сополимеров н-бутилакрилата и стирола методом радикальной полимеризации (РП) в режиме обратимой передачи цепи (ОПЦ) с целью их использования в качестве модифицирующей добавки при получении ударопрочного полиметилметакрилата (ПММА).

Перспективным способом создания ударопрочных органических стекол является ПММА с эластомерным сополимером [1, 2]. Для достижения оптической прозрачности модифицированных стёкол необходимо, чтобы сополимер был композиционно-однородным и имел показатель преломления близкий к показателю преломления ПММА [3].

В работе синтезированы сополимеры н-бутилакрилата и стирола (95:5 – 85:15 мас.%) в растворе толуола (50 мас.%), методом «живой» РП в присутствии ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната (БТК). В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил с начальной концентрацией равной половине $[БТК]_0$. В соответствии с законом «живых» цепей (варьированием $[БТК]_0$) получены сополимеры с расчетной молекулярной массой 50000 и 100000.

Методом изотермической микрокалориметрии исследована кинетика ОПЦ-сополимеризации н-бутилакрилата и стирола при 80°C. Установлено, что увеличение содержания стирола в растворе мономеров, приводит к уменьшению максимальной приведенной скорости сополимеризации.

Синтезируемые сополимеры характеризуются узким и унимодальным молекулярно-массовым распределением, определенным методом гель-проникающей хроматографии. Значения экспериментальных и расчетных молекулярных масс для сополимеров совпадают, что указывает на реализацию режима «живых» цепей.

Для сополимеров н-бутилакрилата и стирола (95:5 – 85:15 мас.%) изучено влияние концентрации фрагментов стирола на показатель преломления. Из калибровочной зависимости определены соотношения н-бутилакрилата и стирола, при которых показатель преломления сополимеров с молекулярной массой 50000 и 100000 будет равен показателю преломления ПММА.

Таким образом, методом радикальной ОПЦ-полимеризации синтезированы сополимеры н-бутилакрилата и стирола с разным показателем преломления. Для сополимеров н-бутилакрилата и стирола (95:5 – 85:15 мас.%) с молекулярной массой 50000 и 100000 установлена калибровочная зависимость показателя преломления от соотношения мономеров в сополимере. Синтезированные композиционно-однородные сополимеры могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки в ПММА с целью улучшения физико-механических характеристик.

Литература

1. Способ получения ударопрочного полиметилметакрилата: пат. SU 1599387.
2. Color-stable, weather-, and impact resistant molding compositions based on polymethylmethacrylate, and process for production thereof: US 5726245.
3. PMMA moulding compounds with improved impact resistance: US 7605193.

**Закономерности деполимеризации хитозана в бифазных средах, содержащих
диоксид углерода под высоким давлением**

Васильев Г.О.

студент

физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

glebvasilyev@yandex.ru

В настоящее время биополимер хитозан представляет все больший интерес для изучения различными научными группами по всему миру, так как обладает большим потенциалом для применения в медицине и биотехнологиях в силу своей биосовместимости, биоразлагаемости и антимикробной активности. Считается, что молекулярная масса хитозана – это один из основных факторов, влияющих на физико-химические свойства этого полимера.

В работе [1] было отмечено, что антимикробный эффект обратно пропорционален молекулярной массе хитозана и его степени ацетилирования. Также другие исследователи [2], [3] заявили о том, что водорастворимый хитозан (то есть обладающий более низкой молекулярной массой) показал лучшую антибактериальную активность по сравнению с нерастворимым в воде хитозаном. В связи с этим большой интерес представляет получение именно олигомеров хитозана. Известно множество способов деградации хитозана: гидролиз кислотами, ферментами, ультразвуком/ γ -излучением [4,5]. Однако все они обладают существенными недостатками, такими как сложность очистки от нежелательных примесей (кислотных остатков), дороговизна, сложность контролирования реакции и т.п.

Метод олигомеризации хитозана в бифазных средах, содержащих CO_2 под высоким давлением (в настоящем исследовании в растворах угольной и пероксиугольной кислот), предлагаемый нашей научной группой не требует дорогостоящих и токсичных растворителей. Более того, при таком подходе не требуется очистка от нежелательных примесей, так как после сброса давления среда самонейтрализуется.

Проведенное исследование показало, что молекулярная масса хитозана, обработанного в таком растворе уменьшается на несколько порядков по сравнению с исходным, что подтверждено результатами ГПХ и вискозиметрии. Также совокупностью методов ИК- и УФ-спектроскопии и элементного анализа было показано, что при определенных условиях экспозиции в структуре полимера могут возникать новые функциональные группы.

[1]. Lee, H.W., Park, Y.S., Jung, J.S., & Shin, W.S. Chitosan oligosaccharides, dp 2-8, have prebiotic effect on the *Bifidobacterium bifidum* and *Lactobacillus sp* // *Anaerobe*. 2002, 8(6), 319–324.

[2]. Xia, W.S., & Wu, Y.N. Functional properties of chitooligosaccharides // *Journal of Wuxi University of Light Industry*. 1996, 15, 297–302.

[3]. Zheng, L.Y., & Zhu, J.F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights // *Carbohydrate Polymers*. 2003, 54, 527–530.

[4]. Berit B. Aam, Ellinor B. Heggset, Anne Line Norberg, Morten Sørli, Kjell M. Vårum and Vincent G. H. Eijsink. Production of Chitooligosaccharides and Their Potential Applications in Medicine // *Mar. Drugs*. 2010, 8, 1485, 1489-1490.

[5]. V. K. Mourya, N. N. Inamdar, and Y. M. Choudhari. Chitooligosaccharides : synthesis, characterization and applications // *Polymer Science A*. 2011, 53, No. 7, pp. 583–612.

Гидрогели на основе цистеина, нитрата серебра и водорастворимых полимеров

Вишневецкий Д.В., Адамян А.Н., Лагуева В.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: rickashet@yandex.ru

Изучение гелей и процессов гелеобразования является актуальной проблемой прикладных и фундаментальных наук. Этот интерес обусловлен широкой распространенностью гелей в живой и неживой природе, применением гелеобразующих материалов в технологических процессах, медицине и быту. Супрамолекулярные гидрогели принадлежат к особому классу гелей с экстремально низкой концентрацией дисперсной фазы (0.01 % масс.). Для таких систем наряду с пластической формосохраняемостью часто наблюдается явление обратимой тиксотропии. В настоящей работе получены первые результаты по синтезу и исследованию свойств гидрогелей на основе цистеин-серебряного раствора и биоактивных биосовместимых с организмом полимеров разной молекулярной массы и химической природы (поливиниловый спирт - ПВС, полиэтиленгликоль - ПЭГ, поливинилпирролидон - ПВП).

Гели на основе цистеина, нитрата серебра и полимеров были получены в две стадии. На первой, готовился цистеин-серебряный водный раствор (ЦСР) [1]. Далее, к созревшему в течение 24 ч. ЦСР добавлялся полимер разных концентраций (0.002, 0.01, 0.02, 1 и 2 % масс. в конечной смеси), и наконец к полученной смеси добавлялся сульфат натрия заданной концентрации в качестве инициатора гелеобразования. Визуальный анализ показал хорошую совместимость ЦСР и полимеров - образование оптически прозрачных гомогенных гелей. Изучение тиксотропных свойств выявило сильное различие в стабильности гелей во времени в зависимости от вводимого полимера.

С помощью УФ и ИК-спектроскопии было выяснено, что макромолекулы полимера взаимодействуют с супрамолекулами ЦСР, при этом, не нарушая целостности их структуры.

Исследование реологии полученных композиций методом вибрационной вискозиметрии показало, что добавление полимера вызывает увеличение вязкостных характеристик гидрогелей по сравнению с контрольным образцом (гидрогель без полимера). При этом самое сильное влияние на вязкость системы оказывал ПВС. Реологический тест также показал и подтвердил, что гели с ПВС самые стабильные во времени.

Методами рН-анализа, ИК-спектроскопии, измерения размеров образующихся агрегатов и их дзетта-потенциала (ДСР) был подтвержден факт взаимодействия ЦСР и полимеров путем образования водородных связей.

Исследование морфологии гидрогелей (СЭМ) выявило сильное различие в их структуре. Для ПВС в независимости от молекулярной массы получалась регулярная пористая структура, тогда как для ПВП и ПЭГ – нерегулярная пористая структура.

Таким образом, полученные результаты будут использованы в дальнейшем для обсуждения возможности использования полученных гидрогелей в качестве матрицы для инкапсулирования различных соединений и применения таких систем в медицине.

1. Soft Matter. 2017. V.30. №13. P.5168-5184. DOI: 10.1039/C7SM00772H.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Исследование влияния структуры Pd-комплекса с N-гетероциклическим карбеновым лигандом на аддитивную полимеризацию норборненов
Возняк А.И., Бермешева Е.В., Бермешев М.В., Топчий М.А., Асаченко А.Ф.,
Нечаев М.С.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия*

E-mail: wozniak@ips.ac.ru

Палладиевые катализаторы являются наиболее часто используемыми при аддитивной полимеризации функционализированных норборненов. Прорывом в этой области стало появление Pd-катализаторов с N-гетероциклическими карбенами, которые показали высокую каталитическую активность в аддитивной полимеризации бифункциональных норборненов [1, 2]. В настоящей работе была исследована активность новой серии синтезированных комплексов, а также успешно выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы комплексы, образующиеся при взаимодействии Pd-комплексов, несущих N-гетероциклические карбеновые лиганды, с сокатализаторами (рисунок 1). Установлены новые взаимосвязи между структурой Pd-комплекса, лигандным окружением, природой сокатализатора и его активностью, а также влияние этих факторов на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

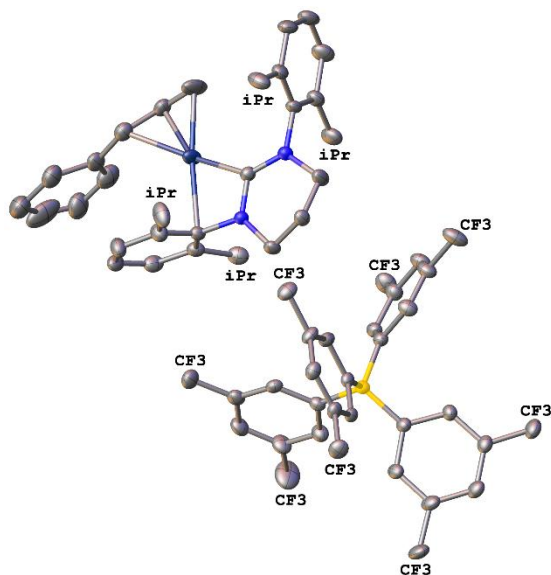


Рисунок 1 – Строение ионного Pd-комплекса $[(6Dipp)Pd(cinn)]^+BARF^-$, согласно PCA

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РФФ № 17-19-01595).

Литература

[1] Karpov, G.O., Bermesheva, E.V., Zudina, A.V., Asachenko, A.F., Minaeva, L.I., Topchiy, M.A., Griбанov, P.S., Nechaev, M.S., Bermeshev, M.V. Addition Polymerization of 5-Ethylidene-2-Norbornene in the Presence of Pd N-Heterocyclic Carbene Complexes // Doklady Chemistry. 2018, V. 479 (2). P. 49-52.

[2] Wozniak, A.I., Bermesheva, E.V., Gavrilova, N.N., Ilyasov, I.R., Nechaev, M.S., Asachenko, A.F., Topchiy, M.A., Griбанov, P.S., Bermeshev, M.V. Addition homo- and copolymerizations of dicyclopentadiene and 5-n-hexylnorbornene in the presence of Pd-N-heterocyclic carbene complexes // Macromolecular Chemistry and Physics. 2018, V. 219 (24). P. 1800323.

Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров

Воробьева В. В.,¹ Сарычев И. А.,¹ Кузмич А. А.¹

Студентка, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Бензоксазины являются новым перспективным классом термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов, которые под действием температуры полимеризуются с раскрытием бензоксазинового цикла без выделения побочных продуктов.

Полибензоксазины обладают около нулевой усадкой при отверждении, низким водопоглощением, высокой теплостойкостью и механической прочностью, пониженной горючестью и дымовыделением, высоким выходом кокса [1]. Однако для некоторых сфер применения значения этих показателей не достигают нужного уровня. Поэтому нами были получены фосфазенсодержащие бензоксазины на основе смесей гидроксиарилорксифосфазенов и ДФП. Известно, что фосфазены и соединения, полученные на их основе, обладают сравнительно высокой негорючестью, благодаря их способности образовывать вспученный слой, препятствующий проникновению кислорода при горении. Полифункциональные органофосфазены также способны увеличивать физико-механические свойства материалов [2].

Синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов осуществляли по схеме 1.

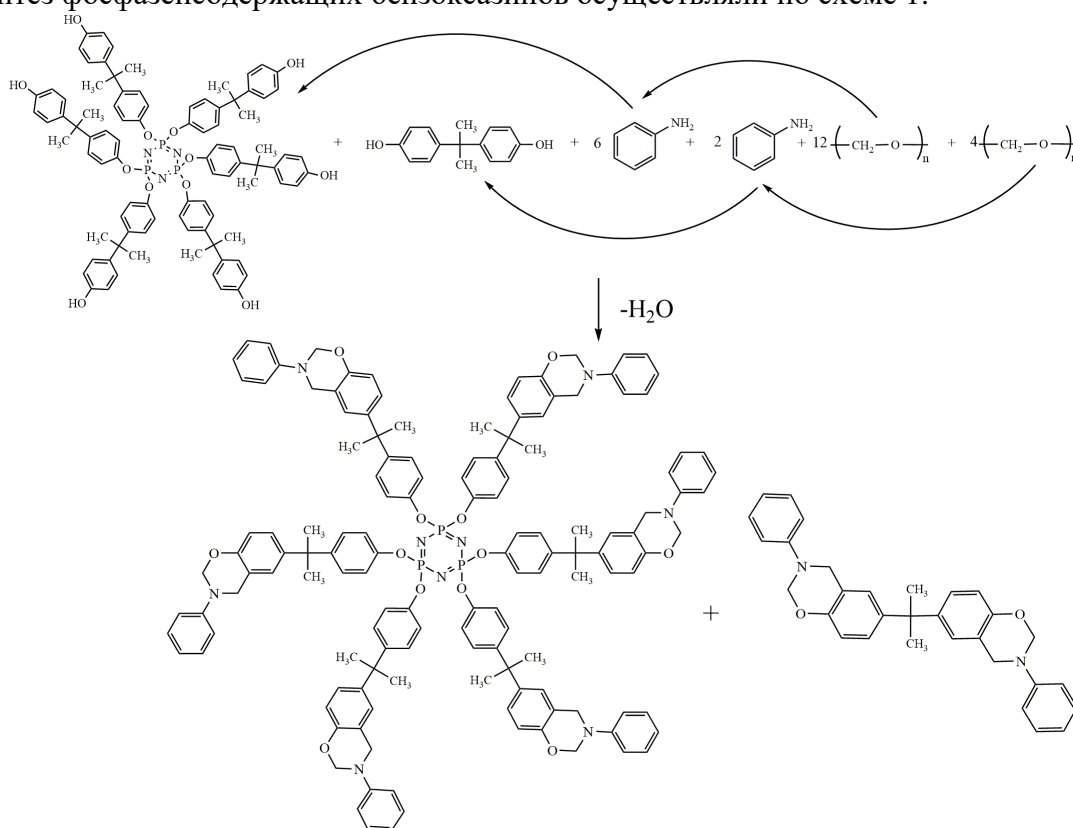


Схема 1. Синтез фосфаносодержащих бензоксазиновых мономеров

Строение полученных соединений и полнота протекания реакции были подтверждены с помощью ¹H и ³¹P ЯМР спектроскопии, а также исследованы физико-механические свойства.

Литература

1. Ishida H., Agag T. Handbook of benzoxazine resins. Elsevier. 2011
2. Walters R.N. Heats of combustion of high temperature polymers // Fire and Materials. 2000. V. 24. № 5. P. 245-252.

Синтез сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама в массе и исследование свойств их комплексов с ионами меди (Cu^{+1})

Ворожейкина А.В.¹, Барабанова А.И.²

Студент

¹ Московский институт радиотехники электроники и автоматики – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: alecik@list.ru

Катализ является относительно новой областью для применения водорастворимых полимеров. Обычно, средами для каталитических реакций являются органические растворители. В последние годы был достигнут значительный прогресс в разработке водорастворимых катализаторов [1], поскольку вода представляет собой перспективный экологически чистый растворитель.

В данной работе изучена радикальная сополимеризация N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе. Получена серия сополимеров блочной структуры с различным составом и молекулярно-массовыми характеристиками.

Для сополимеров, полученных при низкой конверсии сомономеров (<10%), определены константы сополимеризации ($r_{\text{вкл}} = 0.19 \pm 0.02$ $r_{\text{ви}} = 4.67 \pm 1.11$) и вероятности образования диад звеньев ВКЛ и ВИ ($m_{\text{вкл}} m_{\text{вкл}} = 0.28$; $m_{\text{вкл}} m_{\text{ви}} = 0.52$; $m_{\text{ви}} m_{\text{ви}} = 0.20$).

Синтезированы и изучены комплексы сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола различного состава с ионами меди (Cu^{+1}), и исследовано их каталитическое действие в реакции [3+2] циклоприсоединения пара-нитробензилазида и фенилацетилена (Рисунок 1).

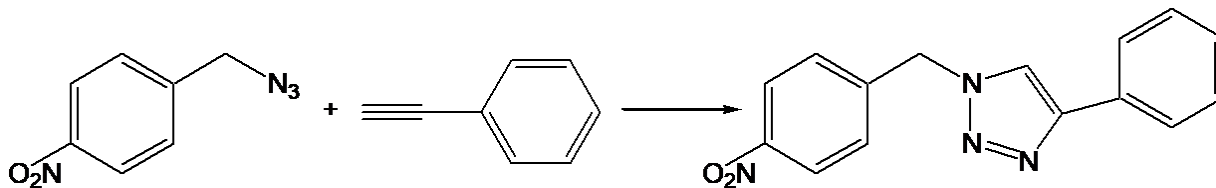


Рис. 1. Условия реакции: ТГФ/ H_2O (1:1), 50 °С, 3 ч.

Найден оптимальный состав сополимера, который обеспечивает максимальный выход реакции (99%) при повторном использовании в течение не менее 3 циклов.

Методами ИК-спектроскопии и РФЭС доказано формирование комплексов. Состав комплексов определен элементным анализом.

Литература

1. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. Water Solutions of Amphiphilic Polymers: Nanostructure Formation and Possibilities for Catalysis / Adv Polym Sci. 2006, № 195. p. 177 – 210.

Структурообразование карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации на поверхности воды и водных растворов хлорида натрия

Воронина И.М.,¹ Малахова Ю.Н.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Российский технологический университет – МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С., Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: vorosha97@yandex.ru

Одной из задач химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений является изучение протекания химических реакций раскрытия силоксановых циклов в результате гидролиза. Особый интерес представляют модельные химические соединения со специфической регулярной трехмерной структурой типа «ядро–оболочка», содержащие строго определенное количество групп в оболочке [1]. В ленгмюровских слоях – модельных системах толщиной в одну молекулу, сформированных на поверхности жидкости [2] – макромолекула дендримера в результате процесса самоорганизации на межфазной границе ориентируется таким образом, что возможно создание условий для протекания реакции гидролиза шестичленных диметилсилоксановых циклов в оболочке.

Целью данного этапа работы было изучить поведение карбосиланового дендримера шестой генерации с шестичленными диметилсилоксановыми циклами в каждой ветви оболочки в нескольких последовательных циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоев при варьировании температуры и состава субфазы. В качестве субфазы были использованы или вода, очищенная и деминерализованная при помощи Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США), или 0.1 М водный раствор хлорида натрия при поддержании постоянной температуры 10, 20 и 30 °С.

Были получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровского слоя карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации. Изотерма поверхностного давления при сжатии ленгмюровского слоя карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации на поверхности воды имеет ступенчатую форму, причем соотношения площадей в точках перегибов соотносятся как 1:0.5:0.3. В совокупности с изменением морфологии поверхности ленгмюровских слоев, состоящим в появлении ярких полос после каждого перегиба, можно предположить последовательное формирование двойного и тройного слоев молекул дендримера в процессе сжатия ленгмюровского слоя. Аналогичная тенденция к формированию полислоев при сжатии сохраняется и при использовании 0.1 М водного раствора хлорида натрия. Форма макромолекул дендримера, близкая к сферической [3], позволяет предположить гексагональную упаковку в ленгмюровском монослое.

Было выявлено различное влияние повышения температуры субфазы: на воде ступени на изотерме поверхностного давления ленгмюровского слоя сглаживаются и практически нет разницы по давлениям в точках коллапса монослоя, двойного и тройного слоев, в то время как на 0.1 М водном растворе хлорида натрия ступенчатая форма сохраняется.

Литература

1. Gonzaga R.V. [et al.] Targeting groups employed in selective dendrons and dendrimers // *Pharmaceutics*. – 2018. – V. 10, № 4. – P. 219-1–27.
2. Elderdfi M., Sikorski A.F. Langmuir-monolayer methodologies for characterizing protein-lipid interactions // *Chemistry and physics of lipids*. – 2018. – V. 212. – P. 61–72.
3. Штыкова Э.В. [и др.] Малоугловое рентгеновское исследование строения макромолекул. Карбосилановые дендримеры в растворе гексана // *Кристаллография*. 2016. – Т. 61, № 5. – С. 782–792.

**Исследование свойств покрытий, сформированных из совмещенных дисперсий на
основе акриловых сополимеров и полианилина**

Воронцова А.С.

Магистрант

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Широкому распространению композиционных материалов на основе электропроводящих полимеров и, в частности ПАНи, препятствует ряд проблем [1]. Возможность получения устойчивых водных дисперсий ПАНи, позволяет получать совмещенные с акриловыми сополимерами композиции, способные к пленкообразованию [2]. Совмещение водных дисперсий акриловых сополимеров и ПАНи будет оказывать существенное влияние на свойства формируемых из таких композиций покрытий. Исследование свойств покрытий, сформированных на основе совмещенных водных дисперсий акриловых сополимеров и ПАНи, является актуальным.

Показано, что предел прочности снижается с увеличением содержания ПАНи. Это может быть обусловлено частичной коагуляцией частиц ПАНи, что приводит к образованию агрегатов в покрытии, которые будут являться концентраторами напряжений, приводя к преждевременному разрушению покрытия.

Показано, что стальные образцы с покрытиями, содержащими 5% допированного и недопированного ПАНи, обладают наименьшей скоростью коррозии. Активное защитное действие ПАНи, обусловлено каталитическим окислением стали до магнетита, препятствующего развитию коррозии. Противокоррозионные свойства покрытий, полученных на основе совмещенных дисперсий, содержащих допированный ПАНи. Наибольшее значение импеданса наблюдается при содержании водной дисперсии ПАНи 10%. При большем содержании дисперсии ПАНи, наблюдается снижение значения импеданса, что связано с увеличением проводимости покрытия. При совмещении дисперсии недопированного ПАНи с акриловой оптимальным содержанием также является 10%.

Литература

1. Skotheim T.A., Reynolds J.R. Conjugated polymers. Processing and applications. – NY.: CRC Press. 644 p.
2. Kurbatov V.G., Zakharova N.A., Kochkina N.V., Indeikin E. A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016, №2(89), p. 200-205.

Синтез олигоамида терефталевой кислоты на основе N, N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамида

Вохмянин Михаил Александрович¹, Кислицына Ольга Владимировна²

¹Лаборант, центр компетенций «Полимерные материалы», аспирант кафедры Химии и Технологии переработки полимеров, Вятский Государственный университет, Кировская область, Киров, Россия, Vmisha7@gmail.com

²Главный специалист по развитию новых технологий, Галополимер, Кировская область, Кирово-Чепецк, Россия, olga_norwood@mail.ru

Синтез олигоамида проводился на основании полученного низкомолекулярного продукта аминолита полиэтилентерефталата (ПЭТ) - N, N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамида. [1]

Исходя из изученной структуры продукта аминолита ПЭТ выдвигалось предположение о возможности получения олигомерных продуктов в ходе реакции поликонденсации. [1]

Реакция поликонденсации проводилась в колбе Вюрца с продувкой инертным газом (аргон, скорость продувки 5-7 л/мин.), без перемешивания. На отводную трубку колбы Вюрца был надет шланг и погружен в мерную колбу (500 мл.) с дистиллированной водой для улавливания выделяющегося побочного низкомолекулярного вещества при протекании реакции. Температура реакции поддерживалась в интервале от 215 до 220°C.

В результате реакции образовывался продукт желтого цвета, тянущийся при выливании расплава из колбы. Полученная смола после охлаждения проявляла хрупкость и липкость к разным поверхностям (металл, стекло, керамика). Растворимость полученного олигоамида терефталевой кислоты наблюдалась только в диметилформамиде (ДМФА).

Исследование раствора полученного продукта поликонденсации в ДМФА показало, что в области малых концентраций наблюдалась аномалия вязкости раствора, что подтверждает олигомерную природу растворенного вещества.

В перспективе применение получаемых олигомерных продуктов возможно в качестве пластификаторов [2], УФ-отверждаемых промоторов адгезии [3], полиуретанов [4], противогрибковых добавок [5]. Кроме этого, в дальнейшем будут подбираться условия поликонденсации для получения продукта повышенной молекулярной массы.

Литература

1. Teotia M., Tarannum N., Soni K.R. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study // Journal of Applied Polymer Science. 2017. №31. p. 45153.
2. Soni R. K., Dutt K., Jain A., Soam S., Singh S. // Journal of Applied Polymer Science. 2009. №113. p. 1090.
3. Soni R. K., Bhardwaj M. // Journal of the Indian Chemical Society 2016. №93. p. 229.
4. Sadeghi G. M. M., Shamsi R., Sayaf M. // Journal of Polymers and the Environment. 2011. № 19. p. 522.
5. Agrawal R., Tarannum N., Mishra S., Soni R. K. // Der Pharma Chemica. 2016. №8. p. 137.

Синтез метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров

Ву Суан Шон, Горбунова Е.А., Павлов Н.В.

Аспирант

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов

г. Москва 125047 Миусская площадь, 9.

E-mail: xson24@gmail.com

Акриловые олигомеры нашли широкое применение в биомедицинской отрасли в качестве органической полимерной матрицы при изготовлении реставрационных стоматологических материалов, что обусловлено их высокой твердостью и механической прочностью, нерастворимостью в ротовой жидкости, биосовместимостью с организмом и т.д. На сегодняшний день, акриловые пластмассы и композиты незаменимы в ортодонтии и терапевтической стоматологии [1,2].

Для увеличения механической прочности материала часто используют различные модифицирующие добавки. В качестве модифицирующих добавок перспективны функциональные циклофосфазены. Включение в состав органической матрицы образующих с ней ковалентные связи при полимеризации функциональных фосфазеновых соединений, обладающих органо-неорганической природой, позволяет увеличить прочностные характеристики материала [3].

Данная работа посвящена синтезу метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров в качестве связующего полимерных стоматологических композитов с целью получения последних с улучшенными физико-химическими свойствами. Метакриловые олигомеры получали ацилированием эпоксидных смол метакриловой кислотой (схема 1): В качестве исходного компонента для получения этих соединений использовали фосфазенсодержащую эпоксидную смолу, синтезированную путем взаимодействия гидроксиарилорксифосфазенов с эпихлоргидрином; гидроксиарилорксициклофосфазены синтезировали в свою очередь взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана.

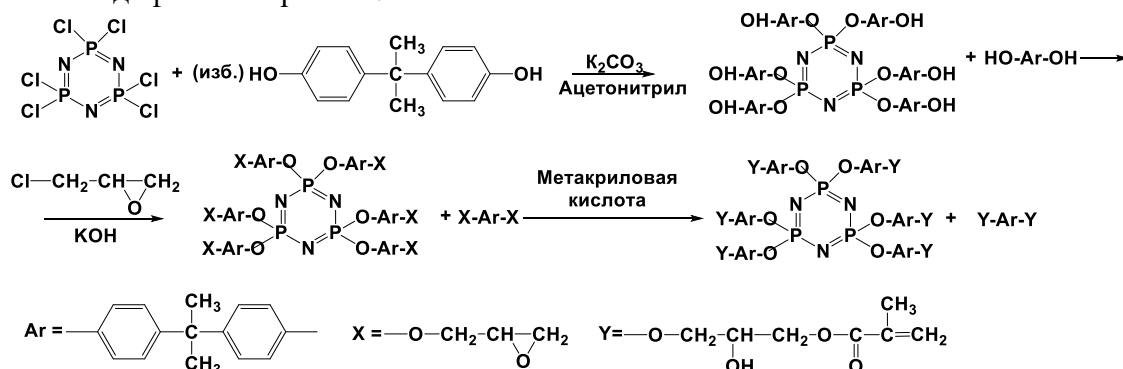


Схема 1. Схема синтеза метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров

Синтезированные соединения охарактеризованы с использованием ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Исследованы физико-механические свойства метакриловых композиций, модифицированных полученными функциональными фосфазеновыми олигомерами.

Литература

1. Нестерко Е. Э., Бутова М. В. Применение полимерных материалов в современной стоматологии // Молодой ученый. - 2015. - №24.1. - с.49-51.
2. Ольдржих М., Милан Т. Акриловые полимеры. М.: Химия. 1966.
3. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.

Агрегация ассоциирующих полиэлектролитов в водной среде

Глухова Светлана Анатольевна

Студент

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Физический факультет, Москва, Россия

E-mail: glukhova@polly.phys.msu.ru

Работа посвящена исследованию агрегации ассоциирующих полиэлектролитов с высокой степенью заряженности звеньев в разбавленных водных растворах. В составе макромолекул присутствовали гидрофобные группы, благодаря которым образуются внутримолекулярные и межмолекулярные гидрофобные домены. Такие полимеры широко исследуются, поскольку имеют широкое применение в здравоохранении, биотехнологиях и технологии создания мембран.

Исследования проводили с водными растворами гидрофобно модифицированного полиакрилата (ГМ ПА) разной концентрации в присутствии соли NaCl, т.к. известно, что агрегация подобных полимеров зависит от количества макромолекул и ионной силы раствора. При помощи метода динамического светорассеяния в разбавленных водных растворах ГМ ПА обнаружены медленная и быстрая моды соответствующие диффузионному движению отдельных макромолекул и их агрегатов. Определены характерные размеры объектов и их зависимость от концентрации полимера и соли. Предложена модель образующихся агрегатов. При помощи метода крио-ПЭМ были получены изображения объектов в системе. Кроме отдельных макромолекул и агрегатов так же были обнаружены кластеры агрегатов, состоящие их двух или трех сферических агрегатов, которые имеют размеры около 90 нм. Образование кластеров агрегатов объяснено высокой степенью гидрофобности полимеров, что приводит к существованию гидрофобных групп, не включенных в гидрофобные домены и способных объединять агрегаты в кластеры.

Обнаруженные в работе агрегаты и кластеры агрегатов благодаря размеру менее 200 нм могут быть перспективны для применения в качестве наноконтейнеров для доставки лекарственных средств или биологически активных веществ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-03-00879.

Проводящие высокопористые материалы для биотопливных элементов

Глушкова Н.А.^{1,2}, Столярова Д.Ю.²

Студент

¹Московский физико-технический институт, ИНБИКСТ, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: natalya.glushkova@phystech.edu

Загрязнение окружающей среды и истощение ресурсов – причины поиска новых, экологически безопасных и возобновляемых источников энергии. В современной биоэнергетике один из способов получения электричества реализуется путем разработки биологических топливных элементов (БТЭ). Их принцип действия основан на превращении химической энергии в электрическую с помощью биокатализаторов. Ими могут быть ферменты (ферментные топливные элементы) или органеллы и целые клетки (микробные топливные элементы), в которых энергия преобразуется за счет метаболической активности микроорганизмов. Ещё одно применение БТЭ – источники питания для устройств низкой мощности, в том числе имплантируемые в организм животных и человека.

Для микробных и ферментных БТЭ важной задачей является выбор материала электродов. Материал должен быть не токсичен, обладать высокой удельной поверхностью, позволять легко на себе сорбировать клетки и ферменты и в то же время обладать высокой электропроводностью. В настоящее время используются углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, графен, углеродные волокнистые материалы [1].

Целью данной работы является разработка и получение проводящих высокопористых материалов для БТЭ с различной морфологией.

В начале были получены 2D плёнки из графена. Проводимость была измерена на диэлектрическом спектрометре NOVOCONTROL. Эти плёнки использовались в качестве эталонного проводника для БТЭ с проводимостью $1,2 \cdot 10^4$ См/см.

На втором этапе получен образец хитозановой плёнки с молекулярной массой 600 кДа (Primex ChitoClear 43040) из 1-го% раствора хитозана в 2%-ой уксусной кислоте/H₂O. Проводимость равна 0,55 мкСм/см.

Далее изготовлены композиционная пленка хитозан/графен с содержанием последнего 0,5% мас. для получения перкаляционной сетки в образцах.

Четвёртый этап заключался в подготовке волоконной основы заготовки будущего композита хитозан/графен/волоконная основа. В качестве полимера использовался диацетат целлюлозы (ДАЦ) (Sigma-Aldrich, молекулярный вес ~ 50,000 GPC). Волокнистые структуры получали методом электроформования из раствора ДАЦ (14%) в этилацетате (80%) и этаноле (20%). Получены экспериментальные образцы нетканых волокнистых материалов толщиной от 0,6 до 1,1 мм, со средним диаметром волокна $6,5 \pm 0,5$ мкм, плотностью упаковки от 2,8% до 10%.

В дальнейшем планируется создание композита хитозан/графен/ДАЦ, в котором ДАЦ служит для обеспечения высоких прочностных свойств, хитозан – для хорошей адгезии, графен – для высокой проводимости.

Литература

1. Алферов В. А. и др. Биотопливные элементы на основе нанокремниевых материалов //Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2014. – Т. 6. – №. 2.

**Синтез и термическое поведение бинарных и тройных сополимеров
акрилонитрила, синтезированных в условиях полимеризации с обратимой
передачей цепи**

Гребенкина Н.А.¹, Балашов М.С.², Томс Р.В.²

(студент, аспирант, ассистент)

¹*Высший химический колледж РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева,*

Москва, Россия

²*МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,*

Москва, Россия

nadyagr-lesnoy@yandex.ru

В последние десятилетия ведется активная разработка методов синтеза сополимеров акрилонитрила, которые являются прекурсорами для получения высокопрочных углеродных волокон. Традиционно методом синтеза подобных сополимеров выступает классическая радикальная полимеризация, не позволяющая контролировать ММР и композиционную неоднородность молекул. Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ), напротив, дает возможность задавать структуру полимерной цепи, молекулярную массу (ММ) и ММР сополимеров. Кроме того она отличается мягкими условиями проведения и возможностью напрямую полимеризовать мономеры с различными функциональными группами.

Цель данной работы заключается в поиске условий для контролируемого синтеза бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила (АН), акриловой кислоты (АК) и алкилакрилатов со средневесовой ММ не менее 50×10^3 , M_w/M_n не более 1.5 и с суммарным содержанием акриловой кислоты и алкилакрилата не выше 15 мол.% с заданным распределением звеньев в цепи.

Для решения поставленной задачи использовали ОПЦ-полимеризацию, которая зарекомендовала себя эффективной в гомополимеризации АН. Соплимеризацию проводили при 80°C в растворе ДМСО с массовым содержанием сомономеров 40% в присутствии в качестве инициатора ДАК и ОПЦ-агента – 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат (ЦТК). Соплимеризацию проводили тремя способами: 1) одновременная загрузка мономеров в синтез; 2) АН вводили сразу, а сомономеры добавляли непрерывно в ходе синтеза; 3) АН вводили сразу, а мономеры добавляли непрерывно через 2 ч после начала полимеризации.

На основании предварительных экспериментов, в ходе которых варьировали соотношение мономеров, концентрации инициатора и ОПЦ-агента, время полимеризации, были определены оптимальные условия для синтеза бинарных и тройных сополимеров с заданными характеристиками.

Для синтезированных сополимеров было изучено влияние состава сополимера на термическое поведение в инертной и воздушной атмосфере. Установлено влияние способа синтеза на температурный интервал и интенсивность проявления экзо-эффектов.

Контрольные эксперименты, проведенные в отсутствие ОПЦ-агента, показали, что 1) в ходе синтеза при содержании мономеров 40 мас.% полимеризация сопровождается образованием геля; 2) образующиеся сополимеры при более низком содержании мономеров (менее 20 мас. %) характеризуются широким ММР ($M_w/M_n > 2$); 3) их термическое поведение (начало и интенсивность экзо-эффектов) отличается от сополимеров, синтезированных в ОПЦ-процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-170.04).

**Синтез сополимеров N-винилсукцинимида с винилацетатом и
N-винилпирролидоном в условиях обратимой передачи цепи**
Григорьев Дмитрий Владимирович, Сатарова Софья Александровна
студенты

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет веществ и материалов, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dmitriy-get@rambler.ru

Сополимеры N-винилсукцинимида (ВСИ) несколько десятилетий привлекают к себе внимание в качестве основы для получения полимерных матриц медико-биологического применения [1]. Звенья ВСИ щелочным или кислотным гидролизом легко трансформируются в звенья N-виниламидоуксусной кислоты (ВАЯК), к которым посредством ионной связи могут присоединяться низкомолекулярные соединения-основания. Традиционная радикальная сополимеризация ВСИ хорошо изучена [1]. Новая волна интереса к этим объектам связана с развитием техник контролируемой радикальной полимеризации, прежде всего полимеризации в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) (RAFT полимеризации (reversible addition-fragmentation chain transfer) в англоязычной литературе).

Сополимеры ВСИ с винилацетатом (ВА) и N-винилпирролидоном (ВП) уже известны, в табл. приведены значения констант сополимеризации в различных условиях. Применение полимеризации в условиях ОПЦ может значительно улучшить молекулярно-массовые характеристики этих полимеров, что важно для дальнейшего их использования в составе макромолекулярных лекарственных форм, а также позволить получать композиционно однородные сополимеры, несмотря на существенную разницу в относительных активностях мономеров.

Таблица. Константы сополимеризации N-винилсукцинимида (M1) с винилацетатом и N-винилпирролидоном [1].

Сономер	Растворитель	Инициатор	T, °C	r_1	r_2
Винилацетат	В массе	ПБ	65	5.1	0.18
	Этанол	ПБ	70	5.62	0.17
	ДМСО (ВСИ:ДМСО=1:3 мол.)	ДАК	70	2.78	0.04
	ДМСО (ВСИ:ДМСО=1:14 мол.)	ДАК	70	0.02	0.82
N-винилпир- ролидон	В массе	ДАК	45	1.30	0.41
	Этанол	ДАК	60	1.50	0.40

В настоящей работе решается проблема синтеза полимеров в присутствии агента ОПЦ – дибензилтретиокарбоната (БТК), который является эффективным только по отношению к ВСИ ($C_{tr} \sim 19$). Гомополимеризация ВА в присутствии БТК не протекает вообще, а ВП – с недостаточной эффективностью контроля ММ характеристик. Тем не менее, достижение поставленной цели возможно, благодаря тому, что ВСИ является более активным в изученных парах мономеров (табл. 1), и поэтому эффективной значение константы передачи цепи при сополимеризации выше, чем в гомополимеризации ВА и ВП. Кроме того, известно, что полимерные агенты ОПЦ проявляют бóльшую эффективность, чем исходный низкомолекулярный. Поэтому возможно использовать в этом качестве сополимеры, полученные при высокой концентрации БТК. Полученные сополимеры ВСИ–ВА и ВСИ–ВП были охарактеризованы спектроскопией ЯМР, ИК, гель-проникающей хроматографией. Показано, что получены достаточно узкодисперсные полимеры с унимодальным ММР. На основе этих прекурсоров щелочным гидролизом получены соответствующие сополимеры ВАЯК-виниловый спирт и ВАЯК-ВП.

Литература

1. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимида. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 240с.

Синтез и свойства комплексов N-алкилированного поли-2-метил-5-винилпиридина с фенолкарбоновыми кислотами

Гусаров Максим Витальевич

Аспирант

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

E-mail: gusarovmv@mail.ru

Одно из направлений развития полимерной химии в последние годы – это разработка полимеров, в структуре которых имеются группы, обладающие антимикробными свойствами. Такими свойствами обладают соединения фенольного типа, механизм антимикробного действия которых заключается в модификации структуры клеточных мембран. Это приводит к переходу вегетативных клеток в метаболически неактивное анабиотическое состояние и поддержанию этого состояния в течение длительного времени. Одна из возможностей синтеза такого типа фенолсодержащих полимеров – это связывание фенолсодержащих карбоновых кислот в виде противоиона с полимерными основаниями.

Цель настоящей работы – синтез комплексов N-алкилированного поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) с фенолкарбоновыми кислотами различной структуры и исследование свойств этих комплексов.

Синтезированы ПМВП с различной степенью N-алкилирования *n*-бутил- и *n*-октилбромидом и их комплексы с гидрокси- и дигидроксibenзоатами натрия. Составы синтезированных комплексов рассчитаны по данным элементного анализа и подтверждены ИК-спектрами.

Из растворов синтезированных комплексов сформированы пленочные покрытия на силикатном стекле. Изучена растворимость синтезированных комплексов в растворителях различной природы и показано, что она зависит от степени кватернизации ПМВП, длины N-алкильного радикала в последнем и природы фенолкарбоновой кислоты.

Показано, что твердость покрытий и краевой угол смачивания на границе раздела образец-вода-воздух зависят от степени кватернизации ПМВП, природы N-алкилирующего агента и растворителя, из которого сформировано покрытие.

На основании вискозиметрических исследований сделаны выводы влияния природы растворителя и концентрации раствора полимерного комплекса на конформацию макромолекулы.

Методом ДСК изучено влияние структуры комплексов на их термические свойства.

Показано, что синтезированные комплексы обладают антимикробными свойствами.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФОТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Демина Валерия Алексеевна

Студент

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

E-mail: berezina.valeria@mail.ru

На сегодняшний день значительное внимание уделяется синтезу и исследованию свойств жидкокристаллических (ЖК) фотохромных блок-сополимеров, которые способны к образованию микросегрегированных структур наряду с анизотропией физических свойств и чувствительностью к световому воздействию. Актуальность данных исследований связана с перспективами использования таких полимеров для создания новых материалов, применяемых в оптике, микроэлектронике и голографии.

Фоточувствительные ЖК блок-сополимеры получали в два этапа. Сначала методом ОПЦ-полимеризации были синтезированы два «базовых» блок-сополимера, содержащих поливинилпиридиновые субблоки различной степени полимеризации (pVP_n) и фенилбензоатные мезогенные группы (Рисунок). Затем в синтезированные блок-сополимеры вводили азобензолсодержащий фенол (AzoOH) за счет образования водородной связи между фенольной и пиридиновой группой. Степень связывания фотохромов с пиридиновыми группами блок-сополимеров составляла 50 % мол. По описанной схеме также получен образец сравнения – статистический сополимер.

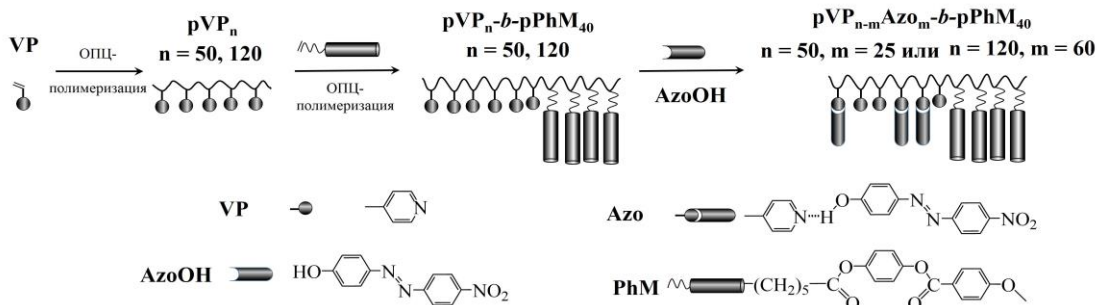


Рисунок. Схема синтеза фоточувствительных диблок-сополимеров

Показано, что все диблок-сополимеры образуют нематическую ЖК фазу, в то время как статистический сополимер является аморфным. Методом ПЭМ установлены типы образуемых диблок-сополимерами микрофазово-разделенных структур и характерные размеры микрофаз.

Исследование фотоориентационных процессов, происходящих в пленках блок-сополимеров под действием линейно-поляризованного света показало, что наблюдается кооперативная ориентация как фотохромных так и нефотохромных мезогенных групп, причем фенилбензоатные субблоки стабилизируют ориентацию азобензольных групп.

Продемонстрирована возможность латентной записи информации на пленках синтезированных ЖК диблок-сополимеров с водородно-связанными хромофорами и преимущества их блочного строения по сравнению со статистическими сополимерами такого же химического состава.

Синхронизация процессов при вспенивании полиакрилимидобразующих сополимеров

Деревнин И.А., Харитонова В.Г., Серегина Т.С., Мендруль В.В., Ивановская Е.В., Дятлов В.А.

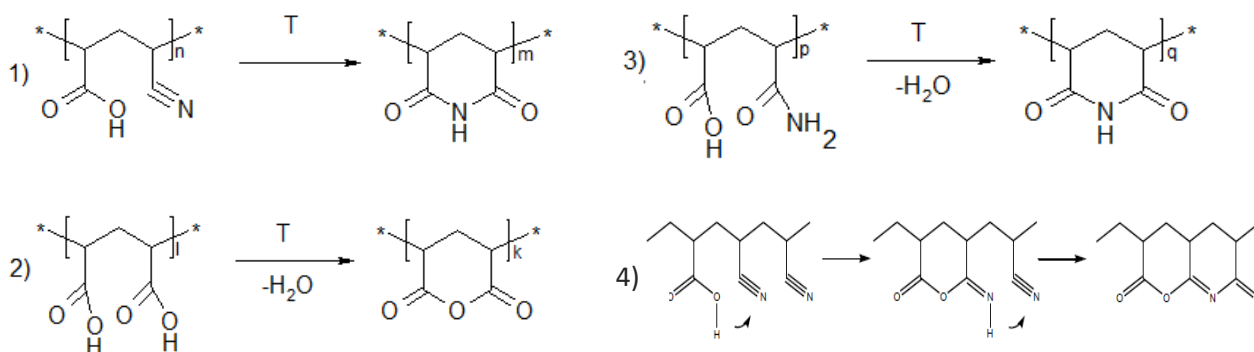
Деревнин Игорь Алексеевич

Студент(бакалавр)

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: shroom2207@yandex.ru

Полиакрилимидобразующие реактопласты используются в качестве основы для получения конструкционных пен для аэрокосмической промышленности. Наиболее известной является пена ROHACELL компании EVONIK. Ключевой стадией процесса является вспенивание блока реактопласта с образованием закрытопористой, мелкоячеистой структуры. Настоящая работа посвящена изучению роли компонентов и влияния состава пенообразующей композиции на прочность образующегося газонаполненного композита. В работе использовали термореактивные сополимеры, полученные контролируемым гидролизом полиакрилонитрила. Они содержат функциональные группы трех типов: нитрильные, карбоксильные и амидные, расположенные статистически. Полимер отверждается за счет внутримолекулярных химических взаимодействий четырех типов.



Выявлено влияние содержания остаточной влаги, химических газообразователей с разной температурой разложения и пластифицирующих агентов, а также ди- и трикарбоновых кислот на фиксацию пены. Показана важность синхронизации процессов вспенивания и отверждения с фиксацией пены как по температуре, так и по времени.

Список литературы

1. Влияние строения основной цепи акрилимидобразующих сополимеров на предельную степень их термической имидизации / Дятлов В.А. [и др.] // Высокомолек. Соед. Б., 2013. –Т. 55. – №5. – С. 562-568.
2. Особенности термолита сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. / Гребенева Т.А., [и др.] // Пластические массы, 2011. – №7. –С. 16-20.
3. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья / Гребенева Т.А. [и др.] // Пластические массы, 2011. – №12. –С. 19-22.
4. Особенности гидролиза полиакрилонитрила водным раствором карбоната натрия / Дятлов В.А., [и др.] // Высокомолек. Соед. Б., 2012. –Т. 54, – №3. – С. 491-493.

**Изучение агрегации биосовместимых амфифильных звездообразных сополимеров с
асимметричной длиной лучей в водных растворах: компьютерное моделирование**

Долгов Дмитрий Сергеевич

Аспирант 4-го года обучения

Курчатовский комплекс НБИКС-технологий, Москва, Россия

Гумеров Рустам Анрикович

Младший научный сотрудник

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

E-mail: d.s.dolgov@mail.ru, gumerov@polly.phys.msu.ru

Амфифильные блок-сополимеры, один блок из которых может быть растворим в водной фазе, являются перспективными соединениями в медицине для создания наноконтейнеров для адресной доставки противораковых лекарственных средств [1]. Важным моментом при создании подобных наноконтейнеров является их устойчивость – например, линейные сополимеры полилактида-полиэтиленоксида (ПЛА-ПЭО) [2], агрегируя в воде, организуются в супрамолекулярные мицеллы, которые при загрузке лекарственных средств будут иметь ограниченную устойчивость при попадании в кровотоки. Решение может быть найдено посредством выбора сополимеров с нелинейной структурой (молекулярные щетки, звездообразные полимеры, дендроны, и т.д.) за счет наличия у таких макромолекул пространственных ковалентных связей. Кроме того, среднее агрегационное число у мицелл из нелинейных полимеров будет значительно меньшим, то есть возможна такая ситуация, что все лекарственное вещество может быть помещено в одну макромолекулу. Методом диссипативной динамики частиц нами была исследована агрегационная способность амфифильных звездообразных сополимеров ПЛА-ПЭО, в которых все лучи имели одинаковую длину и были либо гидрофильными либо гидрофобными, а один из лучей – наоборот, имел большую длину и был либо гидрофобным либо гидрофильным соответственно (так называемая «пальмообразная» архитектура). Было изучено влияние таких характеристик как длина «стволового» луча, длина «пальмовых ветвей», отношение долей гидрофобных и гидрофильных блоков в одной макромолекуле и концентрация полимера в растворе. В результате, были описаны структуры, образованные данными соединениями, вычислены их агрегационные числа и построены фазовые диаграммы. Данные исследования могут быть полезны для большего понимания термодинамических свойств сополимеров с водорастворимыми блоками и для получения более совершенных полимерных наноструктур с высоким технологическим потенциалом.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 19-03-00472.

Литература

1. Trivedi, R.; Kompella, U.B. Nanomicellar formulations for sustained drug delivery: strategies and underlying principles. *Nanomedicine* 2010, 5, 485–505.
2. Dolgov, D. S.; Grigor'ev, T. E.; Kulebyakina, A. I.; Razuvaeva, E. V.; Gumerov, R. A.; Chvalun, S. N.; Potemkin, I. I. Aggregation in biocompatible linear block copolymers: Computer simulation study. *Polymer Science - Series A*, 2018, 60, 902–910.

Исследование набухания в различных растворителях сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола с группами замещенных аминов для извлечения компонентов липидного спектра из плазмы

Дорская Е.В.

Ассистент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: edrhtu@mail.ru

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смертности в мире. Зачастую подобные патологии вызваны повышенным содержанием в организме холестерина липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ЛПНП и ЛПОНП). В ходе исследования были синтезированы и изучены сорбенты с группами различных аминов, разрабатываемые для извлечения данных компонентов из плазмы.

Исходной матрицей для синтеза сорбентов служила анионообменная смола Lewatit Monoplus M 500 (Германия). Для данного и синтезированных сорбентов были определены коэффициенты набухания ($K_{\text{наб}}$) в различных растворителях, а также рассчитаны параметры растворимости Хансена и вычислены параметры R_a и R_{Teas} , характеризующие растворимость сорбентов в конкретных растворителях. Чем меньше величины R_a и R_{Teas} , тем лучше должна быть предсказанная на основе теоретических расчетов растворимость [1, 2]. Экспериментальные данные ($K_{\text{наб}}$) хорошо согласуются с теоретическими расчетами (R_a и R_{Teas}) для всех органических растворителей.

Данное исследование важно для дальнейшей разработки технологии получения плазмсорбентов. Проведены испытания по извлечению компонентов липидного спектра: триглицеридов (ТГ), общего холестерина (ХС), холестерина липопротеидов высокой плотности (ЛПВП), ЛПНП и ЛПОНП. В таблице 1 представлены результаты для образцов ЛБ27 и ЛБ29. Данные сорбенты были получены путем модификации анионита Lewatit Monoplus M 500 моноэтаноламином. В случае ЛБ27 в качестве растворителя использовалась вода, в случае ЛБ29 – смесь воды с пропиленгликолем в объемном соотношении 1:1. Емкость сорбентов по компонентам липидного спектра (m , мкмоль/г) рассчитывалась по формуле:

$$m=(C_{\text{исх}}-C)V/G_{\text{сух}},$$

где: $C_{\text{исх}}$ и C – концентрации компонента в исходной плазме и в плазме после сорбции соответственно, ммоль/л; V – объём плазмы, подвергшейся сорбции, мл; $G_{\text{сух}}$ – масса сорбента в пересчёте на сухой вес, г.

Коэффициент распределения (K_p , мл/г) рассчитывался по формуле:

$$K_p=m/C.$$

Как видно, образец ЛБ29 имеет более высокие показатели по всем компонентам.

Сорбент	m , мкмоль/г					K_p , мл/г				
	ТГ	ХС	ЛПВП	ЛПНП	ЛПОНП	ТГ	ХС	ЛПВП	ЛПНП	ЛПОНП
ЛБ27	7,46	13,0	4,28	5,38	3,39	3,22	3,97	4,10	4,51	3,22
ЛБ29	13,0	20,7	7,13	7,70	5,91	5,63	6,17	6,77	6,11	5,63

Таблица 1. Емкость и коэффициент распределения компонентов липидного спектра для сорбентов ЛБ27 и ЛБ29.

Автор выражает благодарность за помощь в обеспечении и проведении исследований и интерпретации результатов Анисимовой А.А., Журавлёвой А.Н., Семяшкиной П.А., проф. Пестову С.М., Купряшову А.А., Баюклину А.В., Зезерову А.Е. Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 017-2018.

Литература

1. Hansen C.M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. USA, 2007.
2. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method // Int J Thermophys. 2008. №. 29. P. 568-585.

Некоторые аспекты синтеза носителей на основе амфифильного поли-N-винилпирролидона для включения гидрофобных веществ

Дында Д.А., Лусс А.Л., Джеджея В.Т., Межуев Я.О., Штильман М.И.

Дында Дарья Андреевна

Студент

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
институт проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

E-mail: dariadynda@gmail.com

Радикальной полимеризацией N-винилпирролидона получен ряд амфифильных полимеров, способных к образованию агрегатов в водных средах. При синтезе в качестве передатчиков цепи использован ряд меркаптанов, содержащих от 6 до 18 атомов углерода. Все полученные полимеры N-винилпирролидона содержат концевые тиаalkильные группы, обуславливающие способность к образованию агрегатов.

Строение полученных эндкепированных тиаalkильными группами полимеров охарактеризовано методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии [1]. Спектральные данные указывают на отсутствие концевых фрагментов нитрила изомаасляной кислоты, которые характерны для продуктов радикальной полимеризации иницируемой AIBN. Таким образом, взаимодействие радикальных продуктов распада AIBN с меркаптанами происходит быстрее, чем непосредственное иницирование ими радикальной полимеризации N-винилпирролидона. Установлено, что критические концентрации агрегации закономерно изменяются при варьировании длин гидрофильного и гидрофобного фрагментов синтезированных олигомеров. Сопоставлением данных определения среднечисловой степени полимеризации методами осмометрии и анализа концевых групп показано, что на одну цепь приходится лишь одна тиаalkильная группа, а молекулярная масса амфифильных полимеров определяется соотношением концентраций мономера и меркаптана в исходной системе [2].

Полученные полимеры способны к включению ряда гидрофобных веществ, что позволяет достичь их высокой сопряженной растворимости в водных средах. В частности, получены системы с включенными жирорастворимыми витаминами групп А и Е, 5-фторурацилом, куркумином, различными противотуберкулезными препаратами и регуляторами роста растений. Амфифильные полимеры N-винилпирролидона могут представлять интерес для включения других биологически активных веществ, так как их токсичность невелика.

Литература

1. Luss A.L., Kulikov P.P., Romme S.B., Andersen C.L., Pennisi C.P., Docea A.O., Kuskov A.N., Velonia K., Mezhuev Ya.O., Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Gurevich L. Nanosized carriers based on amphiphilic poly-N-vinyl-2-pyrrolidone for intranuclear drug delivery // *Nanomedicine*.2018. V. 13, I. 7, P 703-715.
2. Luss A.L., Andersen C.L., Benito I.G., Marzo R.C., Medina Z.H., Roselund M.B., Romme S.B., Kulikov P.P., Pennisi C.P., Shtilman M.I., Gurevich L. Platform Based on Amphiphilic Poly-N-Vinyl-2-Pyrrolidone: The Role of Size Distribution in Cellular Uptake // *Biophysical Journal*, Volume 114, Issue 3, Supplement 1, P. 278a-279a, 2018.

Синтез новых донорно-акцепторных люминесцентных олигофениленов и олиготиофенов с триалкилсилильными концевыми группами
Дядищев И.В.^{1,2}, Калиниченко Н.А.¹, Балакирев Д.О.¹, Сурин Н.М.¹, Шашканова О.Ю.², Луносов Ю.Н.^{1,3}, Пономаренко С.А.^{1,3}

Студент-специалист

1. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

2. Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

3. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы д.1-3, Москва 119992, Россия

В последнее время светоизлучающие материалы на основе π -сопряженных органических молекул привлекают все больше внимания как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Такие материалы применяются для разработки энергосберегающих источников света, оптоэлектронных датчиков и т.д. Наиболее распространёнными примерами этих материалов являются олигофенилены и олиготиофены. Однако, такие материалы обладают низкой растворимостью, спектром люминесценции в ограниченной коротковолновой области спектра, плохими плёнкообразующими свойствами и т.д.[1] Введение в данные молекулы электроноакцепторных блоков [2] и различных по природе сольбилизирующих групп позволяет тонко настраивать свойства получаемых материалов. Отдельным новым направлением является разработка жидкие органических люминофоров, что является отнюдь не самой тривиальной задачей. [3]. Отсутствие агрегации и необходимости использования растворителей повышает технологичность и экологичность процессов изготовления устройств на основе таких функциональных материалов и открывает новые области их применения.

В ходе данной работы разработан дизайн и способ получения новых олигофениленов и олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным блоком. Получены первые представители данного класса соединений. Высокая чистота и заданная структура всех полученных соединений доказана комплексом современных методов исследования. Свойства полученных олигомеров исследованы методами абсорбционно-люминесцентной спектроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Все полученные соединения обладают высоким квантовым выходом люминесценции и настраиваемым спектром излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-20224. Работа выполнена в рамках ведущей научной школы НШ-5698-2018.3.

Литература

1. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *Electroluminescence in organic crystals*, J. Chem. Phys., 1963, 38, 2042–2043.
2. Maxim S. Skorotetckya, Evgeniya D. Krivtsova, Oleg V. Borshcheva, Nikolay M. Surina, Evgeniya A. Svidchenkoa, Yuriy V. Fedorovb, Sergey A. Pisarevc, Sergey A. Ponomarenko. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electronwithdrawing core on their absorption-luminescent properties. *Dyes and Pigments*, 155, 2018, 284-291.
3. A. Ghosha and T. Nakanishi, *Frontiers of solvent-free functional molecular liquids*, Chem. Commun., 2017, 53, 10344–10357.

**Изучение абсорбционной способности гидрогелей на основе частично
нитрованного циклодекстрина и полиэтиленгликоля**

Евдокимов П.П., Родин М.Д.

Студент, 2 курс специалитета

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: pasharus1@mail.ru

β -циклодекстрин обладает высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, а также способностью к формированию комплексов включения по типу хозяин-гость, что может быть использовано для создания фильтров [1, 2]. Цель настоящей работы – изучение абсорбционной способности полимеров на основе частично нитрованного β -циклодекстрина (НЦД) и олигоэтиленгликоля (ПЭГ). В качестве сорбируемых веществ были выбраны такие модельные соединения, как метиловый оранжевый (МО) и метиленовый синий (МС), так как данные красители токсичны и являются частыми загрязнителями воды.

Осуществлён двухстадийный one-pot синтез гидрогелей на основе НЦД и ПЭГ (ММ от 400 до 15000) по реакции уретанообразования с ГМДИ. На основе данных, полученных с помощью спектрофотометрии, были построены калибровочные зависимости интенсивности поглощения от концентрации МО и МС, из которых были вычислены коэффициенты экстинкции. По произведённой калибровке были определены адсорбционные ёмкости (А) образцов (см. таблицу). Получены кинетические кривые абсорбции, а также продемонстрирована способность к селективной абсорбции МО в присутствии МС.

Таблица 1. Значения А (мг/г) для синтезированных полиуретанов

Абсорбат	ПУ-400	ПУ-2000	ПУ-4000	ПУ-15000
МО	0.55	3.58	3.51	1.56
МС	0.01	0.05	0.02	0.13
ФН	2.04	3.21	3.26	1.93

Таким образом, синтезированные гидрогели могут потенциально быть пригодными для использования в качестве абсорбентов для очистки сточных вод.

Литература

- Heydari A., Sheibani H., Hronsky V., Janigova I., Šlouf M., Šiffalovič P., Chodak I. β -Cyclodextrin-epichlorohydrin polymer/graphene oxide nanocomposite: preparation and characterization // Chem. Pap. 2018, №72(5), pp 1299–1313.
- Ozmen E.Y., Sezgin M., Yilmaz A., Yilmaz M. Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions // Bioresour. Technol. 2008, №99(3), pp 526-531.

Синтез и свойства политрициклононенов, содержащих триалкоксисилильные группы

Егорова Елена Сергеевна

Студент

Российский Технологический Университет (Институт Тонких Химических Технологий
им М. В. Ломоносова), Москва, Россия

E-mail: elena.egorova18@mail.ru

Полиноборнены, боковая цепь которых содержит кремнийорганические заместители, являются перспективными материалами для создания газоразделительных мембран [1]. Кроме того, было показано, что наличие Si–O–C- или Si–O–Si-фрагмента в боковой цепи полиноборненов способствует большим значениям селективности разделения углеводородов, контролируемой растворимостью [2, 3]. Объектами исследования настоящей работы являются трициклононены, содержащие (AlkO)₃Si-группы различного размера [4].

Синтез мономеров осуществляли в две стадии. Первая стадия заключается в [2σ+2σ+2π]-циклоприсоединении винилтрихлорсилана к квадрициклану, вторая представляет собой нуклеофильное замещение атомов хлора на алкокси-группу (Схема 1). Синтезированные мономеры были успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию с использованием катализатора Граббса первого поколения. Аддитивную полимеризацию мономеров проводили в присутствии каталитических систем, на основе Pd(OAc)₂ или Pd-N-гетероциклического карбенового комплекса (SIPrPd(cinn)Cl).

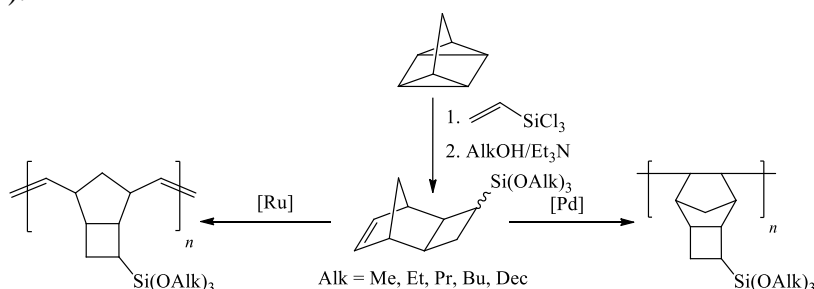


Схема 1.

Исследование газотранспортных свойств синтезированных полимеров показало ряд интересных особенностей, среди которых наличие высокой селективности разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 50 по паре газов *n*-бутан/метан), большая проницаемость метатезисных полимеров по сравнению с изомерными им аддитивными, стабильность газотранспортных свойств во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-19-01595).

Литература

1. Е. Ш. Финкельштейн и др. Успехи химии. 2011, 80, 362.
2. M. V. Bermeshev, A. V. Syromolotov, L. E. Starannikova, et al. *Macromolecules*. 2013, 46, 22, 8973-8979
3. B. J. Sundell, J. A. Lawrence Iii, D. J. Harrigan, J et al. *RSC Adv*. 2016, 6, 51619.
4. D. A. Alentiev, E. S. Egorova, M. V. Bermeshev, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 19393-19408

Модификация поверхностей с использованием полимеров

Ежева Ю.А.¹, Дремук А.П.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,
Москва, Россия

²ООО «БАСФ», Москва, Россия

E-mail: juliannaezheva@mail.ru

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых имеют цепное строение и состоят из большого числа связанных между собой мономерных звеньев. Специфичность химической структуры полимеров позволяет проводить адсорбционное модифицирование различных твердых поверхностей.

В работе было установлено влияние полимеров на поверхности стеклопластика и ПВХ. В эксперименте использовались анионные полимеры Polyquart 149 и Polyquart Pro A (натриевые соли акриловых сополимеров), Polyquart Ecoclean (сополимер акриловой кислоты и крахмала) и катионный полимер Polyquart PN 60 (модифицированный полиэтиленмин). Все исследуемые полимеры были предоставлены компанией BASF (Германия).

Адсорбционное модифицирование исследуемых поверхностей полимерами оценивали с помощью расчета свободной энергии поверхности (СЭП). На приборе OSA 15 EC DataPhysics методом Оуэнса, Вендта, Рабеля и Каэльбла были определены значения СЭП и её составляющих для модифицированных поверхностей и исходных [2].

На рисунках 1 и 2 представлены диаграммы, показывающие влияние полимеров на поверхности стеклопластика и ПВХ.

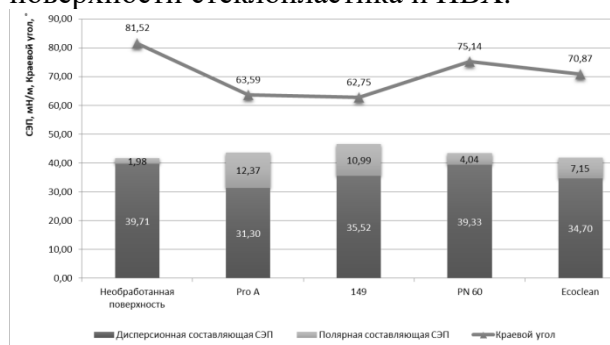


Рисунок 2. Модификация поверхности стеклопластика.

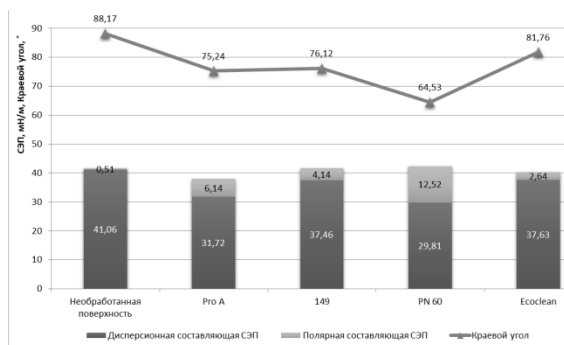


Рисунок 1. Модификация поверхности ПВХ.

Поверхности стеклопластика и ПВХ являются гидрофобными, это подтверждается значительным преобладанием дисперсионной составляющей СЭП над полярной и наличием краевого угла близкого к 90°. Все исследуемые полимеры гидрофилизуют данные поверхности за счет перераспределения составляющих СЭП. Наиболее сильный эффект достигается при использовании полимера Polyquart 149 на поверхности стеклопластика и полимера Polyquart PN 60 на поверхности ПВХ.

Сравнительный анализ диаграмм показал, что при уменьшении краевого угла, увеличивается вклад полярной составляющей в СЭП, что согласуется с литературными данными [1]. Таким образом, о гидрофобности поверхности можно судить по дисперсионному компоненту СЭП.

Литература

1. Прямушко Т.С. Влияние модифицирования поверхности титана вт 1-0 перед напылением серебросодержащего гидроксиапатита на физико-химические свойства // Современные техника и технологии. Томск, 2014. С. 83-84.
2. Owens D. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2014. No. 13. p. 1741-1747.

Инкапсулирование моторного масла в частицы СВМПЭ: механические и триботехнические свойства

Ефимова Т.Е.

Студент

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: gam_ww22@mail.ru

В настоящее время, активно разрабатываются методы переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе СВМПЭ, обладающего высокой морозостойкостью и износостойкостью, что позволяет использовать материалы на его основе в экстремальных условиях Арктики [1]. В последние годы широкое распространение получил метод повышения фрикционных свойств ПКМ путем как раз введения в их состав жидкофазных смазок и смазочных масел [2]. Ранее, в работе [4] было выявлено, что после ультразвуковой (УЗ) обработки СВМПЭ заметно уменьшается количество и глубина поверхностных пор и пустот из-за поверхностного спекания, вызванного значительным повышением температуры и давления под воздействием УЗ. Таким образом, целью данной работы является создание новых износостойких ПКМ на основе СВМПЭ инкапсулированием масла в частицах СВМПЭ путем УЗ обработка порошка СВМПЭ в среде масляной суспензии.

В качестве полимерной матрицы был выбран СВМПЭ марки Celanese GUR 4022 с молекулярной массой 5×10^6 [3]. В качестве жидкофазного наполнителя использовали FORUM, который представляет собой суспензию ультрадисперсного ПТФЭ в авиационном масле МС-20. УЗ обработку полимера в среде масла проводили на ультразвуковом диспергаторе ИЛ100-6/3 при мощностях воздействия 750 Вт, 1125 Вт и 1500 Вт в течение 20 минут.

Полимерные композиты получали методом горячего прессования при 175 °С и удельной нагрузке 10 МПа. Деформационно-прочностные характеристики исследовали на образцах полимерных материалов в виде полимерных лопаток типа 5 согласно ГОСТ-11262-80 на универсальной испытательной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония), триботехнические испытания проводили согласно ГОСТ-11629-75 на универсальном трибометре SETR-UMT-3.

При наполнении СВМПЭ смазочным маслом произошло снижение деформационно-прочностных характеристик. Однако наблюдается повышение износостойкости в 4 раза по сравнению с исходным СВМПЭ, что может быть объяснено выходом смазочного масла из пор композита и модифицирования поверхности трения.

Литература

1. Охлопкова А. А. Создание для обеспечения надежности транспортной техники в условиях холодного климата/ С. А. Слепцова, М. Д. Соколова, П.Н. Петрова // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2006. - № 3 – с. 59-60.
2. Федоров А.Л. Износостойкие композиты на основе ПТФЭ, полученные модифицированием моторными маслами / П.Н. Петрова, А.Л. Федоров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2011. - Т. 13, №1(2)(39). С.404-405.
3. Kelly M. John. Ultra-high molecular weight polyethylene/ M. John Kelly // Journal of macromolecular science, part C: polymer reviews.- 2002.- Vol. 42, No. 3.- p. 355-356.
4. Okhlopko T.A. Technology of Liquid-Phase Compounding of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene with Nanoparticles of Inorganic Compounds under the Action of Ultrasonic Vibrations / R. V. Borisova, L. A. Nikiforov, A. M. Spiridonov, P. P. Sharina, and A. A. Okhlopko // Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89, No. 9, pp. 1179–1180.

Структурирование в системе полианионная целлюлоза—микробарит—вода

Ефремов В.В.¹, Литманович Е.А.¹

Аспирант 1 г.о., к.х.н., доц.

*¹Московский Государственный Университет имени Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские Горы, 1.*

Yevv95@gmail.com

Буровые растворы – сложные многокомпонентные системы, используемые для промывки скважин в процессе бурения. Основными компонентами буровых растворов на водной основе являются водорастворимые полимеры и наполнители, в качестве которых используются различные коллоидные частицы. Одним из примеров водорастворимого полимера, применяющегося в промышленных буровых растворах, является полианионная целлюлоза (ПАЦ). Низковязкая ПАЦ используется для контроля показателя фильтрации с минимальным увеличением показателя вязкости. Высоковязкая ПАЦ применяется для повышения вязкости раствора. Наполнители буровых растворов делятся на структурообразователи и утяжелители. Примером структурообразователя служит бентонит. В растворе молекулы ПАЦ и частицы бентонита взаимодействуют между собой за счет разноименных зарядов, что приводит к структурированию таких систем и росту вязкости. В качестве утяжелителя, как правило, используют барит (сульфат бария). При этом считается, что такие добавки инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияния на ее реологические свойства.

В нашей научной группе ведутся исследования водных растворов ПАЦ и композиций на их основе. На начальном этапе работы были охарактеризованы два образца ПАЦ (высоковязкий и низковязкий) и образец микробарита (микрочастиц сульфата бария). Поскольку для улучшения реологических свойств бурового раствора полимер должен находиться в полуразбавленном режиме, прежде всего были определены границы концентрационных режимов двух образцов ПАЦ в водных бессолевых растворах. Затем методом ротационной вискозиметрии были исследованы полуразбавленные растворы ПАЦ с добавлением микробарита, при этом массовое соотношение полимер/частицы варьировали от 1:1 до 10:1. Было установлено, что введение в раствор ПАЦ коллоидных частиц сульфата бария во всем исследованном интервале составов приводит к дополнительному структурированию раствора за счет образования полимер-коллоидных комплексов. В водных растворах коллоидные частицы барита образуют мицеллы, наружный слой которых содержит гидроксил-ионы. Вероятно, анионные функциональные группы ПАЦ способны эффективно конкурировать с гидроксил-ионами, вытесняя их в раствор и связываясь с мицеллой. В результате полуразбавленный раствор ПАЦ в присутствии микробарита формирует сетку, узлы которой представляют собой частицы, связывающие цепи полиэлектролита. Вязкость полученных композиций определяется как концентрацией ПАЦ, так и соотношением компонентов. Таким образом, было показано, что введение в буровой раствор наночастиц частиц сульфата бария позволяет не только утяжелять раствор, но и регулировать его реологические свойства.

Синтез высокомолекулярного полипентенамера и его кросс-метатезис с полинорборненом

Жигарев В.А., Денисова Ю.И.

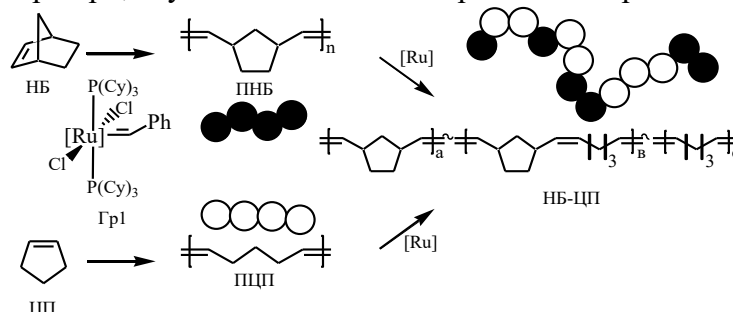
Аспирант; с.н.с., к.х.н.

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

E-mail: zhigarev@ips.ac.ru

Полимеризационный метатезис с раскрытием цикла (ROMP), относительно новый инструмент в химии полимеров, к настоящему времени стал широко применяемым методом синтеза полимерных материалов. ROMP циклопентена (ЦП) дает возможность получить полипентенамер (ПЦП), по свойствам схожий с натуральным каучуком. В 50-80е годы наблюдался всплеск интереса к разработке процесса синтеза ПЦП, однако сложность получения полимера с высокой молекулярной массой практически свела к нулю число исследований в данном направлении. Успехи в синтезе новых высокоактивных Mo- и Ru-каталитических систем реакции метатезиса недавно привели к возрождению интереса к ПЦП и появлению исследований, направленных на усовершенствование метода синтеза и изучение потенциала ПЦП и его производных [1].

В настоящей работе нам удалось подобрать условия синтеза ПЦП на катализаторе Граббса 2-го поколения с выходом 70-90% и $M_w = 300$ кДа. Были также изучены возможности использования ПЦП в реакции кросс-метатезиса полимеров для получения новых мультиблок-сополимеров норборнена (НБ) и ЦП, которые сложно получить из мономеров. Ранее на примере синтеза сополимеров НБ и циклооктена была показана эффективность такого подхода [2]. В случае сометатезиса мономеров НБ и ЦП в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения (Гр1) образование сополимеров затруднено вследствие большой разницы в их реакционной активности [1]. Поэтому для получения НБ-ЦП сополимеров используют специально синтезированные каталитические системы. В данной работе синтез сополимеров НБ-ЦП осуществлен по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса между гомополимерами ПНБ и ПЦП под действием катализатора Гр1, изучены особенности протекания процесса.



Исходные ПНБ и ПЦП получали по механизму ROMP в присутствии катализаторов Граббса. Кросс-метатезис между ПНБ и ПЦП проводили в растворе хлороформа в присутствии Гр1. Изучено влияние условий реакции на степень блочности получаемых сополимеров. Синтезированы новые мультиблок-сополимеры НБ-ЦП со средней длиной блоков от 33 до 3 мономерных единиц. Длины НБ-блоков в сополимерах больше, чем длины ЦП-блоков, так как процесс осложняется образованием исходного ЦП в результате внутримолекулярного циклообразующего метатезиса. Подобраны условия, минимизирующие вклад побочной реакции. Все синтезированные гомо- и мультиблок-сополимеры охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C ЯМР; ГПХ; ДСК.

Работа осуществлена при поддержке РФФ, проект № 17-73-10450.

Литература

1. Neary W.J., Kennemur J.G. // ACS Macro Lett. 2019, 8, 46–56
2. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019, 15, 218-235

Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на адгезионные свойства полимеров

Зиновьев А.В.

Студент

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

18.04.01, Москва, Россия

E-mail: zinovev.97@inbox.ru

В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов улучшения адгезионных свойств поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. В данной работе представлены результаты исследования адгезионных свойств ряда полимерных пленок, модифицированных в разряде постоянного тока, образцы помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух. Изучение сопротивления отслаивания клеевых соединений проводили методом Т-теста по международному стандарту ASTM 1876-01, методика исследования и приготовление образцов приведены в [2]. Изучали пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) $l=60$ мкм, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) $l=40$ мкм, полипиромеллитимида (ПИ) $l=50$ мкм и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) $l=100$ мкм. В качестве клеев использовали смолу ЭД-20, клеи ПУ (раствор полиуретанового каучука), ЭВА (сополимер этилена с винилацетатом) и циановый эфир (ЦЭ).

Значения силы отслаивания (A) по Т-тесту ASTM 1876-01 для различных пар исходных и модифицированных на аноде в разряде постоянного тока полимеров

Образец		A , Н/м		
		ЭД-20	ЭВА	ПУ
ПЭТФ/ПЭТФ	Без обработки	10±1	197±15	139±14
	Обработка в плазме	231±20	533±47	566±45
ПИ/ПИ	Без обработки	15 ± 1.2	87 ± 6	101 ± 13
	Обработка в плазме	170 ± 23	210 ± 16	589 ± 41
ПТФЭ/ ПТФЭ	Без обработки	10±1	5±0.5 (ЦЭ)	10±1
	Обработка в плазме	160±19	190±14 (ЦЭ)	290±26
ПЭТФ/ПИ	Без обработки	10±1	205±16	142±13
	Обработка в плазме	261±21	610±51	550±47
ПЭТФ/СВМПЭ	Без обработки	28±3	20±2	22±2
	Обработка в плазме	283±25	461±32	470±30
ПЭТФ/ПТФЭ	Без обработки	10±1	10±1	10±1
	Обработка в плазме	160±19	233±16	280±24

Из представленных в таблице результатов видно, что воздействие плазмы приводило к значительному улучшению адгезионных свойств полимеров.

1. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design, Weinheim: Wiley, 2012.
2. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. Адгезионные свойства клеевых соединений пленок политетрафторэтилена, модифицированных в низкотемпературной плазме // Клеи, герметики, технологии, 2016, № 10, с. 15-17.

Исследование ПКМ на основе СВМПЭ, наполненного органоглинами

Иванов А. Н., Данилова С. Н.

Студент, аспирант

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: differeo@gmail.com

В условиях постоянного технического прогресса большое внимание уделяется созданию новых материалов, деформационные и прочностные характеристики которых превосходят уже известные, не отвечающие современным требованиям. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) обладают высокой износостойкостью, прочностью и имеют широкий температурный интервал эксплуатации [1], что является оптимальным сочетанием свойств для использования в жестких условиях.

В качестве объекта исследования выбран СВМПЭ марки Celanese GUR 4022. В качестве наполнителей использовали органоглины различных марок производителя АО «МЕТАКЛЭЙ» (Россия). Марка Монамет 1Н1 представляет собой очищенный природный Na^+ -монтмориллонит, а Монамет 1О1/1О2 – смесь органоглин, модифицированных четвертичной аммониевой солью (ЧАС) с 12-18 атомами углерода. Также использовали марку Монамет 1Р3 – природный органоимодифицированный Na^+ -монтмориллонит, где в виде органоимодификатора используют резорцинольную смолу в присутствии ЧАС. Композиты получали по стандартной технологии переработки СВМПЭ методом горячего прессования.

Были проведены физико-механические и триботехнические исследования по стандартным методикам. Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7800F фирмы JEOL (Япония).

Анализ результатов физико-механических и триботехнических исследований показал, что использование органоглины марки 1Р3 в качестве усиливающего компонента для СВМПЭ приводит к повышению прочностных характеристик на 26-27%, и износостойкости в 17 раз относительно ненаполненного СВМПЭ.

Структурные исследования показывают, что происходит образование мелкоферолитной структуры СВМПЭ/органоглина композитов с плотной упаковкой структурных элементов, что подтверждает улучшения прочностных характеристик ПКМ. Такое явление объясняется структурной лабильностью мелких феролитов, успевающих перестраиваться во время внешних воздействий при разрыве, тогда как крупноферолитная структура начинает разрушаться [2].

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что разработанные новые материалы обладают повышенной износостойкостью, и могут применяться для тяжело нагруженных узлов трения машин и техники, работающих в жестких условиях.

Научный руководитель - д.т.н., профессор Охлопкова А. А.

Литература

1. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие/под ред. А. А. Берлина. Санкт-Петербург.: Профессия. 2008.
2. Сулягин В. М., Бондалетова Л. И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. Томск: ТПУ, 2003.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6 и № 11.7221.2017/6.7.

Особенности осаждения фосфатов кальция и магния в порах полилактида, деформированного по механизму крейзинга

Иванова О.А., Поцелеев В.В.

студенты

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

Olga12hf@gmail.com

Ранее [1] было показано, что одноосная деформация пленок полилактида (ПЛ) в водно-этанольных растворах с содержанием этанола более 35 мас.% происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается формированием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, характеризующейся межфибрилярным расстоянием ~40 нм. На основе пористых матриц ПЛ, полученных по механизму классического крейзинга, были получены нанокомпозиты, содержащие различные формы биологически активных фосфатов кальция (брушит, гидроксипатит), которые показывали низкую цитотоксичность.

В данной работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, реализация которого возможна для частично кристаллических полимеров. В данном механизме формирование фибриллярно-пористой структуры происходит в межкристаллитных областях одновременно по всему объему образца с сохранением открыто-пористой структуры после удаления жидкой среды из объема пор.

Цель работы – изучить особенности процесса осаждения фосфатов кальция и магния в порах ПЛ, деформированного по механизму делокализованного крейзинга.

В работе использовали пленки толщиной 80-85 мкм, полученные из гранул ПЛ марки 4032D методом горячего прессования с быстрым закаливанием. Кристаллизацию полимерных пленок осуществляли в среде этанола при 50°C в течение 1 часа – степень кристалличности составила 40-45%, средний размер кристаллитов порядка 11 нм. Растяжение частично кристаллических образцов осуществляли в среде этанола при комнатной температуре. Высушивание деформированных пленок ПЛ в изометрических условиях приводило к стабилизации открыто-пористой структуры. Максимальное значение объемной пористости полимерных пленок со степенью деформации 100% составило 40 об.%. Композиционные материалы получали методами противоточной диффузии и последовательной импрегнацией растворами реагентов (0.5 М водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) при pH=5, время реакции – 1 сутки. Было обнаружено, что в этих условиях в пленках ПЛ образуется брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или струвит ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Размер кристаллитов неорганического наполнителя, синтезированного в наноразмерных порах полимерной матрицы, составил около 35 нм, что значительно меньше величины ОКР (более 80 нм) для кристаллитов солей, осажденных в свободных условиях. Морфология полученных композитов определялась структурой полимерной матрицы и методом доставки реагентов и варьировалась от достаточно однородного распределения частиц фосфатов по объему пленки ПЛ до формирования слоя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17016).

Ссылки

[1] Trofimchuk ES, Efimov AV, Ivanova OA, et al., Polymer Science - Series A, 2018, V.60, № 6, P.842-850.

Изучение молекулярно-массовых характеристик и мицеллообразования в растворе амфифильных олигомеров, использующихся для инкапсулирования лекарств.

Ивановская Е.В., Харитонов В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Мендруль В.В., Дятлов В.А.

Ивановская Екатерина Владиславовна

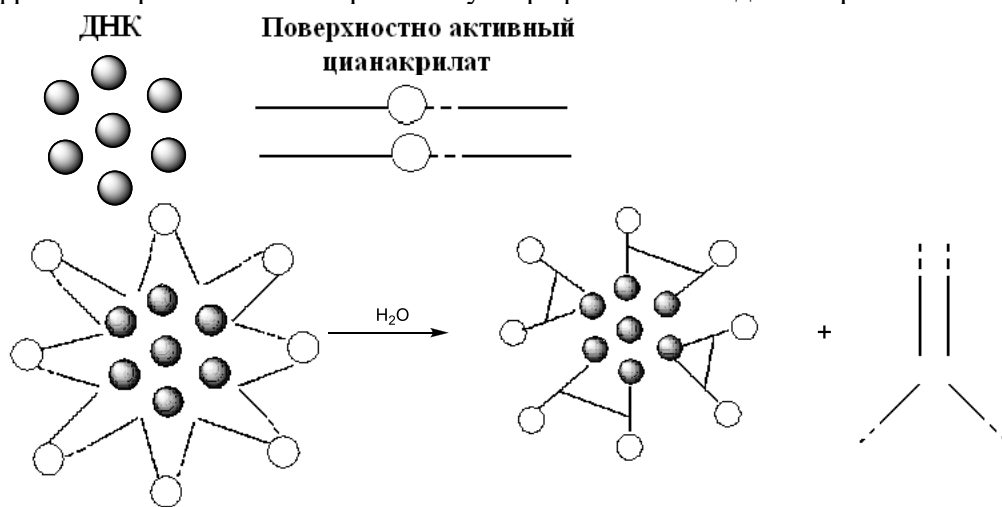
Студент

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: kivanovskaia27@gmail.com

Биоразлагаемые поверхностно-активные олигомеры, получаемые гидролитической поликонденсацией аддуктов по двойной связи эфиров 2-цианоакриловой кислоты [1], применяются в качестве нанокорпускулярных носителей лекарств и генов. Их эффективность решающим образом зависит как от размера самоорганизующихся капсул, так и от молекулярной массы олигомеров, формирующих стенку [2].

Измерение молекулярно-массовых характеристик поверхностно-активных полимеров и олигомеров, образующих ассоциаты в растворах, остается труднорешаемой научной и практической задачей. В настоящей работе предложена методика определения молекулярно-массовых характеристик и размеров ассоциатов поверхностно-активных олигомеров в органических растворителях с использованием комбинации трех физико-химических методов: динамического светорассеяния, статического многоугольного светорассеяния, гель-проникающей хроматографии с двойным детектированием, рефрактометрическим и матричным ультрафиолетовым детекторами.



При исследовании олигомеров методом динамического светорассеяния показано, что в органическом растворителе они образуют ассоциаты мицеллярного типа диаметром от 20 до 40 нм. В исследовании статическим светорассеянием их размер находится за пределами разрешения прибора и соответствует $M_w \geq 4500$ кДа. Истинная молекулярная масса олигомеров может быть измерена методом ГПХ при концентрациях олигомера ниже ККМ

Литература

1. Dyatlov V.A., Maleev V.I. Intermediates for the preparation of poly(2-cyanoacrylates) and applications of the poly(2-cyanoacrylates) so prepared. Int. Application No PCT/IE 94/000018, 1994, Int. Publication No WO95/026371, 1995.
2. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994.

Коагуляция катионных латексов под действием полианионов различной архитектуры и интерполиэлектrolитных комплексов на их основе

Ильясов Л.О.

Студент

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

illeo98@mail.ru

Эрозия почв – это стремительно развивающийся, разрушающий процесс, вызванный как природными явлениями, так и опрометчивыми человеческими действиями. Среди предлагаемых методов стабилизации почв одним из наиболее перспективных является использование искусственных полимерных структурообразователей, способных склеивать частицы почвы между собой. Однако традиционные подходы с использованием водорастворимых макромолекул не предоставляют долгосрочную защиту. Такие структурообразователи быстро выводятся из почвы с дождевой водой, что приводит к потере стабилизирующего эффекта. Детальные исследования показали, что оптимальная защита почв от ветряной и водной эрозии достигается при использовании полимеров, содержащих одновременно и гидрофильные, и гидрофобные участки. Этому условию хорошо соответствуют интерполиэлектrolитные комплексы (ИПЭК) – продукты взаимодействия полианиона и поликатиона. Одни фрагменты таких композиций связывают гидрофобные области поверхности почвенных частиц, в то время как другие – гидрофильные. [1]

Особый интерес представляет изучение возможностей использования в качестве компонентов ИПЭК водорастворимых трехмерно сшитых полианионных микрогелей. Введение микрогелей в состав полимерных структурообразователей может придать комплексам новые функциональные свойства. Прежде всего, представляло интерес сопоставить структурообразующие свойства анионного микрогеля, содержащего карбоксильные группы, и его линейного аналога, полиакриловой кислоты (ПАК), а также агрегационно-стабильных ИПЭК, получаемых на их основе, с привлечением модельных экспериментов. С этой целью исследована коагуляционная активность четырех описанных полиэлектролитов по отношению к модельным коллоидным частицам, полистирольным латексам с положительным зарядом на поверхности.

В ходе работы синтезирован анионный микрогель из мономеров N-изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты в мольном соотношении 70 : 30. Синтез проводили по методу эмульсионной полимеризации. Молекулярная масса микрогеля составила 87000 кДа, степень набухания в воде – 99,5%.

Исследовано взаимодействие двух полианионов – микрогеля и ПАК с поликатионом, полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) методами лазерного микроэлектрофореза и динамического светорассеяния. На основании полученных данных получены стабильные к агрегации комплексы МкГ- ПДАДМАХ и ПАК - ПДАДМАХ при степенях смешения 0,2 и 0,1 соответственно.

Коагуляция амидинового полистирольного латекса под действием микрогеля, ПАК и полиэлектролитных комплексов изучена с использованием счетчика Коултера и методом динамического светорассеяния. Скорость коагуляции модельных коллоидных частиц оценивали по скорости уменьшения количества частиц в растворе. Показано, что в присутствии микрогеля эффективность коагуляции выше по сравнению с линейной ПАК. При этом обнаружено, что при достаточной концентрации ИПЭК может приводить к существенному ускорению коагуляции модельных частиц.

Таким образом, микрогель и его ИПЭК представляются более перспективными структурообразователями, чем линейная поликислота и ее комплекс, т.к. показано, что микрогель и комплекс МкГ- ПДАДМАХ заметно увеличивают эффективность коагуляции частиц модельного латекса.

Список литературы

1. A.B. Zezin, S.V. Mikheikin, V.B. Rogacheva, M.F. Zansokhova, A.V. Sybachin, A.A. Yaroslavov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 226A, 17.

Синтез и структурообразование двойных блок-сополимеров лактида и этиленоксида на границе раздела вода-воздух и в водных растворах

Кадина Ю.А.,¹ Малахова Ю.Н.,^{1,2} Пучков А.А.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹Российский технологический университет – МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С., Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: yellow_jk@mail.ru

Актуальной междисциплинарной задачей современной персонализированной медицины и химии высокомолекулярных соединений является разработка полимерных носителей для направленной доставки лекарственных средств в организме человека. Перспективно использовать амфифильные блок-сополимеры, состоящие из ковалентно связанных гидрофильных и гидрофобных блоков, способные к самоорганизации в надмолекулярные агрегаты в водном растворе. В гидрофобное ядро агрегатов возможна солюбилизация гидрофобного лекарственного вещества, а гидрофильная оболочка обеспечивает его экранирование от воздействия белков крови, обеспечивая пролонгированное действие лекарственного препарата [1]. Изменяя структуру и соотношение гидрофильных, гидрофобных блоков в исходных макромолекулах, становится возможным направленно регулировать размер и морфологию получаемых на их основе наночастиц. Синтез амфифильных биосовместимых блок-сополимеров и изучение их самоорганизации в растворах и в модельных системах межфазных слоев – в ленгмюровских слоях на границе раздела вода-воздух – имеет реальные практические перспективы, например, наносомальная форма противоракового препарата паклитаксела с блок-сополимером D,L-лактида и этиленоксида проходит клинические испытания [2].

Целью данной работы является синтез двойных блок-сополимеров D,L- и L-лактида с этиленоксидом, изучение процесса их самоорганизации в водных растворах и ленгмюровских монослоях. Синтез проводили в расплаве методом одностадийной полимеризации с раскрытием цикла лактида. В ходе экспериментов были синтезированы блок-сополимеры, отличающиеся длиной полилактидного блока; их структура и молекулярно-массовые характеристики были подтверждены методами гель-проникающей хроматографии и спектроскопией ядерно-магнитного резонанса.

Были получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при разной температуре субфазы в циклах сжатие-расширение. Изменение морфологии наблюдали при помощи брьюстеровской микроскопии. На основе синтезированных блок-сополимеров методом нанопреципитации были получены наночастицы с солюбилизированным противораковым препаратом. Было показано, что с увеличением длины гидрофобного блока, а также при переходе от аморфного поли-D,L-лактидного к кристаллизующемуся поли-L-лактидному блоку происходит увеличение среднего гидродинамического диаметра образующихся наночастиц. В зависимости от структуры блок-сополимеров размер наночастиц находится в диапазоне 20-130 нм, а величина дзета-потенциала составляет -15 ± 2 мВ, что делает их перспективными кандидатами для использования в качестве систем по направленной доставке лекарственных средств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20267.

Литература

1. Saffer E.M., Tew G.N., Bhatia S.R. Poly(lactic acid)-poly(ethyleneoxide) block copolymers: New directions in self-assembly and biomedical applications // Current Medicinal Chemistry. – 2011. – V. 18. – P. 5676–5686.
2. Caster J., Patel A., Zhang T. Investigational nanomedicines in 2016: a review of nanotherapeutics currently undergoing clinical trials. // Wiley Int. Rev Nanomed Nanobiotechnol. – 2017. – V. 9, № 1. – P. 111–119.

Омнифобные покрытия на основе сополимеров винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата, получаемые в сверхкритическом диоксиде углерода

Казарян Полина Суреновна

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru

Создание омнифобных покрытий, не смачиваемых как водой, так и жидкостями с более низким поверхностным натяжением, является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей. Хорошо известно, что омнифобные свойства напрямую связаны с задачей минимизации удельной свободной энергии поверхности. В этом отношении особенно эффективны химические соединения, содержащие линейные перфторалкильные радикалы с CF_3 группой на конце, в том числе полимеры, содержащие такие радикалы в боковых цепях [1]. Однако длинные перфторалкильные радикалы ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n \geq 8$) не разлагаются в природе и могут образовывать токсичные биоаккумулятивные перфторалкильные кислоты (ПФАК) [2]. В связи с этим создание омнифобных покрытий на основе сополимеров со сниженным содержанием фтороуглеродных радикалов является крайне актуальной задачей. Ранее нашей научной группой был предложен новый подход к созданию омнифобных покрытий на волокнах текстильных материалов путем осаждения перфторированных акриловых сополимеров из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) [3]. Было показано, что такие покрытия на основе сополимеров перфторалкилметакрилата/гидроксиалкилметакрилата имеют более однородную морфологию, обладают улучшенными антиадгезионными свойствами по отношению к жидкостям и повышенной износостойкостью по сравнению с аналогичными покрытиями, наносимыми из жидких полимерных растворов.

В настоящей работе предложен новый подход к получению омнифобных покрытий со сниженным содержанием фтора. Для этого впервые методом радикальной полимеризации в СК CO_2 были синтезированы сополимеры перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата, исследована растворимость полученных сополимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, а также гидрофобные и олеофобные свойства покрытий на основе полученных сополимеров, нанесенных из растворов в СК CO_2 на текстильные материалы.

Литература

1. Cengiz, U., Gengec, N. A., Ugur Kaya, N., Yildirim Erbil, H. & Sezai Sarac, A. Mechanical and thermal properties of perfluoroalkyl ethyl methacrylate-methyl methacrylate statistical copolymers synthesized in supercritical carbon dioxide. *J. Fluor. Chem.* 132, 348–355 (2011).
2. Buck, R. C. *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541 (2011).
3. Zefirov, V. V. *et al.* Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition. *J. Supercrit. Fluids* 133, 30–37 (2018).

Синтез и метатезисная полимеризация фторсодержащих трициклононенов

Карпов Г.О.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

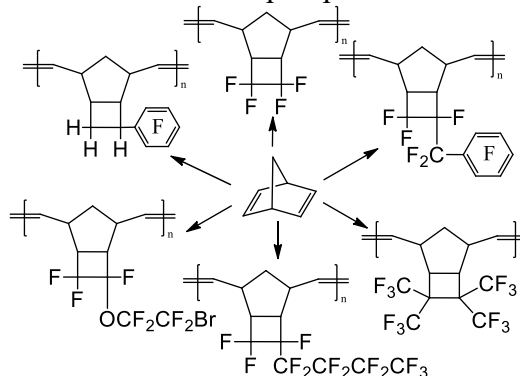
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

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

e-mail: karpov@ips.ac.ru

Несмотря на существование в настоящее время большого количества проницаемых стеклообразных полимеров, в нашей стране и за рубежом по-прежнему продолжается активный поиск новых материалов для мембранных технологий. Одним из перспективных подходов к получению термически и химически устойчивых материалов с высокими показателями проницаемости и селективности является синтез полимеров на основе фторсодержащих производных норборненов [1]. Для систематического исследования влияния природы бокового заместителя в полимерах на свойства был синтезирован ряд фторсодержащих мономеров трициклононенового ряда по реакции термической [2+2+2]-конденсации квадрициклана с фторалкенами. Используемая в синтезе реакция является *стерео-* и *регио-*специфичной и приводит к образованию исключительно *экзо*-трициклононенов, проявляющих высокую активность в реакциях полимеризации. В результате реакции была получена серия не описанных ранее фторсодержащих трициклононенов [2]. На основании данных о синтезе мономеров было сделано выводы о влиянии природы фторорганического радикала, их числа и поляризации двойной связи на активность фторалкена в реакции циклоприсоединения.

Синтезированные фторсодержащие *экзо*-трициклонононы были успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию на катализаторе Граббса I-го поколения.



В результате с высокими выходами были получены шесть неописанных ранее аморфных стеклообразных фторсодержащих политрициклононенов, которые проявляют высокую термическую и химическую стабильность. Строение полимеров было подтверждено с помощью ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-спектроскопии.

Были изучены газотранспортные свойства полученных полимеров для набора газов (He , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4). На основании этих данных были установлены новые взаимосвязи между структурой полимера и мембранными свойствами. Было обнаружено, что полимер, содержащий четыре объемных CF_3 группы в боковой цепи, демонстрирует самые высокие показатели газопроницаемости среди известных полимеров на основе фторсодержащих производных норборнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного фонда No. 17-73-10499.

[1] Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. // *Успехи химии*, **2011**, Т.80, №4, с.362-383.

[2] G.O.Karpov, M.V.Bermeshev, I.L.Borisov, S.R.Sterlin, A.A.Tyutyunov, N.P.Yevlampieva, V.A.Bulgakov, V.V.Volkov and E. Sh. Finkelshtein // *Polymer*, **2018**, 153, p.626-636

Привитые пентаблок-сополиимиды смешенной линейно-щеточной топологии ПММА-блок-ПКЛ-блок-(ПИ-прив-ПММА)-блок-ПКЛ-блок-ПММА

Кашина А.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Безрукова М.А., Якиманский А.В.

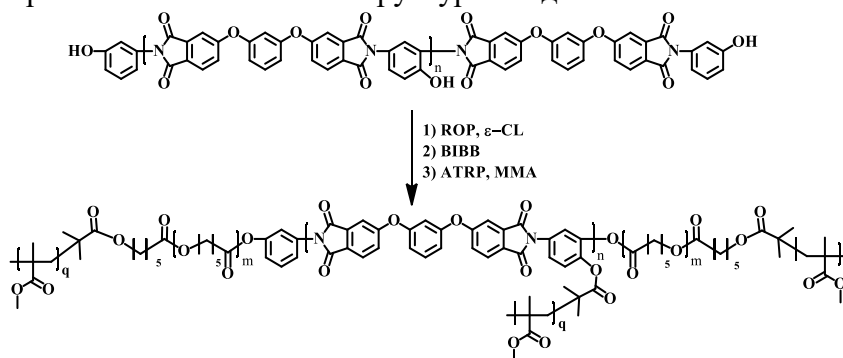
Младший научный сотрудник

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kashina.anna@mail.ru

Одной из тенденций развития современной полимерной химии является усложнение архитектуры синтезируемых полимеров, которая позволяет получать материалы с ранее недостижимыми свойствами. Например, тройные мультиблочные сополимеры смешанной линейно-щеточной топологии с центральным [щеточным] блоком и периферийными линейными блоками показали свою перспективность для создания на их основе синтетических сверхмягких эластомеров. В соответствии с этой тенденцией, настоящая работа направлена на разработку способов синтеза мультиблочных сополимеров с различной химической структурой отдельных блоков.



Получение привитых блок-сополиимидов смешенной линейно-щеточной топологии проводили в несколько стадий. Сначала синтезировали мультицентровые полиимидные инициаторы с фенольными группами как в каждом звене, так и в концевых звеньях. На второй стадии проводили полимеризацию ϵ -капролактона (КЛ) методом ROP на полученных макроинициаторах. В результате, были получены линейные блок-сополимеры типа АВА, где блок В представлял собой полиимид с фенольными группами в каждом повторяющемся звене, а блок А – ПКЛ. Для придания центральному блоку [щеточной] структуры проводили функционализацию полученных линейных триблок-сополимеров путем этерификации гидроксильных групп, находящихся в каждом звене ПИ блока и на концах ПКЛ цепей. На функционализированном таким образом мультицентровом триблок-сополимерном инициаторе осуществляли полимеризацию метилметакрилата (ММА) методом ATRP. Химическую структуру полученных сополимеров доказывали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Молекулярные массы синтезированных образцов сополимеров определяли методом ЭЖХ с «тройным детектированием». Значения ММ триблок-сополимеров и пентаблок-сополимера с щеточным [внутренним] блоком также дополнительно определяли с помощью седиментационно-диффузионного анализа в растворе в хлороформе. Полученные абсолютные значения ММ хорошо согласуются с данными ЭЖХ.

Таким образом, показано, что сочетание методов ATRP и ROP на мультифункциональных полиимидных макроинициаторах позволяет синтезировать сополимеры сложной топологии с центральным [щеточным] блоком привитого сополиимида с боковыми цепями ПММА, терминированного линейным блок-сополимером ПКЛ-блок-ПММА.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0022) (Мегагрант Правительства Российской Федерации).

Влияние масштабного фактора на механический отклик волокон ПЭТФ при растяжении

Кечекьян Петр Александрович^{1,2}, Волинский А.Л.¹, Кечекьян А.С.²

¹ аспирант

² младший научный сотрудник

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

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Экспериментальное изучение прорастания шейки при растяжении стеклообразного полимера является серьезной проблемой. Дело в том, что указанная зона зарождается в местах концентрации напряжений. Такого рода концентраторы расположены в объеме реального полимера случайно и поэтому заранее предвидеть место его локализации невозможно. К тому же такие зоны возникают и распространяются очень быстро, особенно при высоких скоростях растяжения полимера.

Деформация полимера при температуре ниже температуры стеклования имеет свои особенности на участке формирования шейки, что отражается на характере кривой растяжения. Начало деформационного размягчения полимера (отклонение от прямолинейности первого участка кривой растяжения), максимум и спад напряжения соответствуют процессу формирования шейки. Важно отметить, что именно на этом участке кривой растяжения зародышевая узкая зона ориентированного полимера пересекает сечение деформируемого образца.

Поскольку на начальном участке кривой растяжения зона пластически ориентированного полимера распространяется в направлении приблизительно нормальном оси растяжения полимера, можно ожидать, что деформация полимера на начальных этапах растяжения может зависеть от геометрии образца подвергаемого растяжению полимера.

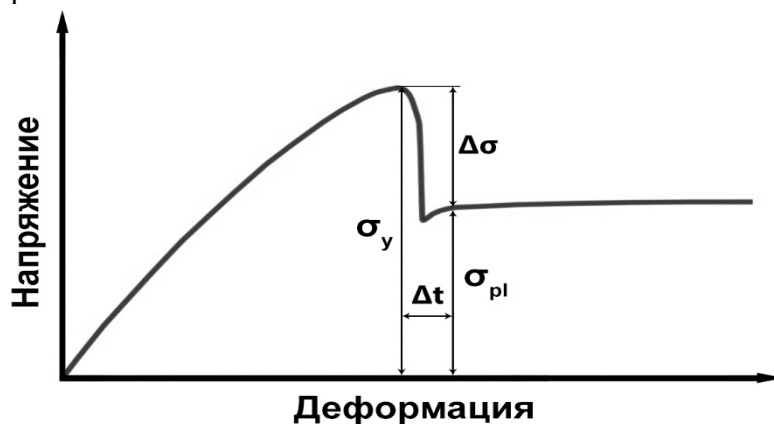


Рисунок 1. Схема диаграммы напряжение–деформация.

Проведены механические испытания на растяжение волокон ПЭТФ в диапазоне диаметров от 20 до 1050 мкм со скоростью 10 мм/мин. Определены верхний и нижний пределы текучести и исследована их зависимость от диаметра волокон, при постоянной скорости. Измерено время выхода на плато нижнего предела текучести (расстояние между верхним и нижним пределом текучести по оси абсцисс). Это время соответствует времени формирования сужения на образце (шейки). Таким образом предпринята попытка оценить скорость прорастания полосы сдвига через поперечное сечение образца. Определена зависимость времени и скорости прорастания шейки через поперечное сечение образца от его диаметра.

Синтез координационных полимеров на основе силоксановых производных дибензоилметана

Ким Э.Е.^{1,2}, Коновеич Ю.Н.², Ханин Д.А.², Музафаров А.М.^{2,3}

Студент 6 курса

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Институт Химии и Проблем Устойчивого Развития, Москва, Российская Федерация. ²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. ³Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова, Москва, Российская Федерация.

E-mail: ela-kim@mail.ru

В области координационной химии большое внимание уделяется разработке металлоорганических координационных полимеров. Данные соединения имеют большой потенциал для применения в различных сферах, таких как катализ, абсорбция, процессах разделения и других. Широко известно, что на строение итоговых комплексов оказывают влияние большое количество параметров. Среди них важнейшими являются структура лиганда, геометрия металла, природа противоиона, а также соотношение реагентов и условия эксперимента. Тщательное исследование перечисленных факторов – важная часть исследований, посвященных контролируемому синтезу целевых архитектур [1].

Одними из широко известных лигандов в координационной химии являются β -дикетоны. Данные соединения легко вступают в реакцию с ионами переходных металлов с образованием хелатных структур, а также обладают такими важными свойствами, как контролируемый размер, высокая стабильность и простота синтеза. Введение β -дикетонного фрагмента в полисилоксановую цепь обеспечивает создание олигомерных и полимерных лигандов, которые, реагируя с ионами различных металлов, способны приводить к образованию координационных полимеров.

В данной работе был осуществлен синтез силоксановых полимеров различной молекулярной массы с привитыми β -дикетонными функциями (рис.1), а также изучено взаимодействие данных лигандов с ионами металлов. Строение полученных соединений подтверждено физико-химическими методами исследования, включая спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию и термогравиметрический анализ.

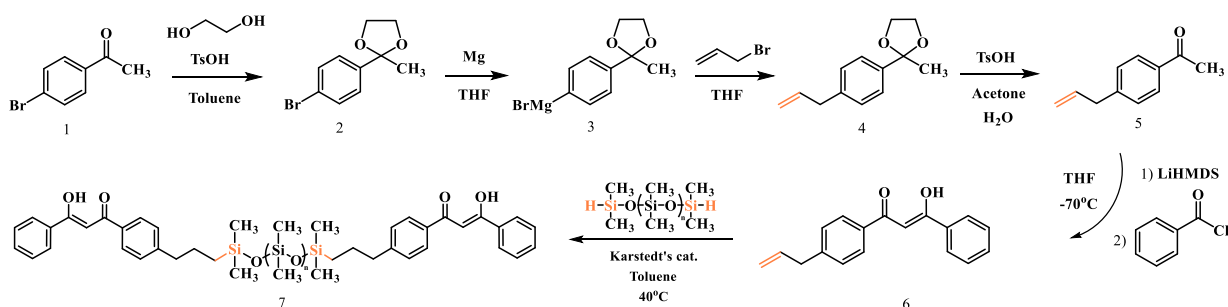


Рис. 1. Общая схема синтеза силоксановых лигандов

Литература

[1] Xia, Y.; Li, S.; Wu, B.; Liua, Y.; Yang, X. Coordination polymers and metallomacrocycles based on bis(pyridylcarbamate) ligands with flexible glycol spacers // CrystEngComm, 2011, №13, p. 5763-5772

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, грант Российского Научного Фонда №18-73-10152

Дизайн тиофенсодержащих соединений

Кириченко С.И.

Студент

Емельянова А.А.

Студент

Родловская Е.Н.

*Доцент, старший научный сотрудник, кандидат химических наук
«МИРЭА – Российский технологический университет» Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, естественно-научный факультет, Москва, Россия*

E-mail: morfidium@mail.ru

В настоящее время в промышленности и в бытовой жизни всё большую популярность приобретают светоизлучающие диоды, которые, например, как, источники света достигают эффективности 90 лм/Вт при сравнительно большом сроке эксплуатации. В таких светодиодах, в отличие от лампы накаливания или люминесцентной лампы, электрический ток преобразуется непосредственно в световое излучение, а не в тепло. Подобные приборы из-за своей механической прочности исключительно надежны, их срок службы достигает 100 тысяч часов, что почти в 100 раз больше, чем лампочки накаливания, и в 5–10 раз больше, чем люминесцентной лампы. В настоящий момент разрабатываются материалы для эмиссионного слоя OLED (organic light emitting) светодиодов.

В ходе выполнения дипломной работы нами будет изучена конденсация 1,1-дицианоэтендитиолата (I) с бис-галогенацетамидами сложного состава и будет показано, что данная реакция позволяет получать политиено-[2.3-b]тиофены с амидными группами в основной цепи. В настоящей работе будет исследовано взаимодействие соединения I с предварительно синтезированными из анилинов галогенацетамидами сложного строения с целью синтеза новых политиеноотиофенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00892).

Получение сополимера коллагена и бутилакрилата под действием различных инициаторов

Козина Марина Алексеевна

Студент

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

E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

В настоящее время одной из проблем переработки рыбного сырья является образование большого количества отходов, от 30% до 70%, являющихся потенциальным источником минералов, жиров и ценных белков. [1] Отсутствие доступных технологий их переработки сегодня приводит к потере данного вида сырья и загрязнению окружающей среды. Кроме того, сейчас большое внимание уделяется созданию материалов с рыбным коллагеном, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения: в первую очередь, это большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее более высокий уровень биосовместимости. [2] В связи с этим представляет несомненный интерес получение коллагенсодержащих сополимеров.

В рамках данной работы получали сополимер коллагена с бутилакрилатом, используя разные инициаторы, изучали свойства полученных образцов современными методами анализа: элементным, ИК-, ГПХ-анализами.

Для определения концентрации коллагена в образце использовали градуировочный график, построенный с применением термогравиметрии, и по концентрации оксипролина в исследуемом образце.

Целью данной работы является синтез устойчивого при обычных условиях легко биodeградируемого привитого сополимера коллагена с бутилакрилатом, в присутствии различных инициаторов: персульфат аммония, динитрил азоизомасляной кислоты, комплекс триметилборан-гексаметилендиамин, изучение свойств полученных образцов, определение молекулярно-массовых характеристик и состава сополимера.

Проведенное исследование показало, что инициатор в значительной мере влияет на ход реакции и, соответственно, на свойства и выход конечного продукта реакции. В случае использования борорганического инициатора реакция сополимеризации коллагена с бутилакрилатом, вероятнее всего, идет по псевдоживому механизму с образованием значительного количества гомополибутилакрилата.

Литература

1. Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, В.О. Часова и др. Молекулярно-массовые параметры коллагена из разного сырья и динамика их изменения при ферментативном гидролизе панкреатином. // НН.: ННГУ, 2018, 169с.
2. De la Puente P., Ludeña D. Cell culture in autologous fibrin scaffolds for applications in tissue engineering // Experimental Cell Research. 2014. V. 322. N 1. P.1–11.
3. Семенычева Л.Л., Маткивская Ю.О., Валетова Н.Б., Часова Ю.О., Пегеев Н.Л., Элоян А.Л., Курский Ю.А., Мойкин А.А. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора. // Известия АН. Сер. хим. 2017. № 9. С. 1660-1664.

Сравнительные характеристики природного пектина, полученного разным способом

Козина Т.А., Коришунова В.А., Семенычева Л.Л.

Студент, ведущий инженер, д.х.н. старший научный сотрудник

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Национальный исследовательский институт химии, Нижний Новгород, Россия

E-mail: kozina.tanya.t98@gmail.com

Пектины являются биологически активными полимерами, которые широко используются в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве.

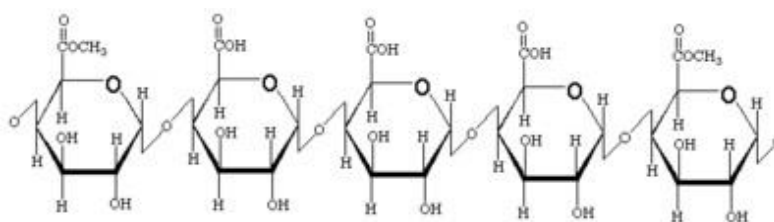


Рис.1. Структурная формула пектиновых веществ

Карбоксильная группа D-галактуроновой кислоты способна образовывать соли с ионами металлов. Способность пектинов к адсорбции и выведению токсичных веществ, радионуклидов, тяжёлых металлов привела к большому интересу научного мира к этим веществам в качестве медицинских препаратов.

Нам была поставлена задача найти оптимальный способ выделения пектина из доступных растений с необходимым набором характеристик с возможностью дальнейшего внедрения его в промышленное производство.

Пектин получали из свеклы и яблок гидролизом различных кислот и сравнивали его с промышленным «Унипектин PG DS». Одной из важнейших характеристик пектина как биополимера является средняя молекулярная масса и полидисперсность (рис.2).

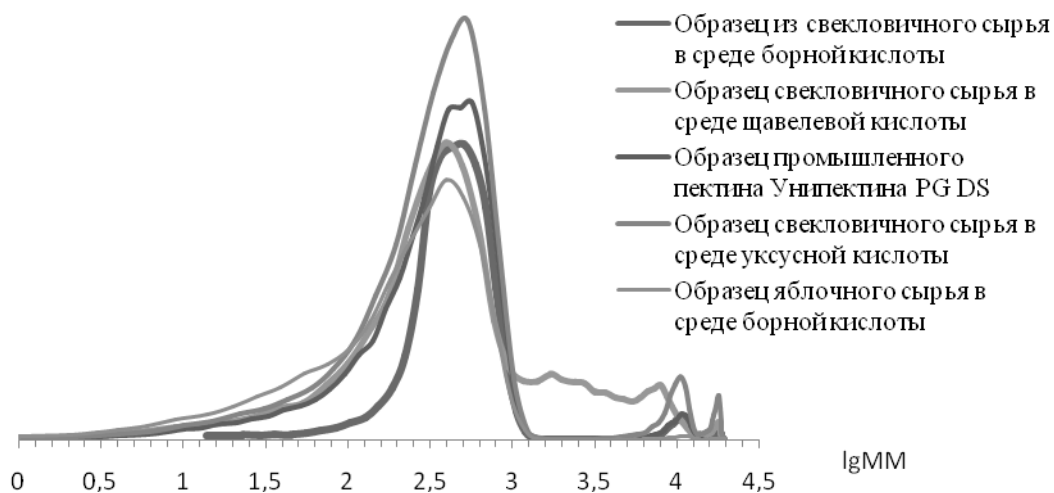


Рис.2 Кривые молекулярно-массового распределения для пектинов, выделенных разными способами из разных продуктов

Из представленного графика видно, что распределение молекулярных масс наших образцов близко к значениям промышленного образца и почти не зависит от способа получения пектина.

Критическая конверсия гелеобразования при «живой» трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола и содержании н-бутанола, способствующем осаждению полимерных цепей при 120°C¹

Комендант Р.И.

Аспирант, 2 курс

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: komendant@icp.ac.ru

Высокоразветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых имеет боковые ответвления от нескольких звеньев до размеров основной цепи. Макромолекулу условно можно считать высокоразветвленной, если её фактор Зимма $g < 0.5$ [1]. Одним из методов синтеза высокоразветвленных полимеров является «живая» трехмерная радикальная полимеризация. Она дает возможность регулировать величину критической конверсии гелеобразования путем изменения соотношения полифункционального мономера и агента «живой» радикальной полимеризации [2, 3].

Проведенные ранее исследования [3] говорят о том, что при трехмерной радикальной полимеризации до момента гелеобразования образуются преимущественно линейные и слаборазветвленные макромолекулы. Выход высокоразветвленных макромолекул, состоящих из 7 и более первичных полимерных цепей, не превышает 30 мас.%. С целью увеличения процентного выхода высокоразветвленных макромолекул в работе [4] использовали осадитель – н-бутанол.

В данной работе «живую» трехмерную радикальную сополимеризацию стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина, синтезируемого «in situ» из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, проводили в растворе н-бутанола (50, 55, 60 и 70 мас.%) при 120°C. Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермическом режиме на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1. Критическую конверсию гелеобразования определяли по кинетическим кривым в момент потери системой текучести (теоретическую критическую конверсию гелеобразования рассчитывали без учета влияния осадителя, и во всех случаях она равна 50%). Молекулярно-массовые характеристики разветвленных полимеров, полученных вблизи гель-точки, определяли методом эксклюзионной хроматографии на геле-хроматографе «Waters».

Определены величины критической конверсии гелеобразования, которая лежит в пределах 55-75%. При содержании осадителя 60% и более происходит осаждение полимера, сопровождающееся разделением системы на две фазы. Предполагается, что при содержании осадителя менее 60% выведение высокоразветвленных макромолекул из полимеризующейся системы происходит в результате окклюирования «подвешенных» двойных связей, так как окклюирование препятствует взаимодействию высокоразветвленных макромолекул с радикалами. Однако взаимодействие линейных и слаборазветвленных макромолекул с радикалами других макромолекул не ограничивается, что позволяет им достичь высокоразветвленного состояния.

Литература

- 1 Zimm В. Н., Stockmayer W. Н. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.
- 2 Курочкин С. А., Грачев В. П. // Высокомол. соед. Серия С. 2015. Т. 57. № 1. – С. 25-37.
- 3 Курочкин С. А. // Высокомол. соед. Серия А. 2010. Т. 52. № 2. С. 360-368.
- 4 Курочкин С. А. и др. // Высокомол. соед. Серия А. 2017. Т. 59. № 5. –С. 404-414.

¹ Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИПХФ РАН, тема № 0089-2019-0010.

Исследование поверхностно-активных свойств кремнийорганических реакционно-способных сомономеров и их применение в реакциях сополимеризации с виниловыми мономерами

Константинова О.П., Гостенин В.Б.

студент, аспирант

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

E-mail: konstantinova3323@yandex.ru

В настоящее время монодисперсные полимерные суспензии с большим диаметром частиц, обладающие агрегативной устойчивостью, являются перспективными системами для создания диагностических препаратов (тест-систем) в медицине, используются для калибровки приборов, в качестве модельных коллоидных дисперсий, при исследовании процессов фагоцитоза и др.[1,2]. В связи с этим, получение полимерных суспензий с заданными свойствами до сих пор является актуальной задачей. Для ее решения особый интерес представляют нерастворимые в воде поверхностно-активные мономеры (ПАМ), способные ковалентно связываться с основным мономером [3]. В этом случае отсутствие десорбции ПАМ с поверхности полимерно-мономерной частицы (ПМЧ) должно привести к существенному увеличению агрегативной устойчивости реакционной системы в процессе полимеризации и при хранении [4].

В данной работе в качестве таких ПАМ применялись кремнийорганические соединения, содержащие различные реакционно-способные группы. Были исследованы коллоидно-химические свойства используемых соединений, и показано, что они понижают поверхностное натяжение достаточно сильно, и могут быть использованы для синтеза полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации.

Сополимеризацию ПАМ с основным мономером проводили при $T=80^{\circ}\text{C}$, объемное соотношение мономер (стирол, метилметакрилат)/вода было равно 1/9 соответственно. Концентрация персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), который использовался в качестве инициатора, 1 масс.% в расчете на мономер. Концентрация ПАМ 1 – 3 масс.% в расчете на мономер. Получали устойчивые полимерные суспензии, характеристики которых были оценены методом динамического светорассеяния по размеру и ζ -потенциалу. Поверхностное натяжение водной фазы было равно 72 мН/м, что позволяет предполагать, что в водной фазе поверхностно-активных компонентов не содержится.

Было показано, что чем активнее реакционно-способный радикал в молекуле ПАМ, тем быстрее и легче соединение вступает в сополимеризацию с основным мономером, позволяя получать устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам и средним диаметром более 1 мкм. (1,6 мкм. при использовании ПАМ с пропилметакрилатными группами, основной мономер-стирол) в присутствии всего 1 масс.% ПАМ в расчете на мономер.

Литература

1. Крашенинникова, И.Г. Полимерные суспензии медико-биологического назначения с узким распределением частиц по размерам: автореф. дис. ... канд. хим. наук.-М., 2007-290с.
2. Грицкова, И.А. Полимерные микросферы в диагностике // Прокопов Н.И., Быков В.А. // М.-Учебное пособие-2004-128с.
3. Holmberg, K. Polymerizable surfactants in paints / Institute for surface chemistry. P.O. Box 5607, S-114 86 Stockholm, Sweden
4. Каминский, В.А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации / В.А. Каминский, И.А. Грицкова // Ж. Физ. Хим.-1996.-Т.70-№8

**Композитные материалы на основе поли(3,4-этилендиоксиофена),
полистиролсульфоукислоты и углеродных нанотрубок для определения ионов железа**

Костюков И.А. Пышкина О.А.
Студент Старший научный сотрудник

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

E-mail: elikosst@mail.ru

Определение железа в различных природных объектах является очень важной аналитической задачей в современном мире. Поэтому существует необходимость в разработке новых методов его определения и улучшения рабочих параметров уже разработанных сенсоров на ионы железа. Перспективным способом является модификация электродов различными электроактивными веществами (в том числе и полимерами), способными вступать в окислительно-восстановительную реакцию с ионами железа. Одним из наиболее важных представителей проводящих полимеров, способных вступать в такие реакции, является полиэтилендиокситиофен (ПЭДОТ) [1]. Улучшение рабочих параметров сенсора на основе ПЭДОТ, можно обеспечить при проведении полимеризации ЭДОТ в присутствии углеродных нанотрубок, что приведет к увеличению рабочей поверхности электрода.

В работе исследовано влияние способа получения материала на основе поли (3,4-этилендиоксиофена) (ПЭДОТ), полистиролсульфоукислоты (ПСС) и одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ) на рабочие параметры амперометрического сенсора на его основе на ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Материал ПЭДОТ-ПСС-ОНТ получали смешением дисперсий ОНТ и ПЭДОТ-ПСС в воде либо матричной полимеризацией ЭДОТ в водной дисперсии ОНТ и ПСС.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полимеризация ЭДОТ в присутствии ПСС и ОНТ приводит к образованию композита ПЭДОТ-ПСС-ОНТ. С помощью циклической вольтамперометрии было обнаружено, что композит ПЭДОТ-ПСС-ОНТ и смесь ПЭДОТ-ПСС и ОНТ являются электроактивными и способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с Fe^{2+} и Fe^{3+} .

При сравнении амперограмм электродов модифицированных композитами и смесью ПЭДОТ-ПСС-ОНТ, с амперограммой немодифицированного электрода, видно, что композит и смесь являются более чувствительным по отношению к ионам железа по сравнению с немодифицированным электродом.

Показано, что сенсор на основе смеси характеризуется более низким пределом обнаружения по сравнению с композитом.

Кроме того, сенсоры, основанные на ПЭДОТ-ПСС и ОНТ, демонстрируют более широкий диапазон линейности и меньший предел обнаружения по сравнению с описанными в литературе методами определения Fe^{2+} и Fe^{3+} , такими как амперометрия на основе гексацианоферрата RuO_2 [3] и колориметрия [4].

Литература

1. E. Kymakis, G. Klapsis, E. Koudoumas, E. Stratakis, N. Kornilioy, N. Vidakis, Y. Franghiadakis // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2006. V. 36. № 3. P. 257-259
2. Roselyn C. Peca, Ana Paula Ruas de Souza, Mauro Bertotti // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. V.731. №8. P.49-52.
3. Xia Xiang, Zhen Zhang, Jianbin Shi, Fenghong Huang // RSC Advances. 2015. V5. №4 P.2615-2619.

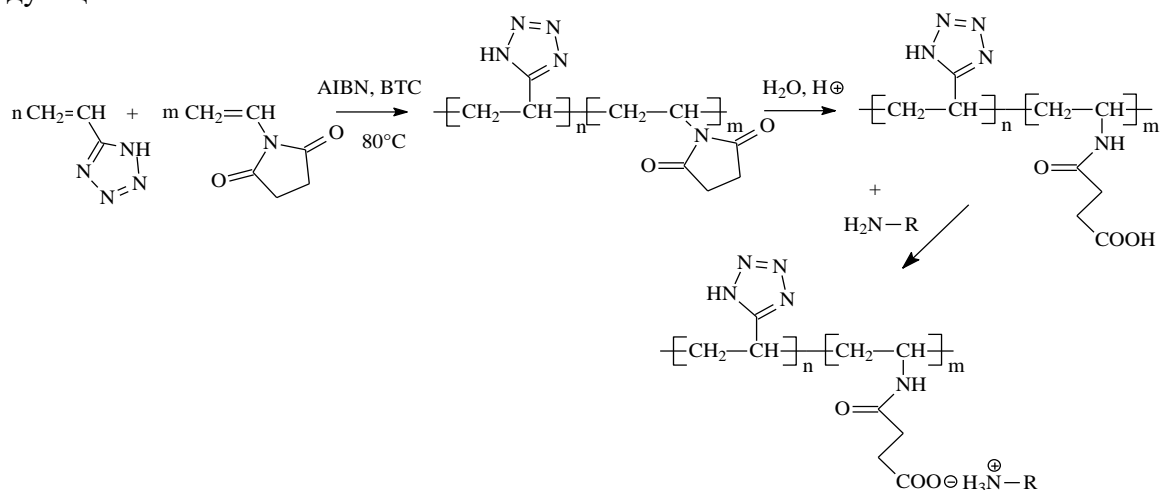
Контролируемая (со)полимеризация 5-винилтетразола в условиях обратимой передачи цепи

Крыгина Дарья Максимовна
аспирант

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет веществ и материалов, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: krygina.dm@gmail.com

Винилтетразолы представляют собой особый класс винильных мономеров. Полимеры на их основе интересны в качестве энергонасыщенных материалов и обладают большим потенциалом для медико-биологического применения. Традиционная радикальная гомо- и сополимеризация этих мономеров изучалась на протяжении нескольких десятилетий, однако сведения об их полимеризации в контролируемом режиме отсутствуют. В настоящем исследовании впервые осуществлена контролируемая гомополимеризация 5-винилтетразола (5ВТ) в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) – т.н. RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) полимеризация, и его сополимеризация с N-винилсукцинимидом (ВСИ) в присутствии дибензилтретиокарбоната (БТК) в качестве агента ОПЦ. Интерес к сополимерам 5ВТ с ВСИ вызван возможностью получения на их основе водорастворимых нетоксичных матриц для иммобилизации низкомолекулярных веществ-оснований, в том числе физиологически активных, как это показано на следующей схеме:



БТК был выбран на основании многочисленных данных о его эффективности как агента ОПЦ по отношению к винильным мономерам различного строения. Основной целью проведения контролируемой радикальной полимеризации является получение полимеров с заданной молекулярной массой (ММ), узким ММ распределением и высокой композиционной однородностью в случае сополимеризации мономеров, сильно различающихся по их относительной активности. Достижение этих целей возможно при достаточной для удовлетворительного контроля эффективности агента ОПЦ. Как и ожидалось, из-за ярко выраженного электроноакцепторного характера заместителя в 5ВТ эффективность БТК при его полимеризации низкая ($C_{tr} \sim 1.5$). Тем не менее, при $[\text{БТК}]/[\text{5ВТ}] = 2 \cdot 10^{-2}$, $[\text{ДАК}]/[\text{5ВТ}] = 2 \cdot 10^{-3}$ наблюдалась линейная зависимость ММ от конверсии мономера и образование узкодисперсных полимеров. При уменьшении соотношения $[\text{БТК}]/[\text{5ВТ}]$ до $1 \cdot 10^{-2}$ контроль утрачивался. БТК более эффективен при полимеризации ВСИ ($C_{tr} \sim 19$), который является более активным мономером, чем 5ВТ. Поэтому при их совместной полимеризации БТК проявляет несколько большую активность. По проведенной оценке значение эффективной константы передачи цепи составило $C_{tr} \sim 5.5$.

Магнитоуправляемые лекарственные наноконтейнеры

Кузнецов Валерий Владимирович

Аспирант

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

E-mail: valik-kuzia@mail.ru

Актуальность разработки новых магнитоуправляемых полимерных нанокомпозитов с регулируемым комплексом свойств определяется перспективой их применения для решения медицинских и биологических задач. Магнитные наночастицы широко используются в качестве контрастирующих агентов в МРТ исследованиях; препаратов для гипертермической обработки патологических очагов в организме и для адресной доставки лекарств. Для практического использования высокий интерес представляют наночастицы таких оксидов железа как магнетит и маггемит, обладающих высоким магнитным моментом. Это связано с их низкой токсичностью и мутагенностью. Полимерная матрица в композиционных материалах должна обеспечивать стабилизацию наночастиц, предотвращая их слипание и агрегацию, быть биосовместимой, нетоксичной и биоразлагаемой [1].

Получены водорастворимые нанокомпозиты ионотропного микрогеля альгината Na/Ca и магнитного оксида железа – маггемита. Установлено, что содержание включенных наночастиц регулируется соотношением исходных реагентов, использованных при синтезе. Размеры наночастиц в полученных композитах не зависят от соотношения исходных реагентов и составляет около 11 нм. При растворении в воде такие нанокомпозиты формируют коллоидные дисперсии микрогелевых частиц со средним гидродинамическим диаметром около 230 нм и отрицательно заряженной поверхностью.

Магнитные положительно заряженные микрогели получены при электростатическом взаимодействии нанокомпозитов с поли-L-лизином, а модификацией их поверхности анионными липосомами – магнитоуправляемые лекарственные наноконтейнеры.

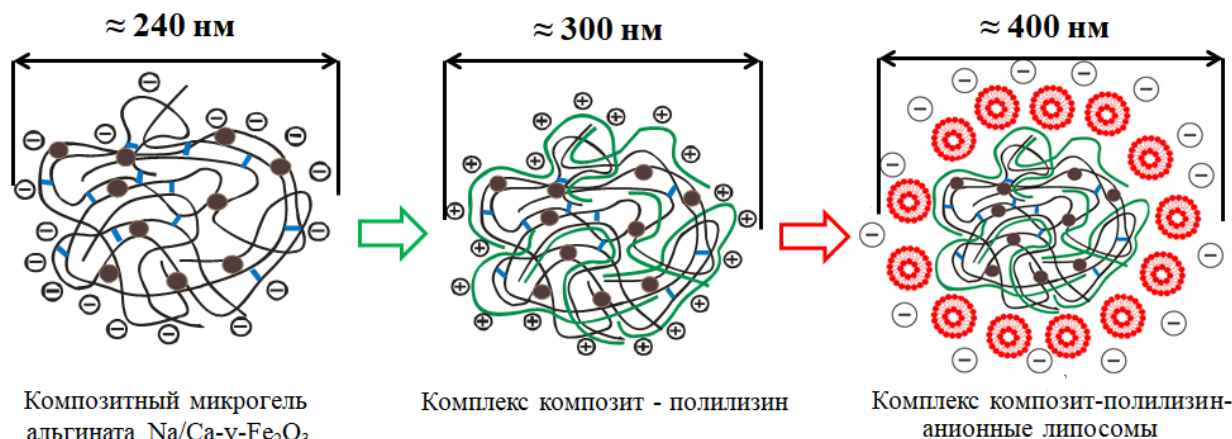


Рисунок 1. Схематическое изображение отдельных стадий получения магнитоуправляемой композиции с участием анионным липосом

Литература

1. Spiridonov V.V., Panova I.G., Makarova L.A. et al. Magneto-sensitive hybrid nanocomposites of water-soluble sodium alginate cross-linked with calcium ions and maghemite // Express Polymer Letters. – 2018. – V. 12. – Pp. 452–461

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 18-03-01024 А.

Электрофизические характеристики электрохимических мемристивных элементов на основе полианилина

Кузнецова А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева (ХТВМС), Москва, Россия

E-mail: anastasiakuznetsova97@yandex.ru

Задача аппаратной реализации нейроморфных сетей, позволяющих имитировать нервные функции живых систем, требует разработки мемристивных элементов – новых электронных компонентов с контролируемым протеканием через них тока проводимостью [1]. Исследуется возможность использования в составе таких элементов проводящих электроактивных полимерных материалов.

Для мемристивных элементов важны гистерезис резистивного состояния, стабильность характеристик в состояниях с высокой и низкой проводимостью при многократных переключениях элемента и возможность контроля времени переключения между ними. В данной работе было исследовано влияние на данные характеристики геометрической конфигурации мемристивного элемента.

Мемристивные элементы были собраны по планарной тонкопленочной технологии путем переноса тонких пленок полианилина методом Ленгмюра-Шефера на кремниевую подложку с литографически нанесенными золотыми контактами (рисунок 1а) [2]. Для элементов с длиной канала (d) от 20 до 100 мкм и толщиной слоя пленки полианилина (l) от 30 до 150 нм регистрировали изменение электрофизических характеристик элементов, таких как динамика изменения резистивного состояния элементов при линейной и ступенчатой развертке потенциала, и зависимость значений высоко- и низкопроводящих резистивных состояний от числа циклов переключения и времени приложения потенциала.

Показано, что гистерезис резистивного состояния элементов определялся скоростью развертки потенциала (рисунок 1б). Было доказано, что сокращение длительности импульса переключения элементов увеличивает общее возможное число резистивных переключений элементов. Скорость работы элементов с одинаковой толщиной полимерного слоя практически линейно зависит от площади активной поверхности, причем эта скорость переключения сохраняется при многократных изменениях резистивного состояния элементов (рисунок 1б, врезка).

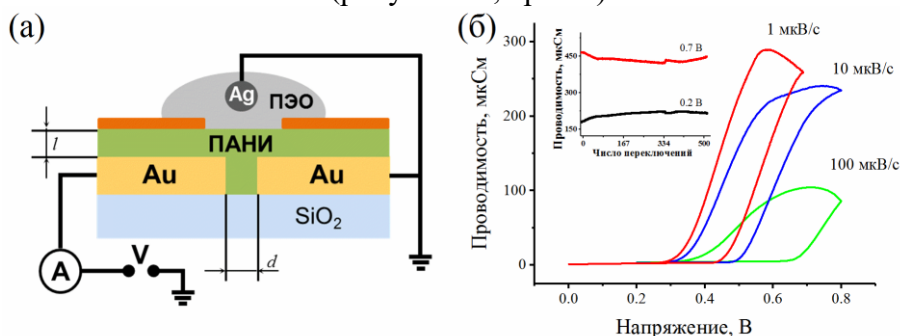


Рисунок 1. (а) схема сборки электрохимического мемристивного элемента (d – расстояние между электродами, l – толщина пленки полианилина), (б) Вольтамперная характеристика мемристивного элемента (l – 150 нм, d – 20 мкм) при различных скоростях развертки и его сопротивление при многократном переключении при напряжениях 0,7 и 0,2 В (врезка).

Литература

1. Burgt Y. van de et al. Organic electronics for neuromorphic computing // Nature Electronics. 2018. Vol. 1, № 7. P. 386–397.
2. Lapkin D.A. et al. Polyaniline-based memristive microdevice with high switching rate and endurance // Appl. Phys. Lett. 2018. Vol. 112, № 4. P. 043302.

**Изучение деформации дендримеров под воздействием внешних сил
с помощью компьютерного моделирования**

Курбатов Андрей Олегович

Аспирант

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

E-mail: kurbatov@polly.phys.msu.ru

В данной работе с помощью компьютерного моделирования проведено изучение реакции карбосилановых дендримеров с тетрафункциональным ядром Si и трифункциональными повторяющимися сегментами $3\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)$ [1] на воздействие внешних сил. Использовался метод молекулярной динамики. Выбор типа дендримеров определялся отсутствием специфичных взаимодействий (заряженность, водородные связи и др.), что позволяет получать данные о влиянии непосредственно сверхразветвленной структуры на поведение молекулы. Осуществлялось два типа экспериментов – симметричное сжатие и адсорбция на плоскую поверхность. Данные подходы позволяют выявить разницу в поведении дендримеров при переходе от малых поколений к большим и менее дорогими по техническим затратам вычислениями прояснить актуальную проблему нестандартного поведения дендримеров в расплаве [2].

Исследовались поколения с 4й по 6ю, так как именно в этом диапазоне ожидалось принципиальное изменение характеристик поведения дендримеров. Сжатие проводилось двумя плоскостями с чисто отталкивающим потенциалом до момента критического повышения внутренней энергии молекулы, что свидетельствует о достижении значений расстояния между атомами недопустимых в рамках используемой модели. После чего проводилось разжатие. Обнаружен гистерезис поведения энергии и силы взаимодействия с поверхностями. Изучено распределение напряжений связей и углов внутри дендримеров в зависимости от степени сжатия. Адсорбция проводилась на плоскую поверхность, с потенциалом адсорбции, имитирующим межатомарное взаимодействие. Показано изменение формы дендримеров в зависимости от силы адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00779) и Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

Литература

- [1] Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu., Insight into the Structure of Polybutylcarbosilane Dendrimer Melts via Extensive Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules* 2017, 50, 1, 432-445.
- [2] Vasil'ev VG, Kramarenko EY, Tatarinova EA, Milenin SA, Kalinina AA, PapkovVS, Muzafarov AM, An unprecedented jump in the viscosity of high-generation carbosilane dendrimer melts, *Polymer* 2018

**Синтез и исследование зависимости емкости магниточувствительных композитов
на основе анионного наногеля НИПАМ – ПАК по отношению к карнозину от
содержания магнитных наночастиц оксида железа**

Кусая Виктория Сергеевна

Студент 2 курса специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kusaya.vika@yandex.ru

В настоящее время одной из актуальных задач является адресная доставка лекарственных препаратов, так как многие из них вредны для организма, а также рассеиваются, пока достигают места назначения. Для решения этой задачи подходят магнитоуправляемые гели, поэтому целью работы является синтез такого геля и исследование зависимости его связывания с лекарственными средствами на примере карнозина от содержания железа в реакционной смеси.

Используя оригинальную методику [4] был проведен синтез ряда композитов, матрица которых гель N-изопропилакриламид - полиакриловая кислота (НИПАМ-ПАК) – 70% НИПАМ, 30% ПАК, с различным отношением количества железа к количеству звеньев акриловой кислоты в реакционной смеси.

Методом спектрофотометрии было определено содержание железа (III) в полученных композитах.

С помощью метода ПЭМ были измерены железосодержащие наночастицы, их размер составил 15 нм.

Методом динамического светорассеяния установлен диаметр эффективной гидродинамической сферы композитных частиц.

Методом магнитометрии были получены магнитные характеристики композитов: коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения.

Методами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии при pH = 7,3 в ПБС была измерена емкость композитов с различным содержанием железа по отношению к лекарственному средству – карнозину.

Литература

1. Ito S. et al. Preparation of thermosensitive submicrometer gel particles with anionic and cationic charges //Langmuir.; 1999, V. 15, №. 12, P. 4289
2. Schmidt S. et al. Adhesion and mechanical properties of PNIPAM microgel films and their potential use as switchable cell culture substrates //Advanced Functional Materials, 2010, V. 20, №. 19, P. 3235.
3. Schmalz A., Schmalz H., Müller A. Smart hydrogels based on responsive star-block copolymers //Soft Matter, 2012, V. 8, №. 36, P. 9436.
4. Spiridonov V. et al. The one-step synthesis of polymer-based magnetic γ -Fe₂O₃ /carboxymethyl cellulose nanocomposites // Carbohydrate Polymers, 2017, V. 177, P.269-274

Проявление тиксотропных свойств растворами полисахаридов

Лаздин Роман Юльевич

Аспирант

Башкирский государственный университет, химический факультета, Уфа, Россия

E-mail: onlyalena@mail.ru

Реологические свойства растворов и расплавов полимеров, как известно, обладают рядом особенностей. Например, в отличие от ньютоновских жидкостей, вязкость которых является величиной постоянной, вязкость полимерных жидкостей зависит от величины прикладываемого напряжения или скорости сдвига. Также вязкость полимеров может изменяться во времени под действием сдвиговых воздействий, например, уменьшаться. Эффект снижения вязкости может быть обратимым, в этом случае начальная высокая вязкость в состоянии покоя может восстанавливаться. Такие жидкости называются тиксотропными, а явление обратимого изменения вязкости – явлением тиксотропии. Причиной появления у жидкости тиксотропных свойств в подавляющем большинстве случаев является наличие у нее некой структуры, обусловленной межмолекулярным взаимодействием составляющих ее элементов (например, макромолекул, или частиц суспензии или эмульсии).

Явление тиксотропии имеет большое значение при применении полимерных материалов в промышленности, например при производстве продуктов питания, косметики, фармацевтической продукции, пленочных материалов и т.д.

Целью данной работы стало изучение тиксотропных свойств водных растворов некоторых полисахаридов – хитозана, его водорастворимого производного натриевой соли сукцинамида хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Выбор полимеров был обусловлен их физиологической активностью и возможностью использования в биомедицинских целях.

В ходе выполнения работы было установлено, что при увеличении до определенных значений концентрации полимеров в растворе или уменьшения времени воздействия сдвиговых деформаций, происходит отклонение зависимости напряжения от скорости сдвига от классического вида, характерного для псевдопластичных жидкостей, обусловленное появлением упругих (нормальных) напряжения (так называемый эффект Вайсенберга). Показано, что если для исследования взят очень разбавленный раствор, то кривая течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига, т.е. является тиксостабильной и равновесной, в отличие от растворов полуразбавленных концентраций, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность. Только в области концентраций, где надмолекулярные структуры однозначно образуются и время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента, система ведет себя как тиксотропная. Установлено, что площадь петли гистерезиса вязкости является функцией концентрации полимера в растворе и времени воздействия на систему сдвиговых деформаций. Нижней концентрационной границей проявления системой тиксотропных свойств (т.е. значение концентрации, при которой начинается резкое увеличение площади петли гистерезиса) соответствует концентрация начала интенсивного формирования сетки зацеплений C_e . Верхняя концентрационная граница проявления тиксотропных свойств (т.е. значение концентрации, при которой площадь петли гистерезиса практически перестает зависеть от содержания полимера в растворе) коррелирует со значением концентрации полимера в растворе, при котором значение модуля накоплений становится больше модуля потерь.

Синтез амфифильных блок-сополимеров на основе акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата под действием симметричных тритиокарбонатов

Левина Ю.В.

Студент

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

E-mail: levina2015@mail.ru

Последние десятилетия интерес ученых привлекают блок-сополимеры сложной архитектуры. Эти сополимеры обладают рядом уникальных физико-химических свойств. Блок-сополимеры способны к самоорганизации в упорядоченные надмолекулярные структуры и могут быть использованы в качестве наноконтейнеров для эффективной доставки лекарственных препаратов, адгезивов для получения пористых мембран, селективных к различным растворителям. Особое внимание привлекают амфифильные блок-сополимеры, благодаря возможности управления процессами их самоорганизации в водных средах. Это достигается путем изменения рН или температуры среды. Одним из наиболее универсальных методов получения амфифильных блок-сополимеров является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ). Данный метод позволяет осуществлять синтез макромолекул разной архитектуры (звездообразных, гребнеобразных, статистических, градиентных и блок-сополимеров и т.д).

Цель работы заключается в получении амфифильных триблок-сополимеров акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата заданной архитектуры и изучении закономерностей их образования в растворителях разной полярности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации.

Синтез блок-сополимеров осуществляли в две стадии. Вначале получали полимерные ОПЦ-агенты $P_m-SC(=S)S-P_n$, содержащие тритиокарбонатный фрагмент внутри цепи на основе бутилакрилата (ПБАТК) и акриловой кислоты (ПАКТК); в качестве ОПЦ-агента использовали симметричный тритиокарбонат – дибензилтритиокарбонат. Блок-сополимеры синтезировали гомополимеризацией «чужого» мономера (акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата) в присутствии соответствующих полимерных ОПЦ-агентов в растворителях разной полярности – 1,4-диоксане и ДМФА.

Методом ГПХ оценены молекулярно-массовые характеристики синтезированных триблок-статистических сополимеров строения АБА, ВАВ, А(А/В)А и В(А/В)В. Установлено, что полученные системы характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, а среднечисленная молекулярная масса линейно растет с конверсией, что доказывает протекание реакции по «живому» механизму. Показано, что дисперсия сополимеров по молекулярной массе существенно ниже, чем в условиях классической радикальной сополимеризации в аналогичных условиях.

Получение волоконных матов из сополимеров полилактида методом центробежного формования

Леднева Полина Александровна

Студентка 1 курса магистратуры

РТУ МИРЭА ТХТ, г. Москва, Россия

Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров.

ledneva.polia@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры – перспективные материалы, сочетающие хорошие технологические свойства и сравнительно слабое влияние на окружающую среду. Рост интереса к этим материалам создает спрос на адаптацию методов производства и формования к специфике биоразлагаемых полимеров. Данная работа посвящена изучению поведения некоторых сополимеров полилактида при формовании нетканых матов методом центробежного формования. Материалы такого типа в данный момент используются в медицине в качестве покровного и перевязочного материала, а также в ряде других применений. [1]

Метод ротационного формования состоит в Распылении раствора полимера через тонкие фильеры вращающегося резервуара. В результате испарения раствора и вытягивания получившейся струи под действием центробежной силы формируются волокна. Метод отличается простотой технологического оформления и относительной дешевизной, что определяет его, как представляющий интерес для адаптации метода формования к биоразлагаемым полимерам.

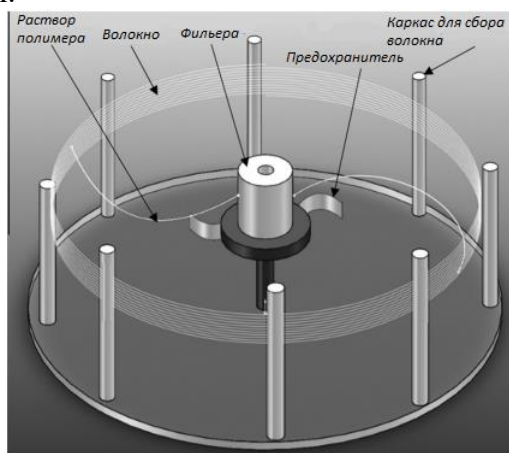


Рис.1. Схема устройства для центробежного формования

Задачами работы является установление зависимости между параметрами формования и видом волокон, подбор оптимальных параметров формования для различных типов полимеров, создание опытных образцов волоконных матов и исследование их физических, химических и биохимических свойств.

На данный момент в ходе работы на примере модельных волокнообразующих полимеров были изучены закономерности формования волокон и ряд их физико-химических свойств.

Рассмотрена зависимость качества волокон от вязкости раствора полимера и от скорости вращения формирующей головки, а также способность этих волокон деградировать под действием фермента (протеиназа-к). Синтезированы полимеры лактида и капролактона и на основе данных, полученных для модельных полимеров, произведено формование волокон.

Литература

1. Yao Lu, Ying Li, Shu Zhang, Guanjie Xu, Kun Fu, Hun Lee, Xiangwu Zhang., European Polymer Journal, **2013**, V. 49, P 3834–3845.

**Разработка технологических решений по созданию шумоизоляции с использованием
вспененной резины на основе нитрильных каучуков**

Лыикова Т.Е., Пойменова О.В., Карманова О.В.

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Воронеж, Россия

E-mail: lisovtsovat@mail.ru

В настоящее время в современном мире бурного развития промышленности очень остро стоит вопрос экологии и охраны окружающей среды. В настоящее время одной из наиболее острых экологических проблем, является проблема защиты от шума. Повышенный шум - это вредный фактор, негативно влияющий на человека в любом месте его пребывания. Задача борьбы с шумом в промышленности — чаще всего сводится, к необходимости привести шум на рабочем месте к нормам.

Проведена отработка технологии производства шумоизолирующего материала на основе отходов вспененной резины нитрильного каучука. Готовят наполнитель в виде пористой крошки из вспененного нитрильного каучука (фракция составляет 5-15 мм) и отходов шинной промышленности. Размер крошки варьируется от 2-3 мм, связующее на основе однокомпонентного полиуретанового клея отверждаемого влагой из воздуха. Качественные показатели звукопоглощающих плит в значительной степени зависят от содержания в них связующего, которое составило 8-10% от массы изделия. Полученные образцы шумоизоляции представляют собой пластины толщиной 19 мм.

В ходе работы проведены акустические испытания различных комбинаций звукопоглощающих материалов. Рекомендуется продолжить исследования по поиску соотношений крошки пористой резины, разных комбинаций звукопоглощающих материалов при которых имеются оптимальные параметры звукопоглощения частоты в диапазоне от 500-2000 Гц.

Литература

1. Скучик Е. Основы акустики. – Т. 2. – М.: Мир, 1976. – 544 с.
2. Звукоизоляция и звукопоглощение: Учеб. пособие для студентов вузов / Л. Г. Осипов, В. Н. Бобылев, и др. – М.: ООО «Издательство АСТ», 2004. – 450 с.

**Атомистическое моделирование процесса созревания
цистеин-серебряного раствора**

Мальшев М.Д.

Аспирант, 1 курс

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: bggf@bk.ru

Супрамолекулярные гидрогели являются интересными объектами изучения, поскольку на сегодняшний день они широко используются в различных отраслях промышленности (изготовление красок, эмульсий, косметических и моющих средств, а также медицинских препаратов), о чем свидетельствует обилие продуктов повседневного пользования. С фундаментальной точки зрения, изучение процессов гелеобразования может помочь выявить общие закономерности самосборки как отдельных молекул, так и агрегатов на их основе, что является одной из важных проблем коллоидной и супрамолекулярной химии, решение которой может качественно повлиять на разработку способов конструирования низкомолекулярных желаторов и «умных» материалов.

Относительно простой супрамолекулярной системой является водный раствор L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР), которая способна к самоорганизации при добавлении различных солей металлов (инициатора гелеобразования). Необходимо добавить, что уникальность ЦСР заключается в способности к желированию при достаточно низком содержании дисперсной фазы (~0,01%). Экспериментальные результаты по изучению ЦСР показывают, что при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром, формируются цвиттер-ионы меркаптида серебра (МС). Далее, при «созревании» ЦСР, происходит формирование стабилизированных кластеров из МС, что подтверждается результатами динамического светорассеяния и потенциометрии [1]. Несмотря на большой объем данных по свойствам ЦСР и гелей на его основе, остается ряд вопросов, требующих углубленного исследования.

В докладе обсуждаются результаты моделирования процесса созревания ЦСР (в ходе которого, предположительно, происходит формирование супрамономеров на основе МС) с помощью метода атомистической молекулярной динамики. Результаты моделирования позволяют наблюдать формирование кластеров МС и их объединение в один вытянутый агрегат. При этом неполярные части МС формируют «ядро» агрегата, а полярные (карбоксильная и амино-) группы располагаются преимущественно на его поверхности. В «ядре» агрегата также присутствуют ионы Ag^+ и NO_3^- . Благодаря избыточному содержанию ионов NO_3^- , агрегаты МС приобретают отрицательный заряд. Полученные результаты подтверждают идею, что процесс дальнейшей самоорганизации ЦСР происходит за счет объединения кластеров МС, играющих роль супрамономеров, за счет амино- и карбоксильных групп на их поверхности. При этом, наличие большого заряда у супрамономеров обуславливает рост нитеобразных агрегатов на их основе.

Литература

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели: монография: 2011, Тверь: Твер. гос. ун-т., С. 272.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00146 мол_а) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Автор также выражает благодарность П.В. Комарову (ИНЭОС РАН, ТвГУ) и П.О. Бабуркину (ТвГУ) за обсуждения и ценные советы.

**Физико-механические характеристики и структура СВМПЭ, наполненного
механоактивированным флогопитом**

Марков Айтал Еремеевич

Студент

*Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, Институт
естественных наук, Химическое отделение, Якутск, Россия*

Email: aital.markov@gmail.com

Среди всего разнообразия полимерных матриц одними из наиболее распространенных являются термопласты, которые характеризуются возможностью модифицировать их свойства путем использования различных добавок [2]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является одним из наиболее перспективных полимеров среди термопластов благодаря своим уникальным свойствам: высокая прочность, износостойкость, агрессивностойкость, низкий коэффициент трения [1]. Совершенно новые перспективы в области разработок ПКМ открываются при использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов [3].

. В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки Ticona GUR 4022 с молекулярной массой более 5 млн. СВМПЭ предварительно сушили при 80 °С в течение 3 ч. В качестве наполнителей были выбраны флогопит ($\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$), относящиеся к классу слюд из Инаглинского месторождения (Республика Саха (Якутия), Россия). Слоистые силикаты предварительно механоактивировали на планетарной мельнице «Активатор 2S» (Активатор, Россия) и сушили при 120 °С в течение 3 ч. Компоненты смешиваем в лопастном смесителе в течение 2 минут.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получали методом горячего прессования при 175 °С и удельном давлении прессования 10 МПа.

Физико-механические свойства определяли на универсальной испытательной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 11262-80. Структуру композитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'Tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с медным анодом. Длина волны рентгеновского излучения составляет 1,54056 Å.

В данной исследовательской работе представлены результаты физико-механических испытаний и рентгеноструктурного анализа композитов на основе СВМПЭ и флогопита. В результате наполнения СВМПЭ механоактивированным флогопитом образуется микрокомпозит. Было выявлено увеличение предела прочности при растяжении на 20%.

Литература

1. Андреева И.Н., Веловская Е.В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Ленинград, 1982.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М., 1971.
3. Akelah A., Moet A. Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers // Journal of Materials Science. 1996. No. 13. P. 3589–3596.

Формирование наночастиц серебра и золота в плёнках и дисперсиях интерполиэлектролитных комплексов

Мкртчян Кристина Ваагновна

Аспирант

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН), Москва, Россия*

E-mail: kristina.mkrtchyan12@gmail.com

В последние годы значительное внимание уделялось получению наногибридных материалов в матрицах интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), содержащих наночастицы серебра и золота. Наногибридные материалы, наполненные наночастицами серебра или золота, могут быть использованы для создания каталитических систем, оптических и бактерицидных материалов. Наноконпозиты, содержащие наночастицы золота, подходят для создания биосенсоров на основе Рамановской спектроскопии.

В данной работе наночастицы золота и серебра были синтезированы в полимерных комплексах на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) с использованием радиационно-химического восстановления ионов металлов. Этот метод подходит как для получения наноконпозитных материалов, так и для изучения формирования наночастиц на разных стадиях. Полимерные комплексы ПАК-ПЭИ могут включать относительно большое количество ионов металлов, и их концентрацию можно варьировать в широких пределах [1].

В ходе работы были получены пленки и дисперсии на основе ПАК-ПЭИ. Образцы подвергали рентгеновскому облучению в водно-спиртовой смеси. Экспериментальные данные показали, что облучение способствует формированию металлических наночастиц в исследуемых образцах. Размер и пространственное распределение наночастиц зависит от дозы облучения и от начального содержания ионов серебра/золота в образце. В пленке с малым содержанием ионов серебра (0,1%) формирование наночастиц происходит преимущественно на поверхности пленки. Формирование наночастиц в пленке с более высоким содержанием ионов серебра (13,4%) происходит как в объёме, так и на поверхности образца. Было установлено, что облучение вызывает формирование наночастиц серебра в регулярных зонах ИПЭК. Наночастицы серебра с относительно узким распределением по размеру (7-12 нм) были синтезированы в дисперсиях ИПЭК, содержащих ионы серебра.

Полученные данные показали, что наночастицы золота формируются благодаря радиационному облучению и спонтанным процессам окисления полимерной матрицы во время сорбции ионов золота (III) из водных растворов. В образцах с малым содержанием ионов золота спонтанные процессы играют основную роль в формировании наночастиц золота. В образцах с большим содержанием ионов золота (46%) доза облучения слабо влияет на формирование наночастиц в объёме пленки, но способствует формированию наночастиц в приповерхностном слое. В целом, результаты работы показывают, что матрицы ИПЭК обеспечивают стабилизацию наночастиц. Высокие радиационно-химические выходы восстановления позволяют говорить о перспективах использования комплексов ПАК-ПЭИ для разработки одностадийных методов получения наноконпозитных материалов.

Литература

1. D.V. Pergushov, A.A. Zezin, A.B. Zezin, A.H.E. Müller: Advanced Functional Structures Based on Interpolyelectrolyte Complexes//Adv. Polym. Sci. (2014) 255: 173-226

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта 18-03-00608)

Новый метод получения мультиблок-сополимеров на основе кросс-метатезиса коммерческих полинорборнена, полибутадиена и полиизопрена

Моронцев А.А., Денисова Ю.И.

аспирант

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

morontsev@ips.ac.ru

Полинорборнен (ПНБ), полибутадиен (ПБД) и полиизопрен (ПИ) – широко известные коммерческие эластомеры с ценными свойствами. Их мономеры обладают различной полимеризационной активностью, что затрудняет получение сополимеров. Решением может стать проведение межцепного кросс-метатезиса между исходными гомополимерами [1]. Данный подход позволяет получать статистические мультиблок-сополимеры, обладающие свойствами исходных гомополимеров. В зависимости от выбранных условий: соотношения исходных реагентов, типа катализатора, времени реакции и т.д. можно получать сополимеры различного строения [1,2].

Исходный ПНБ и ПБД были получены полимеризацией норборнена и 1,5-циклооктадиена по схеме метатезиса с раскрытием цикла под действием Ru-катализаторов Граббса 1-го и 2-го поколений (Гр1, Гр2), соответственно. Межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПБД, а также между ПНБ и промышленными *цис*- и *транс*-ПИ были проведены в среде хлороформа, при различном соотношении исходных реагентов под действием катализаторов Гр1 и Гр2 (схема).

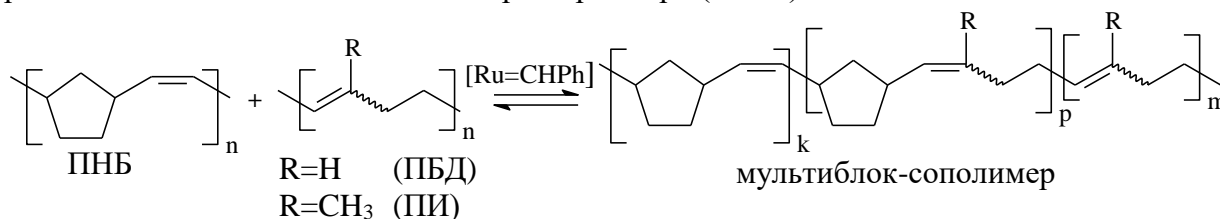


Схема. Межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПБД или ПИ

Впервые синтезированы норборнен (НБ) – бутадиен (БД) и норборнен (НБ) – изопрен (И) сополимеры с различной степенью блочности. Полученные сополимеры охарактеризованы методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии, ДСК и ГПХ. Показано, что, наряду с продуктами кросс-метатезиса ПНБ и ПБД, образуются циклоолигомеры бутадиена в результате побочной реакции внутримолекулярного метатезиса. Увеличение концентрации полимеров в реакционной смеси приводит к снижению выхода циклоолигомеров и интенсификации реакции кросс-метатезиса. Использование более активного катализатора Гр2 позволяет снизить его расход для достижения требуемой степени блочности сополимеров. Аналогичные закономерности проявляются в реакции с ПИ. Однако, межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПИ протекает значительно труднее из-за наличия тризамещенной двойной связи в его цепи. Показано, что в результате реакции ПНБ с *цис*-ПБД получается кристаллический сополимер из-за изомеризации *цис*-двойных связей в *транс*-. В реакции ПНБ с *цис*-ПИ часть *цис* связей переходит в *транс*, а в реакции с *транс*-ПИ часть связей становится *цис*. *Транс*-ПИ реагирует интенсивнее, чем *цис*-ПИ, что связано с большей активностью *транс*-двойных связей в ПИ. Показано, что степень блочности получаемых сополимеров влияет на их термические свойства.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 17-03-00596.

1. Gringolts M.L., Denisova Yu.I. et al. *RSC Adv.* **2015**, 5, 316; Shandryuk G. A., Denisova Yu.I. et al. *Eur. Polym. J.* **2017**, 86, 143.
2. S. Daniele et al. *Polymer.* **2017**, 130, 143.

Изучение взаимодействия полиалкиленоксидов с полисахаридами

Мусатова О.Е.¹

Студентка

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, г.Москва, Россия

E-mail:frosxka@yandex.ru

Плюроники – это блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО). Известно, что они оказывают на клетки различное и иногда противоречивое влияние. В литературе основное внимание уделяется способности плюроники подавлять устойчивость клеток к лекарствам [1]. Однако мы обнаружили, что в более высоких концентрациях те же самые полимеры способны увеличивать жизнеспособность клеток [2]. Мы предположили, что этот эффект объясняется образованием на поверхности клеток сетки за счет множественных водородных связей между атомами кислорода этиленоксидных звеньев полимера и гидроксильными группами углеводов гликокаликса. Образование каждой водородной связи дает небольшой выигрыш в энтропии, однако если взаимодействие носит кооперативный характер, то оно может приводить к формированию слоя из молекул сополимера на поверхности клетки.

Мы проверили это предположение с использованием физико-химических методов. Методом изотермической титрационной калориметрии показано, что полиэтиленоксид (ПЭО) взаимодействует с сахарами - декстраном и гиалуроновой кислотой, причем константа связывания с гиалуроновой кислотой на два порядка выше, чем с декстраном. Система ПЭО - гиалуроновая кислота дополнительно была изучена методом ИК-спектроскопии в растворе. Было доказано, что в связывании с ПЭО участвуют гидроксильные группы гиалуроновой кислоты. Несмотря на то, что в литературе найдено много сведений о взаимодействии простых эфирных и карбоксильных групп [3], участие карбоксильных групп гиалуроновой кислоты этим методом не подтвердилось.

Взаимодействие ПЭО с гиалуроновой кислотой также было доказано методом капиллярной вискозиметрии с использованием правила логарифмической аддитивности: зависимость логарифма динамической вязкости от мольной доли гиалуроновой кислоты имело положительное отклонение от линейности, что характерно для смесей совместимых и взаимодействующих полимеров. Чтобы определить роль карбоксильных групп в комплексообразовании, было проведено потенциометрическое титрование гиалуроновой кислоты водой и ПЭО. Полученные кривые совпадают, следовательно, карбоксильные группы в реакции не участвуют.

Таким образом, проведенное нами исследование свидетельствует о возможности взаимодействия гидрофильных ПЭО плюроники с полисахаридами.

Ссылки

[1] Page M, Alakhov VY. Elimination of P-gp-mediated multidrug resistance by solubilization in Pluronic micelles // Proc. Ann. Meet. Am. As. Can. Res., 1992, V.33, P.552.

[2] Demina TV, Budkina OA, Badun GA, Melik-Nubarov NS, Frey H, Müller SS, Nieberle J, Grozdova ID. Cytotoxicity and Chemosensitizing Activity of Amphiphilic Poly (glycerol)-Poly (alkylene oxide) Block Copolymers //Biomacromolecules, 2014, V. 15, P 2672-2681.

[3] Ikawa T, Abe K, Honda K, Tsuchida E. Interpolymer complex between poly (ethylene oxide) and poly (carboxylic acid) // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1975, V. 13, P 1505-1514.

Новые ароматические полиамиды как перспективный мембранный материал для десульфуризации топлив методом первапорации

Нестерова В.П., Файков И.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: veranesterova11897@gmail.com

В настоящее время ароматические полиамиды являются широко применяемыми полимерами в различных отраслях промышленности ввиду их высокой термоустойчивости и химической прочности. В частности, полиамиды зарекомендовали себя как перспективный мембранный материал при разделении жидких и газовых сред, обладающий долгим временем эксплуатации. Однако расширение областей применения мембранных технологий стимулирует поиск и исследование полимеров с улучшенными свойствами. Объектами настоящего исследования являются новый ароматический сополиамид (ПА), а также комплекс полимер-металл (ПА-Cu(I)) на его основе (Рис. 1).

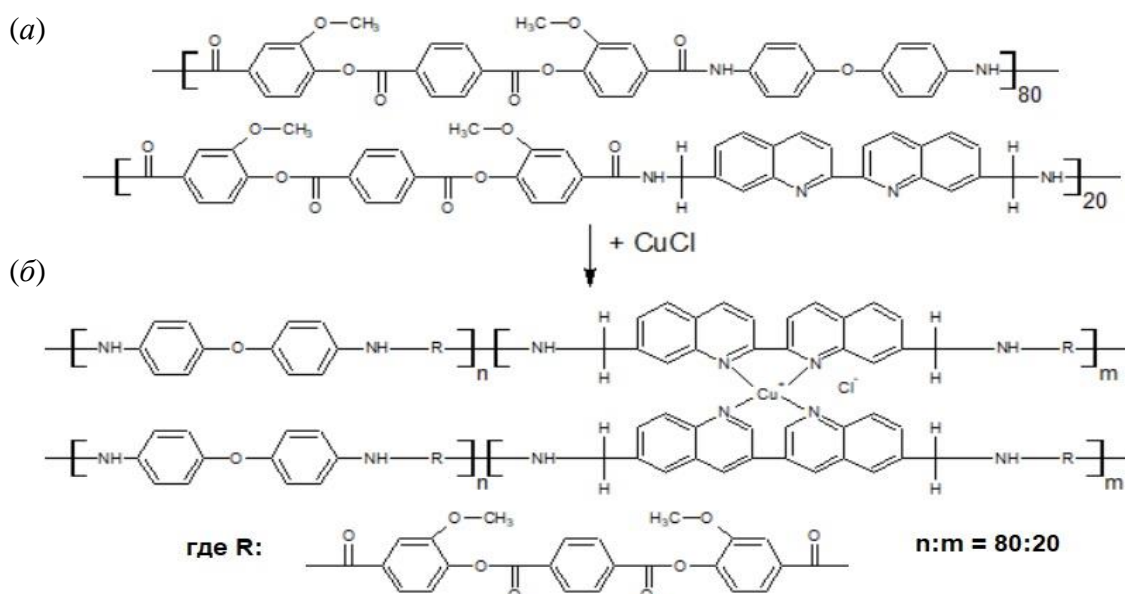


Рис.1 Схема (а) ПА и комплекса (б) ПА-Cu(I).

Цель настоящего исследования: разработка новых мембранных материалов на основе ароматического полиамида и комплекса полимер-металл, изучение термических и физических параметров полимеров и оценка разделительных свойств в процессе выделения серосодержащих примесей из топлив для повышения их качества, а также снижения загрязняющих выбросов в атмосферу.

В ходе исследования были изучены физико-химические характеристики полимеров путем проведения дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа, определения плотности; морфология полимерных пленок была исследована методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Транспортные свойства мембран были изучены при первапорации смесей тиофен-алкан. Показано, что мембраны на основе полиамида являются высокоэффективными для очистки алканов от примесей тиофена.

Благодарность.

При проведении исследований было использовано оборудование Ресурсных центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ по направления «Нанотехнологии».

Получение и свойства низкомолекулярных сополимеров тетрафторэтилена и пропилена

Новикова А.А.

Научный сотрудник

Федеральное государственное унитарное предприятие

*«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», (ФГУП «НИИСК»)
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: anastacianovikova@rambler.ru

Фторсодержащие эластомеры обладают рядом уникальных свойств, а именно, широким температурным интервалом эксплуатации в сочетании с химической устойчивостью к агрессивным средам. Одним из наиболее распространенных фторэластомеров является сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) и пропилена [1], получаемый эмульсионным способом. В настоящем исследовании разработана методика получения низкомолекулярного сополимера ТФЭ и пропилена растворной сополимеризацией мономеров в среде трифтортрихлорэтана. В качестве инициатора использовали третбутилпероксibenзоат или фторорганические диацилпероксиды формулы $C_2F_5(CF_2OCF(CF_3))_n-C(O)OOC(O)-(CF(CF_3)OCF_2)_nC_2F_5$, где $n=0-2$.

Выявлены оптимальные условия получения фторэластомера. Предлагаемый метод обеспечивает возможность повторного использования растворителя после ректификации. В отличие от метода эмульсионной сополимеризации, при полимеризации в растворе отсутствует стадия выделения полимера коагуляцией водной дисперсии и очистки полученного сополимера от эмульгатора и других ингредиентов системы [2]. Полимер характеризуется более высокими оптическими и диэлектрическими свойствами. Более того, отсутствуют сточные воды, содержащие эмульгаторы. Отличительной особенностью перекисного инициирования полимеризации ТФЭ и пропилена по сравнению с радиационным инициированием [3] является простота масштабирования процесса и отсутствие необходимости соблюдения требований радиационной безопасности.

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров определены методом гель-проникающей хроматографии, значения среднечисленной молекулярной массы составляют от 5000 до 30 000. Состав сополимеров ТФЭ и пропилена исследован методом ЯМР-спектроскопии, показано, что сополимеры характеризуются высокой степенью чередования звеньев с небольшим содержанием блоков ТФЭ. Результаты термогравиметрического анализа показали, что деструкция полимера начинается при температуре более 420 °С. Полученные низкомолекулярные сополимеры ТФЭ и пропилена могут быть использованы в качестве основы для получения термоагрессивостойких герметиков, защитных покрытий и композитов.

Примечание. Автор выражает благодарность своему научному руководителю, к. х. н., старшему научному сотруднику ФГУП «НИИСК» Родину Виктору Михайловичу.

Литература

1. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 384 с.
2. Пат. 8716419 USA. Fluorinated Elastic Copolymer and Production Process / T. Kose, M. Seki, H. Funaki, Y. Matsuoka Опубли. 06.05.14
3. Kojima G., Tabata Yo. Radiation-Induced Copolymerization of Tetrafluoroethylene and Propylene. II. Copolymerization in Solvent // J.Macromol. Sci. Chem. A 1973, №3. с. 783-793.

**Синтез блок-сополимеров акриловой кислоты, *n*-бутилакрилата и
N-изопропилакриламида затравочной полимеризацией в условиях обратимой
передачи цепи**

Огай В.В., Смирнов А.В.

Студент 5-го курса, студент 6-го курса

*Российский технологический университет - МИРЭА, институт тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных
соединений им. С.С. Медведева,*

Москва, Россия

E-mail: leraogaj@gmail.com

Синтез дисперсий амфифильных блок-сополимеров, самоорганизующихся в процессе синтеза в наноразмерные частицы контролируемой морфологии, является актуальной задачей для многих исследователей. Для этой цели используют различные варианты контролируемой радикальной полимеризации, которые позволяют не только получать полимеры с узким ММР, но и контролировать распределение звеньев в макромолекуле, получать макромолекулы сложной архитектуры. Наиболее хорошо зарекомендовала себя полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) в сочетании с гетерофазной полимеризацией. Из литературных данных [1, 2] известно, что водные или органические дисперсии частиц амфифильных диблок-сополимеров, полученные гетерофазной полимеризацией с использованием гидрофильных полимерных ОПЦ-агентов, сохраняют свою способность возобновлять “живой” процесс при добавлении нового мономера, т.е. могут быть использованы в качестве “затравочных частиц” для синтеза АВС блок-сополимеров заданной морфологии. Сочетание разных вариантов гетерофазной полимеризации и различных приемов позволяет направленно регулировать изменение морфологий частиц и даже получать новые структуры.

Целью работы являлся изучение закономерностей затравочной ОПЦ-полимеризации, где в качестве мономеров будут использованы акриловая кислота, АК, *n*-бутилакрилат, *n*-БА и N-изопропилакриламид, НИПАМ.

Затравочную полимеризацию НИПАМ проводили в водно-метанольной смеси (объемное соотношение метанол:вода = 1:6) в присутствии 4,4'-азо-бис(4-цианопентановой кислоты), АЦПК (1.4×10^{-3} моль/л общ.), в качестве затравочных частиц использовали дисперсию блок-сополимера АК и *n*-БА (1.6×10^{-3} моль/л общ.), полученную дисперсионной ОПЦ-полимеризацией. Полимеризацию проводили при 65 °С в течение 5 часов. По данным о РЧР средний диаметр частиц в процессе затравочной полимеризации увеличивался и через 5 часов составил 105.2 нм, что почти на 20 и 40 нм больше, соответственно, по сравнению с затравочными частицами. Подтверждением образования сополимера АК, *n*-БА и НИПАМ являются данные ГПХ, после проведения затравочной полимеризации и диализа мода сдвигается в сторону больших молекулярных масс, ММР остается унимодальным.

Литература

1. Zehm D., Ratcliffe L.P.D., Armes S.P. Synthesis of Diblock Copolymer Nanoparticles via RAFT Alcoholic Dispersion Polymerization: Effect of Block Copolymer Composition, Molecular Weight, Copolymer Concentration, and Solvent Type on the Final Particle Morphology // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46. p. 128–139.
2. Li Q., Li L., Wang W., Zhang X., Li S., Tian Q., Liu J. In Situ Synthesis of thermo-responsive ACB triblock terpolymer nanoparticles through seeded RAFT polymerization // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6, № 51. p. 45305-45316.

**Контролируемый синтез амфифильных сополимеров акриловой кислоты и
стирола в присутствии дибензилтретиокарбоната**

Осипова Н.И.

Студент

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

Email: natosi2008@yandex.ru

Получение функциональных полимеров заданной архитектуры является одной из актуальных задач полимерной химии. Среди них особый интерес привлекают амфифильные сополимеры, способные к самоорганизации в водных средах. Очевидно, что поведение амфифильных макромолекул в водных средах будет определяться их химическим составом и характером распределения гидрофильных и гидрофобных звеньев в цепи.

Одним из примеров таких амфифильных сополимеров являются сополимеры стирола и акриловой кислоты. Закономерности их классической радикальной сополимеризации и способы управления относительной активностью мономеров в литературе описаны. Однако классическая радикальная сополимеризация, за исключением случая азеотропной, не позволяет получать композиционно-однородные сополимеры. В последние десятилетия для синтеза сополимеров с узким распределением по составу и молекулярной массе используют разные варианты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, среди которых особую роль играет радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ). ОПЦ-полимеризация наиболее толерантна к функциональным группам мономеров и наименее требовательна к условиям проведения процесса.

Ранее мы показали принципиальную возможность проведения ОПЦ-сополимеризации стирола и акриловой кислоты по «живому» механизму под действием дибензилтретиокарбоната. Целью настоящей работы является более подробное исследование закономерностей сополимеризации этой мономерной пары в растворе малополярного 1,4-диоксана.

В работе показано, что независимо от состава мономерной смеси в исследуемой системе реализуется «живой» механизм. Изучено влияние состава мономерной смеси и концентрации ОПЦ-агента на закономерности сополимеризации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00131).

**Свойства полимерных гидрогелей с высокими механическими свойствами на основе
двойных сеток**

Оспенников А.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

В последнее время на полимерные гели с высокими механическими свойствами стали обращать все большее внимание за счет их уникальных свойств. Большой интерес представляют двойные полимерные сетки, которые состоят из двух сеток с сильно отличающимися свойствами.

В литературе было предложено достаточно много двойных сеток на основе двух сшитых полимеров, но они не обладают способностью к быстрому восстановлению механических свойств, поскольку для восстановления одной из компонент полимерных сеток после разрушения требуется либо длительное время, либо она вообще не восстанавливается. Перспективным является создание двойных сеток на основе полиакриламида и супрамолекулярных цепей ПАВ, поскольку они обладают способностью к быстрому восстановлению и высокими механическими свойствами. Такие гели могут быть чрезвычайно перспективными в качестве гидрогелей для мягких тканей, таких как хрящ, сухожилие, мышцы и т.д. Поэтому целью данной работы является получение полиакриламидного геля с внедренной сеткой из супрамолекулярных цепей ПАВ и исследование его механических свойств.

В ходе работы были получены гели, содержащие сшитую полиакриламидную сетку и цепи ПАВ, обладающие выраженными упругими свойствами. Их модуль упругости достигает 500 Па, что выше, чем у каждого компонента по отдельности. Упругие свойства достигаются за счет образования сетки переплетенных мицеллярных и полимерных цепей. Был проведен эксперимент на сжатие и растяжение. Наблюдался гистерезис, который в случае геля с двойной сеткой гораздо больше, чем в случае полимерной сетки по отдельности, это свидетельствует о большей диссипируемой энергии в процессе сжатия. После повторного сжатия через 30 секунд свойства геля с двойной сеткой полностью восстанавливаются.

Таким образом, впервые получены двойные сетки полиакриламида и супрамолекулярных цепей; показано, что их механические свойства выше, чем свойства каждого компонента по отдельности.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-73-10162.

Получение волокнистого материала из альгината натрия методом электроформования

Павловский М.М.^{1,2}, Шариков Р.В.²

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

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: pavlovskiy.mm@gmail.com

Тканевая инженерия сочетает в себе исследования во многих областях: медицины, химии, биологии, материаловедения. Основная задача тканевой инженерии - конструирование биоискусственных систем, обеспечивающих аналогичную или схожую функциональность с тканями или органами живого организма. Эти биоискусственные системы представляют собой каркас на основе как биостабильного, так и биodeградируемого материала, модифицированного биологически активными соединениями (факторами роста, белками) для повышения эффективности их заселения клетками пациента. Матрицы могут быть изготовлены из синтетических и природных полимеров, керамики, композиционных материалов. Существует определенный интерес к получению матриц на основе натуральных полимеров из-за их комплекса биоподобных свойств, биосовместимости, резорбируемости, гидрофильности. Одним из способов изготовления полимерных матриц является метод электроформования. С его помощью можно легко и эффективно получать волокнистые материалы с диаметром волокна от 50 нм до 20 мкм, что позволяет создавать каркасы с высокой удельной поверхностью и пористой структурой, схожей с внеклеточным матриксом человека.

Альгинат натрия – биоразлагаемый полимер, получаемый из морских водорослей, имеет структурное сходство с гликозаминогликанами, одними из основных компонентов внеклеточного матрикса в ткани человека. Также альгинат натрия способен образовывать гидрогели, пористые и микроволокнистые структуры, что делает его подходящим полимером для изготовления матриц.

Целью данной работы было получение нетканого волокнистого материала из растворов на основе альгината натрия.

С помощью оптической микроскопии показана зависимость морфологии получаемых волокон от концентраций волокнообразующих добавок: полиэтиленоксида (ПЕО) и плуроника F-127 в формовочном растворе (Рис. 1).

Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав волокнистых материалов до и после сшивки ионами Ca^{+2} .

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология материалов до и после сшивки и отмытки от ПЕО.

С помощью гамма-излучения была уменьшена молекулярная масса альгината натрия, что позволило улучшить прядимость раствора и формировать растворы с большей концентрацией полимера.

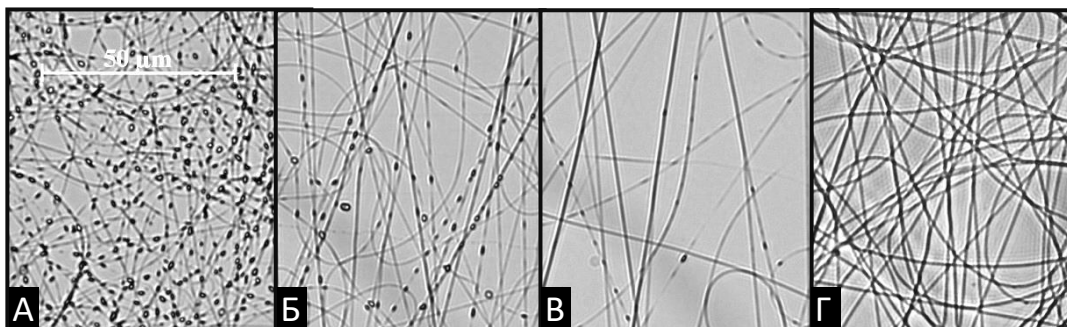


Рис. 1. Микрофотографии волокон, полученных из 4% раствора альгината натрия и 1,6% ПЕО (600 кДа) с добавлением: А) 0% F-127 Б) 0,5% F-127 В) 1% F-127 Г) 1,5% F-127.

Синтез двойных полимерных сеток полиакриламида и гидроксипропилгуара.

Пашков К.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: pashkov@polly.phys.msu.ru

Целью работы является создание новых гидрогелей с двойными сетками, обладающих одновременно высокими механическими свойствами и самозаживлением.

В литературе широко рассмотрены одиночные сетки полиакриламида и гидроксипропилгуара. Также известны результаты получения двойных сеток, например, гелей с двойной сеткой полиакриламид-агар [1], полиакриламид-альгинат [2]. Они обладают свойствами, превосходящими показатели каждого из компонентов двойной сетки, однако после механического разрушения такие гели восстанавливаются лишь частично или при определенных условиях. Перспективным подходом к созданию новых материалов является попытка синтезировать двойные сетки, используя одиночные, обладающие наилучшими свойствами. Используя данный подход, можно получить двойные сетки, комбинирующие преимущества каждой из одиночных сеток, входящих в их состав.

В результате эксперимента была разработана методика синтеза двойных сеток. Сначала получали одиночную сетку гидроксипропилгуара, в которой диспергировал мономер акриламида. Затем проводили полимеризацию, и «внутри» первой сетки гидроксипропилгуара синтезировали вторую сетку полиакриламида. Были получены однофазные гомогенные прозрачные гели, содержащие две взаимопроникающие сетки, обладающие выраженными упругими свойствами.

Данные сшитые полимерные гели с высокой долей вероятности расширят возможности применения высокомолекулярных соединений. Предполагается использовать их в широкой области приложений, например, в создании биороботов, в высокотехнологичной смарт-технике («гибкие» устройства), в медицине. В работе использовались распространённые материалы с относительно низкой стоимостью химического производства, что также положительно может отразиться на будущих применениях.

Особая благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Шibaеву Андрею Владимировичу. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (18-73-10162).

Литература

1. Qiang Chen, Lin Zhu *et al.* A Robust, One-Pot Synthesis of Highly Mechanical and Recoverable Double Network Hydrogels Using Thermoreversible Sol-Gel Polysaccharide. *Advanced Materials*, Vol.25, p. 4171-4176. 2013
2. Xiubin Xu, Shaoyu Lü, One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions. *Chemical Engineering Journal* 240, 331-337. 2014

Микрохирургическая реконструкция спинного мозга на животной модели с использованием биodeградируемого гидрогеля на основе поливинилового спирта

*Плющий И.В., Кушнерев К.С., Брюханов Л. А., Артюхов А.А., Межуев Я.О.,
Штильман М.И.*

Плющий Иван Владимирович

Аспирант

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

E-mail: 12345bob@mail.ru

Тяжелая травма позвоночника, осложненная повреждением спинного мозга в виде его компрессии, размозжения, частичном или полном разрыве, остаётся одной из актуальных медико-социальных проблем современной медицины, т.к. поскольку ведёт к глубокой инвалидизации пострадавших.

Существующие на сегодняшний день методики консервативного, реабилитационного и хирургического лечения могут быть эффективны только при частичном повреждении спинного мозга.

Основной причиной тяжелого неврологического дефицита у больных с травмой спинного мозга является разрушение проводящих путей.

В данной работе в качестве материалов для реконструкции поврежденного спинного мозга было предложено использовать макропористые полимерные гидрогели на основе ненасыщенных производных поливинилового спирта.

С целью проверки эффективности разработанных гидрогелей был проведен эксперимент по микрохирургической реконструкции спинного мозга с использованием экспериментального животного. Спустя 8 недель после вмешательства было отмечено появление отдельных движений в пораженной конечности. К сроку 10-11 недель после операции отмечалось восстановление силы до уровня 3 баллов (возможность опоры на пораженную конечность).

Таким образом, можно утверждать, что имплантация разработанных гидрогелей позволяет достичь основной задачи для реконструкции спинного мозга.

Литература

1. Philippe Decq, Masahiro Shin, Surgery in the Peripheral Nerves for Lower Limb Spasticity, Operative Techniques in Neurosurgery 2004 Volume 7, Issue 3, Pages 136-146
2. Pinter M., Epidural electrical stimulation of posterior structures of the human lumbosacral cord: control of spasticity, Spinal cord, 2000; 38(9):524-531
3. Penn RD, Savoy SM, Corcos D, Latash M, Gottlieb G, Parke B, Kroin JS. Intrathecal baclofen for severe spinal spasticity. N Engl J Med 1989; 320:1517-1521.
4. Li Y., Field P.M., Raisman G. Repair of adult rat corticospinal tract by transplants of olfactory ensheathing cells. Science 1997; 277: 2000-2002.

Синтез устойчивых полиметилметакрилатных суспензий с узким распределением частиц по размерам в присутствии функционализированных кремнийорганических ПАВ

Погосян Анна Арменаковна

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: anny26.95@mail.ru

Важнейшим направлением современной химии ВМС является синтез устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам. Такие суспензии нашли свое применение в разных областях науки и техники, особо перспективно применение полимерных микросфер в качестве синтетических носителей библигандов в диагностических тест-системах, основанных на реакции латекс-агглютинации (РЛА) [1].

Для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам может быть успешно применена гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Перспективность использования кремнийорганических ПАВ - олигодиметилсилоксанов с карбофункциональными группами в основной цепи состоит в том, что они способны обеспечивать образование частиц по одному механизму и их устойчивость на всех стадиях полимеризации при низких концентрациях ПАВ [2]. Наряду с этим ПАВ, используемые в работе, могут обеспечить присутствие на поверхности частиц функциональных групп, необходимых для ковалентного связывания с функциональными группами библиганда.

В данной работе представлены кинетические закономерности полимеризации метилметакрилата, а также свойства полиметилметакрилатных суспензий, полученных в присутствии кремнийорганических ПАВ с различной длиной олигодиметилсилоксановой цепи и различным количеством привитых функциональных групп. Пример полиметилметакрилатных микросфер, полученных в присутствии исследуемых ПАВ приведен на рис. 1.

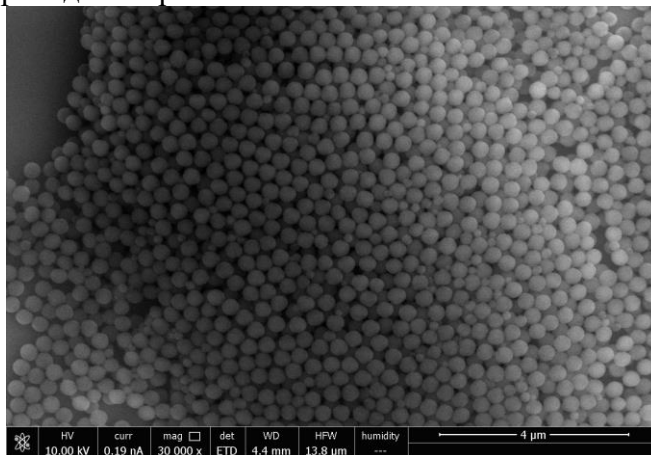


Рис.1 - Полиметилметакрилатные микросферы, полученные в присутствии нерастворимого в воде функционализированного кремнийорганического ПАВ.

Литература

1. Грицкова И.А., Шрагин Д.И., Левачев С.М., Милушкова Е.В. Функциональные кремнийорганические вещества – стабилизаторы полимерных суспензий // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С.5-16.
2. Грицкова И.А., Лахтин В.Г., Шрагин Д.И., Ежова А.А. Синтез олигосилоксанов с 3-аминопропильными группами и испытание их в качестве ПАВ при получении полимерных микросфер // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. №10. С.1908-1914.

Влияние условий реакции на анионную сополимеризацию акрилонитрила и метилакрилата

Подвальная Юлия Витальевна

аспирант

Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

E-mail: podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Известно, что полиакрилонитрильные (ПАН) волокна получают на основе сополимеров акрилонитрила (АН) с кислородсодержащими мономерами, причем обычно акрилонитрила в сополимере содержится не менее 85 %. Небольшое содержание другого мономера способно придать новые или усовершенствовать присущие полиакрилонитрилу свойства. Так, наличие в сополимере кислородсодержащих мономеров, в частности метилакрилата (МА), позволяет придать ПАН, используемому в качестве прекурсора углеволокна, устойчивость к возгоранию при экзотермической реакции циклизации, происходящей в процессе окисления и карбонизации.

Целью настоящей работы является исследование влияния условий анионной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата под действием разработанной нами новой иницирующей системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) - этиленоксид (ЭО) [1, 2] на кинетику реакции, а также на структуру и состав получаемого сополимера.

Сополимеризацию проводили в растворе диметилсульфоксида при концентрации АН 4,8 моль/л и МА 0,53 моль/л, варьируя температуру (0°, 8°, 22° и 40°C), соотношение компонентов иницирующей системы ОЭ/ДАБКО и общую концентрацию иницирующей системы.

Полученные сополимеры охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, ДСК и ГПХ. Из данных анализа следует, в частности, что с повышением температуры реакции конверсия АН растет, увеличивается доля метилакрилата в сополимере, но вместе с этим возрастает число разветвлений на линейное звено за счет реакций передачи цепи на полимер. К увеличению содержания звеньев МА в сополимере и конверсии АН приводит также как повышение соотношения ОЭ/ДАБКО, так и увеличение общей концентрации иницирующей системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-03-00612 и № 18-29-17058)

Литература

1. Эстрин Я.И., Грищук А.А., Тарасов А.Е., Перепелицина Е.О., Бадамшина Э.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2016. Т. 58. № 1. С. 22-30.
2. Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., Badamshina E.R. // RSC Adv. 2016. № 6. P. 106064–73

Особенности фотоориентационных процессов в пленках азобензолсодержащих гомополимеров

Подлесный А.К.

Студент (бакалавриат) 4 курс

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

podlesn98@gmail.com

В последние десятилетия значительное внимание уделяется исследованию фотохромных азобензолсодержащих жидкокристаллических (ЖК) полимеров различного строения. Интерес к таким полимерам обусловлен их способностью сочетать «материаловедческие» свойства полимеров, такие как образование пленок и волокон с самоорганизованной структурой и анизотропными свойствами жидких кристаллов. Наличие азобензольных мезогенных групп в макромолекуле позволяет с помощью светового воздействия осуществлять ряд фотохимических процессов на молекулярном уровне. Это позволяет создавать на основе таких полимеров устройства для обратимой записи информации, голографические дифракционные решетки и т.д. Поиск новых материалов для таких устройств стимулирует исследование закономерностей между химическим строением и фотооптическими свойствами таких соединений. Несмотря на большое количество работ, посвященных фотоориентационным явлениям в пленках ЖК полимеров, систематические исследования влияния основных структурных элементов таких полимеров на характер протекания фотоиндуцированных процессов в их пленках при циклических изменениях направления поляризации падающего света отсутствуют.

Таким образом, целью данной работы является установление влияния химического строения азобензолсодержащих ЖК полимеров на характер фотоориентационных процессов. В качестве объектов исследования были выбраны азобензолсодержащие ЖК полимеры с систематическим изменением структурных параметров макромолекул – основной цепи, длины спейсера n , соединяющего мезогенную азобензольную группу с полимерной цепью и природы концевого заместителя Y в азобензольном фрагменте. Такой подбор ЖК полимеров позволяет оценить роль каждого структурного элемента ЖК полимера в его фотоориентационном поведении.

Исследования полимеров проводили на их аморфизованных пленках, полученных методом спин-коутинга из растворов полимеров в ТГФ на стеклянной подложке. Полученные пленки облучали линейно-поляризованным светом, инициируя процесс фотоориентации мезогенных групп, и методом поляризационной спектроскопии определяли величину наведенного дихроизма D – степени ориентации азобензольных групп. После достижения максимального значения дихроизма образец облучали светом, изменяя положение поляризатора на перпендикулярное (процесс переориентации), после достижения фотостационарного состояния поляризатор возвращали на исходную позицию и продолжали облучение.

В ходе облучения образцов полимеров со спейсерами 6, 8 и 10, независимо от природы концевого заместителя и полимерной цепи наблюдалось увеличение значения дихроизма, что говорит о том, что происходит процесс фотоориентации азобензольных групп так, чтобы их длинные оси располагались перпендикулярно плоскости поляризации падающего света. В тоже время скорость нарастания и значения дихроизма больше для полимеров с коротким спейсером ($n=4, 6$). Процесс переориентации азобензольных групп полимеров сопровождается снижением абсолютных значений D для полимеров с $n = 4, 6$, причем это снижение увеличивается в ходе измерения «усталостной прочности» образцов. Для полимеров с $n=10$ в ходе процесса переориентации значения D приближаются к нулю. Анализ спектров поглощения пленок полимеров показал, что в ходе циклов их облучения часть азобензольных групп выстраивается перпендикулярно плоскости подложки (т.н. гомеотропная ориентация) что и приводит к уменьшению значений D .

**Синтез и свойства функциональных производных 1,2-дизамещенных
полиацетиленов различного строения для создания высокоэффективных
мембранных материалов**

Полевая В.Г., Гейгер В.Ю., Хотимский В.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской
академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия*

E-mail: polevaya@ips.ac.ru

Работа посвящена развитию методов синтеза новых высокопроницаемых полимерных мембранных материалов с повышенной селективностью выделения диоксида углерода из газовых смесей различного состава путем гомогенной химической модификации 1,2-дизамещенных полиацетиленов, поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) и поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП), и изучение физико-химических свойств полученных материалов.

В результате исследования впервые были получены 1,2-дизамещенные полиацетилены, модифицированные CO_2 -фильными группами, такими как четвертичные аммониевые соли алифатических третичных аминов различного строения на основе бутилимидазола, триметиламина и триэтиламина.

Изучена зависимость параметров селективного газопереноса и других физико-химических свойств синтезированных высокопроницаемых полимеров от структуры исходного полимера, количественного содержания и химического строения функциональных групп.

Результаты исследования могут быть положены в основу создания высокоэффективных мембран для улавливания CO_2 из различных промышленных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Полимеризация акриловых мономеров в присутствии карбоксилсодержащего кремнийорганического ПАВ

Студент 1 курса магистратуры Помфа Г.А.

Руководители: заслуженный деятель науки РФ, проф., д.х.н. Грицкова И.А., асп. Ежова А.А.

Полимерные поверхностно-активные вещества проявляют интересные явления ассоциации в растворителях, что приводит к своеобразному реологическому поведению и образованию самоорганизованных структур. По этим причинам за последние несколько десятилетий они привлекли большое внимание, в частности за их фактическое и потенциальное применение в нескольких областях, включая эмульсионную полимеризацию [1].

Стабильные многокомпонентные эмульсии, вызвали большой интерес, особенно для защиты чувствительных агентов или для контролируемого высвобождения активных веществ. В обоих типах эмульсий необходимо стабилизировать межфазные слои. Как и другие полимерные поверхностно-активные вещества, кремнийорганические ПАВ особенно подходят для стабилизации этих эмульсий, поскольку их полимерная природа позволяет им сильно адсорбироваться на границе раздела фаз, что предотвращает миграцию эмульгаторов с одной границы раздела на другую, что приводит к дестабилизации [2].

В ранее опубликованных работах были показаны успешные применения кремнийорганического ПАВ содержащего амино-группы на концах цепи, при получении устойчивых полистирольных и полиметилметакрилатных суспензий, поэтому целью настоящей работы было получение устойчивых полиакриловых суспензий в присутствии карбоксилсодержащего кремнийорганического ПАВ гребнеобразного строения, так как ПАВ данного строения снижает межфазное натяжение до 18,5 мДж/м². А также обладает высокой поверхностной активностью и способностью формировать прочные межфазные слои.

В представленной работе систематически исследованы кинетические закономерности гетерофазной полимеризации бутилакрилата, метилакрилата и метилметакрилата в присутствии кремнийорганического ПАВ гребнеобразного строения содержащего карбоксильные группы. При изменении концентрации мономера были получены агрегативно устойчивые микросферы с узким распределением по размерам ($D_w/D_n=1,01\div 1,06$) с диаметрами в интервале от 0,4 до 0,99 мкм.

Кроме того, в результате проведенных исследований синтезированы концентрированные полимерные суспензии с содержанием полимера ~33 %об., что является экономически привлекательным, в том числе и для промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patrizio Raffa, Diego Armando Zakarias Wever, Francesco Picchioni, and Antonius A. Broekhui Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications// Department of Chemical Engineering Product Technology, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands; Dutch Polymer Institute DPI, P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, The Netherland, ACS Publication – july 16, 2015, 60p.

2. Elsabee, M. Z.; Morsi, R. E.; Al-Sabagh, A. M. Surface active properties of chitosan and its derivatives. Colloids Surf., B 2009, 74 ,1–16.

Исследование пористых характеристик полученного сорбента СКДФ-ПМ

Турабджанов С.М., Мухиддинов Б.Б., Понамарёва Т.В., Рахимова Л.С.

*Ташкентский Государственный Технический Университет им. И.Каримова.
Узбекистан.
e-mail: latofat.2011@mail.ru.*

Для выяснения структурных особенностей полимеров часто проводятся исследования сорбции паров воды. Пары воды являются активным сорбатом по отношению ко многим полимерным материалам, что особенно ярко проявляется в полимерах с гидрофильными группами и, в определенной степени, пористости играет роль и пористость ионита. Нами изучено влияние природы порообразователя на сорбцию паров воды катионитом СКДФ-МП полученного на основе дифенилоксидно-фурфурольной полимерной матрицы [1]. Степень сорбции паров воды увеличивается с увеличением относительной влажности и зависит от природы порообразователя. Традиционно в качестве факторов, оказывающих влияние на структуру ионита, рассматриваются продолжительность и температура поликонденсации, состав полимерной матрицы, тип используемого порообразователя и др. Для изучения зависимости свойств ионита от степени сшивки и количества порообразователя были использованы сополимеры, в которых мольное соотношение фурфурола варьировалось в пределах от 1 до 2 молей на 1 моль дифенилоксида, количество порообразователя изменялось от 20 до 60% от общего веса мономеров. С целью получения сорбента с высокими пористыми характеристиками в качестве порообразователя подобраны камфара и н-гептан.

Было исследовано влияние природы порообразователя на удельную поверхность ($S_{уд}$), суммарный объем пор (W_0) и радиус пор (r_k) макропористого катионита. В качестве сорбируемого вещества используется дистиллированная вода.

Влияние природы порообразователя на капиллярно-пористую структуру образцов

Образец	Порообразователь	
	н-гептан	камфара
Ёмкость монослоя, X_m , г/г	0,0325	0,0420
Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	114,24	147,63
Суммарный объём пор, W_0 , см ³ /г	0,17	0,25
Радиус субмикроскопических капилляров, r_k , Å	29,76	33,87

Удельная поверхность макропористых ионитов составляет 20–130 м²/г, тогда как для ионитов гелевой структуры она обычно не превышает 5 м²/г. Диаметр пор ионитов макропористой структуры достигает 20–100 нм; поры ионитов гелевой структуры имеют диаметр не более 5 нм. При соотношении сшивающего агента и мономера 1,5:1 с увеличением количества порообразователей суммарный объем пор в набухшем состоянии возрастает. Это может быть обусловлено только тем, что по мере увеличения количества использованного порообразователя в структуре катионита возрастает доля крупных пор, менее подвижной капиллярной контракции. В этом случае с увеличением концентрации порообразователя меняется характер пористой структуры катионита. В результате сульфокатиониты, содержащие 1,5 моля фурфурола и синтезированные в присутствии достаточно высоких концентраций порообразователя 60%, являются истинно макропористыми.

Литература

1. Туробжонов С.М., Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Гурсунов Т.Т., Назирова Р.А. Получение макропористых ионитов поликонденсационного типа. // Узбекский химический журнал. Ташкент 2015. №5., С.67-72.

Сравнение кинетических закономерностей гетерофазной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии оксиэтилированных полипропиленгликолей различного строения

Пономарева Е.К.

студент

МИРЭА – Российский технологический университет

Институт Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: katrina7795@mail.ru

Гетерофазная полимеризация – это один из широко используемых методов синтеза полимерных суспензий, которые находят широкое применение в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии, для определения размеров пор фильтров и биологических мембран, в качестве носителей белков при создании иммунодиагностических тестов и многое другое [1,2]. Уже несколько лет подробно изучаются кинетические и топохимические особенности эмульсионной гетерофазной полимеризации мономеров различной природы в присутствии блок-сополимеров полипропиленоксида и полиэтиленоксида различного строения (плюроники). Это один из широко используемых неионных ПАВ, в присутствии которого можно получить устойчивые полимерные суспензии. Плюроники являются высокоэффективными эмульгаторами с разнообразными химико-физическими свойствами. Из этой группы эмульгаторов наиболее подробно изучены коллоидно-химические свойства, кинетические закономерности полимеризации в присутствии полипропиленгликоля с высокой степенью оксиэтилирования, таких как F-68. Агрегативная устойчивость полимерных частиц, полученных в присутствии этого типа ПАВ очень высокая и обеспечивается образованием в поверхностных слоях частиц структурно-механического барьера стабилизации, при этом существенную роль играет процесс гидратации гидрофильных участков цепей ПАВ. Плюроники устойчивы в кислотно-щелочной среде, не токсичны, без запаха, не пенятся, совместимы со многими органическими полимерами. Большой интерес представляют плюроники с низкой степенью оксиэтилирования, нерастворимые в воде, используемые для стабилизации полимерных суспензий. Предварительные исследования показали, что они образуют прямые эмульсии типа «масло в воде» и обеспечивают устойчивость частиц в процессе гетерофазной полимеризации.

В данной работе проведен сравнительный анализ коллоидно-химических свойств плюроники F-68 и P123 с разной степенью оксиэтилирования и кинетических закономерностей полимеризации стирола и метилметакрилата в их присутствии, и установлены принципиальные отличия их. В обоих случаях были получены полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам.

Литература

1. Грицкова, И.А. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов / И.А. Грицкова, А.А. Жданов, О.В. Чирикова, О.И. Щеголихина // Доклады академии наук – 1994.- т. 334. - №1. – с.57-59.
2. Грицкова, И.А. Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических соединений различной природы / И.А. Грицкова, В.С. Папков, И.Г. Крашенинникова, А.М. Евтушенко // ВМС, серия А, 2007, т. 49, № 3, с. 389-396.

**Водно-дисперсионные материалы, наполненные керновыми пигментами с
оболочкой из полианилина**

Пугачева Т.А.

Магистрант

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: kurbatovvg@ystu.ru

Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является нанесение на металлические поверхности лакокрасочных покрытий. Было показано [1-2], керновые пигменты с оболочкой из полианилина показывают активное противокоррозионное действие. При этом использование в качестве ядра наполнителей чешуйчатой и пластинчатой формы, позволит обеспечить в покрытии еще и пассивную защиту, за счет барьерного эффекта.

Для пигментирования была выбрана водная дисперсия акриловго сополимера метилметакрилата : бутилметакрилата : метакриловой кислоты : монометакрилата этиленгликоля и керновые пигменты с ядром из каолина и оболочкой из допированного и недопированного ПАНи.

Определены реологические характеристики наполненных керновыми пигментами водных дисперсий сополимеров. Показано, что вязкости материала, содержащего керновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНи в 2 раза выше.

С помощью потенциодинамического метода было установлено, что увеличение содержания крнового пигмента приводит к росту тока коррозии стальных образцов под покрытием. Лучшие противокоррозионные свойства показывает крновый пигмент с оболочкой из недопированного ПАНи. Ток коррозии стальных образцов под покрытиями содержащими крновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНи в 1,5 раза меньше, чем у аналогичных образцов с допированным ПАНи.

С увеличением содержания допированного ПАНи в дисперсии, импеданс покрытий снижается, что обусловлено повышением проводимости сформированных покрытий. При наполнении водной дисперсии сополимера крновым пигментом с оболочкой из недопированного ПАНи наблюдается аналогичная тенденция.

Литература

- 1) Курбатов В.Г., Индейкин Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017, №2(53), с. 204-209.
- 2) Kawata K., Gan S.-N., Ang D., Sambasevam K., Phang S.-W., Kuramoto N. // Polymer composition. 2013. №11(34). p. 1884-1891.

Синтез и исследование сопряженных сополимеров X-DADAD типа в качестве материалов для органических солнечных батарей

Ревина Дарья Владимировна

Студен, 2 курса специалитета

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: revina.darya1999@gmail.com

Органическая электроника является активно развивающимся направлением в области энергосберегающих технологий. Солнечные батареи на основе органических полимеров рассматриваются как перспективные источники энергии для питания различных маломощных датчиков, транзисторов, сенсоров, дисплеев, которые составляют основу современной электроники. Открытие и использование некоторых сопряженных полимерных материалов в качестве полупроводников р-типа привело к прорыву в данной области. [1,2] На сегодняшний день главной задачей в органической фотовольтаике является создание стабильных материалов с улучшенными оптоэлектронными свойствами. [3]

В рамках данной работы был получен новый сопряженный полимер (X-DADAD)_n типа, где X – донорный фрагмент, D – тиофеновый фрагмент, A – бензотиалиазольный фрагмент. Далее были детально исследованы молекулярно-весовые, оптические, электронные свойства полимера.

В дальнейшем планируется изготовить макеты органических солнечных батарей на основе композита полученного полимера и производного фуллерена.

Литература

1. Ginley D.S, Cahen D. (Eds). Fundamental of Materials for Energy and Environmental Sustainability. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012.
2. П.А. Трошин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов. Обзор: Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития, 2008
3. Akkuratov A.V., Susarova D. K., Kozlov O. V. Design of (X-DADAD)_n Type Copolymers for Efficient Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. 2016.

Исследование поведения термочувствительных сшитых поли-2-изопропил-2-оксазолинов методами реологии и светорассеяния в воде

Родченко С.В.¹, Амирова А.И.¹, Курлыкин М.П.¹, Теньковцев А.В.¹, Krasnov I.L.², Krutme A.², Никонова С.В.³, Филиппов А.П.¹

аспирант, младший научный сотрудник

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia*

³*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Процессы гелеобразования в мицеллярных и полимерных растворах при различных условиях (температура, pH, соединения с низкой молекулярной массой и т. д.) изучаются в течение нескольких последних десятилетий из-за высокого потенциала применения в химии пищевых продуктов, защитных материалов, доставки лекарственных средств, мембран и т.д. Данная работа направлена на изучение поведения сшитых поли-2-изопропил-2-оксазолинов в водных растворах при нагревании.

Сополимеризацию 2-изопропил-2-оксазолина проводили с тетраметилен-бис-оксазолином в качестве сшивающего агента, используя описанный ранее подход [1]. Концентрация сшивающего агента варьировалась от 0.4 до 2.5 мол. %. Характеризация исследуемых образцов проводилась методами статического и динамического рассеяния света в нитрометане, в котором исключены ассоциативные явления. Было показано, что в растворах существуют частицы двух типов с гидродинамическими радиусами, различающимися на порядок. Анализировалась бимодальность образцов и концентрация каждого типа частиц в зависимости от содержания сшивающего агента.

Методы реологии, светорассеяния и турбидиметрии были использованы для исследования водных растворов образцов. В растворах с концентрацией 15 мас. % наблюдается агрегация, которая приводит к образованию частиц двух или трех типов. При нагревании растворов агрегация вызывает изменение вязкоупругого поведения и, в частности, приводит к росту вязкости η . Определены температуры начала роста η , которые превышали температуры спада оптического пропускания. Наблюдаемое расхождение может быть вызвано различной скоростью нагревания в экспериментах по реологии и турбидиметрии. Следует отметить, что независимо от содержания сшивающего агента температуры начала процессов практически не изменялись в обоих экспериментах.

Финансовая поддержка была оказана Российским научным фондом (проект № 17-73-20318).

Литература

1. Zahoranová A., Kroneková Z., Zahoran M., Chorvát Jr. D., Janigová I., Kronek J. Poly(2-oxazoline) hydrogels crosslinked with aliphatic bis(2-oxazoline)s: Properties, cytotoxicity, and cell cultivation // Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2016, № 54, P. 1548-1559.

Кросс-метатезис между полинорборненом и 5-замещенными полиоктенамерами в присутствии катализатора Граббса II поколения

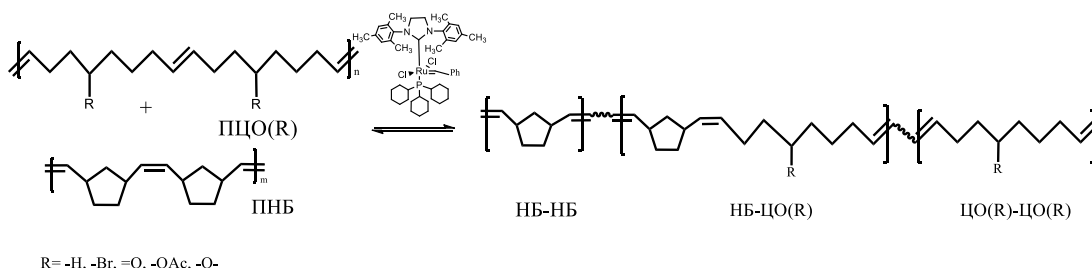
Роевко А.В., Денисова Ю.И., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В.

Аспирант

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

E-mail: royenko@ips.ac.ru

Макромолекулярный кросс-метатезис как метод синтеза статистических мультиблок-сополимеров (СМБС) стали использовать сравнительно недавно. На сегодняшний день имеется небольшое количество работ по данной тематике [1-3]. В частности, кросс-метатезис используют для компатибилизации несовместимых полимеров, получения материалов с памятью формы и улучшения податливости полибутадиеновых сеток [3]. Данный подход позволяет решать проблему синтеза сополимеров из мономеров, в случаях, когда их сометатезис невозможен или затруднен. В серии наших работ были показаны возможности кросс-метатезиса применительно к синтезу сополимеров норборнена (НБ) и циклооктена (ЦО). Межцепной обмен проводили в присутствии катализатора Граббса I поколения (Гр-1) между полинорборненом (ПНБ) и полиоктенамером (ПО). Было показано, что в ходе реакции с конверсией уменьшались средние длины блоков, с введением заместителей в звено ЦО наблюдалось снижение степени межцепного обмена. При этом с увеличением конверсии значительно снижалась молекулярная масса (ММ) получаемых сополимеров. Для решения этих проблем мы предлагаем использовать более активный катализатор Граббса II поколения (Гр-2). В данной работе представлены результаты исследования реакции кросс-метатезиса между ПНБ и 5-замещенными полиоктенамерами в присутствии Гр-2.



Синтезирован ряд СМБС НБ и 5-замещенных ЦО с различным строением цепи. Показано, что средняя длина блоков уменьшается со временем, при этом удалось добиться повышения ММ образующихся сополимеров. Проведены кинетические исследования превращений карбенов методом ^1H ЯМР спектроскопии. Исследовано влияние различных факторов (время, концентрация катализатора и гомополимеров, соотношение гомополимеров) на строение получаемых СМБС. Все синтезированные СМБС были охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ. ДСК.

Литература

1. N. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda, A. Takahara, Chem. Commun. 2009, 9, 1073.
2. Gringolts, M.L., Denisova, Yu.I., Shandryuk, G.A., Krentsel, L.B., Litmanovich, A.D., Finkelshtein, E.Sh., Kudryavtsev, Y.V., RSCAdv.,2015, 5, 316.
3. Ohishi T., Suyama K., Kamimura S., Sakada M., Imato K., Kawahara S., Takahara A., Otsuka H. Polymer. 2015. V. 78. P. 145.

Кристаллизация полилактида в расплаве и в растворе с предварительным определением содержания воды и олигомеров в мономере

Свищёва Наталья Борисовна^{1,2}

1. Инженер-исследователь; 2. студент

*1. Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия*

2. Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: svishyova.nata@yandex.ru

Одним из экологически безопасных полимеров является полилактид (ПЛА). Его механические характеристики сравнимы с полиэтилентерефталатом, а наличие карбоксильной и гидроксильной групп позволяет варьировать свойства материалов на основе ПЛА. На эксплуатационные характеристики материала влияет соотношение между аморфной и кристаллической фазами полимера, которое меняют путем сополимеризации с другими полимерами, введением наполнителей, а также химической и физической модификацией.

Для промышленности разработан безкаталитический синтез полимолочной кислоты, состоящий из стадий: концентрирование молочной кислоты (МК), получение преполимера, кристаллизация, твердофазный синтез высокомолекулярного ПЛА. В работе оптимизировали стадию кристаллизации. Для чистоты эксперимента требуется особый контроль качества и характеристик исходного сырья. При продаже особо чистой МК производитель не указывает способа производства продукта. При проведении поликонденсации может оказаться, что исходное сырьё уже содержало некоторую долю олигомеров и воды. Иногда необходимо точно знать соотношение между ними. Например, в случае введения растворяющегося в воде наполнителя и/или сореагента, взаимодействующего с функциональными группами МК, что может сказаться на кристаллизации продукта. В работе приводится простой способ подсчета содержания МК и её олигомеров. Проба молочной кислоты разбавляется в соотношении 1:1 водой и на 12ч. оставляется в сушильном шкафу при 80°C для гидролиза олигомеров. Проводится титрование раствором NaOH исходной МК и гидролизованной. После математических расчетов получают соотношение МК:олигомеры:вода в фармацевтически чистой МК. Для доказательства полноты гидролиза используют метод ¹H-ЯМР спектроскопии.

После подготовки чистой L-молочной кислоты получали преполимер и проводили кристаллизацию из расплава и из раствора. Для этого полученный по безкаталитическому методу синтеза преполимер делили на две части. Одну растворяли в тетрагидрофуране и отгоняли растворитель, а другую измельчали и кристаллизовали в сушильном шкафу при 120°C в течение 3 часов. Для сравнения кристалличности использовали метод ДСК-ТГА. Установлено, что степени кристалличности и доля дефектных структур в обоих случаях примерно равны: 10,3% (из них 25% с дефектами) для растворного метода и 10,4% (из них 28% с дефектами) для расплавного.

Следовательно, при построении технологической линии производства можно применять любой из вышеназванных методов кристаллизации. По результатам работы предложена методика введения водорастворимых добавок, оптимизированы условия кристаллизации ПЛА.

Получение искусственных латексов из полиэфиримида в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы.

Стужук А.Н., Горбатов П.С., Епифанов А.С., Сергеева Н.А.

Аспирант, студент, студент, студент

МИРЭА – Российский технологический университет

Институт Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: refazer@mail.ru

Разработана методология создания новых искусственных латексов на основе полиэфиримида, прямой синтез которых не позволяет получить высокодисперсные суспензии с положительным и отрицательным зарядом частиц.

Данные систематического анализа позволили определить оптимальный растворитель – хлороформ и концентрацию полимера – не более 7%, так как было отмечено, что при увеличении концентрации исходного раствора полимера увеличивался и средний диаметр частиц, а более крупные частицы сильнее подвержены коагуляции. Определены оптимальные массовые соотношения смесей ПАВ (Катамин-1/Азол-1016), (Катамин-1/ ES-136), (Катамин-1/ U-851) и концентрация ПАВ в расчете на полимер, обеспечивающих необходимую устойчивость. Показано влияние условий диспергирования на размер частиц, устойчивость и наличие коагулюма на стенках колбы.

Установлено, что длина алкильного радикала катионных ПАВ оказывает влияния на устойчивость эмульсий. Используя в качестве ПАВ Катамин-1 (C₁₀-C₁₈) и Азол-129 (C₈-C₁₆) было выявлено, что при увеличении длины алкильного радикала уменьшается размер частиц, и повышается устойчивость эмульсии.

Для диспергирования растворов полиэфиримида в хлороформе целесообразно использовать диспергатор типа ротор-статор со скоростью 24000 об/мин. Размер частиц при его использовании составил 650 нм. У раствора, диспергированного лопастной мешалкой средний диаметр частиц был 1200 нм, и более крупные частицы скоагулировали на стенках мешалки.

Установлено, что при использовании смеси катионного и кремнийорганического ПАВ (Катамин-1/ U-851) и (Катамин-1/ES-136) в массовом соотношении 9:1 в расчете на полимер можно получать искусственные латексы с положительным зарядом частиц, характеризующиеся высокой устойчивостью во времени, а также узким распределением частиц по размерам.

Литература

1. Blackley D. C., Polymer Latices. Science and Technology Volume 2: Types of latices. - Chapman & Hall, 1997. - P.391-440.
2. Хазанович И. Г., Чечик О. С. Опыт производства и применения искусственного латекса полиизопрена. – Л.: ЛДНТП, 1986. – 28 с.
3. И. Е. Стась, А.С. Фомин, Дисперсные системы в природе и технике. Учебное пособие к элективному курсу для студентов 4-го курса химического факультета. – Барнаул. – 2005. – 217 с.
4. Шестаков А.М. Синтез полимерных суспензий с положительным зарядом частиц, дис. канд. хим. наук. - Москва: МГУТХТ, 2013. - 122 с.
5. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. Под ред. Плетнева М.Ю. – М.: ООО Фирма «Кавель», 2002. – 716 с.
6. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. – Л.: Химия, 1976. – 100 с.

Композиционные материалы на основе фосфорилированного поливинилового спирта и полианилина

Скоробогатов Е.В., Пышкина О.А.

Студент, с.н.с

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
skorobogatoveg@gmail.com

Композиционные материалы на основе ПАНИ являются чрезвычайно перспективными вследствие его высокой электропроводности и электроактивности, хорошей стабильности в окружающей среде и простоте синтеза. Поэтому цель данной работы заключалась в получении композиционных материалов полианилин/фосфорилированный поливиниловый спирт (ПАНИ/фПВС) и исследовании их строения и свойств.

Фосфорилирование ПВС осуществляли под действием фосфорной кислоты и степень фосфорилирования ПВС составила 17,5%. Для получения композитов ПАНИ/фПВС, полимеризацию анилина (АНИ) проводили в растворах фПВС при различных мольных соотношениях фПВС/АНИ. По данным ИК спектроскопии в результате такой полимеризации образуются композиты ПАНИ-фПВС.

Полученные композиты при обработке ультразвуком формируют водные дисперсии стабильные в течении по меньшей мере одного года. При высушивании таких дисперсий образуются гибкие пленки. При обработке ПАНИ, включенного в состав таких композитов, основанием наблюдается его депротонирование, но разрушение композита на исходные компоненты не происходит. Полученные данные свидетельствуют о том, что фПВС и ПАНИ взаимодействуют друг с другом не только за счет электростатических взаимодействий, но также и за счет других, например гидрофобных и Ван-дер-Ваальсовых, взаимодействий.

По данным потенциометрического титрования с одновременной регистрацией электронных спектров было определено количество связанных и свободных фосфатных групп фПВС в составе композитов ПАНИ-фПВС. Поскольку при разбавлении дисперсий композитов наблюдалось депротонирование ПАНИ, было предположено, что только часть его имино-групп допировано фосфатными группами фПВС, а остальная часть скомпенсирована низкомолекулярными противоионами.

Показано также, что композитные материалы ПАНИ-фПВС характеризуются наличием электроактивности, т.е. способны вступать в окислительно-восстановительные реакции.

Поли[n-(ω-акрилоилоксигексилокси)] бензойные кислоты: влияние структуры на свойства композитов с наночастицами CdSe

Слюсарь Анастасия Анатольевна

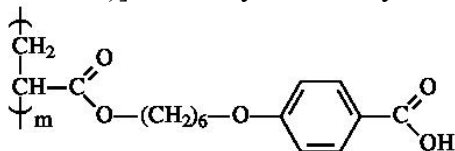
Студентка, 2 курс магистратуры

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

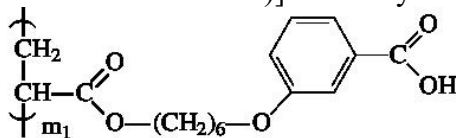
E-mail: nastasiaslu@mail.ru

Для разработки новых оптических устройств и наносенсоров необходимо получить упорядоченные массивы наночастиц в полимерных матрицах. Поэтому, важно найти способ контролируемой организации массива наночастиц и подобрать подходящие полимерные матрицы. Идеальными полимерными матрицами для локализации наночастиц могут быть гребнеобразные жидкокристаллические полимеры, которые являются пространственно упорядоченными и оптически анизотропными [1]. В смектических жидкокристаллических полимерах наночастицы располагаются внутри смектического слоя за счет водородных связей [2].

В ходе работы проводили изучение оптических свойств новых нанокомпозитных структур, состоящих из наночастиц CdSe в окружении жидкокристаллической и аморфной полимерной матрицы схожей химической структуры. В качестве матрицы использовали поли[n-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойные кислоты, а именно поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойную кислоту



и ее изомер поли[3-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойную кислоту.



Было установлено, что данные изомеры, отличающиеся только положением алкокси-заместителя бензольного кольца, имеют различный тип организации. Полученный результат предоставил возможность исследования свойств нанокомпозита в аморфной полимерной матрице, а также сравнения с аналогичным композитом в жидкокристаллической полимерной матрице.

Литература

1. Шибаяев В. П. Полимерные кентавры // Природа. 2012. № 6. С. 12–24.
2. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 3. С. 41-51.

Фазовое расслоение звездообразного четырехлучевого поли-2-этил-2-оксазина в водных и водносолевых растворах

Смирнова А.В.¹, Кирилэ Т.Ю.¹, Филиппов А.С.², Филиппов А.П.¹

Аспирант

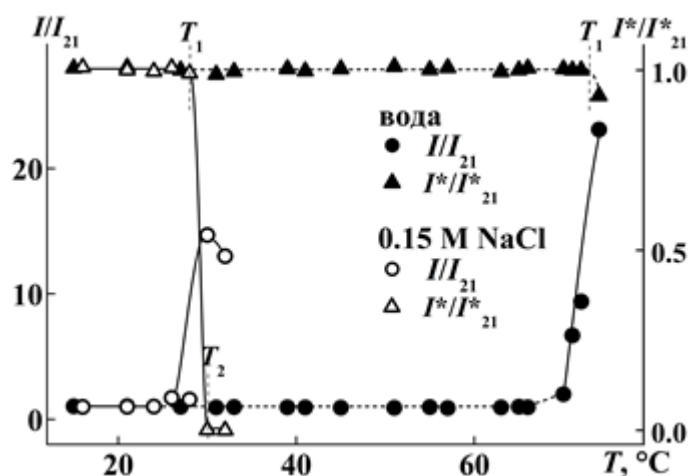
¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: av.smirnova536@gmail.com

Большой интерес в последние годы вызывают «умные материалы» [1]. Важной особенностью таких полимеров является их способность реагировать на небольшие изменения внешних условий заранее запрограммированным образом. Среди водорастворимых полимеров «умными» можно назвать системы, которые при изменении свойств среды (температура, pH, ионная сила) способны изменять свой гидрофильно-гидрофобный баланс, что приводит к конформационным перестройкам на молекулярном уровне. Это делает их перспективными соединениями для использования в биомедицинских приложениях, например, для доставки лекарственных средств.

В данной работе проанализировано поведение водных и водно-солевых растворов звездообразного четырехлучевого поли-2-этил-2-оксазина с каликс[8]ареновым ядром КА-(ПЭОЗи)₄. Синтез КА-(ПЭОЗи)₄ описан в работе [2]. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованного образца определены методами светорассеяния в нитрометане: ММ = 7100 Да и гидродинамический радиус макромолекул $R_{h-D} = 3.0$ нм. Процессы самоорганизации в водном и водно-солевом (0.15 М NaCl) растворах с концентрацией 0.005 г/см³ изучались методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии. Были получены характеристики фазового расслоения, в частности температуры начала и окончания фазового расслоения.



Для водно-солевого раствора КА-(ПЭОЗи)₄ температуры начала $T_1 = 28$ $^\circ\text{C}$ и окончания $T_2 = 30$ $^\circ\text{C}$ спада оптического пропускания I^* фиксируют интервал фазового расслоения. Для водного раствора КА-(ПЭОЗи)₄ достигнуть T_2 не удалось; эта температура лежит выше 75 $^\circ\text{C}$. Сравнивая температуры начала и окончания фазового расслоения можно заключить, что добавление соли приводит к значительному снижению температур фазового расслоения.

Литература

1. Галаев А.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. Т 64. № 5. С. 505-524.
2. Курлыкин М.П., М. М. Дудкина М.М., Теньковцев А.В. // ВМС Серия Б, 2018, Т. 60, № 6. С. 1-6.

Гидрогели природного полимера с двумя типами «физических» сшивок

Смирнова М.Е.¹, Муравлев Д.А.²

Студент, 4 курс бакалавриата

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

²*ФГБУ «Научно-технический институт межотраслевой информации»
Москва, Россия*

E-mail: smirnova.me15@physics.msu.ru

Получение полимерных гелей с заданными физическими и химическими свойствами – важная научная и техническая задача, ведь для различных областей современной промышленности требуются гели с самыми разными характеристиками.

Большой интерес для исследования представляют природные полимеры, так как они биосовместимы и могут использоваться без вреда для жизни и здоровья человека. В литературе неоднократно уделялось внимание гелям с несколькими типами сшивок – таким образом можно получить более широкий спектр механических свойств. Именно поэтому целью данной работы является изучение гелей природного полимера карбоксиметил гидроксипропил гуара (КМГПГ) с двумя типами сшивок.

В качестве сшивающих агентов в работе использовались ионы Cr^{3+} и H_3BO_3 (борная кислота). Как было выяснено в эксперименте, именно ионы хрома имеют оптимальное время образования сшивки для создания макроскопически однородного геля КМГПГ. Такие связи прочны, но гели не показали способностей к восстановлению после механического разрушения. Сшивки борной кислотой, напротив, менее прочные, но имеют способности к восстановлению. Такие различия между сшивающими агентами приводят к существенным изменениям реологических свойств геля с двумя типами сшивок по сравнению с гелем лишь с одним типом сшивок. Варьируя параметры системы, можем добиться оптимизации свойств гидрогеля.

Таким образом, в работе были исследованы реологические свойства гелей природного полисахарида с двумя типами сшивок.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-73-10162.

pH-чувствительные мультилипосомальные наноконтейнеры

на основе хитозана

Смирнова Н.Г.

*РХТУ имени Д.И.Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, кафедра
биоматериалов, Москва, Россия*

E-mail: smirnovanatalia2016@yandex.ru

Создание систем адресной доставки лекарственных средств в организм является актуальной задачей современной науки. Последние достижения в этой области связаны с созданием pH-чувствительных липосом, способных высвобождать загруженные в них препараты при попадании в среду с характерным значением pH. В целях повышения эффективности доставки липосомы концентрируют, иммобилизуя их на поверхности коллоидных частиц.

В данной работе в электронеутральные липосомы из фосфатидилхолина встраивали производное желчной (литохолевой) кислоты (ЛК), содержащее гидрофобное стероидное ядро и pH-чувствительные функциональные группы. Массовая доля ЛК в мембране составляла 3%. Заряд липосом оценивали, измеряя электрофоретическую подвижность (ЭФП) частиц при разных значениях pH, используя соответствующие буферные растворы. В кислой среде липосомы несут положительный заряд, что вызвано протонированием триазольной группы ЛК, а в щелочной – отрицательный из-за диссоциации карбоксильной. Меняя pH внешней среды, мы можем воздействовать на поверхностный заряд липосом. Вещество, встроенное в мембрану, при этом меняет свою ориентацию в липидном бислое, что приводит к его разупорядочиванию и быстрому высвобождению вещества, заключенного во внутренний объем липосом. Липосомы с переключателем были адсорбированы на поверхности частиц полисахарида хитозана. Было показано, что липосомы способны высвобождать инкапсулированное вещество в ответ на изменение pH внешнего раствора от щелочного (pH 8,5) до кислого (pH 6-6,5), но при переходе к физиологическим значениям pH (pH 7,0-7,5), контейнеры сохраняли свою целостность. При этом существенно, что липосомы высвобождали инкапсулированное вещество со значительной скоростью (65-75% инкапсулированного вещества в течение первых нескольких минут). Полученные результаты могут быть использованы для создания мультилипосомальных pH-чувствительных конструкций для доставки биологически активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ проекта 19-03-00314).

Исследование влияния вязкости дисперсионной среды на электрореологические свойства суспензий галлуазита в полидиметилсилоксане

Соколов М.А.¹, Кузнецов Н.М.¹, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

Студент

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²ИСПМ РАН, Москва, Россия

drazgon1@gmail.com

Электрореологические (ЭР) жидкости – коллоидные системы, в которых роль дисперсионной среды обычно выполняют силиконовые масла с низкой диэлектрической проницаемостью, а наполнителем являются полупроводниковые частицы различной природы. Эти жидкости способны к быстрому и обратимому изменению своих реологических свойств при приложении электрического поля (ЭП). В силиконовых маслах частицы галлуазита (природного слоистого алюмосиликата), имеющие трубчатую форму с большим характеристическим отношением, способны образовывать перколяционную сетку при наполнении суспензии менее 5 масс. %. Под действием ЭП частицы ориентируются вдоль силовых линий с образованием протяженных колончатых структур, проявляя электрореологический эффект, что приводит к изменению реологических свойств жидкости, в частности, к появлению предела текучести. Использование анизометричных частиц в качестве наполнителя является перспективным направлением в современной электрореологии. ЭР эффект зависит от различных факторов, таких как тип наполнителя и дисперсионной среды, напряженность ЭП, вязкость дисперсионной среды, концентрация наполнителя и др. Целью данной работы является изучение влияния вязкости дисперсионной среды на ЭР эффект. В работе использовали нанотрубки галлуазита и полидиметилсилоксановое масло с вязкостью 100 и 400 мПа*с, концентрация наполнителя составляла 4 и 8 масс. %. В работе исследована зависимость интенсивности ЭР эффекта от напряженности ЭП, концентрации наполнителя и вязкости дисперсионной среды. В отсутствие ЭП суспензии ведут себя как ньютоновские жидкости. При приложении ЭП на кривых течения появляется предел текучести, значения которого увеличиваются с возрастанием напряженности ЭП и концентрации наполнителя. Для нахождения модулей упругости и вязкости были проведены осцилляционные (амплитудные и частотные) тесты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 18-03-00078 А.

Использование органического ингибитора коррозии металлов в составе эпоксидных композитных покрытий

Степаненко Е.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.

Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк, ДНР

E-mail: ivanov@yandex.ru

Современная защита металлов и сплавов часто использует метод ингибирования коррозионных процессов. Применение ингибиторов – это эффективный способ борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах. Ингибиторы взаимодействуют с промежуточными продуктами реакции или с активными центрами, на которых протекают химические превращения. Одним из таких ингибиторов является 1,2,3-бензотриазол (БТА), обладающий хорошей растворимостью, термической стабильностью и экологичностью.

Также весьма перспективным способом защиты в последнее время стало использование органо-неорганических композитов, которые благодаря сочетанию органических и неорганических компонентов, могут привести к существенному изменению свойств материалов и покрытий на их основе. Введение ингибитора коррозии делает возможным улучшение показателей защитных свойств покрытий.

Цель данной работы состоит в создании композитов с повышенной антикоррозионной стойкостью за счет введения в полимерную матрицу композита ингибитора коррозии. Композиты были получены с использованием эпоксидных смол, разных отвердителей, диоксида кремния или титана, синтезированного *in situ* золь-гель методом, а также терморасширенного графита. Проводились сравнительные электрохимические и коррозионные исследования тонких пленочных покрытий на их основе в присутствии и в отсутствие БТА на поверхности широко используемого в промышленности алюминиевого сплава Д16. Наиболее известно применение бензотриазола для защиты именно меди, которая содержится в данном сплаве и обуславливает его коррозию.

Во-первых, экспериментально определено оптимальное содержание ингибитора коррозии металлов в композитном покрытии. Во-вторых, найден наиболее целесообразный способ введения БТА в состав защитного покрытия.

Бензотриазол связывается с металлом через триазольные функциональные группы, в следствие чего получается защитная пленка на поверхности металла. Механизм коррозионного ингибирования БТА заключается в препятствовании анодной реакции.

Установлено, что на густоту сшивания эпоксидных композитов, полученных золь-гель методом и разными способами отверждения, влияет следующее: способ введения 1,2,3-бензотриазола, последовательность смешения компонентов реакционной смеси, природа неорганической составляющей, способ отверждения композиции и режим удаления из реакционной смеси низкомолекулярных компонентов. В частности, установлено, что ингибитор коррозии целесообразно вводить в систему через растворение его в растворителе, а последний – одновременно с эпоксидным олигомером.

В целом, при дополнительном введении БТА повышается устойчивость композитов к процессу высокотемпературного окисления кислородом. Для эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения усиливается закономерность увеличения продолжительности периода индукции окисления и снижения скорости поглощения кислорода с ростом содержания неорганической составляющей композитов. Высокую устойчивость к окислительному процессу проявили эпоксидно-титановые композиты катионной полимеризации при определённом содержании диоксида титана.

Установлено, что БТА в составе исходного полимера и эпоксидных композитов аминного отверждения и катионной полимеризации проявляет защитные свойства на металлической поверхности: антикоррозионное сопротивление повышается от 0,25 до 3 – 99 кОм·см², в результате чего плотность тока коррозии снижается на три порядка.

**Комплексы модельных клеточных мембран с мультилипосомальными
наноконтейнерами на основе полимерных носителей**

Степанова Д.А.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о
материалах, Москва, Россия
StepanovaDarya55@yandex.ru*

Одним из способов повышения эффективности доставки лекарственных средств является формирование наноконтейнера, размеры которого позволяют проникать в области воспаления, обладающие увеличенными порами, и удерживаться там длительное время. Известно, что для реализации этого механизма, получившего название «пассивного нацеливания», диаметр носителя лекарственного препарата не должен быть меньше 100 нм, а также не должен превышать 400 нм. В противном случае наноконтейнеры будут либо быстро выходить из воспаленных областей, либо проникать туда в незначительной степени или же вовсе застревать в капиллярах.

Комплексы сферических поликатионных щеток с малыми моноламеллярными анионными липосомами представляют интерес в качестве наноконтейнеров для доставки лекарственных средств сразу по нескольким причинам. В физиологических условиях (рН 7, 0.15 М NaCl) одна щётка способна нести до 40 липосом, которые могут быть заполнены индивидуальным биологически активным соединением. Размер насыщенного липосомами комплекса не превышает 300 нм, что обеспечивает возможность механизма «пассивного» нацеливания. В присутствии отрицательно заряженных компонентов крови (например, белков) комплекс липосомы/щётка не склонен к агрегации. Эффективность действия инкапсулированного в такие комплексы антибиотика значительно повышается по сравнению с действием препарата, включенного в индивидуальные липосомы.

Тем не менее, одним из ключевых вопросов в области исследования мультилипосомальных наноконтейнеров является оценка возможности их взаимодействия с клеточной мембраной, а также установление физических констант взаимодействия с целью распространения результатов полученных *in vitro* на реальные объекты.

В данной работе было исследовано взаимодействие мультилипосомальных комплексов на основе сферических поликатионных щёток с модельными клеточными мембранами, сформированными путём модификации борсиликатных микросфер липидным бислоем.

Методами флуоресцентной микроскопии, а также при помощи оптического пинцета было продемонстрировано, что несмотря на эффективный отрицательный заряд, мультилипосомальные комплексы адсорбируются на отрицательно заряженной модельной клеточной мембране. При этом не наблюдается вытеснения липосом из комплекса при адсорбции, а оцененная сила взаимодействия мембрана-контейнер составляет 18 пН. Сравнительный анализ позволяет установить, что данная сила является достаточной для удерживания комплекса на мембране в кровотоке в малых капиллярах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-03-00433)

Синтез олигомеров, способных к электронно-дырочному транспорту в
органических светоизлучающих диодах

Сунцова Ирина Борисовна

1 курс магистратуры

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

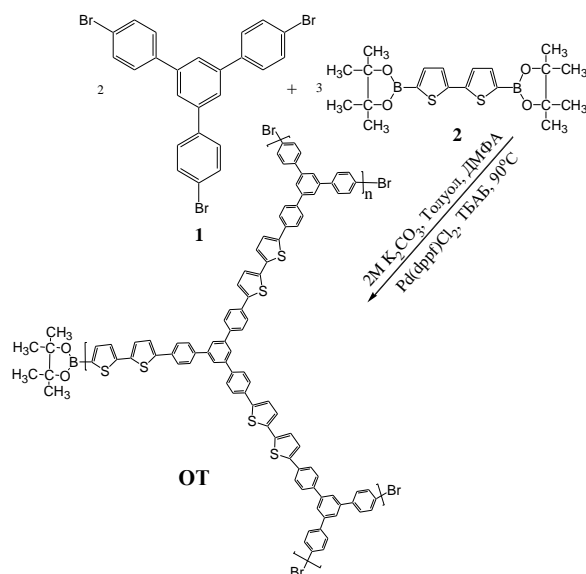
факультет химико-фармацевтических технологий, Москва, Россия

E-mail: sunib13@yandex.ru

Для создания оптоэлектронных приборов синтезируются новые уникальные материалы. Перспективной областью оптоэлектроники является создание OLED [1].

Основным недостатком OLED является постепенная деградация светоизлучающих материалов в процессе работы. Актуальной задачей является создание более долговечных излучающих материалов [2,3].

Повысить эффективность материалов позволяет введение в структуру гетероциклических групп, в качестве π -сопряжённых мостиков, увеличивающих подвижность носителей зарядов. С целью синтеза соединения с фениленовой структурой, служащей основой для дырочного транспорта, нами был получен олигомер ОТ. В структуру данного олигомера были включены пятичленные тиофеновые циклы, выступающие в качестве «мостиков» для транспорта носителей заряда.



Литература

1. Технология OLED освещения. Органические светодиоды, светильники, панели [электронный ресурс] // LEDNEWS. Новости светотехники, светодиодного освещения: сайт. – URL: <http://lednews.ru/organicheskie-svetodiodyi-oled-osveshhenie/> (дата обращения: 09.08.2017).
2. Михайлов И. Е. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ РАН, 2010. – Т. 6. № 4. – С. 32-48.
3. Negru O.I., Grigoras M. Grafted polytriphenylamines synthesized by atom transfer radical polymerization in tandem with oxidative polycondensation // Iran Polym J., 2013. – V. 22. –P. 641-651.

Микропористые полифенилены

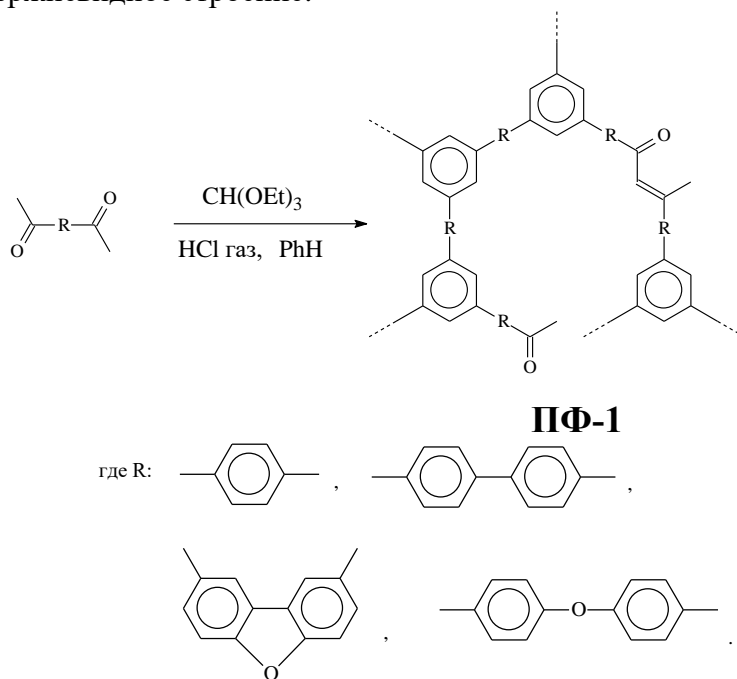
Сычева Мария Николаевна

1 курс магистратуры

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

E-mail: mnstb@mail.ru

Центральным звеном многих областей науки и техники являются микропористые структуры. В последнее время огромное внимание уделяется микропористым материалам на основе трехмерных полимеров [1]. Подход к максимизации внутренней микропористости заключается в создании полимеров, состоящих из макромолекулярных фрагментов, обладающих высокой жесткостью, которые не могут самопроизвольно под действием когезионных сил “упаковаться” в пространстве. В настоящей работе микропористые полимеры получали тримеризационной полициклоконденсацией ацетилароматических соединений с функциональностью 2-3. В результате образуется разветвленная полимерная структура с симметричными центрами ветвления, в качестве которых выступают 1,3,5-тризамещенные бензольные кольца. Наибольшей удельной поверхностью по БЭТ обладают полимеры, межузловые фрагменты которых имеют жесткоцепное стержневидное строение.



Литература

1. McKeown N. B., Budd P. M. *Macromolecules*. **2010**, *43*, 5163.

**Комплексы многокомпонентных анионных липосом с катионным
пиридилфениленовым дендримером**

Трошева К.С.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

E-mail: trosheva_ksyu@mail.ru

На протяжении последних десятилетий активно рассматривается потенциальное применение в медицине дендримеров (трехмерных разветвленных макромолекул регулярного строения) в качестве контрастных агентов для магниторезонансной томографии и средств доставки лекарств. Введение в структуру дендримеров азотсодержащих ароматических фрагментов открывает новые перспективы их использования в современных технологиях. Для изучения физико-химических аспектов взаимодействия полимеров с клеточными мембранами используют модельные системы, среди которых широкое распространение получили сферические бислойные липидные везикулы - липосомы.

Цель данной работы - исследование взаимодействия водорастворимого катионного пиридилфениленового дендримера третьей генерации D_3^{66+} с анионными жидкими и твердыми липосомами. Двухкомпонентные липосомы получали из электронейтральных фосфатидилхолина / дипальмитоилфосфатидилхолина и отрицательно заряженного кардиолипина. Трехкомпонентные липосомы дополнительно содержали холестерин, массовая доля которого варьировалась от 5 до 30 %. Изучено влияние фазового состояния мембраны на характер взаимодействия липосом с дендримером. Показано, что дендример образует комплексы со всеми типами липосом, вызывая нейтрализацию их поверхностного заряда, рост размера частиц в системе и тушение флуоресценции метки, встроенной в липидный бислой. Взаимодействие дендримера с двухкомпонентными липосомами обратимо: поликатион может быть удален с поверхности частиц добавлением низкомолекулярного электролита. Адсорбция дендримера на поверхности холестеринсодержащих липосом сопровождается образованием дефектов в мембране. Установлено, что комплексы между дендримером и холестеринсодержащими липосомами формируются также и в водно-солевых средах с физиологической концентрацией низкомолекулярного электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ проекта 19-03-00314).

Исследование буферных растворов термо- и рН- чувствительного сополимера (N-2-диметиламино)этилметакрилата с лаурилметакрилатом

В.О. Тюрина,¹ М.А. Симонова,² А.П. Филиппов²

студент, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник

¹Высшая школа технологии и энергетики

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Valeriya01996@mail.ru

«Умные» полимеры применяются в качестве сенсоров и биосенсоров, для контролируемой и целенаправленной доставки лекарственных средств, для создания мембран с контролируемым размером пор, получения искусственных органов и тканей, адаптивных линз и др[1].

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследовано влияние состава линейных статистических сополимеров на основе N-2-(диметиламино)этилметакрилата (ПДМАЭМА) на характеристики их водных растворов, а также для сравнения проведены исследования гомополимера (ПДМАЭМА)[2]. Ранее установлено, что с повышением температуры в растворах гомополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала T_1 и окончания фазового расслоения T_2 , так же как и ширина этого интервала, увеличиваются с уменьшением концентрации и рН растворов.

Цель настоящей работы установление влияния состава сополимера концентрации и рН на характеристики растворов статистических сополимеров ПДМАЭМА с гидрофобным лаурилметакрилатом (ЛМА) (Рисунок 1). Содержание ЛМА варировалось в сополимере от 3-6%.

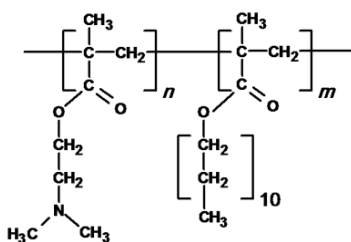


Рис.1 Структура сополимеров ПДМАЭМА с ЛМА

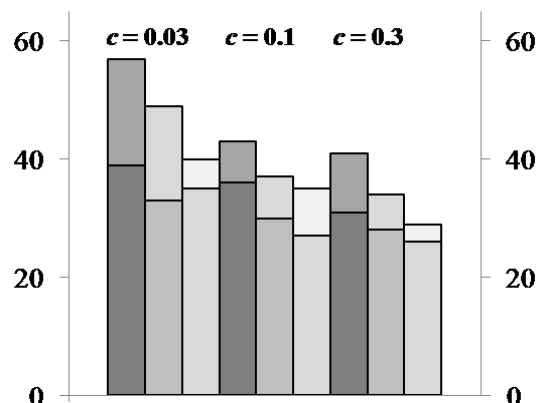


Рис.2 Диаграмма T_1 и T_2 для гомополимера и сополимеров ПДМАЭМА с ЛМА.

1. Анализ полученных результатов (Рисунок 2) позволяет заключить, что в щелочных средах исследованные статистические сополимеры со-(DMAEM_n-LMA_m) с различным содержанием гидрофобных сомономеров ЛМА и линейный ПДМАЭМА проявляют термочувствительность.

2. Показано, что с уменьшением концентрации и рН раствора температуры фазового расслоения увеличиваются, что обусловлено изменением средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимеров.

3. Установлено, что с увеличением доли гидрофобного мономера ЛМА в составе сополимера температуры фазового расслоения уменьшаются.

Литература:

1. Murphy, E.B., Wudl F. The world of smart healable materials // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 223–251.

2. Liu, F., Urban M. W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 3–23.

Использование полимерных щеток как модификаторов известных мембранных материалов для создания новых газоразделительных композиционных мембран

Тян НС, Полоцкая ГА, Мелешко ТК, Гофман ИВ, Зоолшоев ЗФ, Якиманский АВ

Аспирант

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tyan-nadezhda91@yandex.ru

Модификация известных промышленно выпускаемых полимеров с помощью наполнителей различной природы является одним из перспективных способов создания новых материалов с улучшенными свойствами. В последнее время модификаторы сложной архитектуры, в частности полимерные щетки, привлекают широкий интерес. Объекты исследования в данной работе - композиционные полимерные материалы, на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) и полиимидной щетки с основной полиимидной цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПИ-прив-ПММА). Поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) – мембранный полимерный материал, который обладает термостойкостью, химической стойкостью, хорошими механическими свойствами. Целью работы является исследование структуры, физико-химических и транспортных свойств композиционных материалов ПФО/ПИ-прив-ПММА. Морфология мембран была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, также были изучены механические свойства пленочных образцов. Транспортные свойства ПФО/ПИ-прив-ПММА были исследованы с помощью газоразделения: определения проницаемости азота, кислорода, водорода, углекислого газа, метана и расчета селективности разделения пар газов. Выявлено, что вследствие слабого взаимодействия полимерных компонентов ПФО и ПИ-ПММА, в пленочных образцах возникает микрофазное разделение, что было показано с помощью ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Установлено, что введение ПИ-прив-ПММА в ПФО ведет к увеличению селективности разделения пар газов, и длина боковых ПММА цепей влияет на транспортные свойства композиционных мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 14.W03.31.0022 (Мегагрант Правительства Российской Федерации).

Структурно-механическая модификация по механизму крейзинга волокон на основе полилактида

Хавначев Мухамед Аликович

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mukhamed_hav@mail.ru

В настоящее время проблема разработки новых типов нанопористых и нанокпозиционных материалов представляет собой актуальное направление современной науки о материалах, при этом особое научное и прикладное значение имеет создание полимерных материалов волокнистого типа. Универсальным и эффективным подходом к созданию такого рода материалов является крейзинг полимеров, представляющий собой, по сути, своеобразное проявление эффекта Ребиндера в полимерах. Он включает в себя самопроизвольное протекание сопряженных индуцированных напряжением процессов кавитации и фибриллизации в пределах множественных зон локализованной деформации, крейзов (рис 1). Крейзинг происходит в процессе ориентационной вытяжки, осуществляемой в жидкой адсорбционно-активной среде (ААС) и выступает универсальным методом введения в структуру полимерных материалов веществ любой природы, даже термодинамически несовместимых с полимером (антипирены, бактерициды, красители и др.). Технология отличается высокой производительностью, легко вписывается в стандартный процесс изготовления химических волокон, не требует значительной модификации оборудования [1].

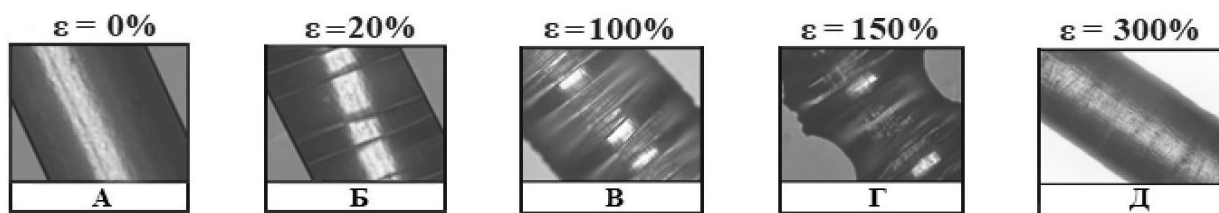


Рисунок 1. Оптические изображения волокна на основе полилактида (ПЛА), деформированного в водно-этанольном растворе бриллиантового зелёного (на различных степенях удлинения).

В работе использовали неориентированные аморфные волокна на основе ПЛА марки 4032D, Nature Works, США ($M_w=170$ кДа, полидисперсность 1,67, температура стеклования 60-63°C, толщина 500-700 мкм).

Определены оптимальные условия для реализации крейзинга волокон на основе ПЛА в жидкой среде (скорость вытяжки и состав водно-этанольной смеси). По механизму крейзинга получены функциональные волокнистые материалы на основе ПЛА, содержащие биологически активные добавки (йод, бриллиантовый зелёный). Показана возможность последовательного введения в волокно нескольких функциональных добавок с их отдельной локализацией в пределах крейзов, что открывает широкие возможности создания нового типа уникальных нанокпозиционных материалов с ценными функциональными свойствами.

Литература

1. Khavpachev M.A., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I. A new approach to the production of bioresorbable suture materials with biological activity // Materials Science Forum. – 2018. – V. 935. – Pp. 94–99

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 18-29-17016.

**Оценка влияния наноразмерного наполнителя на свойства полимолочной кислоты
при его добавлении на этапе синтеза**

Хантаханова П.А.

Аспирант

*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: polinakhap@yandex.ru

Среди известных биосовместимых полимеров все большую распространенность приобретают соединения на основе полимолочной кислоты (ПМК) и продукты её модифицирования, так как их применение обусловлено рядом особенностей, таких как: биологическая инертность, биосовместимость полимера, способность прогнозируемо деградировать в тканях живых организмов.

В настоящее время уже разработаны, промышленно производятся и применяются различные системы доставки фармпрепаратов на основе ПМК. В работе рассматривается применение ПМК в роли потенциального носителя наночастиц бора (НЧ) – мишенного агента для бор нейтрон захватной терапии. Применение ПМК повышает сродство НЧ к селективным доставщикам в раковые клетки, а также сохраняет биосовместимые свойства НЧ.

Были проведены исследования по влиянию нанонаполнителя на теплофизические свойства и на надмолекулярную структуру ПМК, полученной методом безкаталитической дополиконденсации в твердом теле, при добавлении НЧ в исходный мономер на начальных этапах синтеза. Концентрация частиц составила 0,1 масс.% от исходного количества мономера. Конечные свойства нанокомпозита исследовали методами ДСК-ТГА, ГПХ, рентгеноструктурного анализа.

Наличие нанонаполнителя в системе приводит к повышению степени кристалличности ПМК ($\alpha=70\%$). НЧ выступают в роли нуклеирующей добавки, происходит вторичное зародышеобразование: макромолекулам гибкоцепного полимера энергетически выгодней образовывать кристаллы на инородной поверхности, чем самим образовывать зародыши новой фазы. Наличие в системе НЧ бора способствует повышению скорости кристаллизации, так как частица бора имеет развитую кристаллографическую поверхность, на которой и происходит начало кристаллизации макромолекул ПМК. Введение НЧ бора в систему приводит к изменению молекулярно-массовых характеристик конечного продукта твердотельной дополиконденсации. Аморфная фаза выполняет роль пластификатора для кристаллитов – задает движение кристаллитов, в результате они складываются в более совершенные монокристаллы, которые энергетически наиболее стабильны. При образовании монокристаллов выделяется внутримолекулярная энергия, которая вызывает движение макроцепей с функциональными группами аморфной части ПМК, что приводит к росту молекулярной массы. При наличии в системе частиц бора, внутримолекулярная энергия имеет большее значение, так как образуется больше кристаллической фазы, и как следствие увеличивается значение молекулярной массы ПМК (60 кДа), по сравнению с полимером без нанодобавки (20 кДа).

Таким образом, показано влияние НЧ бора на надмолекулярную структуру и молекулярно-массовые значения ПМК, которые являются значимыми характеристиками биodeградации и эксплуатации изделия на основе модифицированной ПМК.

Синтез полианилина на миро- и нановолокнистых матрицах с регулируемой морфологией для получения электропроводящих нетканых материалов

Харламова К.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский технологический университет, институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
им. С.С.Медведева, Москва, Россия

E-mail: kseenka.kh@gmail.com

Полианилин (ПАНИ) – это электропроводящий полимер, проявляющий электрические, электронные, магнитные и оптические свойства металла или полупроводника. Полианилин может существовать в ряде форм, как проводящих (протонированный эмеральдин), так и непроводящих (депротонированный эмеральдин, лейкоэмеральдин). Электропроводящие полимеры и материалы на их основе могут быть использованы в различных областях, например, в микроэлектронике, а также при создании гибких элементов питания и конденсаторов, в сфере биомедицины [1].

Можно выделить три основных способа получения нетканых полианилинсодержащих электропроводящих материалов методом электроформования. Первый – совместное формование смеси полианилина с волокнообразующим полимером, при этом ограничивающим фактором выступает ограниченная растворимость ПАНИ. Второй – коаксиальное электроформование, при котором полианилин и волокнообразующий полимер составляют ядро и оболочку волокна соответственно, а после отмывки волокнообразующего компонента возможно получение сетки волокон из чистого ПАНИ. Однако данный подход весьма сложен технологически. Наконец, третий способ – синтез ПАНИ на готовых непроводящих матрицах – является и относительно простым, и позволяет получать гибридные материалы с высокой проводимостью. Кроме того, создание волокнистых матриц с регулируемой морфологией позволяет получить материалы с повышенной электропроводностью, улучшенными оптическими и поверхностными характеристиками [2, 3].

В данной работе были получены гибридные материалы с регулируемой морфологией на основе ряда крупнотоннажных полимеров (полиамид-6, полиакрилонитрил, полилактид). Электроформование непроводящих матриц проводили на сконструированной лабораторной установке, включающей в себя шприцевой насос ДШ-08, высоковольтный источник Spellman SL130PN30, а также приемное устройство с регулируемой скоростью вращения. Синтез ПАНИ был проведен по методике IUPAC [4] при концентрации реагентов 0,1М и 0,01М. Диаметр и морфология волокон были изучены при помощи оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Качественный анализ материала был проведен с помощью инфракрасной спектроскопии. Электропроводность материала оценивали перпендикулярно и параллельно укладке волокон.

Выражаю благодарность к.х.н. С.Н. Малахову за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

Литература

1. Chen X. P. et al. First-principles study of the effect of functional groups on polyaniline backbone // Scientific reports. 2015. V. 5. P. 16907.
2. Kaner R. B. Polyaniline, a novel conducting polymer // J. Chem. Soc. Faradat Trans. 1986. V. 82. P. 2385.
3. Schrer E. M. et al. Polyaniline: oriented films and fibers. // Synthetic Metals. 1991. V. 41. P. 735-738.
4. Stejskal J., Gilbert R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2002. V. 74. № 5. P. 857-867.

Влияние структуры полиаминоамида на электрохромные свойства

Хорова А.И., Фролов Д. Г.

Студент, аспирант

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

E-mail: khorova.ai16@physics.msu.ru, d_frolov@polly.phys.msu.ru

Электрохромизм – явление изменения коэффициента пропускания материала под действием напряжения, обусловленное протеканием окислительно-восстановительных реакций. Электрохромные полимеры обладают рядом преимуществ над другими типами электрохромных соединений: малые времена переключения, высокий оптический контраст и возможность модификаций мономерного звена, позволяющая не только улучшить электрохромные характеристики материала, но и получить мультиэлектрохромные свойства. Для переключения между более чем двумя состояниями полимер должен содержать больше двух хромофоров (функциональных групп) в своей структуре. В этом случае, мультихромные свойства полимерных пленок будут зависеть от относительного расположения, а также от типа функциональных групп в полимерной цепи.

Целью данной работы было исследование электрохромных свойств тонких пленок полиаминоамидов (A1, A2, A3), содержащих боковые заместители трифениламина и карбазола.

Методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, оптической и ИК-спектроскопии использованы для определения основных электрохимических и электрохромных характеристик (потенциала окислительно-восстановительных реакций, оптического контраста и времен переключения). Все исследуемые полимеры демонстрируют электрохромное поведение. Пленки полимера A1, содержащего трифениламин и карбазол в боковой цепи, демонстрируют две обратимые реакции с пиками при потенциале 0.65 В и зеленым цветом с максимумами поглощения при 435 и 820 нм), а также при 1.05 В с темно-синим цветом с максимумом 735 нм. Пленки A2 и A3 - полимеров, содержащих один и два карбазола в боковой цепи соответственно - демонстрируют схожее поведение на циклических вольтамперограммах и только одну обратимую реакцию при потенциале 0.9 В («зеленый» цвет с максимумом поглощения на 435 и 820 нм). Последующие реакции для A1, A2 и A3 необратимы. Для определения влияния электрохимических реакций на структуру исследуемых полимеров пленки A1, A2 и A3 были изучены с помощью ИК-спектрометрии до и после измерений, выполненных в разных диапазонах приложенных напряжений. Анализ ИК-спектров пленок позволил установить причину необратимости реакций и определить точные диапазоны напряжений, при которых пленки демонстрируют стабильные электрохромные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-01019

Затравочная полимеризация стирола в присутствии блок-сополимеров акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата с тритиокарбонатной группой

Целоусов Д.С., Ковалев А.А.

Студент 5-го курса, студент 6-го курса

*Российский технологический университет - МИРЭА, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева,
Москва, Россия*

E-mail: tselousov_daniil@mail.ru

Как известно, гидрофильные полимерные агенты обратимой передачи цепи (ОПЦ-агенты) нашли широкое применение в качестве стабилизаторов при проведении гетерофазной (эмульсионной, миниэмульсионной или дисперсионной) ОПЦ-полимеризации [1, 2]. В качестве ОПЦ-агентов зачастую используют тритиокарбонаты симметричного и несимметричного строения. В случае симметричного ОПЦ-агента нахождение тритиокарбонатной группы внутри цепи позволяет осуществлять присоединение нового блока в оба конца, тем самым обеспечив, формирование не только диблок-сополимера, но и триблок-сополимера всего в одну стадию. Полученный триблок-сополимер будет сохранять функцию ОПЦ-агента, и добавление порции другого мономера, например, при проведении затравочной ОПЦ-полимеризации, приведет к образованию уже пентаблок-сополимера. Таким образом, затравочная полимеризация позволяет не только осуществлять синтез АВС блок-сополимеров, самоорганизованных в частицы различной морфологии, но и направленно изменять морфологию частиц, использовавшихся в качестве затравочных, наращивая, например, стимулочувствительный блок.

Целью работы являлось изучение закономерностей затравочной ОПЦ-полимеризации и синтез дисперсий амфифильных блок-сополимеров акриловой кислоты, АК, *n*-бутилакрилата, *n*-БА и стирола.

Исследования начали с синтеза полимерного прекурсора, который будет выполнять функцию затравочных частиц. Для этого проводили ОПЦ-полимеризацию *n*-БА в присутствии ПАК-ТТК (1.8×10^{-3} моль/л общ.) и персульфата калия, ПК (2.3×10^{-3} моль/л общ.). Было изучено влияние концентрации ПК и ПАК-ТТК на кинетику и дисперсный состав. Все кинетические кривые имели S-образный вид, характерный для традиционной эмульсионной полимеризации, величина индукционного периода не превышала 10 минут. В целом, как увеличение концентрации ПАК-ТТК-2, так и уменьшение ПК приводят к снижению скорости полимеризации, и, следовательно, для достижения конверсии мономера выше 90% требуется молярное соотношение $[\text{ПК}]/[\text{ПАК-ТТК-2}] \geq 1$. Средний диаметр частиц варьировался от 65 до 105 нм.

Затравочную ОПЦ-полимеризацию стирола проводили в водной среде при различной концентрации ПК (0.2 и 0.5 % масс. на мономер). Данные о дисперсном составе показывают унимодальное РЧР, и что средний диаметр частиц составил 125.3 нм, что практически на 40 нм больше среднего диаметра затравочных частиц.

Литература

1. Zhang X., Boisson F., Colombani O., Chassenieux C., Charleux B. Synthesis of Amphiphilic Poly(acrylic acid)-*b*-poly(*n*-butyl acrylate-co-acrylic acid) Block Copolymers with Various Microstructures via RAFT Polymerization in Water/Ethanol Heterogeneous Media // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, №1. p. 51-60.
2. Charleux B., Delaittre G., Rieger J., D'Agosto F. Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macromolecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45. p. 6753–6765.

К вопросу синтеза и исследования сополимеров N-винилпирролидона, привитых фталоцианинами переходных металлов

Циуляну П.А.

студент

Молдавский Государственный Университет, факультет химии и химической технологии, Кишинёв, Республика Молдова
capitainvrungel@gmail.com

Применение метало-фталоцианинов и их соединений распространено в химии красителей и в физике полупроводников. В последнее время особо востребовано в медицине (а именно – в фотодинамической терапии), а также других областях [1]. На данный момент одной из основных проблем, связанных с их применением, является их слабая растворимость. Этот факт обосновывает необходимость получения водорастворимых соединений фталоцианинов и актуальность изучаемой проблемы.

В нашем исследовании для получения такого рода соединений были использованы фталоцианины цинка, меди и кобальта (PcMe) и сополимеры N-винилпирролидона (N-VP) с акрилоил хлоридом (ClAC).

N-VP обладает рядом свойств, необходимых для получения водорастворимых веществ: высокая степень гидрофильности, высокий спектр растворимости, склонность к комплексообразованию.

Для того чтобы получить водорастворимые соединения PcMe, сначала были синтезированы сополимеры N-VP и ClAC (рис.1) различного состава мол.%. В данном случае концентрации ClAC в сополимерах варьировала от 5 до 20 мол.%.

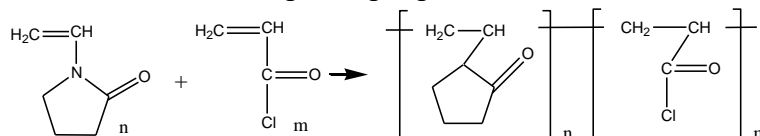


Рисунок 1. Схема синтеза бинарных сополимеров N-VP и ClAC.

Следующий этап был посвящен проблеме ацилирования PcMe по реакции Фриделя-Крафтва в присутствии $AlCl_3$ (рис.2). В этом случае алкильным заместителем служит полимерный ClAC, находящийся в сополимере N-VP. Сополимер N-VP:ClAC, а также PcMe растворяли в хлороформе.

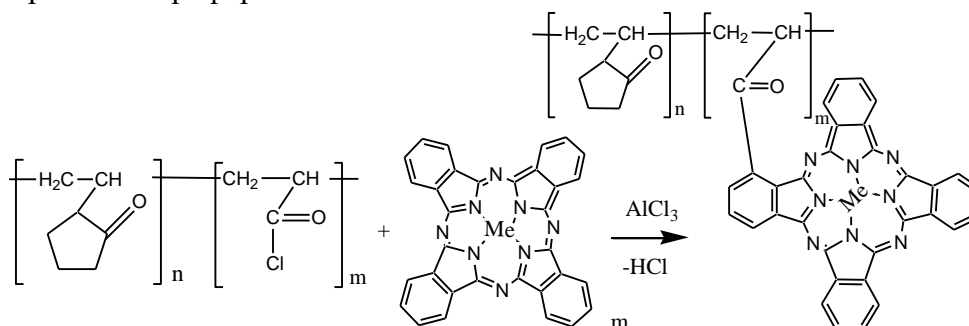


Рисунок 2. Реакция ацилирования PcMe.

Строение полимер-аналогов N-VP:ClAC:PcMe исследовалось с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Предположительно, в дальнейшем синтез по описанной схеме позволит получить частично растворимые в воде соединения PcMe, которые, надеемся, найдут применение в медицинской практике.

Литература

1. Бармин Р.А., Тараканов П.А., Неганова М.Е., Мищенко Д.В. Изучение фотофизических и фотохимических свойств водорастворимых форм фталоцианина цинка // Российский биотерапевтический журнал. 2017. №S1. С. 9-10.

**Синтез и исследование репеллентных свойств амфифильных диблок-сополимеров
2, 3, 4, 5, 6-пентафторстирола и 2-гидроксиэтилметакрилата
Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Хохлов А.Р.**

аспирант

Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова

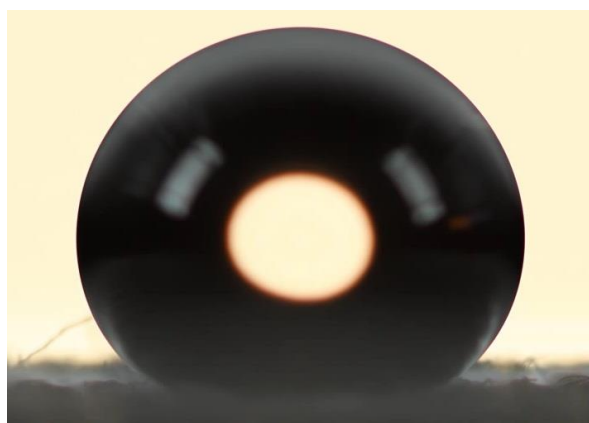
E-mail: kirillswim@rambler.ru

Фторсодержащие полимеры в последнее время привлекают внимание исследователей не только благодаря их термической и химической стойкости, устойчивостью к износу и старению, но и плохой смачиваемостью в водных и органических средах. Низкая поверхностная энергия и высокие значения углов смачивания фторсодержащих полимеров делают их весьма перспективными для создания омнифобных покрытий, обладающих способностью к самоочищению от неорганических и органических загрязнений. Для создания покрытий, пленок и других изделий с требуемыми свойствами необходимы фторсодержащие (со)полимеры с точно известной структурой и молекулярно-массовыми (ММ) характеристиками.

Цель настоящей работы состояла в синтезе амфифильных диблок-сополимеров (ДС) 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с требуемыми ММ характеристиками, а также в исследовании влияния их структуры на морфологию и репеллентные свойства тканевых покрытий из них [1,2]

Синтез ДС проводился двухстадийной радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Получены узкодисперсные ПГЭМА-блок-ПФС сополимеры различного состава.

Исследованы репеллентные свойства тканевых покрытий на основе ДС. Установлено, что величины контактных углов смачивания водой ($\theta^{\text{H}_2\text{O}}$) и диiodметаном ($\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$) образцов ткани, обработанной ДС, несмотря на введение гидрофильных ГЭМА-звеньев, превышают аналогичные показатели для ткани, пропитанной гомополимером ПФС ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 102 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 74 \pm 1^\circ$). Причем снижение M_n ПГЭМА-блоков от 19100 до 6500 сопровождается увеличением $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ от $120 \pm 6^\circ$ до $137 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$ от $93 \pm 2^\circ$ до $110 \pm 2^\circ$. Наблюдаемое улучшение репеллентных свойств покрытий может быть обусловлено более плотной упаковкой ППФС-блоков в результате самоорганизации амфифильных ДС.



Литература

1. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Локшин Б.В., Перегудов А.С., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. Синтез и самоассоциация амфифильных диблок-сополимеров 2,3,4,5,6-пентафторстирола. ДАН, т. 484, №4, 2019.
2. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Перегудов А.С., Хохлов А.Р. Синтез и репеллентные свойства фторированных диблок-сополимеров. Фтор. Зам., т. 123, №2, 2019.

**Разработка методики определения селективности изоцианатных групп
изофторондиизоцианата в реакции его циклотримеризации**

Черняев Дмитрий Александрович¹, Горбаренко А.В.², Карпов С.В.¹

Аспирант

1 – Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Одним из перспективных направлений развития полимерной химии является синтез и исследование экологически чистых вододисперсионных полиуретанов (ВДПУ).

При синтезе ВДПУ могут быть использованы олигоизоцианураты изофторондиизоцианата (ОИЦ ИФДИ). Их применение в перспективе даст заметное преимущество - получаемые на их основе ВДПУ будут обладать более широким спектром свойств по сравнению с дисперсиями на основе диизоцианатов за счет возможности модифицирования исходных реагентов.

Ввиду высокой функциональности ОИЦ ИФДИ в результате их реакции с диолами и диаминами, образующийся преполимер при синтезе ВДПУ может сшиваться.

Одной из основных особенностей ИФДИ является наличие алифатической и циклоалифатической NCO-групп, характеризующейся различной реакционной способностью (селективность NCO-групп). Не вызывает сомнений, что это обстоятельство скажется на критической конверсии гелеобразования. Таким образом, для разработки рецептур синтеза ВДПУ необходима информация о селективности NCO-групп ИФДИ.

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости селективности NCO-групп ИФДИ в реакции его циклотримеризации (ЦТ).

Авторами [1] предложена методика определения селективности NCO-групп ИФДИ в реакции уретанообразования. Показано, что уретаны, образующиеся с участием циклоалифатической и алифатической NCO-групп, имеют отличные друг от друга положения максимумов на ИК-спектре. Этот экспериментальный факт был положен в основу разработки методики определения селективности NCO-групп ИФДИ в реакции ЦТ.

В рамках настоящей работы исследована кинетика реакции ЦТ ИФДИ в массе под действием каталитических систем на основе а) 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана (ДАБКО, 0,4 мас.%) и окиси пропилена (ОП, 2 мас.%) и б) тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ, 0,22 мас.%) и диметилсульфоксида (ДМСО, 2 мас.%) при температуре 60°C. Установлено, что скорость реакции заметно снижается при достижении конверсии NCO-групп 50-55%.

Селективность NCO-групп в реакции ЦТ ИФДИ определяли в растворе CCl_4 предварительно заблокировав NCO-группы ОИЦ ИФДИ *n*-пропанолом.

В результате анализа ИК-спектры полученных растворов было установлено, что селективность NCO-групп чувствительна к выбору катализатора реакции ЦТ. В результате исследований также показано, что селективность NCO-групп в реакции ЦТ ИФДИ с катализаторами на основе ДАБКО-ОП и ТЭАГ-ДМСО невысока и численно не превышает 2. Установленные значения селективности NCO-групп позволяют получить более полную картину о протекании реакции ЦТ в ОИЦ ИФДИ.

Полученные результаты станут основой для разработки рецептур синтеза ВДПУ.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Карпов С.В., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. ИК-спектральная методика определения реакционной способности изоцианатных групп в реакциях изофторондиизоцианата // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82 (1). С. 149–152.

Процесс поликонденсации молочной кислоты с азеотропной отгонкой воды

Чиликина Ирина Владимировна

Студент

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

E-mail: ivchilikina@gmail.com

Молочная кислота (МК) легко образует циклический димер – лактид, который в свою очередь полимеризуется с образованием высокомолекулярных полимеров (polylactide – PLA).

Синтез полилактида может быть осуществлен различными способами: поликонденсацией молочной кислоты или непосредственно через ее димер (дилактид) путем полимеризации с раскрытием кольца, в результате чего образуются полимерные цепочки, состоящие из олигомеров и низкомолекулярного полилактида [1].

Цель работы – исследование олигомеров молочной кислоты, полученных концентрированием последней с помощью азеотропной отгонки воды.

В работе использовали 80%-ую молочную кислоту производства PURAC, азеотропные смеси и катализатор оксид цинка.

В колбу загружали молочную кислоту и растворители: толуол или тетрахлорметан. Концентрирование проводили с помощью простой перегонки при атмосферном давлении, когда вода переставала отгоняться, в реакционную смесь добавляли катализатор в количестве 1,5% от массы олигомера.

Таблица 1.

Молярная масса олигомера и его выход в зависимости от выбранного азеотропа

Азеотроп	m олигомера, г	Кислотное число, мг/г	M, г/моль	η олигомера, %
МК+толуол	33,17	220,89	254,02	39,55
МК+CCl ₄	15,78	341,33	164,33	29,07

Необходимо оценить эффективность применения различных азеотропообразователей на стадии концентрирования МК. Так как выход олигомера и молекулярная масса определяется ее чистотой.

Литература

1. Тимченко Т.В., Щербакова Л.И., Компанцев В.А. Поли-D,L-лактид-ко-гликолид: методы получения, свойства и использование для разработки лекарственных препаратов со средствами микро- и нанодоставки // Современные проблемы науки и образования. М., 2015. №4. С. 559.

Синтез новых мультиблок-сополимеров норборнена и 5-карбонилциклооктена

Чуахина Е.С.^{1,2}, Роевко А.В.², Денисова Ю.И.², Шандрюк Г.А.², Кудрявцев Я.В.²

Студент

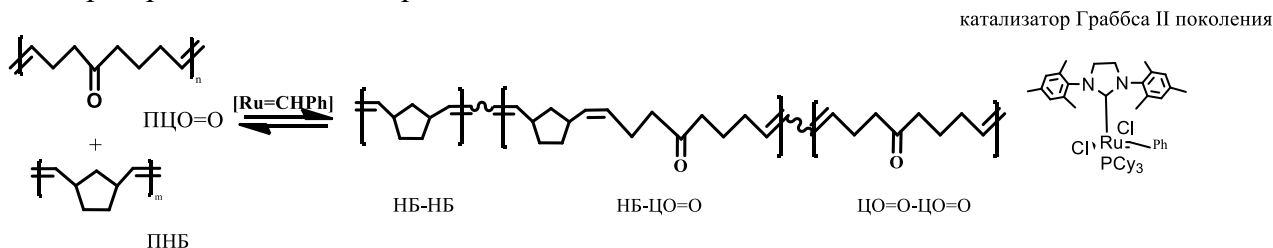
¹Московский технологический университет, Москва, Россия

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

E-mail: shyps97@gmail.com

Реакция межцепного обмена по схеме метатезиса позволяет легко получать статистические мультиблок-сополимеры (СМБС), даже в тех случаях, когда их синтез непосредственно из мономеров осложнен различными факторами. В серии наших работ был разработан новый подход к синтезу СМБС норборнена и циклооктена с использованием доступного катализатора Граббса I поколения [1,2].

Одним из основных достоинств статистических мультиблок-сополимеров, помимо простоты синтеза, является сочетание свойств отдельных компонентов. В настоящей работе продемонстрирована возможность функционализации СМБС путем введения функциональных групп на стадии синтеза мономера, что позволяет направленно получать сополимеры с необходимым набором свойств. Для этой цели были синтезированы СМБС норборнена и 5-карбонилциклооктена. Известно, что промышленно выпускаемый полинорборнен (ПНБ) используют как адсорбент, виброгасящий материал, а наличие карбонильной группы придает полимерным материалам способность подвергаться разложению под действием УФ-излучения [3]. 5-карбонилциклооктен (ЦО=О) был синтезирован из 1,5-циклооктадиена. Исходные гомополимеры ПНБ и поли(5-карбонилциклооктенамер) (ПЦО=О) были получены циклораскрывающей полимеризацией по схеме метатезиса.



Межцепной обмен между ПНБ и ПЦО=О проводили в присутствии катализатора Граббса II поколения. Оказалось, что исходный ПЦО=О обладает ограниченной растворимостью при комнатной температуре, поэтому для осуществления эффективного межцепного кросс-метатезиса реакционную смесь необходимо нагревать. Изучено влияние различных факторов (концентрация катализатора, время, температура) на ход реакции и свойства получаемых сополимеров. Новые СМБС норборнена и 5-карбонилциклооктена выделены и охарактеризованы методами ЯМР, ИК, ГПХ и ДСК.

Литература

1. Gringolts, M.L., Denisova, Yu.I., Shandryuk, G.A., et.al. RSCAdv., 2015, 5, 316.
2. Denisova, Yu.I., Gringolts, M.L., Peregudov, A.S., et.al. Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 1796.
3. Arrington K.J., Waugh J.B., Radzinski S.C., Matson J.B. Macromolecules, 2017, 50, 4180.

Синтез, свойства и применение сополиимидов

3,5-диаминобензойной кислоты

Чучалов А.В.^{1,2}, Байминов Б.А.¹, Сапожников Д.А.¹, Выгодский Я.С.¹

аспирант 2-го года

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

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

E-mail: soul551@rambler.ru

В настоящее время оптические световоды широко используются в различных высоких технологиях, в том числе в аэрокосмической, нефтегазовой, энергетической отраслях и медицине. В качестве термостабильных покрытий таких световодов себя хорошо зарекомендовали полиимиды. Однако традиционные методы изготовления полиимидных покрытий, базирующиеся на применении полиамидокислот, имеют ряд существенных недостатков. Ранее нами была показана перспективность использования органорастворимых карбовых (со)полиимидов в качестве защитных покрытий световодов.

В данной работе продемонстрирована возможность применения 3,5-диаминобензойной кислоты одновременно в качестве мономера и катализатора в одностадийном синтезе органорастворимых полиимидов. Получены (со)полиимиды с 5- и 6-членными имидными циклами следующего строения (Рис.1):

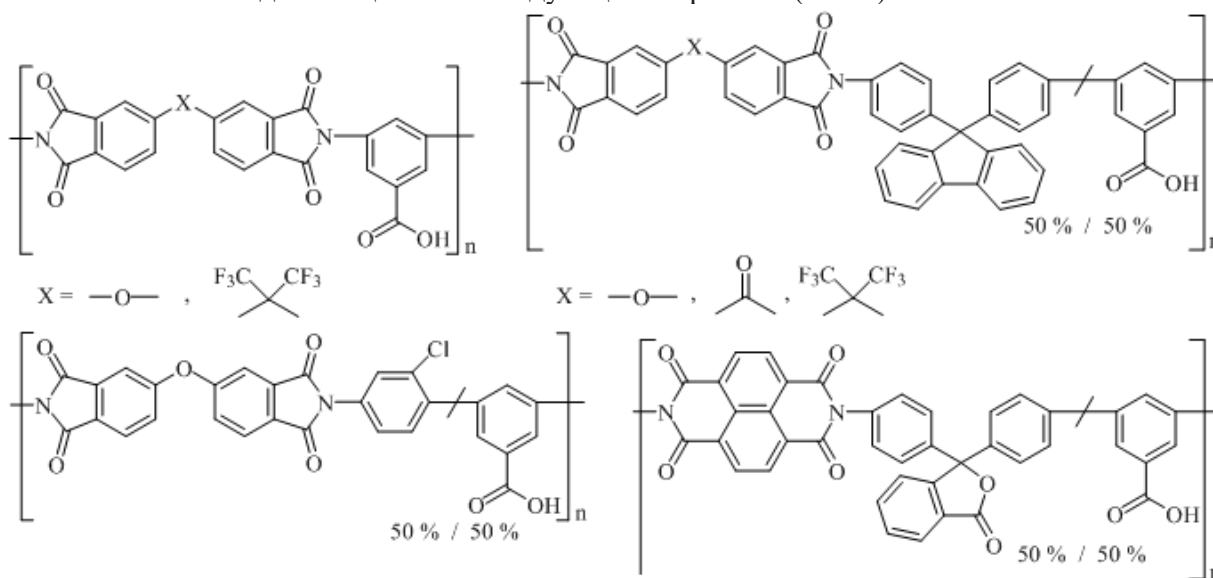


Рис.1 Структуры синтезированных (со)полиимидов

Синтезированные высокомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{лог}} = 0,4 \div 1,0$ дл/г) имеют высокие термические характеристики: $315^\circ\text{C} < T_{\text{ст}} < 350^\circ\text{C}$; $470^\circ\text{C} < T_{10\%} < 540^\circ\text{C}$ (на воздухе). Изготовленные из них плёнки обладают прочностью на разрыв $95 \div 140$ МПа и модулем упругости при растяжении $750 \div 1450$ МПа.

Полученные в ходе синтеза растворы (со)полиимидов в N-метил-2-пирролидоне использовали *in situ* в изготовлении покрытий световодов. Установлено, что введение в полиимид карбоксильных групп улучшает адгезионные свойства покрытия. Световоды с разработанными нами покрытиями по гидролитической и термической стойкости значительно превосходят коммерческий аналог (Ceram Optec). Так, например, прочность световода с новым покрытием не снижается после выдержки в течение 75ч при 350°C .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №18-29-17035 мк).

Особенности реокинетики кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей

Шапкарина М.С., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

Студент, 4 курс бакалавриата

ФГБОУ ВПО «Саратовский национально исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: Shapkarina.marina@mail.ru

В настоящее время особенный интерес вызывает создание биоразлагаемых гидрогелевых композиций на основе природных полисахаридов, обладающих ранозаживляющим, антибактериальным, гемостатическим и трансдермальным действием. Примером таких материалов могут рассматриваться нетоксичные кремнийхитозансодержащие глицерогидрогели [1]. Однако, несмотря на положительные качества растворы хитозана (ХТЗ), используемые для их получения, не стабильны во времени, что ограничивает практическое использование гидрогелевого материала [2]. Для стабилизации вязкостных свойств в глицерогидрогели вводят модификаторы различной химической природы [3].

Нами для увеличения стабильности глицерогидрогелей во времени было предложено введение поливинилового спирта (ПВС), а также его смеси с тетраборатом натрия (ТБН). Рассматривались системы $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl} : \text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3\text{GlyOH} : \text{ПВС}$ состава 6.0:0.5-0.8:2.0-4.0 без и с добавкой $4.0 \cdot 10^{-3}$ ТБН. Поскольку одним из информативных методов оценки кинетики вязкостных свойств полимерной системы являются реокинетические испытания, были получены реограммы вязкости свежеприготовленных кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей и хранившихся при комнатной температуре в течение 60 суток.

Установлено, что для всех свежеприготовленных композиций наблюдаются классические для растворов полимеров кривые течения. Во времени характер течения изменяется с реализацией реограмм вязкости структурированных систем. При этом для композиции $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl} : \text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3\text{GlyOH} : \text{ПВС}$ состава 6.0:0.5:2.0 наблюдается значительное снижение вязкости во времени, состава 6.0:0.5:3.5 – вязкость практически не изменяется, а 6.0:0.8:4.0 – незначительно возрастает. Последнее, вероятно, обусловлено растянутым во времени протеканием процесса формирования гидрогелевой структуры, вследствие высокой вязкости гелеобразующей смеси. Добавка ТБН повышает вязкость смесевой композиции и приводит к ее стабилизации.

Таким образом, комплексное изучение особенностей реокинетических свойств кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей разного состава позволило определить оптимальное соотношение компонентов для получения кинетически стабильной композиции.

Литература

1. Шапкарина М.С., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Реологические свойства кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей // Тез. докл. IV Всероссийск. молодежной конф. «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа: РИЦ БашГУ. 2018. С. 409.

2. Шапкарина М.С., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Стабильность кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей // Тез. докл. VI Всероссийск. молодежной конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа: РИЦ БашГУ. 2018. С. 92.

3. Шапкарина М.С., Гегель Н.О. Влияние функциональной добавки на стабильность вязкостных свойств кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С. 137-139.

Изучение процесса растворения тройных сополимеров ПАН в NMMO.

Шатохина Е.Э., Виноградов М.И.

ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия

E-mail: katrinchan1004@gmail.com

В настоящее время сополимеры на основе полиакрилонитрила (ПАН) являются востребованными для получения волокон и пленок, которые получают через растворы. В работах лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН был разработан метод растворения ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO), который позволяет получать концентрированные растворы ПАН [1, 2].

Высокая растворяющая способность NMMO по отношению к целлюлозе и ПАН открывает новые возможности получения волокон, включая композитные. Процесс формирования качественных волокон сопряжен с гомогенностью прядильных растворов, которая, в свою очередь, требует детального анализа процесса растворения, включая кинетические аспекты. В связи с этим, целью данной работы стало изучение кинетики процесса растворения ПАН в NMMO.

С помощью метода поляризационной микроскопии исследовали кинетику изменения площади образца ПАН в процессе растворения. Методом ротационной реометрии были определены времена растворения ПАН в NMMO в зависимости от концентрации полимера и условий деформирования (85°C). В начальный момент времени происходит снижение вязкости в результате плавления растворителя. Эта стадия занимает 1,5 мин. Затем вязкость начинает повышаться в результате растворения ПАН. Выход на постоянное значение, которое соответствует полному растворению ПАН, происходит через 10 минут.

Сравнение полученных данных с имеющимися для случая растворения целлюлозы показывает, что ПАН растворяется быстрее, т.е. активность NMMO к ПАН выше, чем к целлюлозе. Этот результат позволяет подтвердить разработанный ранее механизм совместного растворения в этом растворителе ПАН и целлюлозы. Согласно этому механизму, формирующийся на ранних стадиях процесса растворения раствор ПАН препятствует доступу NMMO к целлюлозе, поэтому при определенном соотношении полимерных компонентов морфология целлюлозной части совместных растворов представляет собой не фибриллярные, а сферические образования.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ No. 17-79-30108.

1. V.G. Kulichikhin, L.K. Golova, I.S. Makarov, G.N. Bondarenko, V. Makarova, S.O. Ilyin, I.Yu. Skvortsov, A.K. Berkovich. *European Polymer Journal*. 92 (2017) 326–337.
2. L. K. Golova, I. S. Makarov, M. I. Vinogradov, L. K. Kuznetsova, V. G. Kulichikhin. *Polymer Science, Series A*. V.60 №6 (2018) 796–804.

**Сорбционные, морфологические и упругопластические свойства
кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин**

Швыдкова Д.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

Студент, 4 курс бакалавриата

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г.Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия*

E-mail: dashik19997@mail.ru

Глицерогидрогелевые пластины на основе хитозана (ХТЗ), тетраглицеролата кремния $\text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{GlyOH}$, поливинилового спирта (ПВС) и добавки тетрабората натрия (ТБН) являются перспективными атравматичными материалами регенеративной медицины. К неоспоримым преимуществам получения таких гибридных гидрогелевых пластин относятся одностадийность золь-гель процесса, отсутствие сшивающего агента и катализатора, мягкие условия синтеза и биосовместимость компонентов. Использование $\text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{GlyOH}$, обладающего регенерирующей и транскутанной активностью, в качестве предшественника сетки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей, приводит к формированию взаимопроникающих органо-неорганических полимерных сеток в водно-глицериновой среде [1]. Ранее нами из широкого диапазона компонентного состава было определено оптимальное массовое соотношение системы $\text{ХТЗ} : \text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{GlyOH} : \text{ПВС} = 2.8 : 14.2 : 2.3$, позволяющее получать гидрогелевый материал в виде пластин, удовлетворяющих требованиям перевязочных материалов пластырного типа. Введение добавки ТБН в гелеобразующую систему в массовом соотношении $\text{ТБН/ПВС} \sim (7-8) \cdot 10^{-3}$ снижает ее вязкость и время гель-перехода [2].

В настоящей работе исследованы сорбционные, упругопластические и морфоструктурные свойства кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин при варьировании хитозансодержащей компоненты. Для этого использовали растворы низко- (ХТЗ_{нм}), высокомолекулярного хитозана (ХТЗ_{вм}) и их смеси. Изучены сорбционные свойства пластин: степень сорбции в парах H_2O (0.5Н НСl), максимальная степень набухания в жидких средах (H_2O , 0.5Н НСl, фосфатно-щелочной буфер) и сорбционная емкость. Оказалось, что кинетические кривые сорбции имеют ярко выраженный двухступенчатый характер, степень поглощения воды снижается по мере увеличения концентрации ХТЗ_{вм}. Для всех образцов глицерогидрогелевых пластин реализуются кривые «нагрузка–удлинение», характерные для мягких пластичных полимерных материалов, не достигающих в условиях растяжения предела текучести. С увеличением содержания ХТЗ_{вм} в материале наблюдается возрастание значений разрывного напряжения, удлинения и модуля Юнга, что обусловлено повышением плотности трехмерной пространственной сетки глицерогидрогеля. Установлено, что морфоструктура твердой фазы на основе ХТЗ_{нм} и смесей с его наибольшим содержанием характеризуется слабо зернистой агрегированной структурой. Поверхность образца на основе ХТЗ_{вм} и смесей с концентрацией $\text{ХТЗ}_{\text{вм}} \gg \text{ХТЗ}_{\text{нм}}$ является гладкой и однородной. Неожиданно, но смеси $\text{ХТЗ}_{\text{нм}} : \text{ХТЗ}_{\text{вм}} = 1 : 1$ характеризуются большей зернистостью, чем образцы ХТЗ_{нм}.

Литература

1. Швыдкова Д.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Влияние добавок тетрабората натрия на формирование кремнийсодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе гидрохлорида хитозана // Тез. докл. VI Всероссийск. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа: РИЦ БашГУ. 2018. С. 94-96.
2. Швыдкова Д.А., Малинкина О.Н. Влияние молекулярной массы хитозана на формирование кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. тр. XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С. 140-142.

**Строение и свойства продуктов матричной полимеризации
3,4-этилендиокситиофена в растворах сульфированного
поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида)**

Шепелева А.С., Кубарьков А.В., Пышкина О.А.

Студент, м.н.с., с.н.с.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
sasha.shepeleva95@gmail.com*

Материалы, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, находят широкое применение в качестве электродных материалов в аккумуляторах и рабочих электродах в химических и биохимических сенсорах. Наиболее перспективными смешанными проводниками являются материалы на основе электронпроводящих и ионпроводящих полимеров.

В качестве полимерной матрицы для получения комплексов с электропроводящим поли(3,4-этилендиокситиофеном) (ПЭДОТ) использовали сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (СПФО) с различными степенями сульфирования. Он характеризуется контролируемой ионной проводимостью, обладает пленкообразующими свойствами и способен допировать ПЭДОТ. Целью настоящей работы является получение и исследование свойств продуктов матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии СПФО с различными степенями сульфирования.

Матричную полимеризацию ЭДОТ проводили в растворах СПФО со степенями сульфирования от 20 до 70 мольных % (СПФО₂₀₋₇₀) под действием смешанного окислителя (пероксодисульфат аммония и хлорид железа (III)) в водно-спиртовой среде. Показано, что в процессе реакции ЭДОТ в растворах СПФО₂₀₋₇₀ происходит не только образование комплексов ПЭДОТ-СПФО₂₀₋₇₀, но и окисление метильных групп в карбоксильные в СПФО, а также одновременная частичная деструкция матрицы. В результате комплексы, включающие нерастворимые в воде исходные компоненты ПЭДОТ и СПФО₂₀₋₆₀, оказываются водорастворимыми.

Действие смешанного окислителя на СПФО со степенью сульфирования 20-60 мольных % в отсутствие ЭДОТ также приводит к получению водорастворимого продукта вследствие окисления метильных групп до карбоксильных, сопровождающегося окислительной деструкцией макромолекул СПФО.

Исследован процесс образования комплексов ПЭДОТ-СПФО₂₀₋₇₀ со временем и показано, что возрастание степени сульфирования СПФО ускоряет процесс образования комплексов ПЭДОТ-СПФО. Показано, что конформация комплексов ПЭДОТ-СПФО зависит как от полярности реакционной среды, так и от степени сульфирования СПФО. ПЭДОТ, включенный в состав комплексов с СПФО, характеризуется наличием электроактивности, т.е. способен вступать в окислительно-восстановительные реакции. Удельная ёмкость ПЭДОТ в составе таких комплексов также определяется степенью сульфирования СПФО.

Электропроводность комплексов ПЭДОТ-СПФО зависит как от степени сульфирования матрицы и от полярности полимеризационной среды, и, как следствие, от конформации ПЭДОТ в составе комплекса, так и от времени реакции полимеризации. Варьируя степень сульфирования СПФО от 20 до 70 мольных % можно контролируемо изменять электропроводность ПЭДОТ-СПФО в пределах примерно пять порядков величины с 10^{-5} до нескольких См/см.

Поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в условиях активной среды

Шиховцева И.С.¹, Калинина А.А.²

Студент к.х.н.

¹Российский технологический университет (кампус МИТХТ), кафедра
Высокомолекулярных Соединений, Москва, Россия;

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия;
vershininai@mail.ru

Проблема создания новых и развитие существующих методов синтеза полиорганосилоксанов различного строения на сегодняшний день не теряет своей актуальности ввиду широкого спектра применений материалов и продуктов на их основе. Особого внимания заслуживают полиорганосилесквиоксаны, которые в зависимости от своей структуры могут быть использованы как в качестве связующих, так и в качестве наполнителей, сорбентов и так далее [1]. В зависимости от условий поликонденсации исходных трифункциональных органосиланов могут быть получены полиорганосилесквиоксаны разветвленной, полициклической и полиэдрической структуры. Традиционные подходы на основе гидролитической поликонденсации органотрихлор- и алкоксисиланов для синтеза таких структур характеризуются сложностью контроля и плохой воспроизводимостью, а также образованием неоднородных по структуре продуктов, особенно в случае сополимерных систем.

Одним из перспективных методов синтеза силоксанов различной структуры, характеризующихся высоким уровнем контроля за ходом процесса и составом образующихся продуктов, является поликонденсация алкоксисиланов в активной среде [2,3]. Ранее были показаны перспективы использования этого метода для синтеза силесквиоксанов полициклической структуры [3], используемых в качестве связующих.

Целью данной работы является исследование поликонденсации метакрилоксипропилтриметоксисилана в избытке уксусной кислоты (схема 1) и поиск условий, позволяющих получить метакрилоксисодержащие силесквиоксаны разветвленной, наногелевой или полиэдрической структуры.

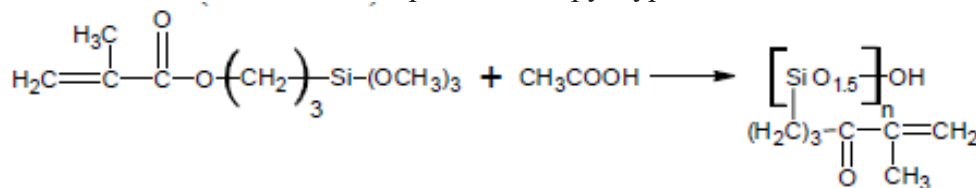


Схема 1.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния порядка добавления мономера, температуры процесса, скорости образования воды на состав и структуру образующихся полиметакрилоксипропилсилесквиоксанов, которые подтверждены совокупностью физико-химических методов анализа: ¹H ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией, гель-проникающей хроматографией и жидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектором.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№18-03-00867)

Список литературы:

[2] Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М. Докл. Химия., М., 2009, Т. 424 (1), С. 15

[3] Калинина А. А., Талалаева Е. В., Демченко А. И., Василенко Н. Г., Молодцова Ю. А., Демченко Н. В., Музафаров А. М. Синтез диметилциклосилоксанов в условиях активной среды // Известия АН Сер. хим. 2015

[1] Vaney R.H. Chem. Rev. 1995. 95. 1409

Самоорганизующиеся полипептидные наночастицы для доставки полимиксина

Юдин Д.В.

Студент

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

E-mail: dmitriy-yudin97@mail.ru

Пептидные антибиотики – это молекулы с заданной последовательностью аминокислот, которые проявляют противомикробную активность. Ключевыми сложностями для доставки таких веществ являются: деградация молекул в физиологических условиях, нефро- и нейротоксичность, а также быстрое снижение концентрации препарата в крови после введения [2].

Для преодоления вышеупомянутых препятствий было предложено инкапсулирование пептидных лекарств в полиаминокислотные наночастицы. В настоящее время данный класс наночастиц привлекает повышенное внимание научного мира, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения коммерческого применения [1]. Они обладают такими значимыми преимуществами, как биосовместимость, контролируемая биодеградация и пролонгированное высвобождение лекарственных веществ из частиц.

Настоящая работа посвящена получению полимерных отрицательно заряженных наночастиц на основе аспарагиновой и глутаминовой кислот и изолейцина для доставки полимиксина. Для достижения этой цели была проведена полимеризация с раскрытием цикла N-карбоксиянгидридов соответствующих аминокислот, удалены защитные группы и проведена очистка от примесей. Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью метода динамического рассеяния света, а их морфология изучена на просвечивающем электронном микроскопе. Была изучена стабильность наночастиц в различных буферных растворах и при pH среды от 3 до 11. На текущем этапе работ проводятся эксперименты по инкапсулированию и высвобождению в физиологических условиях полимиксина из данных полиаминокислотных частиц.

Литература

1. Rangelov S., Pispas S. Polymer and Polymer-Hybrid Nanoparticles: From Synthesis to Biomedical Applications. *CRC Press*, 1 edition, 2013.
2. Zhao J., Zhao C., Liang, G., Zhang M., and Zheng J. Engineering antimicrobial peptides with improved antimicrobial and hemolytic activities. *J. Chem. Inf. Model.* 2013, 53, 3280–3296.

Получение нанокompозитов на основе квантовых точек различной природы и моно- и телехеликов полиметилметакрилата

Ябланович А.Д.¹, Беканова М.З.²

(студент, аспирант)

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*

chlorophyta98@gmail.com

В настоящее время гибридные материалы на основе наночастиц, в частности квантовых точек (КТ), включенных в полимерную матрицу, привлекают интерес многих научных групп благодаря сочетанию в них физико-химических свойств полимерной матрицы и уникальных оптоэлектронных свойств КТ. Такой интерес также вызван проявлением у подобных нанокompозитов новых свойств, обусловленных упорядоченным распределением наночастиц в полимерной матрице и не наблюдаемых у отдельно взятых исходных компонентов.

Целью данной работы является получение нанокompозитов с равномерным и регулируемым распределением КТ в матрице аморфного полиметилметакрилата (ПММА). Для синтеза полимеров, способных стабилизировать КТ, использовали контролируемую радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Данный метод позволяет синтезировать макромолекулы ПММА заданной молекулярной массы с концевыми дитиокарбонильными группами.

Была изучена модификация дитиокарбонильных групп а) при термоллизе в инертной атмосфере; б) при восстановлении боргидридом натрия; в) при аминоллизе. Исследована термостойкость ПММА и кинетика отщепления дитиокарбонильных концевых групп. Восстановлением и аминоллизом были получены моно- и телехелики ПММА, содержащие либо одну концевую группу -SH/-COOH, либо две концевые группы -COOH и -SH.

Коллоидным синтезом были получены новые КТ на основе CdSe и CdSe/ZnS со структурой ядро-оболочка. Размер и форму частиц определяли при помощи спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Взаимодействие нанокompозитов на основе КТ и ПММА исследовали методом динамического светорассеяния в толуоле с использованием подхода «макромолекуленевидимок». Была установлена взаимосвязь между структурой и формой КТ, молекулярной массой ПММА, типом концевых функциональных групп и размером комплексов КТ и ПММА. На основании экспериментальных данных были предложены различные модели строения образующихся комплексов и проведена количественная оценка доли КТ, связавшихся в нанокompозит.

Показано влияние молекулярной массы и функциональности полимера на распределение КТ в тонких пленках нанокompозитов.

Сульфированные сополимеры поли-арилен-1,3,4-оксадиазола: фазовое состояние и реология растворов

Ядыкова А.Е.¹, Ященко В.С.², Ильин С.О.³

¹ студентка, РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: yadykovaae@gmail.com

² к.х.н., ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: yashchenko-vladimir@tut.by

³ к.х.н., ИХХС РАН, Москва, Россия, e-mail: s.o.ilyin@gmail.com

В последнее время актуальной задачей является получение супергидрофобных материалов, а также протонопроводящих мембран в качестве водородных топливных элементов, способных к длительному, многократному использованию в условиях высоких температур. В качестве подходящих полимеров для получения подобных мембран могут выступать сульфированные жесткоцепные полимеры, например, на основе поли-1,3,4-оксадиазола.

В данной работе использованием метода "one-pot" синтеза были получены сополимеры 1,3,4-оксадиазола, содержащие в основной цепи фрагменты 4,4'-оксибис(3-сульфофенила) (ОБСФ) и 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатиина (СДОФ) (Рис. 1), при помощи метода лазерной интерферометрии исследована их растворимость в различных жидкостях, изучена реология их гелей и растворов.

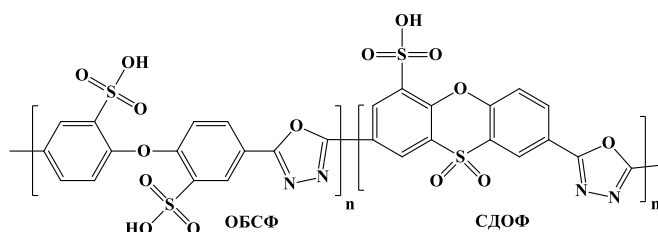


Рис. 1. Структурная формула сополимеров.

Оказалось, что образцы нерастворимы в органических средах, но способны к набуханию с формированием гелей и стократным увеличением в массе при контакте с водой. При этом растворимость полимеров в воде практически отсутствовала, а гели с содержанием полимера свыше 15 об. % находились в жидкокристаллическом состоянии. Добиться растворимости образцов полимеров удалось при одновременном введении в воду формамида и диметилсульфоксида; причем сополимеры с высоким содержанием СДОФ фрагментов формировали гели, с повышением температуры обратимо переходящие в раствор. Реологические свойства определялись состоянием систем: образцы в гелеобразном, в т.ч. жидкокристаллическом, состоянии являлись вязкопластичными системами, а в изотропном – вязкоупругими ньютоновскими жидкостями. Пленки, сформированные из растворов, характеризовались температурой начала разложения порядка 460-475 °С, прочностью при растяжении 26-33 МПа и модулем упругости 1.3-2.7 ГПа (с повышением содержания фрагментов СДОФ прочность пленок сополимеров падала, а модуль, наоборот, возрастал).

Данное исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ № 17-53-04002 Бел_мол_а.

**Влияние состава блок-сополимеров тирозина и этиленоксида на свойства
коллоидных частиц золота**

Якимов Н.П.¹

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: mr.mr.koks@mail.ru

Коллоидные частицы золота находят множество приложений в биосенсорных системах, катализе и терапии. Медицинские применения золотых наночастиц требуют их включения в биосовместимые носители, обеспечивающие возможность циркуляции в кровотоке и последующего выведения наночастиц. Амфифильные блок сополимеры этиленоксида и аминокислот являются эффективными носителями для подобных задач. Полиаминокислотный блок может связываться с металлическим золотом (гидрофобные взаимодействия), а полиэтиленоксидный блок способен стабилизировать частицы в растворе, а также обладает биосовместимостью. В связи с этим, в данной работе мы попытались синтезировать коллоидные частицы золота в реакции HAuCl_4 с блок-сополимером этиленоксида и тирозина в водной среде и контролировать размер и свойства частиц с помощью изменения соотношения блоков в сополимере. Тирозин был выбран ввиду его восстановительных свойств и гидрофобности.

Нами были синтезированы блок-сополимеры с различным соотношением блоков. Блок-сополимеры получали в ходе цепной полимеризации N-карбоксиянгидрида тирозина с раскрытием цикла, инициированной аминотерминированными ПЭГ различной длины. Свойства сополимеров были исследованы методами гель-проникающей хроматографии, ядерного магнитного резонанса, динамического светорассеяния.

Для проведения реакции синтезированные сополимеры диспергировали в воде путем 50-кратного разбавления раствора полимеров в N,N-диметилформамиде водой, в результате чего образовывались мицеллы со средним гидродинамическим диаметром 20-1000 нм в зависимости от состава сополимера. Добавление HAuCl_4 приводило к образованию коллоидных частиц золота, размер и свойства которых зависели от состава сополимера.

Исследование полученных образцов с помощью УФ-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показало, что в присутствии блок-сополимеров с содержанием тирозина 20-40% формируются крупные золотые наночастицы размером 20-300 нм и характеризующиеся интенсивной полосой возбуждения поверхностных плазмонов. В присутствии сополимеров, содержащих 60-80% политирозина могут образоваться частицы размером менее 2 нм, способные флуоресцировать. Такие частицы называются золотыми нанокластерами и вызывают большой интерес в связи с возможностью их использования в биосенсорных системах.

Таким образом мы впервые показали возможность образования коллоидных частиц золота при взаимодействии HAuCl_4 с блок-сополимерами этиленоксида и аминокислот, а также установили наличие зависимости свойств получаемых частиц от состава сополимера.

Работа была поддержана: грантом РФФИ №18-03-01234а, а также грантом Президента Российской Федерации № 573 от 20.12.2017 г.

**Получение комплексов положительно заряженных микрогелей с малыми
анионными липосомами, содержащими магнитные наночастицы**

Якимова Т.М.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

yakimova_t31@inbox.ru

В современной литературе отмечается, что развитие систем для доставки лекарств должно происходить за счёт сочетания стимул-чувствительности и возможности доставлять несколько веществ одновременно. В качестве одной из таких систем предлагается комплекс из липосом, адсорбированных на термочувствительном микрогеле. Индуцирование коллапса микрогеля (существенного сжатия частицы при нагреве раствора), связанного в комплекс с липосомами, приводит к высвобождению предварительно загруженного в липосомы лекарственного вещества. Адсорбция липосом, содержащих магнитные наночастицы (МНЧ), на микрогеле совместно с липосомами, доставляющими биологически активные вещества, может позволить осуществить контролируемые магнитным полем доставку и переменным магнитным полем высвобождение.

Экспериментально показано, что малые анионные липосомы из нейтрального яичного лецитина (яФХ) и отрицательно заряженного фосфатидилсерина (ФС), загруженные доксорубицином, могут быть адсорбированы на положительно заряженном микрогеле (на основе N-изопропилакриламида, 3-(N,N-диметиламинопропил)метакриламида, N,N-метилен-бис-акриламид). Липосомы сохраняют целостность при адсорбции, высвобождение доксорубицина наблюдается при нагревании системы до температуры коллапса микрогеля.

Для синтеза МНЧ была адаптирована широко известная методика, реализующая соосаждение солей железа с последующей стабилизацией частиц адсорбцией на поверхности цитрат-ионов. Поскольку непосредственно после синтеза частицы формируют крупные агрегаты, необходима процедура диализа с увеличением pH раствора, в результате которой депротонирование цитратных молекул на поверхности частиц приводит к увеличению поверхностной плотности заряда и образованию коллоидно стабильной суспензии. Первые попытки синтеза показали, что получение суспензии МНЧ размером порядка 10 нм при pH=7,2 возможно при соблюдении баланса между концентрацией частиц и временем диализа. Полученные частицы не вызвали агрегации липидов и потому успешно были инкапсулированы в яФХ:ФС липосомы, была показана возможность адсорбции данных липосом на частицах микрогеля.

Визуализация липосом, загруженных МНЧ, была осуществлена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Образцы снимали без использования контрастного агента, поскольку МНЧ хорошо видны на микроскопе в силу достаточной электронной плотности, однако, такой подход не позволяет увидеть липосомы. Тем не менее, полученные изображения позволяют предположить, что наблюдаемые отдельные существенные скопления наночастиц представляют собой полностью заполненные МНЧ липосомы.

Также был исследован процесс комплексообразования в средах с различным pH при варьировании ионной силы. Было показано, что при увеличении ионной силы раствора взаимодействие липосом с микрогелем наблюдается до $I=120$ мМ, причем такое поведение наблюдается вне зависимости от pH.

**Исследование новых кинетических ингибиторов
гидратообразования метана на основе полиуретана**

Ярковой В.В.

Студент

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

E-mail: waldemaryarkovoi@gmail.com

Гидратообразование является важной проблемой в нефтяной промышленности, так как газовые гидраты могут вызвать закупоривание линий трубопроводов [1]. Для предотвращения этого явления на различных месторождениях успешно применяются кинетические ингибиторы гидратообразования, представляющие собой водорастворимые полимеры. В данном исследовании демонстрируются высокоэффективные и полностью водорастворимые типы кинетических ингибиторов на основе полиуретана. Эффективность работы кинетических ингибиторов исследовалась в автоклавной ячейке высокого давления по двум временным параметрам начала образования газовых гидратов: время, когда кристаллы газогидрата первоначально наблюдаются невооружённым глазом и время, с которого начинается быстрое и непрерывное падение давления в системе. Кроме этого, эффективность действия кинетических ингибиторов была исследована на дифференциальном сканирующем микрокалориметре высокого давления (Setaram μ DSC7 evo). Результаты обоих методов анализа продемонстрировали отличную эффективность по времени индукции гидратообразования в 5-18 раз и снижения скорости роста гидратов в 2,7 раза, сравнивая с чистой водой. При этом было замечено, что кинетические ингибиторы гидратообразования не увеличивали температуру разложения гидратов. Данное исследование представляет полиуретан в качестве высокоэффективного кинетического ингибитора гидратообразования метана.

Литература

1. **Kvenvolden K. A., Lorenson T.D.** The global occurrence of natural gas hydrate // Nat. Gas Hydr. (2001), 3–18.

Synthesis, characterization and use of copolymers based on acrylic acid

Nakan U, Kenzhebayeva B.A, Rakhatbekova A.R., Bekturganov Zh.B.

Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty Republic of Kazakhstan.

E-mail: ulantaynakan@gmail.com

In Kazakhstan, waterproofing of buildings is crucial for construction due to the immediate change of continental climate and difficult hydrogeological conditions. In this regard, the production, coating and development of paint coatings in Kazakhstan is one of the urgent problems.

The industry is constantly oriented on production of newest and most profitable utilities. Acryl lacquer materials are characterized by unmanageable properties in volumes which are atmospheric and light-emitting or water-resistant and alkaline. They are also distinguished by their shiny, light and longing. The quality of paintwork materials is closely related to the nature of the polymer, which is rich in valuable, valuable flowers. Therefore, the study of polymers used in this direction is today one of the urgent problems.

This study is one of the most outstanding works in the field of lacquer painting. The purpose of this work is the synthesis of copolymers based on methyl acrylate (MA) and acrylic acid (AAc) of emulsion polymerization based on lacquer materials, as well as the study of the physicochemical properties of these copolymers and their application to a polymer lacquer paint.

For the first time in the study, copolymers based on monomers of methyl acrylate (MA) and acrylic acid (AAc) were synthesized in various monomers using an emulsion emulsifier based on a radical polymerization mechanism. For the purpose of describing synthesized copolymers, their physicochemical properties have been determined by various contemporary research methods. For example, the determination of the structure and structure of the obtained copolymer was investigated by the FTIR spectrum, the viscosity of the copolymer emulsion and particle size were determined by the dynamic absorption of light.

DLS is a method based on a physical method based on the dynamic absorption of the probe. Determination of particle size, particle size and polydispersity content of the emulsion copolymer based on MA and AAc was determined by the absorption of this light. A particle size of 0.285 mole of polymeric polydispersity (PdI) is 52.47 nm, when the size of acnes is 30%. And when the emulsion is 50%, the particle size is 0.228, the particle size is 58.88 nm. In the copolymer, the content of AAc is 70%, and the polydispersity immediately indicates 0.339, and the particle size also reached 89.75 nm.

Based on the obtained results, it is recommended to use emulsion copolymers based on MA and AAc as the basis (polymer, latex) of paints.

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Жюри:

к.х.н., доц. Богатова Татьяна Витальевна (председатель)

к.б.н., в.н.с. Кривошеина Галина Геннадиевна

к.х.н., с.н.с. Баум Елена Анатольевна

**История создания и становления кафедры технологии
Московского университета до середины XIX века**

Беспятов Е.Д.

студент

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

E-mail: e.bespyatov@gmail.com

Идеи Петра I и М.В. Ломоносова об обучении практическим технологическим навыкам воплотились в 1804 году, когда были внесены изменения в Устав Московского университета и учреждена кафедра «технологии и наук, относящихся к торговле и фабрикам». В то же время определенный скептицизм к молодой науке со стороны С.-Петербургской академии наук и работавших там ученых-химиков привел к тому, что на протяжении всего XIX века существовали целые периоды, когда кафедра была обезглавлена и преподавание дисциплины не проводилось.

В 1806 году Иван Алексеевич Двигубский начинает цикл лекций по технологии в Московском университете по книге Бекмана (*Anleitung zur Technologie*, 1777 год), но уже начиная с 1807 года ведет его по собственному учебнику «Начальные основания технологии, или краткое показание работ, на заводах и фабриках производимых» вплоть до своего перехода на кафедру физики в 1813 г.

На протяжении года преподавание технологии в Московском университете не ведется, затем в 1814-1815 возобновляется с привлечением Федора Алексеевича Денисова. Согласно архивным данным, при нем создается первый технологический кабинет, лекции читаются по материалам И.А. Двигубского, но также по собственным, к сожалению, не опубликованным в виде учебника из-за ранней смерти профессора. Денисов ведет активную работу по популяризации технологических знаний посредством публикации заметок и статей в журналах.

После смерти от холеры Ф.А. Денисова преподавание химической технологии приостанавливается на 3 года. В 1833 году желание занять кафедру изъявляет профессор медицины Петр Илларионович Страхов, но преподавание ведется недолго: согласно Уставу Московского университета от 1835 года отдельная кафедра технологии упраздняется.

В период с 1836 года по 1857 год химическая технология в Московском университете студентам не преподается, тем не менее граф Строганов поручает профессору химии Родиону Григорьевичу Гейману чтение публичных лекций по технологической химии московским фабрикантам. Лекции пользуются успехом, и количество слушателей возрастает с 50 человек в 1836 году до 500 к моменту выхода профессора в отставку за выслугой лет (1854).

После очередного перерыва в 1857 году для преподавания химической технологии приглашается профессор Казанского университета Модест Яковлевич Киттары. Кафедра и технологическая лаборатория в этот период создавались и содержались по запросу и на деньги купечества вплоть до 1863 года, когда новым уставом было утверждено создание и финансирование кафедры «технической химии». М.Я. Киттары активно занимался популяризацией науки, читал публичные лекции, издавал «Промышленный листок» в 1858-1859 годах, в 1869 году учредил Промышленный музей.

Активное взаимодействие с социумом и промышленностью руководителей кафедры уже в первой половине XIX века показало необходимость развития науки на стыке фундаментальных исследований и их практического применения в промышленности.

История развития инструментов геномного редактирования на примере системы CRISPR/Cas

Бондарь В.А.

Студент

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bondar.chem.msu@gmail.com

После открытия первых методов секвенирования ДНК (определения нуклеотидной последовательности) путем химических или ферментативных реакций в конце 70-х годов прошлого века учеными стали активно проводиться работы по расшифровке геномов различных микроорганизмов, таких как бактерии и археи. В ходе накопления геномных баз данных исследователи все чаще стали замечать повторяющиеся палиндромные нуклеотидные последовательности, разделенные вставками. Первопроходцем стала группа ученых во главе с М. Штерном из Беркли, которая в 1984 г. описала подобную удивительную структуру в *Salmonella Typhimurium*. В 1987 г. вышла работа японской группы исследователей с упоминанием похожих палиндромов в *E. coli*. Затем последовал еще ряд статей, а к 2000 году подобных микроорганизмов было уже около 20 [1].

Первым ученым, который задумался о роли этих уже неслучайно встречающихся палиндромных повторов, стал Франциско Мойка. К 2002 году он смог обобщить все известные данные и дал таким повторам название CRISPR (clustered regularly interspaced short palindromic repeats – регулярные короткие палиндромные повторы, расположенные с интервалами и объединенные в группы). После этого тремя группами ученых в 2005–2007 гг. было показано, что CRISPR является частью «адаптивной» иммунной системы у бактерий. Эта система позволяет деактивировать бактериофагов, тем самым защищая хозяина от инфекций. Проанализировав данные о научных публикациях, мы обнаружили, что именно это стало переломной точкой в исследованиях, посвященных CRISPR, и приковало интерес мирового научного сообщества.

Вскоре стал понятен полный механизм работы CRISPR, и были открыты белки Cas (CRISPR-associated, ассоциированные с CRISPR), обладающие нуклеазными свойствами. В 2012 году вышла статья Дженнифер Дудны и Эммануэль Шарпантье о том, как можно использовать эту систему для редактирования геномов в клетках млекопитающих [2]. С помощью CRISPR можно проводить любые манипуляции с участками генов: выключение, вырезание, достройка по матрице и др. Это открывает широкий спектр возможностей для лечения многих генетических заболеваний, таких как гемофилия, ВИЧ, рак и т.д.

Таким образом, в истории метода CRISPR можно выделить 3 значимых периода:

- **Обнаружение явления** (первые данные о палиндромных нуклеотидных повторах в ДНК микроорганизмов) – 1984–2002 гг.
- **Развитие знаний о нем** (понимание роли этих новых структурных единиц, доказательство участия в иммунитете у бактерий, описание полного механизма действия) – 2002–2012 гг.
- **Применение – рождение метода** (настройка системы, улучшение специфичности, способа доставки, клиническое применение, разработка лекарств и терапии) – 2012–2019 гг.

Литература

1. Lander E. S. The heroes of CRISPR // Cell, 2016, v. 164, № 1–2, p. 18–28.
2. Jinek M. et. al. A Programmable Dual-RNA-Guided DNA Endonuclease in Adaptive Bacterial Immunity // Science, 2012, v. 337(6096), p. 816–821.

О консультации Н. И. Пироговым Д. И. Менделеева
Брайловская А.А. Шувалова Д.В.

Студент

Российский университет дружбы народов, Медицинский институт, Москва, Россия
E-mail: abrailovskaya1274@gmail.com

Решением Генеральной Ассамблеи ООН 2019 год объявлен годом Периодической таблицы химических элементов. В этом году отмечается 150-летие её первой версии, созданной российским химиком Д. И. Менделеевым, который отправил свою таблицу в печать 17 февраля 1869 года.

Дмитрий Менделеев (8 февраля 1834 г. р.) был последним, семнадцатым ребёнком в семье директора Тобольской гимназии. В десятилетнем возрасте умер отец – Иван Павлович, сгорел небольшой стекольный завод, принадлежавший семье. И вместе с мамой – Марией Дмитриевной юноша поехал сначала в Москву, а затем в Петербург, где поступил в Главный Педагогический институт.

В первый год обучения Менделеев среди 28 воспитанников оказался на 25-м месте и единственным из однокурсников согласился на повторное прохождение обучения. Через год он оказался уже седьмым, а вскоре завоевал репутацию одного из самых способных студентов. Ему часто приходилось проводить время в институтском лазарете, ибо сырой климат Петербурга плохо сказывался на здоровье студента. У него открылось кровохарканье. Это был зловещий признак страшной болезни. Узнав, что у Менделеева от туберкулеза умерли отец и три сестры, институтский врач Кребель не сомневался в диагнозе и прогноза своего не скрывал. Как-то раз в палату, где лежал Менделеев, заглянул директор института. Думая, что Дмитрий спит, Кребель доложил директору: «Ну, этот уже не поднимется». Услышав приговор, Менделеев, которому был поставлен диагноз: кавернозный туберкулёз лёгких («чахотка»), решил бороться за жизнь.

Придворный медик Н. Ф. Здекауер усомнился в диагнозе и на всякий случай дал рекомендательное письмо к "находящемуся где-то в Крыму» Николаю Ивановичу Пирогову.

Время было военное, ужасное. Менделеев писал позже в своих воспоминаниях: «Вся местность, начиная от Перекопа, опустошена. Нигде не видно травки: её съели волы, верблюды, везущие страшно бесконечные обозы раненных, припасов и новых войск».

Находясь в Крыму, Дмитрий Иванович устроился преподавателем мужской гимназии Севастополя. Несмотря на невероятную перегрузку, великий русский хирург Н. И. Пирогов принял молодого химика. Николай Иванович не нашел у 21-летнего химика чахотку, а кровотечение связал с "неопасным пороком сердечного клапана" [3]. Удивлению Менделеева не было предела, когда доктор, после осмотра, произнес: «Нате-ка вам, батенька, письмо вашего Здекауера. Сберегите его, да когда-нибудь ему и верните. И от меня передайте, что вы нас обоих переживете». Так оно и вышло.

Есть картина заслуженного художника Украинской ССР, Ивана Антоновича Тихого (1937-1982 гг.), на которой профессор осматривает Дмитрия Ивановича. Тихий долго изучал исторические материалы, письма, фотографии и книги тех лет прежде, чем приступить к работе над картиной «Н. И. Пирогов осматривает больного Д. И. Менделеева». Картина была выполнена по заказу Министерства здравоохранения СССР в 1964 году и хранится в постоянной экспозиции в Национальном мемориальном комплексном музее Н. И. Пирогова в Виннице.

Менделеев через два года вернулся в Петербург, защитил магистерскую (1856) и докторскую (1865 г.) диссертации.

А о судьбе Н. И. Пирогова после Крымской войны мы хорошо знаем.

Дмитрий Менделеев с благодарностью вспоминал ту встречу с Н. И. Пироговым: **"Вот это был врач! Насквозь человека видел".**

Если бы эти два великих человека не встретились, то может, по-иному развивалась бы наука, в частности, химии.

Алексей Евгеньевич Чичибабин и его научная школа

Быков А.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com

Алексей Евгеньевич Чичибабин – выдающийся русский химик-органик, повлиявший на развитие органической химии, а также на становление фармацевтической промышленности СССР. В его жизни не последнее место занимает Московский университет, в котором он учился и преподавал. Чичибабин известен исследованием химии пиридина и других гетероциклов, а также природных алкалоидов. Его исследование долгоживущих радикалов стало основой для создания учения о свободных радикалах.

Много времени Чичибабин уделял преподавательской деятельности. Самых заинтересованных и устремленных студентов Чичибабин вовлекал в научную работу. Создав такую систему обучения, Алексей Евгеньевич стал основателем крупнейшей научной школы химиков-органиков. Многие известные ученые начинали свой путь под его научным руководством.



А.Е. Чичибабин (в центре) и студент П.А. Мошкин (справа)

Будущего академика Ивана Людвиговича Кнунянца А.Е. Чичибабин заметил на вступительных экзаменах в МВТУ, в котором был деканом химического отделения. Под его руководством Кнунянец синтезировал акрихин и витамин В₁. В дальнейшем он занялся фторорганической химией и основал свою школу. Вместе с Иваном Людвиговичем работала ученица Чичибабина Беневоленская Зинаида Викторовна, которая также разработала ряд противомаларийных препаратов. Пантелеймон Афанасьевич Мошкин

тоже был учеником Чичибабина. Он разработал методы синтеза пиридиновых соединений, а в последствии занимался химической технологией и химией полимеров. В МВТУ у Чичибабина начали работать первый директор Новосибирского института органической химии СО АН СССР Николай Николаевич Ворожцов и академик Александр Васильевич Кирсанов – специалист в фосфорорганической химии.

Выдающийся химик в области синтеза природных соединений Николай Алексеевич Преображенский и его жена также начинали свой путь в аспирантуре у Чичибабина.

Алексей Евгеньевич Чичибабин оставил огромный след в истории химии. Он не только добился больших достижений в науке и фармацевтической промышленности, но и воспитал поколение первоклассных ученых-органиков, многие из которых стали академиками, продолжили исследования, открыли новые области исследований и основали свои научные школы.

Литература

1. Волков В.А., Куликова М.В. Судьба «невозвращенца» А.Е. Чичибабина (в свете неопубликованных документов) // Природа. 1993, № 9, с. 122-128.
2. Зайцева Е.А. Алексей Евгеньевич Чичибабин // Химия. 2001, № 16.
3. ru.wikipedia.org (Википедия – свободная энциклопедия).

Химическая промышленность России: от распада СССР до наших дней

Ваймугин Л.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: Leonvay@rambler.ru

В исследовании предпринята попытка изучения влияния следующих исторических событий на российскую химическую промышленность: развал СССР [1], экономические кризисы 1998, 2007 и 2015 годов [2, 3, 4], вступление России в ВТО [2, 5], введение в действие приказа Минпромторга №646 [6]. Анализ экономических параметров (годовой выпуск продукции, суммарные инвестиции, выручка, возраст оборудования, соотношение “экспорт–импорт”, удельные сырьевые затраты на единицу продукции, ущерб от санкций, размеры пошлин, изменение уровня цен) позволил выявить основные факторы, влияющие на состояние химической промышленности России, а также оценить возможные перспективы ее развития. Доказано наличие сырьевой зависимости синтетических отраслей химической индустрии от перерабатывающих. Наличие большой проектной документальной базы (государственные планы по развитию отечественного производства и импортозамещению, распоряжения Правительства РФ и приказы Минпромторга РФ) подтверждает предположение о необходимости глубокой модернизации всей системы российского химического производства на государственном уровне.

Исследование показало, что в ходе последних трех десятилетий химическая промышленность России претерпела множественные преобразования, значительно изменившие ее структуру, роль в народном хозяйстве и возможности.

Литература

1. Аюпов А. А., Вавилов Д. Л. Основные этапы развития химической промышленности в России и современные проблемы отрасли // Вестник СамГУПС. 2008. Т. 1, №6 (18).
2. Иванов В. П. Перспективы химической промышленности в связи с вступлением России в ВТО // Известия Томского Политехнического университета. 2003. Т. 306, №2.
3. Трейман М. Г., Никишина А. О. Исследование особенностей химической промышленности России с экономических и экологических позиций // Экономические и управленческие технологии XXI века: теория и практика, подготовка специалистов. 2018. С. 24–28.
4. Тагаров Ж. З., Леонова Н. П. Развитие химической промышленности России и мировой экономики в условиях современного экономического кризиса // Интеграционные возможности современной экономики. 2012. С. 287–295.
5. Скреботун Е.А., Зангиева Е.В. Влияние вступления России в ВТО на химическую промышленность // Трансформация научных парадигм и коммуникативные практики в информационном социуме. 2013. С. 352–354.
6. Приказ от 31.03.2015 №646 “Об утверждении отраслевого плана мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации” [Электронный ресурс] // Министерство промышленности и торговли: Версия Проф. – URL: http://minpromtorg.gov.ru/docs/#!prikaz_646_ot_31_marta_2015_goda (23.02.2019).

Ирина Петровна Белецкая и её научная школа

Гущин Н.С., Кириленко Н.Ю.

Студент

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

E-mail: guschin1998@gmail.com

Работы Ирины Петровны внесли вклад в такие области теоретической органической химии, как механизмы реакций электрофильного и нуклеофильного замещения и присоединения, химия карбанионов и амбидентных ионов, использование гомогенного металлокомплексного катализа в органическом синтезе, создание новых каталитических систем для образования связей углерод-углерод и углерод-элемент, металлоорганическая химия ранних переходных металлов.

Научная карьера Ирины Петровны началась в 1953 году во время обучения на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Ирина Петровна на третьем курсе занялась получением мышьяк-органических соединений в лаборатории академика Александра Николаевича Несмеянова.

Несмотря на отличную учёбу и научную работу, после окончания университета Ирине Петровне не удалось попасть в аспирантуру химического факультета МГУ из-за расхождений во взглядах с Советской властью, в результате чего ей пришлось продолжать научную работу в должности лаборанта. Она сама предложила тему своей кандидатской диссертации и посвятила себя изучению механизмов S_{E1} и S_{E2} . Эта тема в дальнейшем стала одним из основных направлений её научной деятельности и докторской диссертации.

Впоследствии направление научной деятельности Ирины Петровны сменилось с электрофильного замещения на нуклеофильное замещение, что привело к написанию ряда значимых работ, одной из которых стала разработка первой шкалы S_N кислотности, основанной на корреляции кислотности с электрохимическими данными, которая была описана в монографии « S_N кислоты».

Ирина Петровна одна из первых обратила внимание на возможность применения редкоземельных металлов в органической химии, направление химии, которое теперь является одним из самых процветающим, но, к досаде Ирины Петровны, в основном в Китае. В 70-х годах она одна из первых приступила к реализации огромного потенциала катализа переходными металлами; позднее были разработаны промышленно важные методы алкоксикарбонилирования арилгалогенидов.

Помимо того, что Ирина Петровна внесла значительный вклад в область теоретической органической и металлоорганической химии, она также воспитала не один десяток учеников. Одним из них является Валентин Павлович Анаников [2], член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН, который в 2003 году под руководством Ирины Петровны защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора химических наук. Также в 1992 году, благодаря ей, доктором наук стал Михаил Петрович Егоров [3], ныне действительный член РАН, директор ИОХ РАН.

Научная школа Юлии Германовны Горбуновой

Коновалов М.А.

Студент

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikhailkonov314@gmail.com

Юлия Германовна Горбунова – специалист в области координационной химии. Она внесла значительный вклад в развитие химии порфиринов, фталоцианинов и их комплексов с переходными металлами. Активная общественная деятельность Юлии Германовны играет важную роль в работе Российской Академии наук.

После окончания Черниговской школы с золотой медалью и победы в областной олимпиаде по химии поступила на Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Поступила в аспирантуру в НИОПИК, где занималась исследованием спектральных свойств фталоцианинов. В 1993 году начала исследование фталоцианинов для разработки оптических сенсоров и препаратов для фотодинамической терапии в лаборатории А.Ю. Цивадзе. 9 февраля 2016 года была избрана профессором РАН и вошла в состав координационного совета Академии. 28 октября 2016 года избрана членом-корреспондентом РАН. Занимается экспертизой научных проектов и популяризацией науки, организацией Менделеевских съездов. Является вице-президентом Российского химического общества, состоит в Совете по науке и технике при Государственной Думе РФ.

К основным направлениям научной школы Ю.Г. Горбуновой можно отнести: супрамолекулярные системы на основе порфиринов; физико-химические основы супрамолекулярных устройств; спектроскопия поверхностных слоев; синтез веществ и материалов для электрокатализа и топливных элементов. Особое внимание уделяется исследованию материалов для разработки оптических сенсоров, а также материалам с каталитической активностью.

Благодаря организационной и общественной деятельности Ю.Г. Горбуновой, в ее научной группе развито сотрудничество с другими лабораториями. С 2003 года ведется сотрудничество с университетами Дижона и Страсбурга. В частности, с лабораторией Мира Вайса Хоссейни (молекулярные машины), с которым наиболее активно работает И.Н. Мешков. С научной группой Роже Гиляра (порфирины и гибридные материалы) выполняют совместную работу Ю.Е. Енакиева, М.В. Волостных и К.П. Бирин. В группе Жан-Пьера Соважа и Жан-Мари Лена (супрамолекулярные соединения порфиринов и фталоцианинов), с которой и началось российско-французское сотрудничество, работал А.Г. Мартынов. Из российских лабораторий можно выделить Отдел молекулярной спектроскопии Института спектроскопии РАН под руководством А.В. Наумова и научную группу В.Ю. Кукушкина в СПбГУ. С 2017 года научная группа Ю.Г. Горбуновой выполняет проект ПАО «Газпром» с целью разработки инновационных материалов для хранения и транспортировки природного газа метана на основе металлорганических каркасных структур (MOF).

**Научная школа академика А.Н. Несмеянова в области ценовых соединений
Кривошапов Н.В.**

студент

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

E-mail: knvvv@yandex.ru

Академик А.Н. Несмеянов (1899–1980) – советский химик-органик, известный как создатель элементоорганической химии, организатор и директор ИНЭОС РАН, президент Академии наук СССР с 1951 по 1961 гг. и ректор МГУ. Среди всех направлений многогранной деятельности этого человека можно выделить его огромный вклад в развитие химии ферроцена и его аналогов (т.н. ценовых соединений). А.Н. Несмеянову и его коллегам впервые удалось ввести в молекулу ферроцена множество заместителей, описать создаваемые ими электронные эффекты, предложить и применить на практике два метода установления структуры замещенных ферроценов. С именем А.Н. Несмеянова связано создание Института элементоорганической химии с научной школой, в которой продолжают исследования в области ценовых соединений.

В работе представлена краткая история развития химии ферроцена, рассказано о его открытии и трудностях, возникших при его изучении. Описаны основные направления исследований научной школы ценовых соединений А.Н. Несмеянова. По большей части, это исследования, имеющие теоретическое значение: изучение химических свойств и строения ферроцена, методов синтеза его производных. Также упомянуты успехи этой научной школы в разработке способов применения полученных соединений. Обсуждены достижения в области химии ценовых соединений трех учеников А.Н. Несмеянова: Э.Г. Переваловой, Н.С. Кочетковой и М.И. Рыбинской. Наконец, в работе кратко описаны направления исследований лаборатории π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН, в которой в настоящее время продолжается изучение ценовой химии.

Литература

1. Несмеянов, А.Н. Избранные труды. В 4 т. – М. : изд-во АН СССР, Т. 2. 1959. – 787 с.
2. Несмеянов, А.Н. Химия ферроцена. Избранные труды. 1959-1969. – М. : изд-во Наука, 1969. – 606 с.

Развитие медицинской химии в России

Ларкович Р.В.

Студент

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

E-mail: roma_virtual@mail.ru

Медицинская химия, начало активного развития которой пришлось на 70-ые годы 20-ого века, на данный момент является одним из самых актуальных и перспективных научных направлений. В развитие этой научной дисциплины существенный вклад внесли российский ученые. В их числе и Николай Серафимович Зефилов, под руководством которого было положено начало математизации химии [1,5], разработан формально-логический подход [4] в органической химии и проведено большое количество исследований в области моделирования структур с заданной химической активностью и последующего их синтеза [2].

В данной работе показаны как истоки зарождения медицинской химии в России, так и ее современное состояние в виде примеров наиболее актуальных научных статей [3,6].

Литература

1. Зефилов Н.С., Гордеева Е.В. Компьютерный синтез / Успехи химии. 1987, 56.1753-1773
2. Толбин А.Ю., Пушкарев В.С., Томилова Л.Г. Органическая химия в работах Н.С. Зефилова. Гилем Уфа: АН РБ, 2012.32 с.
3. Sedenkova K.N., et al. Synthesis and assessment of 4-aminotetrahydroquinazoline derivatives as tick-borne encephalitis virus reproduction inhibitors / Org.Biomol.Chem. 2015, 13.3406-3415
4. Tratch S.S., Zefirov N.S. A Hierarchical Classification Scheme for Chemical Reactions / J.Chem.Inf.Comput.Sci. 1998, 38.349-366
5. Zefirov N.S., Baskin I.I., Palyulin V.A. SYMBEQ Program and Its Application in Computer Reaction Design / J.Chem.Inf.Comput.Sci. 1994, 34.994-999
6. Zefirova O.N., Baranova T.Y., Ivanova A.A., Ivanov A.A., Zefirov N.S. Application of the bridgehead fragments for the design of conformationally restricted melatonin analogues / Bioorg.Chem. 2011, 39.67-72

История лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды (ДиРОС)

Разумова Е.А.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail: elizaveta_razumova@list.ru*

Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды появилась летом 1987 года, во время изучения и ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Лаборатория возникла в результате слияния трех подразделений: научной группы «Дозиметрия ионизирующих излучений» (научный руководитель – доцент В.К. Власов), лаборатории радиохимических методов исследования конструкционных материалов, научной группы «Радиоактивность Мирового океана» (научный руководитель д.х.н. Ю.А. Сапожников), лаборатории радиохимии и ядерных превращений и службы радиационной безопасности (СРБ) химического факультета МГУ (начальник СРБ – В.П. Овчаренко).

В первые годы существования лаборатории активно проводились работы по двум направлениям. Первое – разработка новых подходов к измерению различных видов ионизирующего излучения на основе эффекта термостимулированной люминесценции и радиотермолюминесценции. Второе направление включало в себя исследования по распределению радионуклидов в океане и в атмосфере: составление карт радиоактивности, измерение фона, объяснение причин наблюдаемого распределения. Основную часть исследований лаборатории в XX веке составляли закрытые проекты, которые до сих пор не опубликованы.

В настоящее время благодаря коллективу энтузиастов лаборатория разрослась и включает в себя множество научных групп. В течение последнего десятилетия продолжается исследование радиоактивности мирового океана. Изучается поведение, формы и миграция радионуклидов в окружающей среде – в почвах, поверхностных и подземных водоёмах, а также возможные способы их фиксации и захоронения (в сотрудничестве с факультетом наук о материалах). Отдельная группа выполняет промышленный заказ – разработку методов разделения высокоактивных отходов ядерного топливного цикла. Четыре года назад в отдельную лабораторию выделилось подразделение, занимающееся радиомедициной – была образована лаборатория радиофармацевтической химии.

В докладе подробно рассмотрены исследования, проводившиеся лабораторией в различные периоды её существования различными группами. Материалы подготовлены на основе интервью сотрудников лаборатории: Сапожникова Ю.В., Алиева Р.А., Петрова В.Г., Матвеева П.С.

**Дизайн структур с заданными свойствами.
Деятельность академика Н. С. Зефирова и его школы
Русина П.В.**

*Студент, 3 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: polyanarus@gmail.com*

Создание химических веществ с заданными свойствами, а именно, с определенной биологической активностью является одной из важнейших задач современной математической химии. Поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется разработке методов, которые могут надежно оценить свойства соединения по структурной формуле до его синтеза и проведения экспериментов по установлению биологической активности. В настоящее время метод количественного моделирования отношения структуры и активности (QSAR) является одним из основных вычислительных инструментов, используемых в медицинской химии. Настоящее исследование посвящено анализу достижений академика Николая Серафимовича Зефирова и его школы в разработке компьютерных методов направленного дизайна новых структур органических соединений с заданными свойствами и определенной биологической активностью.

1988 – 2012 гг. В данный период в работах Н. С. Зефирова и его последователей предложены новые дескрипторы молекулярной структуры (Антипин И. С., Арсланов Н. А., Коновалов А. И. и др.), развит фрагментарный подход (Палюлин В. А., Баскин И. И., Зефиров А. Н., и др.), метод анализа топологии молекулярного поля (Радченко Е. В. и др.), а также методы прогнозирования свойств, основанные на адаптируемых мерах молекулярного подобия (Скворцова М. И., Станкевич И. В., Пасюков А. В. и др.) [1].

2013 – 2018 гг. Проведенный анализ литературы позволяет условно разделить работы этого периода на три группы. Работы первой группы посвящены применению искусственных нейронных сетей в QSAR, в сочетании с которыми, фрагментарный подход позволяет строить зависимости «структура – свойство» для многих физико-химических свойств (Баскин И. И. и др.) [2]. Вторая группа исследований (Палюлин В. А., Писарев С. А., Шульга Д. А., Титов О. И. и др.) связана с разработкой методов учета галогенного [3] и халькогенного (с участием серы) связывания в скоринг-функциях [4]. В исследования третьего типа (Баскин И. И., Жохова Н. И., Ситников Г. В. и др.) для построения моделей 3D-QSAR разрабатывается подход непрерывных молекулярных полей [5].

Литература

1. Органическая химия в работах Н.С. Зефирова. Гилем Уфа: АН РБ, 2012. — 32 с.
2. Baskin I. I., Winkler D., Tetko I. V. A renaissance of neural networks in drug discovery // Expert opinion on drug discovery. – 2016. – Т. 11. – №. 8. – С. 785-795.
3. Titov O. I. et al. Perspectives of halogen bonding description in scoring functions and QSAR/QSPR: Substituent effects in aromatic core // Molecular informatics. – 2015. – Т. 34. – №. 6-7. – С. 404-416.
4. Shulga D. A. et al. Multipole models of sulphur for accurate anisotropic electrostatic interactions within force fields / SAR and QSAR in Environmental Research. – 2018. – Т. 29. – №. 1. – С. 21-42.
5. Sitnikov G. V. et al. Continuous indicator fields: a novel universal type of molecular fields // Journal of computer-aided molecular design. – 2015. – Т. 29. – №. 3. – С. 233-247.

Академик А. Н. Фрумкин и его научная школа

Синенко Г.Д.

Студент

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия
grigorisin@gmail.com*

Александр Наумович Фрумкин (24.10.1895 – 27.05.1976) – выдающийся советский ученый-физикохимик, основоположник современной теоретической электрохимии, один из тех ученых, чья роль в становлении не только советской электрохимии, но и вообще физической химии как отрасли науки СССР была главенствующей. А. Н. Фрумкин создал научную школу, получившую международное признание. За свою более чем полувековую деятельность А. Н. Фрумкин развил учение о строении двойного электрического слоя на границе раздела фаз, внес значительный вклад в изучение кинетики и механизмов электрохимических процессов. Создание научной электрохимической школы – историческая заслуга А. Н. Фрумкина, сумевшего на кафедре электрохимии МГУ собрать крупный коллектив, научные интересы которого были направлены на последовательное и всестороннее изучение электрохимических явлений. Созданная научная школа успешно продолжила дело своего основателя. Ученики Александра Наумовича сохранили и приумножили научное наследие своего учителя. Данный доклад посвящен описанию биографии и деятельности как самого А. Н. Фрумкина, так и его ближайших учеников, коллег: Б. Н. Кабанова, В. Г. Левича, В. С. Багоцкого, В. Н. Коршунова, З. А. Иофы, Л. Н. Некрасова, О. А. Петрия, Б. Б. Дамаскина, Н. В. Федорович, Б. И. Подловченко, работавших как на кафедре электрохимии МГУ, так и в других научно-исследовательских учреждениях. Представление о тенденциях развития электрохимии как дисциплины в рамках физической химии на примере известной советской научной школы может помочь современному исследователю в его работе, ведь изучив процесс рождения научных идей и их концептуальное содержание, представляется возможным ясное определение вектора дальнейших исследований. В то же время, изучение биографии и научной деятельности видных представителей определенной научной школы в пределах определенного раздела химии является важной задачей в рамках истории химии.

Литература

1. Хрущева Е. И., Каневский Л. С., Корначева Г. М. Александр Наумович Фрумкин. Ученики и соратники. М.: Граница. 2014.
2. Казаринов В. Е., Хрущева Е. И. Теоретическая электрохимия – страсть на всю жизнь // Вестник Российской академии наук. 1995, том 65, № 10.
3. Хрущева Е. И. Академик Александр Наумович Фрумкин // История науки и техники. 2009, № 11.

Лаборатория органического синтеза химического факультета МГУ

Фастовский В.А.

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vasya.fastovskiy@mail.ru

Лаборатория органического синтеза создана в 1938 году академиком Н. Д. Зелинским. В разное время лабораторией руководили известные химики-органики – проф. А. П. Терентьев, Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов. С 2014 года зав. лабораторией является профессор д.х.н. В.Г.Ненайденко (1967 г.р.), ученик профессора Е.С.Баленковой [1].

Научная проблематика с момента организации лаборатории в 1938 г. была посвящена изучению состава природных нефтей, трансформации предельных углеводородов в непредельные и далее в циклические и ароматические. Эти задачи ставились в связи с требованием химической промышленности СССР. Далее решались проблемы, связанные с функционализацией углеводородов и гетероциклических соединений с целью создания новых химических материалов и веществ, необходимых для сельского хозяйства, медицины, радиоэлектронной промышленности и т.д. Именно в этот период, например, открыты неизвестные ранее каталитически обратимые превращения циклогексанов в бензолы. (Н.Д.Зелинский, Р.Я. Левина, А.Ф. Платэ), найден новый мягкий сульфорирующий агент (пиридинсульфотриоксид) для функционализации гетероциклических систем (А.П. Терентьев), обнаружена и подробно изучена обратимая трансформация 5-ти и 6-ти членных азот-, кислород-, селен- и серасодержащих гетероциклов (реакция Ю.К. Юрьева), открыта реакция сольвомеркурирования циклопропанов (реакция Р.Я. Левиной), разработаны пути синтеза высокоэнергоемких полициклопропановых углеводородов (академик Н. С. Зефилов) [1]. На данный момент лаборатория органического синтеза включает в себя три группы: группу проф. В.Г.Ненайденко, группу в.н.с. Н.А.Бумагина и группу в.н.с. Дуниной.

Настоящая работа посвящена достижениям лаборатории органического синтеза в области органического синтеза, химии гетероциклических, серо- [2] и фторсодержащих [3] соединений, металлокомплексного катализа [1], асимметрического синтеза и медицинской химии [1] за последние 20 лет.

Литература

1. Кузнецов М.А., Васильев А.В., Ищенко М.А. и др. Органическая химия. История и взаимная связь университетов России // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. Вып. 9. С. 1296-1321.
2. Nenajdenko V.G., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. Synthesis of annulated oligothiophenes // Russ. Chem. Bull. 2004. No. 53. P. 1034.
3. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. J. Polyfluorinated ethanes as versatile fluorinated C2-building blocks for organic synthesis. // Fluor. Chem. 2005. P. 907.

**Из истории изучения проникающих в клетку пептидов (СРР):
амфипатические пептиды вирусного происхождения**
Хисматуллин Б.И.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: bulat.khismatullin@bk.ru*

Началом истории исследований амфипатических пептидов вирусного происхождения (АПВП) можно считать 1988 г., когда был обнаружен пептид – участок трансактиватора транскрипции белка ВИЧ, способный проходить через клеточную мембрану [5]. Этот пептид из 11 аминокислот назвали ТАТ. Позже оказалось, что ТАТ способен переносить в клетку различные молекулы, химически сшитые с ним [3]. В 90-х гг обнаружили еще один пептид с подобным свойством – пептид Antp из белка Antennapedia [2]. Пептиды, способные проникать внутрь клетки, были названы СРР (cell-penetrating peptides). Впоследствии было идентифицировано множество СРР; по физико-химическим свойствам их разделяют на 3 группы: катионные, гидрофобные и амфипатические. Некоторые из амфипатических СРР получают путем ковалентного присоединения гидрофобного пептида к NLS (сигнал ядерной локализации) [8], некоторые другие первичные амфипатические СРР, например pVEC [7], получают из природных белков. Часть АПВП относится к СРР, но есть и не проникающие в клетку АПВП. В начале 2000-х гг. выяснилось, что некоторые АПВП обладают противовирусной активностью. В 2008 г. вышла статья о пептиде, представляющим собой альфа-спираль белка вируса гепатита С (С5А), который угнетает жизнедеятельность как вируса гепатита, так и других вирусов [4]. В 2016 г. появилась статья о другом АПВП, являющемся альфа-спиралью белка NS5А вируса гепатита С, который также обладает антивирусным действием [6]. В 2018 г. было показано, что амфипатические CRAC-содержащие (CRAC – холестерин-распознающие аминокислотные последовательности) пептиды-фрагменты белка М1 вируса гриппа А, соответствующие альфа-спиралям 3, 6 и 13 этого белка, способны модулировать холестерин-зависимую активность макрофагов IC-21 [1].

АПВП представляют большой интерес для биомедицинских исследований.

Литература

1. Дунина-Барковская А.Я., Вишнякова Х.С., Головкин А.О., Арутюнян А.М., Баратова Л.А. и др. Амфипатические CRAC-содержащие пептиды фрагменты белка М1 вируса гриппа модулируют холестерин-зависимую активность макрофагов IC-21 // Биохимия. 2018, **83** (8): 1235–1246.
2. Derossi D. et al. The third helix of the Antennapedia homeodomain translocates through biological membranes // Biol. Chem. 1994, **269**: 10444–10450.
3. Fawell S. et al. Tat-mediated delivery of heterologous proteins into cells // PNAS. 1994, **91**: 664–668.
4. Cheng G. et al. A virocidal amphipathic alpha-helical peptide that inhibits hepatitis C virus infection in vitro // PNAS. 2008, **105** (8): 3088–3093.
5. Green M. et al. Mutational analysis of HIV-1 Tat minimal domain peptides: Identification of trans-dominant mutants that suppress HIV-LTR-driven gene expression // Cell. 1989, **58** (1): 215–223.
6. Hanson J.M. et al. Cholesterol-Enriched Domain Formation Induced by Viral-Encoded, Membrane-Active Amphipathic Peptide // Biophys.J. 2016, **110**: 176–187.
7. Nan Y.H. et al. Antimicrobial activity, bactericidal mechanism and LPS-neutralizing activity of the cell-penetrating peptide pVEC and its analogs // J. Pept. Sci. 2011, **17**: 812–817.
8. Oehlke J. et al. Cellular uptake of an alpha-helical amphipathic model peptide with the potential to deliver polar compounds into the cell interior non-endocytically // BBA. 1998, **1414**: 127–139.

Академик М.Е. Вольпин и его научная школа

Черкащенко И.Р.

Студент

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

E-mail: ilyalta94@gmail.com

Марк Ефимович Вольпин (23 мая 1923 – 28 сентября 1996) – выдающийся советский ученый-органик, внёс весомый вклад в современную теорию небензоидных ароматических систем, один из тех немногих отечественных ученых, который отмечен наградами иностранных академий наук. Своим примером показал важность развития химического олимпиадного движения (победитель первой Всесоюзной олимпиады по химии). За многолетнюю деятельность М. Е. Вольпиным и сотрудниками доказано, что в ионе тропилия все связи одинаковой длины, синтезирован ряд соединений тропилия и циклопропенилия; внесён значительный вклад в изучение методов синтеза слоистых соединений графита и их каталитических свойств; изучена фиксация молекулярного азота и двуокиси углерода комплексами металлов. Также Марк Ефимович развил химию карбеноидов, которые изолабильны циклопенил-ионам, а в последние годы занимался синтезом противораковых препаратов на основе комплексов кобальта. Создание научной металлоорганической школы – историческая заслуга М.Е. Вольпина, сумевшего в ИНЭОС РАН организовать коллектив, научные интересы которого были направлены на последовательное и всестороннее исследование открытых явлений. Созданная научная школа успешно продолжила дело своего основателя. Ученики Марка Ефимовича стали видными учёными и многие годы успешно заведовали лабораториями ИНЭОС РАН. Данный доклад посвящен описанию биографии и деятельности как самого М.Е. Вольпина, так и его ближайших учеников: В.Б. Шура и Ю.Н. Новикова. *Представление о тенденциях развития металлоорганики как дисциплины в рамках органической химии на примере известной советской научной школы может помочь современному исследователю в его научной работе, ведь взгляд на процесс формирования научных идей и становления теорий крайне важен. В то же время, изучение биографии и научной деятельности видных представителей определенной научной школы в пределах определенного раздела химии представляется важным объектом изучения истории химии.*

Литература

1. I. Levitin, V. Shur. Mark Vol'pin (Obituary). *Inorg. Chim. Acta*, 1997, v. 254, p. 203-207.
2. И.Я. Левитин, В.Б. Шур. Школа академика М.Е.Вольпина. В кн.: Институт элементо-органических соединений имени А.Н.Несмеянова. М.: Наука, 1999, с. 181-189.
3. В.Б. Шур. Человек, который был всегда впереди. В кн.: Марк Ефимович Вольпин. Таким мы его помним... М.: ИКЦ «Академкнига», 2003, с. 83-84.

**Выдающиеся выпускники МГУ имени М.В. Ломоносова:
Андрей Борисович Ярославцев и его школа
Шайдулин Р.Р.**

студент

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

E-mail: carbanod@mail.ru

Андрей Борисович Ярославцев — советский и российский учёный-химик, специалист в области физической химии твердого тела, член-корреспондент РАН. С красным дипломом окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова в 1978 году. Читает основной курс лекций по физической химии и спецкурсы «химия твердого тела» и «мембраны и мембранные технологии» в МГУ на кафедре фундаментальных проблем химии химического факультета.

Основными достижениями являются: разработка теории переноса протонов в мембранных материалах и ионитах, которая позволяет производить поиск систем с высокой протонной проводимостью. Одним из первых разработал модель, позволяющую описать свойства гибридных мембран. Вместе со своей научной группой разработал новые материалы для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности.

На данный момент Ярославцев А.Б. руководит работой лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, в состав научной группы которой входит четыре аспиранта, двое из которых являются выпускниками химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Школа Ярославцева А.Б. продолжает работать в трех различных направлениях. Первая группа под руководством Стениной И.А., д.х.н. и Новиковой С.А., к.х.н., работает над разработкой анодных и катодных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Вторая группа под руководством Каранаевой. Ю.А, к.х.н., занимается мембранной технологией, синтезом и тестированием топливных элементов и установок электролиза и обратного электролиза в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Третья группа в ИОНХ РАН им. А.Б. Топчиева работает над каталитическими процессами на мембранных материалах под руководством Жиляевой Н.А., к.х.н. Под непосредственным руководством Ярославцева А.Б. была защищена 1 дипломная работа: Волков А.О., 3 кандидатские работы: Лысова А.А., Сафронов Д.В., Новикова С.А.

Лауреат Государственной премии РФ, награжден медалями имени Н.Т. Кишкина и имени Н.Н. Семенова РАН.

КАТАЛИЗ

Жюри:

д.х.н., в.н.с. Локтева Екатерина Сергеевна (председатель)

асп. Клоков Сергей Вадимович (секретарь)

д.х.н., проф. Романовский Борис Васильевич

д.х.н., в.н.с. Ростовщикова Татьяна Николаевна

д.х.н., в.н.с. Тарханова Ирина Геннадиевна

к.х.н., доц. Касьянов Иван Алексеевич

к.х.н., с.н.с. Атякшева Лариса Федоровна

к.х.н., с.н.с. Пономарева Ольга Александровна

к.х.н., с.н.с. Смирнов Андрей Валентинович

к.х.н., с.н.с. Черняк Сергей Александрович

к.х.н., н.с. Родионова Людмила Игоревна

Влияние природы металлсодержащего аниона в иммобилизованных ионных жидкостях на каталитическое окисление серосодержащих производных
Али-заде А.Г.

Аспирант

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

E-mail: alializade11@gmail.com

В настоящее время актуальным является поиск новых методик, позволяющих удалять органические серосодержащие соединения (тиофен, дибензотиофен, сульфиды) из нефтепродуктов для получения топлив, соответствующих современным стандартам. Одним из перспективных направлений является пероксидное окисление этих соединений с последующей адсорбцией или экстракцией сульфоксидов и сульфонов. Иммобилизованные на минеральные носители металлсодержащие ионные жидкости (ИИЖ) находят все более широкое применение в катализе, поскольку сочетают свойства катализаторов и адсорбентов. Целью настоящей работы являлся синтез, установление структуры и сравнительный анализ каталитических свойств имидазольных ИИЖ, содержащих хлоридные анионы Fe(III) и Cu(I) (Фентоновские системы), а также гетерополианионы Mo и W - полиоксометаллаты, формирующие в ходе реакции активные пероксикомплексы. В качестве минеральных носителей использовали оксиды кремния с разными текстурными характеристиками.

Состав и структура катализаторов установлены физико-химическими методами (РФЭС, РФЛС, хроматомасс-спектрометрия в технике ПАЛДИ, элементный анализ, СЭМ-ЭДА). Определена зависимость конверсии тиофена, дибензотиофена, метилфенилсульфида от температуры, соотношения компонентов и природы субстрата. Определены оптимальные условия протекания реакций для разных модельных систем. Показано, что Фентоновский системы более активны в окислении тиофена, а полиоксометаллатные – в окислении дибензотиофена. Эти закономерности связаны с различием в механизмах протекания пероксидного окисления, что в случае медьсодержащих систем подтверждают расчеты методом DFT. Все катализаторы стабильны в нескольких последовательных циклах каталитических реакций и могут быть применены для сероочистки дизельной фракции. В сероочистке дизельной фракции порядок активности катализаторов следующий: W>Fe>Mo>Cu. Для наиболее активного из катализаторов удалось достичь уровня содержания серы в дизельной фракции, соответствующего современным требованиям (8 ppm.)

**Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах Бета,
полученных различными способами**

Андриако Е.П.^{1,2}, Бок Т.О.¹, Рогожкин Г.В.²

Студент

¹*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва*

E-mail: e.andriako@mail.ru

Алкилирование бензола пропиленом является одним из важных процессов в нефтехимической промышленности, так как позволяет получать изопропилбензол (кумол) – ценный полупродукт в синтезе фенола. Для получения кумола наиболее эффективными и экологичными являются катализаторы на основе цеолитов (Y, Бета, МСМ-22). Ряд каталитических исследований показывает, что использование широкопористого цеолита Бета обеспечивает наиболее высокие показатели селективности и выхода кумола.

Классическим способом синтеза цеолита Бета, является гидротермальная кристаллизация (ГТК) при повышенной температуре (130–150°C) из алюмосиликатных реакционных смесей с высокой концентрацией темплата – структурообразователя, обеспечивающей высокую концентрацию зародышей кристаллизации и способствующей поддержанию высокого щелочного рН среды. Существенными недостатками данного метода являются неэффективное расходование реагентов (кремния и темплата) и низкий выход кристаллической фазы. Данных недостатков лишен метод кристаллизации сухого геля (КСГ), позволяющий значительно снизить количество темплата в исходном геле, а также увеличить выход кристаллической фазы за счет практически полной трансформации аморфного геля в цеолит.

Объектами данного исследования являлись цеолиты Бета с близким химическим составом (отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26-28$), полученные различными способами синтеза: гидротермальной кристаллизацией (ВЕА-ГТК) и методом кристаллизации сухого геля (ВЕА-КСГ).

Показано, что физико–химические свойства конечных цеолитов определяются особенностями формирования кристаллической структуры в процессе синтеза. Формирование кристаллов ВЕА-ГТК протекает из раствора и сопровождается снижением плотности Al-содержащих центров в цеолите по мере роста кристаллов. Образование кристаллов ВЕА-КСГ происходит путем реорганизации аморфной твердой фазы и приводит к более равномерному распределению Al по кристаллу.

Концентрация кислотных центров в полученных образцах ВЕА-ГТК и ВЕА-КСГ составила 900 и 1000 мкмоль/г, соответственно. Размер кристаллов ВЕА-ГТК составил 300-500 нм, а размер кристаллов ВЕА -КСГ – 200-300 нм.

Каталитические свойства цеолитов ВЕА-ГТК и ВЕА-КСГ были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной установке при температуре 170 °С, давлении 30 атм., мольном отношении реагентов бензол:пропилен=10:1, массовой скорости подачи сырья 750 ч⁻¹. Сравнение активности катализаторов в данных условиях показало следующее: в процессе реакции конверсия пропилена для образца ВЕА-ГТК составила 62 % (при этом выход кумола составил 60 %), а для образца ВЕА-КСГ - 78 % (при этом выход кумола 71%). Предположено, что каталитическая активность цеолитов Бета в реакции алкилирования бензола пропиленом определяется как морфологией и размером кристаллов, так и особенностями формирования кислотных центров в процессе кристаллизации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Селективный одностадийный синтез бутадиена-1,3 из пропилена и формальдегида

Артюшевский Н.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: naartsiusheuski@gmail.com

Бутадиен является важным мономером химической промышленности и используется для получения широкого ряда пластиков и каучуков. Большую часть бутадиена получают как побочный продукт производства этилена путем пиролиза углеводородного сырья. Поскольку мировое потребление бутадиена возрастает, актуальной задачей является поиск альтернативных устойчивых методов получения бутадиена из возобновляемых источников. Таким способом является конденсация пропилена и формальдегида по реакции Принса. Исходные реагенты в этом превращении могут быть получены напрямую из метанола – одного из наиболее распространённых платформенных химикатов.

Реакцию Принса катализируют минеральные кислоты (H_3PO_4 , H_2SO_4) и ряд кислот Льюиса (BF_3 , $SnCl_4$), однако эти традиционные катализаторы демонстрируют низкую селективность [1]. Перспективными каталитическими системами для этой реакции являются нанесенные гетерополиокислоты (ГПК), однако закономерности и особенности протекания конденсации Принса на таких катализаторах изучены недостаточно [2, 3]. Таким образом, целью нашей работы является установление взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими свойствами нанесенной ГПК, а также исследование процессов, происходящих в условиях катализа.

Показано, что в ряду гетерополиокислот активность в реакции превращения пропилена и формальдегида возрастает в ряду: $H_4[Mo_{12}SiO_{40}]$, $H_3[W_{12}PO_{40}]$, $H_3[Mo_{12}PO_{40}]$, $H_4[W_{12}SiO_{40}]$ при 300 °С, WHSV 3,7 ч⁻¹, соотношениях $N_2:C_3H_6:CH_2O=2,2:1,75:1$ при нанесении на силикагель 20% гетерополиокислоты по массе.

Варьирование содержания на носителе кремневольфрамовой гетерополиокислоты (SiW), как наиболее активной в данной реакции, показало, что SiW образует на поверхности непористую фазу за счет блокировки и частичного разрушения глобулярной структуры силикагеля. При низких содержаниях на поверхности происходит прививка SiW с протонированием Si-OH групп носителя, причем SiW при этом находится в виде изолированных частиц около 1 нм в диаметре. При большем содержании SiW на поверхности образуются большие частицы-агрегаты с протонными кислотными центрами, локализованными на гетерополианионах.

Установлено, что реакция образования бутадиена протекает с индукционным периодом, во время которого происходит накоплением продуктов уплотнения, а также крекинг и олигомеризация пропилена. Установлено, что процессы ароматизации первичных продуктов олигомеризации и крекинга пропилена приводят к образованию тяжёлых коксовых отложений и деактивации. Образование бутадиена по реакции Принса, с другой стороны, ингибирует коксообразование.

Литература

1. Pastor I. M., Yus M. The Prins reaction: Advances and applications //Current Organic Chemistry. 2007. V. 11. №. 10. p. 925-957.
2. Sushkevich V. L., Ordonsky V. V., and Ivanova I. I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica. //Catalysis Science & Technology. 2016. V. 6. №. 16. p. 6354-6364.
3. Yu, X., Zhu, W., Zhai, S., Bao, Q., Cheng, D., Xia, Y., & Wang, Z. . Prins condensation for the synthesis of isoprene from isobutylene and formaldehyde over silica-supported $H_3SiW_{12}O_{40}$ catalysts //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2016. V. 117. №2. p. 761-771.

**Влияние природы катализатора и температуры на процесс гомо-конденсации
метилэтилкетона**

*Афаунов А.А., Марцинкевич Е.М., Енгальцева М.И., Родионов А.С., Брук Л.Г.,
Флид В.Р.*

Аспирант

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

E-mail: atmir.afaunov@mail.ru

Альдегиды и кетоны представляют большой интерес в качестве исходных компонентов для получения широкого спектра полезных продуктов. Так, альдольно-кетоновой конденсацией из них могут быть синтезированы соединения разветвленного строения с более высокой молекулярной массой [1]. Полученные таким образом продукты находят самое широкое применение как в отрасли основного органического и нефтехимического синтеза, фармацевтической индустрии, так и в качестве различных ароматизаторов в пищевой промышленности. Заслуживает внимания и перспектива использования полученных альдольно-кетоновой конденсацией карбонильных соединений в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам [2, 3].

Нами было изучено влияние внешних условий и природы каталитической системы на реакции гомоконденсации метилэтилкетона (МЭК) в гетерогенной системе. Катализаторами процесса альдольно-кетоновой конденсации альдегидов и кетонов могут выступать самые разные соединения – различные кислоты и основания, оксиды и соли металлов, различные аминокислоты. Установлено, что эффективной каталитической системой процесса альдольно-кетоновой конденсации МЭК является палладий на пористом носителе. Было исследовано влияние соотношения палладий/носитель, а также влияние температуры реакции на показатели процесса. Так же нами было проведено исследование по определению возможности проведения сопряженного процесса конденсации и дальнейшего гидрирования ненасыщенных продуктов конденсации МЭК. Установлено, что при проведении процесса, как сопряженного, увеличивается селективность процесса (выше 90% по кетонам С-8) при конверсии МЭК около 25%.

Литература

1. Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г., Дашко Л.В., Афаунов А.А., Флид В.Р., Седов И.В. Каталитические реакции гомо- и кросс-конденсации этанала и пропанала. // «Нефтехимия», Т. 58, № 6, 2018 с. 686–689
2. Новые процессы органического синтеза. Ред. Черных С.П. М.: Химия, 1989.
3. Дашко Л.В., Дмитриев Д.В., Пестов С.М., Флид В.Р. // ЖОХ, Т. 50. № 12. 2014. с. 1750

Проблема определения каталитической активности ферментных препаратов

Бажин В.Ю., Александрова Д.Д., Вяткина О.В.

Студент, 2 курс магистратуры

*Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Таврическая академия,
факультет биологии и химии, Симферополь, Республика Крым, Россия*

E-mail: mr.darmstadtium@mail.ru

Ферменты как высокоэффективные биокатализаторы являются основой многих сфер жизни, без них невозможны современная фармацевтическая и пищевая промышленности, они важны и для очистки сточных вод и для медицинских тест-систем. Ввиду высокой практической значимости ферментов, очевидны причины столь интенсивного изучения как механизмов ферментативных реакций, так и методов увеличения активности и времени жизни ферментов. Одной из главных сложностей при создании нового ферментного препарата является сравнение его каталитической активности с уже созданными препаратами. Для корректного описания каталитических свойств ферментного препарата необходимо подбирать адекватную в данной системе единицу каталитической активности, которая бы количественно выражала его активность и степень чистоты [1]. Ввиду особенностей и сложностей работы с нативными ферментами исследователи используют разные, удобные лишь в конкретном случае единицы, что сильно затрудняет сравнение активностей ферментных препаратов [2]. Для корректного определения каталитической активности ферментного препарата важно понимать условия его применения и основные субстраты.

Объектом исследования являлась пероксидаза, выделенная из корнеплода редьки черной по методике, описанной Селибергом [3]. Субстратом-окислителем выступил пероксид водорода, привычный для пероксидаз. Субстратом-восстановителем выступил фенол. Фенол выбран по нескольким причинам, во-первых, как одно из наиболее опасных веществ среди производных фенолов, во-вторых, из-за высокой устойчивости, а значит необходимости создания новых ферментных препаратов для его разложения, в-третьих, из-за отсутствия необходимых методов определения каталитической активности по фенолу. Целью данной работы являлось создание универсального метода определения каталитической активности ферментных препаратов с пероксидазной активностью по фенолу. По результатам кинетических исследований были определены оптимальные условия и состав окислительных систем для определения начальных скоростей пероксидазного окисления фенола, показана возможность использования фенола для воспроизводимого оценивания пероксидазной активности очищенных ферментов и ферментных препаратов, предложен способ косвенного определения пероксидазной активности по фенолу, основанный на использовании калибровочных зависимостей.

Литература

1. М. Диксон. Ферменты / М. Диксон, Э. Уэбб.- Москва: Мир, 1982. – 392 с.
2. Давыдова Г.Ф. Лекарственные препараты из растительного сырья. Пероксидаза / Г.Ф. Давыдова, О.А. Ермаков, А.И. Панасенко, А.М. Тищенко // Химия растительного сырья. - 1998. - №1. - 15-18 с.
3. Селибер Г.Л. Большой практикум по микробиологии / Г.Л. Селибер. – М.: Мир, 1962. – 492 с.

Ni-Mo-сульфидные катализаторы гидрирования ароматических соединений в системе CO/H₂O

Байгильдин И.Г., Вутолкина А.В.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

E-mail: i.baugildin@bk.ru

Ужесточение экологических требований к качеству моторных топлив, в особенности к содержанию в них ароматических и сераорганических соединений, обуславливает необходимость разработки новых высокоэффективных катализаторов гидропроцессов. Для гидродеароматизации и гидродесульфуризации разработано большое количество катализаторов на основе соединений переходных металлов VI и VIII групп [1]. Широкое распространение получили сульфиды Mo или W, промотированные Co или Ni, что, в том числе, связано с их исключительной устойчивостью к действию каталитических ядов [2, 3]. В последнее время все большее внимание исследователей получают ненанесенные катализаторы, как альтернатива традиционным системам, а перспективным способом их *in situ* получения является высокотемпературное разложение масло-/водорастворимых прекурсоров в присутствии сульфидирующего агента. Такой метод обеспечивает формирование стабильных наноразмерных частиц с высоким содержанием активной фазы непосредственно в реакционной среде [4]. Кроме того, сульфиды переходных металлов, будучи основными компонентами катализаторов гидрирования, также активны в реакции водяного газа, что позволяет рассматривать систему CO/H₂O как источник водорода непосредственно в реакционной среде [5].

Настоящая работа посвящена исследованию активности ненанесенных высокодисперсных Ni-Mo-сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* в ходе высокотемпературного разложения-сульфидирования водорастворимых солей металлов в присутствии ПАВ, в гидрировании ароматических углеводородов (1- и 2-метилнафталины) и сераорганических соединений тиофенового ряда (в т.ч. дибензотиофен) под давлением монооксида углерода в присутствии воды, как источника водорода. Установлено влияние условий реакции (температуры, времени гидрирования, концентрации ПАВ) на конверсию субстратов и селективность реакции. В качестве ПАВ использовался сорбитан моноолеат (SPAN-80). Показано, что указанные катализаторы активны в интервале температур 380-420°C и давлении CO 5 МПа при мольном соотношении CO/H₂O = 2:1.

Литература

1. Stanislaus A., Cooper B. // *Catalysis Review*. 1994. V. 36. P. 75-123.
2. Chianelli R.R., Daage M. // *Advances in Catalysis*. 1994. V. 40. P. 177-232.
3. Старцев А.Н. // Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Н.: изд-во Гео. 2007. С. 206.
4. Yi Y., Jin X., Wang L., Zhang Q. // *Catalysis Today*. 2011. V. 175. P. 460-466.
5. Reddy G.K., Smirniotis P.G. // *Water Gas Shift Reaction*. Elsevier: Amsterdam. 2015. P. 101-126.

Получение изопрена конденсацией *и*-бутена с формальдегидом на гетерогенных цеолитных катализаторах

Беденко С.П.

Аспирант

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

Москва, Россия

E-mail: bedenko@ips.ac.ru

Известно, что конденсация олефинов с формальдегидом (реакция Принса) позволяет получать диеновые углеводороды в условиях кислотного катализа. В качестве катализатора данной реакции традиционно применяются неорганические протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4) или растворимые кислоты Льюиса ($SnCl_4$, BF_3 , $ZnCl_2$), применение которых в промышленности затруднено коррозией реакционной аппаратуры и низкими возможностями контроля селективности. Недавние экспериментальные [1,2] и теоретические [3] работы доказывают перспективность цеолитов в качестве катализаторов данной реакции.

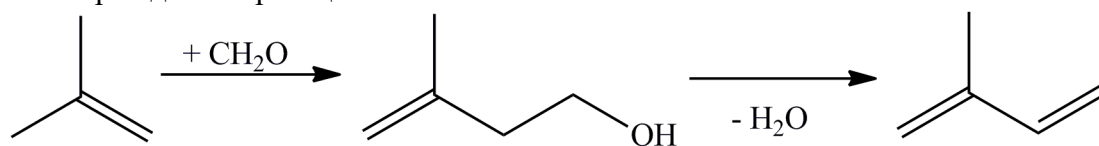


Рис. 1. Реакционная схема конденсации формальдегида с *и*-бутеном

В ходе работы нами было изучено протекание конденсации формальдегида с *и*-бутеном по Принсу в автоклавном реакторе в присутствии цеолитов H-Beta (25), H-ZSM-5 (25) и H-Mor (20) и ионно-обменными Mg-Beta (25), Mg-ZSM-5 (25) и Mg-Mor (20). Установлено, что при использовании H-Beta в одну стадию достигается наибольший выход изопрена (до 32,5 %), H-ZSM-5 и H-Mor позволяют с высокой избирательностью (94 % и 72% соответственно) получать 3-метил-3-бутен-1-ол, который может быть превращен в изопрен в результате термического разложения на второй стадии процесса. Введение иона Mg^{2+} в структуру цеолита способствует ингибированию побочных реакций и увеличению селективности образования 3-метил-3-бутен-1-ола (до 99 % на Mg-ZSM-5).

Литература

1. Vasiliadou E.S., et al. Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene Prins condensation // Chemcatchem. 2017, V.9. p. 4417-4425.
2. Vasiliadou E.S., et al. Formaldehyde–isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // Catal. Sci. Technol. 2018, V.8. p. 5794-5806.
3. Fu H. et al. Theoretical study of the carbonyl-ene reaction between formaldehyde and propylene on the MgY zeolite // Computational and Theoretical Chemistry. 2012, V. 982. p. 51-57.

**Использование пиридинов в качестве азотсодержащих лигандов в палладиевых
каталитических системах**

Безденежных В. А.

Студентка 6 курса

МИРЭА - Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

кафедра физической химии им. Я.К.Сыркина, Москва, Россия

E-mail: bezden.va@gmail.com

На сегодняшний день одним из важных направлений современной препаративной химии и химической технологии является создание новых материалов и базовых компонентов для них. Весьма востребованы и перспективны производные норборннового ряда – норборнен (НБН), норборнадиен (бицикло[2.2.1]гептан-2,5-диен) (НБД) и их различные производные [1]. Чрезвычайно привлекательным для синтеза новых соединений из НБН и НБД-производных является использование металлокомплексных катализаторов [2]. Принципы и методы металлокомплексного катализа применительно к НБН, НБД и их производным позволяют направленно воздействовать на строение и состав регио- и стереоизомеров и увеличивают ассортимент соединений этого уникального класса, позволяют сделать их производство технологичным и экономически оправданным. Наиболее интересными катализаторами для реакций с участием НБН, НБД и их производных являются катализаторы на основе Pd, так как с их помощью можно получить желаемые продукты с достаточно высокой селективностью, при этом каталитические процессы протекают в мягких условиях и проводится в одну технологическую стадию [3,4].

В ходе исследования рассмотрены реакции каталитического аллилирования НБД в присутствии пиридина и его производных: 2-ацетилпиридина, 4-аминопиридина, 4-винилпиридина. Показано, что каталитические системы с участием пиридина и его производных проявляют высокую каталитическую активность при комнатной температуре и в присутствии кислорода. Подобраны условия для осуществления высокоселективных (близких к 100%) синтезов, что чрезвычайно важно для практического использования аллилнорборнена в качестве мономера, так как не требуется его дополнительная очистка и разделение с близкими по составу побочными продуктами. Полученные катализаторы могут быть легко регенерированы, при этом они длительное время сохраняют каталитическую активность.

Литература

1. D.A.Alent'ev, M.V.Bermeshev, L.E.Starannikova, A.V.Solopchenko, Yu.P.Yampol'skii, E.Sh.Finkelshtein. Polym. Sci. B, 58, 659 (2016)
2. B.Wang, K.Mireles, M.Rock, Yu.Li, V.K.Thakur, D.Gao, M.R.Kessler. Macromol. Chem. Phys., 217, 871 (2016)
3. V.R.Flid, S.A.Durakov, T.A.Morozova. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 11, 2639 (2016) [Изв.АН. Сер.хим., 11, 2639, (2016)]
4. V.R.Flid, S.A.Durakov. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 3, 469 (2018) [Изв.АН. Сер.хим., 3, 469 (2018)].

Десятикратное повышение эффективности катализатора в реакции тиол-алкинового сочетания, катализируемой дикетонатными комплексами палладия с гексафторацетилацетоном

Бойко Д.А.^{1,2}, Еремин Д.Б.², Борковская Е.В.², Анаников В.П.^{1,2}

Студент, 3 курс специалитета

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

²*Институт органической химии им. Зелинского РАН, Москва, Россия*

E-mail: daniil.boiko@icloud.com

Винилсульфиды - важные структурные мотивы в органической химии. Они активно применяются для функционализации поверхностей, в синтезе дендримеров, а также в медицинской химии. Одним из основных подходов к их синтезу является прямая реакция между соответствующими тиолом и алкином в основной среде или по радикальному механизму. Однако низкие выходы и селективность этих реакций вызывают потребность в поиске новых систем, что привело к активному развитию целой области металлокомплексного катализа [1,2]. В данной работе исследованы ацетилацетонаты палладия, как катализаторы реакции гидротиолирования алкинов.

Возможными продуктами реакции являются винилсульфиды линейного и разветвленного строения, образующиеся по правилу Марковникова и против него. Селективное получение одного из возможных изомеров и стало предметом детального исследования. Для анализа были выбраны четыре комплекса палладия с дикетонатными лигандами: ацетилацетоном, три- и гексафторацетилацетоном, и 3-ацетилацетилацетоном.

Показано, что повышение температуры приводит к нелинейному повышению выходов и селективности в зависимости от растворителя, использованного в реакции. Наибольшие выходы получены в системе: 0.1 мол.% Pd(hfpd)₂ – толуол при 140 °С. Для подавления побочного радикального процесса образования линейного продукта реакции была использована радикальная ловушка — γ -терпинен. Таким образом, продукт марковниковского присоединения образовывался с наибольшей селективностью. Предварительный нагрев реакционной смеси в течение часа приводил к ещё большей селективности реакции. Также впервые удалось провести реакцию гидротиолирования алкинов при 0.01 мол.% загрузке катализатора Pd(hfpd)₂.

В рассматриваемых системах могут реализовываться два пути: гомо- и гетерогенного катализа. В первом случае активной частицей является растворимый комплекс типа PdL₂, а во втором - частицы [Pd(SPh)₂]_n. Образование этих частиц можно надежно наблюдать при помощи сканирующей электронной микроскопии во всех системах, кроме систем, на основе Pd(hfpd)₂, где реализуется только вариант гомогенного механизма, и именно здесь наблюдаются наибольшие выходы. Для остальных катализаторов реализуется система типа «коктейль», и сама реакция контролируется гораздо хуже [2,3]. Подробные исследования каталитической активности, общности предложенной синтетической методики и исследования механизма будут рассмотрены в рамках доклада.

Литература

1. Kashin A.S. et al. Exploring the performance of nanostructured reagents with organic-group-defined morphology in cross-coupling reaction // Nat. Commun. Springer US, 2018. Vol. 9, № 1. P. 2936.
2. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2017. Vol. 346, № 14. P. 2–19.
3. Eremin D.B. et al. Ten-fold boost of catalytic performance in thiol–yne click reaction enabled by a palladium diketonate complex with a hexafluoroacetylacetonate ligand // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 12. P. 3073–3080.

**Влияние типа источника кремния на встраивание алюминия в структуру цеолита
MFI при кристаллизации во фторидной среде**

Брутер Д.В.¹, Павлов В.С.^{2,*}

Студент

¹ *Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1-3, Российская Федерация*

² *Институт Нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29, Российская Федерация*

*E-mail: pavlov@ips.ac.ru**

Цеолит MFI активно используется в качестве катализатора для ряда промышленно важных процессов (конверсия метанола в олефины, изомеризация ксилола, ароматизация и олигомеризация олефинов, алкилирование толуола и бензола и др.). Детальное исследование закономерностей кристаллизации цеолитов позволяет не только получать катализатор с заданными свойствами, такими, как размер кристалла, количество активных центров и дефектов, но и максимизировать выход цеолита, варьируя условия кристаллизации. Таким образом, из одного исходного состава смеси для синтеза цеолитов становится возможным получить катализаторы с различной активностью, селективностью превращения сырья, а также стабильностью работы во времени. Одним из путей влияния на механизм кристаллизации является варьирование минерализующего агента – аниона, катализирующего перестройку аморфных источников кремния и алюминия в кристаллический каркас цеолита. Как правило, в качестве таких анионов используют фторид и гидроксид, способные растворять диоксид кремния. Синтезы с участием фторид-аниона позволяют получать цеолиты с низким количеством дефектов, однако при этом трудно добиться встраивания алюминия в каркас цеолита. Целью данной работы является изучение влияния источника кремния при синтезе во фторидной среде на встраивание алюминия в цеолит.

Удалось установить, что в ходе кристаллизации цеолита из золя кремнёвой кислоты на протяжении всего процесса кристаллизации сохраняется примерно постоянное отношение $Si/Al \approx 100$. Правильная форма, размер кристаллов и данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о классическом механизме кристаллизации из раствора, характерном для синтезов во фторидной среде.

Замена источника кремния на аэросил при сохранении всех остальных параметров синтеза ведёт к резкому снижению содержания алюминия в начале кристаллизации ($Si/Al \approx 180$), однако по мере кристаллизации происходит встраивание алюминия (отношение Si/Al снижается до 30 по окончании кристаллизации). Несмотря на то, что, согласно литературным источникам, в синтезах, проходящих по механизму кристаллизации из раствора, доля алюминия должна снижаться, в данном случае физико-химические методы указывают на увеличение содержания алюминия при кристаллизации из раствора. Анализ ионообменной емкости при обмене на кобальт показал, что образец, полученный из золя кремневой кислоты, содержит лишь 1% парных центров, в то время как синтез из аэросила позволяет увеличить долю парных центров до 5%.

**Бренстедовские кислотные SILP-катализаторы с гетерополикислотами
в окислительном обессеривании**

Брыжин А.А.¹, Токаренко А.А.², Горбунов В.С.²

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

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: alexandrbr93@gmail.com

В работе предложен метод получения высокоэффективных гетерогенных SILP-катализаторов на основе ионной жидкости, полученной из цвиттер-ионного соединения 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой или фосфорновольфрамовой гетерополикислоты (ГПК). Ранее нами показано, что использование этого сульфатированного цвиттер-ионного соединения способствует повышению эффективности оксидных гетерогенных катализаторов в пероксидном окислении серосодержащих соединений, в том числе тиофенового ряда [1]. В настоящей работе указанное производное использовали для стабилизации гетерополианионов на поверхности минеральных носителей с целью получения катализаторов окислительной десульфуризации углеводородного сырья.

Для установления структуры и свойств полученных композиций использован широкий спектр физико-химических методов (ТПД NH₃, СЭМ - ЭДА, масс-спектрометрия ПАЛДИ, ИКС, спектрофотометрия). Установлено, что ионная жидкость равномерно распределяется по поверхности носителя (γ -Al₂O₃ и Perikat 97-0 silica gel) и увеличивает его суммарную кислотность. Методом поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) и инфракрасной спектроскопией (ИКС) показано, что присутствие цвиттер-ионной соединения способствует стабилизации гетерополианионов, активных в катализе.

Образцы протестированы в пероксидном окислении различных сероорганических соединений. Наиболее активный и стабильный катализатор на основе фосфорномолибденовой кислоты позволяет достичь значения высоких значений ТОФ для тиофена (140 h⁻¹), дибензотиофена (190 h⁻¹) и тиоанизола (1230 h⁻¹), при пересчете на моль ГПК. Зависимость скорости реакции от температуры (в интервале от 40 до 70° С) носит экстремальный характер, что связано с конкуренцией двух процессов – окисления субстрата и разложения окислителя. Для увеличения эффективности и глубины протекания процесса предложен способ дробной загрузки пероксида водорода с целью предотвращения побочной реакции его разложения - значение конверсии для каждого из тестируемых субстратов увеличивается на 20-50%. Другим важным преимуществом описанных систем является возможность получать в мягких условиях дизельное топливо, соответствующее международным экологическим стандартам (содержание серы менее 10 ppm.)

Таким образом, сочетание предложенных подходов способствует глубокому протеканию процесса окисления серосодержащих производных нефтяного сырья, что делает предложенную окислительную систему перспективной для практического применения.

Литература

[1] Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization / I. G. Tarkhanova, A. A. Bryzhin, M. G. Gantman, T.P. Yarovaya, I. V. Lukiyanchuk, P.M. Nedorozov, V. S. Rudnev / Surface and Coatings Technology. — 2019. — Vol. 362. — P. 132–140.

Каталитическое карбонилирование метанола на медьсодержащих цеолитах MOR

Булыгина А.И.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: anna.i.bulygina@gmail.com

Каталитическое карбонилирование метанола является одним из способов производства уксусной кислоты и метилацетата. В настоящий момент процесс проводится с использованием гомогенных катализаторов, таких как комплексные соединения родия или иридия с галогенидами в качестве промоторов. Но использование гомогенных катализаторов имеет ряд недостатков, в частности, периодический режим проведения процесса, необходимость выделения катализаторов из смеси продуктов и др. В связи с этим привлекательной является задача разработки гетерогенного катализатора, не имеющего подобных недостатков. В качестве перспективных гетерогенных катализаторов в настоящий момент выступают цеолиты, в том числе модифицированные ионами металлов.

В настоящей работе реакция карбонилирования метанола проводилась на цеолитах типа морденит (MOR) в H- и Cu-замещенной формах. Исходный цеолит (CBV-10a, Na-форма, Zeolyst) переводился в NH₄-форму путём трёхкратного ионного обмена в водном растворе 1 М NH₄NO₃ (1:10) при 80°C в течение двух часов с последующей промывкой и сушкой при температуре 65°C. Кислотная форма образовывалась при прокаливании NH₄-MOR при 500°C в течение 4 часов. Медьсодержащие образцы были получены из NH₄-формы методом ионного обмена в водных растворах Cu(NO₃)₂ с концентрациями 0,0005М-0,01 М с последующими промывкой, сушкой при 65°C и прокаливанием при 500°C.

С помощью ИК-спектроскопии показано, что при адсорбции метанола на кислотной форме образца происходит образование метокси-групп, связанных с брэнстедовскими центрами цеолита. При этом количество таких центров зависит от условий проведения термообработки: в случае прокаливании на воздухе происходит частичный выход алюминия из структуры, что ведет к уменьшению количества брэнстедовских кислотных центров и частичной блокировке каналов. Деградирования структуры не наблюдается в случае прокаливании в вакууме, вследствие чего количество кислотных центров остаётся максимальным, а диффузионных затруднений не возникает.

Испытания катализаторов в реакции карбонилирования метанола проводили в реакторе проточного типа при атмосферном давлении в диапазоне температур 200-280°C; массовая скорость подачи метанола составляла 0,33 г/(г_{кат}*ч), массовая скорость подачи СО варьировалась от 0,5 до 1,5 г/(г_{кат}*ч). Обнаружено, что первой стадией процесса является образование диметилового эфира (ДМЭ) путем дегидратации метанола; последующее карбонилирование ДМЭ приводило к образованию метилацетата в качестве основного продукта. Формирования уксусной кислоты в данных условиях реакции практически не наблюдалось, что говорит об отсутствии прямого карбонилирования метанола. Побочными продуктами являлись углеводороды C₂⁺, накопление которых на катализаторе служило главной причиной дезактивации. Образовавшийся кокс был исследован при помощи термогравиметрического анализа, показано наличие нескольких типов углеродных отложений.

Структурные изменения кобальтовых катализаторов, нанесённых на углеродные нанотрубки, при длительных испытаниях в процессе Фишера-Тропша, Бурцев А.А.

Аспирант

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

E-mail: burtsev.msu@gmail.ru

Процесс Фишера-Тропша (ПФТ) заключается в получении углеводородов из синтез-газа с использованием железо- или кобальтсодержащих катализаторов. В настоящей работе в качестве носителей исследованы углеродные нанотрубки, которые инертны относительно металла, не образуют шпинелей и обладают высокой теплопроводностью, что уменьшает риск локальных перегревов и спекания частиц активной фазы [1]. Впервые подробно изучены изменения структуры кобальтового катализатора, нанесенного на углеродные нанотрубки, функционализированные кислородными группами, во времени, а также стабильность системы.

Многостенные УНТ синтезировали методом каталитического пиролиза гексана из газовой фазы. Далее материал подвергали окислению концентрированной HNO_3 при кипячении. Кобальтовые катализаторы синтезировали методом пропитки из раствора нитрата. Каталитические испытания в ПФТ, проводили на установке высокого давления, в условиях: $T=200-220^\circ\text{C}$, $P=20$ атм., скорости потоков газов $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2=40:20:10$ мл/мин., соотношении $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ в течении трёх дней, а также двух и трех недель.

Показано, что конверсия CO не меняется на всем протяжении синтеза. Методами КР-спектроскопии и РФЭС показано, что отжиг катализатора не изменяет структуру носителя (рис.1), но удаляет значительную часть кислородных групп с его поверхности; при восстановлении происходит образование новых краевых атомов углерода за счёт метанирования УНТ вблизи частиц металла. Состав поверхности носителя не изменяется во время ПФТ. С помощью метода ПЭМ проведён мониторинг процесса спекания кобальта, зафиксировано увеличение диаметров кристаллитов с 4 до 10-20 нм. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 1.

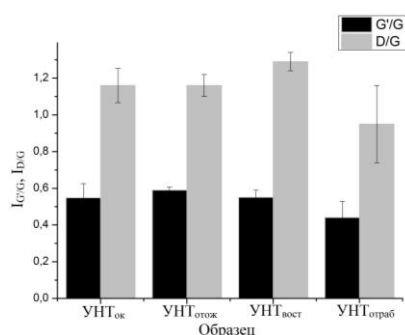


Рис.1 Отношение линий G/G и D/G

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний

Конверсия CO, %	α	G, $\Gamma(-\text{CH}_2)/\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$	Селективность			
			$\text{Sc}_{\text{CO}_2}, \%$	$\text{Sc}_{\text{CH}_4}, \%$	$\text{Sc}_{\text{C}_2-\text{C}_4}, \%$	$\text{Sc}_{\text{C}_5+}, \%$
35	0,91	0,36	1,5	12	14	72,5

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00390.

Литература

1. Chernyak S.A., et al. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A. General. 2016. V. 523 P. 221-229.

**Орто-пара конверсия протия и дейтеро-водородный обмен на наночастицах
серебра, полученных в обратных мицеллах**

Вораксо И.А., Кудинова Е.С., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И.

Студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия

E-mail: olga_boeva@mail.ru

При понижении температуры орто-водород самопроизвольно переходит в пара-водород, причём тепловой эффект реакции конверсии превышает теплоту испарения водорода. Поэтому узел орто-пара конверсии является важнейшей частью установки ожигения водорода. Разработка высокоэффективного катализатора для данного процесса является своевременной и актуальной.

Проведено исследование каталитических свойств наночастиц серебра, нанесённых на γ - Al_2O_3 . Данные частицы получены в обратномицеллярном растворе. Определена каталитическая активность и кинетические параметры реакций дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии протия, протекающих на наночастицах серебра в широком интервале температур от 77 К до 238 К (табл. 1).

1. В отличие от массивного металла, наночастицы серебра адсорбируют водород в области низких температур и обладают высокой каталитической активностью в реакции орто-пара конверсии протия.

2. Установлено, что значения удельной каталитической активности для реакции орто-пара конверсии более чем на порядок отличаются от тех же значений $K_{\text{уд}}$ для реакции изотопного обмена, что свидетельствует о различных механизмах протекания реакций.

3. Определены размеры наночастиц серебра, составляющие 5-7 нм и расширена зависимость $K_{\text{уд}}$ от размеров частиц. С увеличением размера частиц от 1 нм до 7 нм наблюдается падение значения удельной каталитической активности.

4. Проведено сравнение активностей наночастиц серебра и золота в изучаемых реакциях.

Таблица 1. Сводная таблица результатов исследования каталитических свойств наночастиц серебра в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена

	О-П			H-D				$(K_{\text{уд}}^{\text{O-П}}/K_{\text{уд}}^{\text{H-D}})^{77}$
	$K_{\text{уд}}^{77}$, молекул· $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$	$K_{\text{уд}}^{238}$, молекул· $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$	E_a , кДж/ моль	$K_{\text{уд}}^{77}$, молекул· $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$	$K_{\text{уд}}^{238}$, молекул· $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$	E_{a1} , кДж/ моль	E_{a2} , кДж/ моль	
Ag	$1,84\cdot 10^{14}$	$3,29\cdot 10^{14}$	0,5	$1,19\cdot 10^{13}$	$1,03\cdot 10^{14}$	0,2	56	15,4

Исследование биокаталитической и электрохимической активности «грубых» бактериальных экстрактов *E. Coli* ВВ

Гаджимурадова Н.Р.¹, Баженов А.Ю.¹, Мязин В.Д.¹,
Дмитриева М.В.², Золотухина Е.В.³

Студент

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия,

^{2,3}Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

E-mail: gadnadya@mail.ru

Биокаталитические реакции вызывают интерес в современной науке, так как они используются в топливных элементах и биохимических сенсорах. Все биокатализаторы можно разделить на три типа: чистые ферменты, биомиметики и микроорганизмы. Конструкция МТЭ весьма сложна, и, более того, срок службы такого устройства ограничен временем жизни клеток. Что же касается биомиметиков и чистых ферментных систем, то получение таких катализаторов представляет собой многостадийный и дорогостоящий процесс. В работе [1] предложен новый тип биокатализаторов – «грубые» белковые экстракты, которые получают путём ультразвукового дезинтегрирования бактериальной биомассы. Эта технология является более простой и экономичной, а получаемая ферментативная система, представляющая из себя каскад ферментов, по свойствам близка к чистым ферментам.

Целью данного исследования являлось выявление оптимальных условий для осуществления медиаторного окисления органических субстратов. Одной из задач было изучение влияния природы и концентрации буферного раствора на ферментативную и электрохимическую активности «грубых» экстрактов на стадии ресуспендирования в процессе экстракции, что ранее никем не было исследовано. Исходя из полученных данных для

систем концентрации 0.5 М, наибольшее количество белка экстрагировалось в буферной системе MOPS, наибольшая удельная дегидрогеназная активность была получена в системе HEPES, а электрохимическая активность максимальна в системе PB.

Также было выявлено оптимальное значение pH буферного раствора TRIS (электролит) 7.2. На рис.1 показана зависимость плотности тока от pH раствора. Стоит отметить, что в области pH, при котором фермент в биомассе мало активен, наблюдается довольно большая погрешность эксперимента. Однако при pH, соответствующем максимальной активности фермента, погрешность эксперимента заметно уменьшается и составляет всего 0,46%.

Полученные экстракты были использованы в БТЭ и их характеристики не уступают БТЭ, основанным на чистых ферментных катализаторах.

Литература

1. M. V. Dmitrieva, E. V. Zolotukhina, E. V. Gerasimov, et al. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2017, vol. 53, №4, pp.458–463.

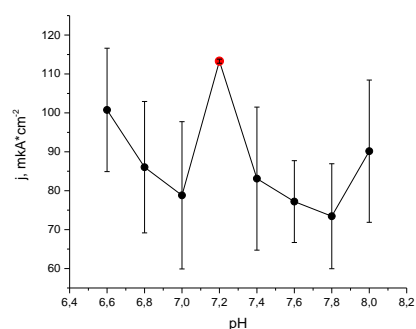


Рис. 1. Зависимость плотности тока (на 2000с) от pH буферного раствора TRIS.

Влияние параметров активации катализатора Pr/(NH₄)ЦВМ в превращении н-гексана

Гадиров Э.А., Иванов В.А., Внуков И.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия*

E-mail: elshad.gadirov@mail.ru

На современных нефтеперерабатывающих предприятиях в больших количествах используется водородсодержащий газ, внутривоздушные ресурсы которого ограничены. Водородсодержащий газ является дорогостоящим и дефицитным компонентом производства. В связи с этим частичная модернизация и усовершенствование существующих технологий, создание новых каталитических систем превращения углеводородов, не требующих осуществления регенерации в токе водорода, являются актуальными задачами. В данной работе рассмотрено влияние среды активации каталитической системы на результаты превращения н-гексана на катализаторе Pr/(NH₄)ЦВМ [1].

Две серии опытов проводили в интервале температур 300-500 °С с шагом температуры опыта, равным 50 °С, скорость подачи сырья составляла 0,4 ч⁻¹. Первая серия опытов проводилась в окислительной среде, катализатор активировался в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 2 часов, объемная скорость подачи воздуха - 2 л/ч. Вторая серия опытов проводилась в среде водорода, катализатор восстанавливался в токе водорода при температуре и скорости подачи аналогичных первой серии. Анализ сырья и полученных продуктов превращения проводился методом жидкостной хроматографии.

При проведении двух серий опытов с увеличением температуры отмечается увеличение степени превращения н-гексана. При минимальной температуре осуществления опыта степень превращения составляет 85,35% (при активации в токе воздуха), 85,29% (при активации в токе водорода). Максимальная степень превращения (больше 99,8 %) отмечена при температуре 500 °С для двух серий опытов. Рост температуры также влияет на увеличение содержания C₁-C₃ с 0,7 до 9,5 мас. % для первой серии опытов, с 1,6 до 22,6 мас. % в токе водорода, уменьшение содержания углеводородов изостроения C₄-C₆ с 13,7 до 0,5 мас. % при активации в окислительной среде, с 40,5 до 12,9 мас. % в токе водорода. Содержание ароматических углеводородов увеличивается с ростом температуры, изменяется незначительно для двух серий и достигает максимального значения при 500°С - 10,2 мас. % для второй серии опытов.

На основании полученных результатов установлено, что превращение н-гексана на Pr/NH₄(ЦВМ) одинаково эффективно протекает и на системе, активированной в токе водорода, и на системе, активированной в токе воздуха. Использование данного катализатора дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив, характеризующихся большими значениями октановых чисел, с умеренным содержанием ароматических соединений.

Активация изучаемого катализатора в токе воздуха позволяет избежать использования водородсодержащего газа, что благоприятно сказывается на экономичности и безопасности проведения процесса.

Научный руководитель – к.х.н., доцент Аниськова Т.В.

Литература

1. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / Под ред. С.А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.
2. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Вережкин А.П., Докучаев Е.С., Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / Под ред. С.А. Ахметова. — М.: «Химия», 2005. — 736 с.

Синтез образцов $\text{FeO}_y/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ с использованием бета-циклодекстрина и исследование их каталитической активности в реакции гидрирования CO_2
Герчиков А.М.¹, Евдокименко Н.Д.², Кустов А.Л.^{1,2}, Фёдорова А.А.¹

Студент

¹*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
лаборатория нанохимии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: agerchikov01@gmail.com

Катализаторы на основе системы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ обладают высокой активностью в окислительно-восстановительных реакциях из-за способности церия к переходу $\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4}$ с поглощением или высвобождением кислорода, а также благодаря увеличению кислородной ёмкости и термической стабильности системы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ по сравнению с чистыми оксидами церия и циркония [1]. При темплатном синтезе с SiO_2 такие катализаторы обладают большей площадью поверхности, чем при других известных методах синтеза.

Ранее были исследованы каталитические свойства железа, нанесённого по влагеёмкости на пористый силикагель. В реакции гидрирования CO_2 этот катализатор демонстрировал хорошую активность [2]. Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств и активности катализаторов в вышеуказанной реакции, в которых активное железо нанесено на подложку из $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ ($x=0.5; 0.6; 0.8$).

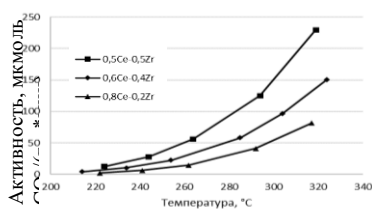


Рис. 1. Зависимость конверсии CO_2 от температуры для образцов $5\% \text{Fe}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ ($x = 0.5, 0.6, 0.8$).

В работе исследовалось влияние соотношения оксидов церия и циркония, а также количества нанесённого железа на активность и селективность катализаторов гидрирования CO_2 в температурном диапазоне 230-320 °С. Силикагель синтезировали гидролизом $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в кислой среде с использованием метилированного бета-циклодекстрина в качестве темплата. Растворы нитратов церия и циркония вводились на стадии гелеобразования. Впоследствии все образцы были отожжены на воздухе до полного разложения солей и сгорания темплата. На полученные образцы пропиткой по влагеёмкости было нанесено железо в концентрациях 1, 3, 5 масс.%. Методом рентгеноспектрального микроанализа показано однородное распределение элементов в полученных образцах. При исследовании каталитической активности образцов было установлено, что при увеличении количества железа в образцах от 1 до 5 масс.% активность катализатора в реакции гидрирования CO_2 увеличивалась в 40 раз. Системы с равными содержаниями церия и циркония во всём диапазоне температур в несколько раз превосходили по активности системы с мольными соотношениями церия и циркония 0.6:0.4 и 0.8:0.2. Максимальную селективность по CO (92 %) проявил образец 5 % $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-SiO}_2$.

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что исследованная система демонстрировала высокую активность в конверсии CO_2 ; при этом селективность по CO достигала 92 %.

Литература

1. R. Yang, Y. Liu et al. A composite material with $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ nanocrystallines embedded in SiO_2 matrices and its enhanced thermal stability and oxygen storage capacity. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 151.
2. N.D. Evdokimenko, K.O. Kim et al. Carbon dioxide hydrogenation under subcritical and supercritical conditions in the presence of 15 % Fe/SiO_2 catalyst. // Catalysis in Industry. 2018. V. 10. No. 4. P. 288.

Исследование влияния содержания цинка на состояние активного компонента Pd-Zn/Сибунит катализаторов

Глыздова Д.В., Доманина Т.П., Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А.

Младший научный сотрудник

ИППУ СО РАН, Омск, Россия

E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru

Биметаллические Pd-Zn-катализаторы находят широкое применение в процессах превращений углеводородов (паровой риформинг, синтез метанола, гидрирование и др.) и характеризуются высокими выходами целевых продуктов и стабильной работой за счет формирования совместных Pd-Zn фаз. При этом значимое влияние оказывает количество вводимого модификатора [1]. Следует заметить, что оптимум по соотношению Pd:Zn определяется не только составом совместной фазы, но и свойствами носителя (текстурными, структурными), определяющими, какая часть Pd и Zn будет взаимодействовать между собой. В связи с чем, цель работы состояла в установлении влияния количества цинка на состав, структуру и электронное состояние активного компонента Pd-Zn-катализаторов, нанесенных на углеродный материал Сибунит (Сиб) [2]. Образцы получали методом пропитки по влагеёмкости из совместного водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой и обработкой в H_2 (500 °С, 5 ч). Содержание модификатора варьировали от Pd:Zn = 1:0.25 до 1:4.

С помощью РФА и EXAFS установлено, что в образце Pd-Zn(1:0.25)/Сиб палладий и цинк взаимодействуют с образованием твердого раствора замещения на основе ГЦК палладия. Параметр решетки Pd уменьшается (от 3.886 до 3.844 Å), вследствие встраивания в решетку меньшего по диаметру атома Zn [3], а расстояние между соседними атомами палладия Pd-Pd увеличивается от 2.75 до 2.64 Å. С переходом к эквимольному составу Pd-Zn(1:1)/Сиб, доля биметаллического соединения увеличивается, а решетка трансформируется в тетрагональную, характерную для PdZn-фазы. В катализаторе с Pd:Zn = 1:4 избыток Zn существует в виде фазы оксида, а биметаллические пути рассеяния (по данным EXAFS) сильно разупорядочены (фактор Дебая-Уоллера - 0.0184 Å) и определяются только по К-краю Pd. Увеличение доли Zn в образцах также приводит к смещению сигнала Pd3d в РФЭ-спектрах Pd-Zn/Сиб в сторону больших значений энергии связи по сравнению с Pd/Сиб от 335.5 эВ до 335.8 ± 0.05 эВ. По данным РФЭС, при соотношении Pd:Zn = 1:0.25, только небольшая доля Pd находится в составе сплавных PdZn наночастиц, однако с увеличением количества вводимого Zn, практически весь поверхностный Pd переходит в наносплав и только небольшая его часть существует в виде индивидуальных наночастиц Pd⁰.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8), а также при поддержке Haldor Topsøe.

Литература

1. Wang Z., Yang L., Zhang R. et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd-Cu/Al₂O₃ and Pd-Zn/Al₂O₃ catalysts // Catal. Today. 2015. v. 264. p. 37–43.
2. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M. et al. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Appl. Catal. A. 2018. v. 563. p. 18–27.
3. Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Murzin V.Yu. et al. Conversion of ethanol into hydrocarbon components of fuels in the presence of Pd-Zn-containing catalysts // Russ. Chem. Bull. 2014. v. 63. p. 88—93.

Катализаторы на основе циркония в превращении пентан-гексановой фракции

Грициенко А.А., Мартынова В.В., Царев Д.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: alexeygritsienko@gmail.com

Ужесточение требований к экологическим и эксплуатационным характеристикам бензинов ставит перед нефтепереработкой задачу по снижению количества ароматических соединений, в частности бензола. В связи с этим широкое распространение получает процесс изомеризации – как процесс получения компонентов автобензина с высоким октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов. Большинство промышленных катализаторов содержат в своем составе платину, которая является дорогостоящим компонентом и легко отравляется каталитическими ядами. Поэтому актуальной задачей является разработка новых каталитических систем, не содержащих в своем составе платину [2].

В данной работе проведено сравнение каталитической активности катализаторов: 1,5% Zr на Al_2O_3 и 1,5% Zr на ZSM-5 (M=100) [1] в превращении пентан-гексановой фракции. Опыты проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 250-350 °С (шаг 50 °С), в токе воздуха, скорость подачи сырья 7 мл/ч. Перед испытанием катализаторы регенерировали в токе воздуха при температуре 500°С в течение 2 часов. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газожидкостной хроматографии.

Анализ продуктов превращения позволяет говорить, об увеличении выхода изопарафинов и снижении выхода н-парафинов с ростом температуры на цеолитсодержащем катализаторе. Для катализатора на основе оксида алюминия влияние температуры противоположно. Наилучшие результаты достигнуты на катализаторе с цеолитным носителем при температуре 350°С. В жидком продукте содержание изопарафинов увеличивается до 43 мас. %, количество алканов нормального строения уменьшается до 10 мас. % по сравнению с исходным сырьем. Октановое число жидкого продукта составляет 87 пунктов по исследовательскому методу, что на 13 пунктов больше октанового числа пентан-гексановой фракции.

Необходимо отметить, что все превращения осуществлялись без подачи водородсодержащего газа в систему, что способствует удешевлению эксплуатации данного катализатора при использовании его на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Научный руководитель – к.х.н., доцент Аниськова Т.В.

Литература

1. Кузьмина Р.И., Фролов М.П. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов // Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов, В.Т. Ливенцев. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2008. 88с.
2. Смоликов М.Д. и др. Катализ в промышленности, 2014, №2. с.51-58.

**Фотокаталитическое окисление летучих органических соединений при воздействии
плазмы коронного разряда**
Гусаченко Е.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: e.gusachenko@g.nsu.ru

Устойчивое развитие цивилизации предполагает постоянный рост индустриализации, что приводит к расширению производств и соответственно к увеличению количества выбросов, в том числе вредных летучих органических соединений. Это приводит к загрязнению атмосферы и негативно влияет на окружающую среду и жизнедеятельность всех живых организмов, в том числе человека. В этой связи для поддержания качества жизни населения необходима разработка новых и совершенствование имеющихся способов очистки воздуха. Перспективным методом очистки воздуха от молекулярных микропримесей является фотокаталитическое окисление (ФКО) поскольку оно позволяет проводить минерализацию органических загрязнителей до CO_2 и воды, а в перспективе для его реализации можно использовать напрямую энергию падающего на Землю солнечного света [1].

Актуальной проблемой для использования ФКО на практике является ограничение скорости протекающих процессов количеством поглощенных квантов света. Решением данной проблемы может быть введение в область реакции частиц, способных проводить или ускорять часть этапов процесса окисления без участия квантов света. Одним из способов генерации высокоактивных частиц является воздействие плазмы коронного разряда на газовую фазу [2]. Исследование влияния плазмы коронного разряда на фотокаталитическое окисление изучали методом ИК спектроскопии *in-situ* в статическом реакторе объемом 404 л. Для этого воздухопроницаемый сеточный носитель с TiO_2 в качестве фотокатализатора размещали в реакторе и освещали с обеих сторон светом УФ-ламп с длиной волны $\lambda = 365$ нм. Блок коронного разряда находился в потоке перед зоной ФКО на небольшом удалении от фотокатализатора. В качестве субстратов рассматривали ацетон, этанол и бензол. Скорость окисления паров субстрата при ФКО сравнивали со скоростью окисления в плазме разряда, окисления озоном (побочного продукта горения разряда), а также со скоростью ФКО с одновременной обработкой среды плазмой. Исследовали зависимость скорости реакции фотокаталитического окисления на поверхности диоксида титана от концентрации озона в газовой фазе.

Показано, что скорость окисления различных субстратов, как в плазме, так и в атмосфере озона гораздо ниже, чем при фотокаталитическом окислении, комбинированным с одним из этих воздействий. Показано, что коронный разряд позволяет повысить скорость протекания фотокаталитического окисления в $\sim 1,5$ раза. При этом существенное накопление озона в газовой смеси отмечается только после расходования основной части субстрата. Вычислен порядок реакции ФКО ацетона по озону: значение составило $\sim 0,3$. Показано, что воздействие плазмы позволяет значительно ускорить ФКО бензола за счёт существенного снижения дезактивации фотокатализатора, наблюдаемого при индивидуальном ФКО бензола.

Литература

1. Zhao J., Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review // Build. Environ. 2003. Vol. 38, № 5. P. 645–654.
2. Karupiah J. et al. Nonthermal plasma assisted photocatalytic oxidation of dilute benzene // J. Chem. Sci. 2012. Vol. 124, № 4. P. 841–845.

**Синтез и исследование упорядоченных мезопористых алюмосиликатов как
компонентов катализаторов для изомеризации ксилолов**

Демихова Н.Р., Смирнова Е.М., Артемова М.И., Глотов А.П.

Аспирант

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной химии,
Москва, Россия*

E-mail: natashademihova@gmail.com

Процесс изомеризации ароматической фракции С-8 на сегодня – один из наиболее эффективных способов получения пара-ксилола, который, в свою очередь, является основным сырьем для получения терефталевой кислоты, необходимой для производства полиэтилентерефталата. В данной работе предложен новый функциональный материал на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41, и апробировано его применение в качестве компонента катализатора изомеризации ароматических соединений. Галлуазит относится к природным минералам группы каолина с химической формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, $n=0,2$ и представляет собой природные многослойные нанотрубки с внешней отрицательно заряженной поверхностью, состоящей из оксида кремния, и внутренней положительно заряженной поверхностью, сформированной оксидом алюминия. В работе получены Pt-содержащие катализаторы состава Pt/Al-MCM-41-галлуазит(60-40 %мас.)/ Al_2O_3 и Pt/Al-MCM-41-галлуазит(90-10 %мас.)/ Al_2O_3 . Нанесение платины осуществляли методом пропитки носителя раствором соли металла по влагоемкости (содержание Pt 0,5 %мас.). На всех этапах синтеза образцы функциональных материалов, носителей и катализаторов на их основе были охарактеризованы физико-химическими методами анализа: просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака и энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Установлено, что функциональные материалы состава Al-MCM-41-галлуазит (60-40 %мас.) и Al-MCM-41-галлуазит (90-10 %мас.) обладают упорядоченной мезопористой структурой с высокой удельной площадью поверхности (369 м²/г) и бимодальным распределением пор по размерам. Доказано, что структурные и текстурные характеристики сохраняются после формовки и нанесения активного металла. Каталитические эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 360–440°C, при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ под давлением водорода 1 Мпа, соотношение H₂:сырье=5. В качестве сырья использовали ароматическую фракцию С-8 с промышленной установки риформинга.

Установлено, что наибольшая селективность по п-ксилолу (65%) достигается при температуре 360°C на катализаторе Pt/Al-MCM-41-галлуазит(60-40%мас.)/ Al_2O_3 . Изучено влияние температуры процесса на выходы этилбензола, орто-, пара-ксилолов и состав углеводородных газов. Проведено сравнение полученных данных с результатами активности промышленного катализатора.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0239, грант № 14.577.21.0239).

**Исследование влияния добавки серебра на свойства Pd/Сибунит катализатора
газофазного гидрирования ацетилена в этилен**

Доманина Т.П., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А.

Студент

ИППУ СО РАН, Омск, Россия

E-mail: rw200125@gmail.ru

Этилен является важным сырьем нефтехимии и применяется для синтеза полиэтилена, ацетальдегида и других важных продуктов. Одним из перспективных способов получения C_2H_4 выступает технология GTL фирмы Synfuels Int. Inc [3], в основе которой лежит процесс селективного гидрирования C_2H_2 в C_2H_4 на нанесенных Pd-катализаторах, модифицированных Ga, In, Ag, Zn и др. В то же время, вопрос о взаимосвязи между составом и структурой активного компонента таких систем и их свойствами в указанном процессе недостаточно освещен в литературе. В связи с этим, цель работы состояла в исследовании влияния количества Ag на состояние активного компонента и каталитические свойства Pd-Ag-образцов, нанесенных на углеродный композит Сибунит (Сиб) [1] в реакции газофазного гидрирования смеси, обогащенной C_2H_2 . Катализаторы получали методом пропитки совместным водным раствором $Pd(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ с последующей сушкой и обработкой в H_2 (500 °С, 5 ч). Соотношение Pd:Ag варьировали от 1:0.1 до 1:4. Каталитические испытания проводили в проточном режиме, в потоке газовой смеси, содержащей 4 об.% C_2H_2 + 96 об.% H_2 при 25-95 °С.

Увеличение содержания Ag в составе Pd-Ag/Сиб способствует снижению каталитической активности, о чем свидетельствует смещение точки на кривой превращения ацетилена ($X(C_2H_2) = 50\%$) в более высокотемпературную область (от 30 до 90 °С). При этом, с увеличением Pd:Ag до 1:1 происходит увеличение селективности по этилену ($S(C_2H_4)$) до 79 % по сравнению с 65 %, характерными для Pd/Сиб. Согласно данным РФА и EXAFS, в Pd-Ag-образцах формируются фазы биметаллических $Pd_{(1-x)}Ag_x$ твёрдых растворов, состав которых определяется мольным соотношением Pd и Ag. Также с увеличением Pd:Ag изменяется и электронное состояние палладия: в РФЭ-спектрах наблюдается смещение сигналов $Pd3d$ и $Ag3d$, обусловленное различной степенью донирования электронной плотности от Ag к Pd, что объясняет наблюдаемое снижение активности. Показано, что рост $S(C_2H_4)$ для Pd-Ag/Сиб обусловлен увеличением расстояния между соседними атомами палладия от 2.72 Å (в Pd/Сиб) до 2.80 Å (Pd-Ag(1:1)/Сиб), что приводит к изменению геометрии адсорбции ацетилена [2]. Кроме того, предполагается, что оптимум по селективности для Pd:Ag = 1:1, обусловлен присутствием наибольшего количества биметаллических частиц эквимольного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8), а также при поддержке Haldor Topsoe.

Литература

1. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С. и др. Синтез и исследование нанесенных на сибунит Pd-Ga-, Pd-Zn- и Pd-Ag-катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена. // Кинетика и катализ. 2017. №2 (58). с. 152-158.
2. Николаев С.А., Занавескин Л.Н. и др. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. // Успехи химии. 2009. № 3 (78). с. 231-247.
3. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C., US Patent 8410015 B2. Process for liquid phase hydrogenation, 2013.

Применение метода ферментативного трансгликозилирования для синтеза модифицированных нуклеозидов

Доринова Е. О.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹МИРЭА - Российский технологический университет (ИТХТ имени М.В.Ломоносова),
Москва, Россия

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

E-mail: e_dorinova@mail.ru

В настоящее время для получения модифицированных нуклеозидов, обладающих биологической активностью, активно развиваются методы «зеленой химии», одним из которых является реакция ферментативного трансгликозилирования, катализируемая нуклеозидфосфорилазами (НФ), и представляющая собой двухстадийный процесс: обратимый фосфоролитический расщепление нуклеозида-донора с образованием α -D-пентафуранозо-1-фосфата и гетероциклического основания на первой стадии, и синтез модифицированного нуклеозида из гетероциклического основания-акцептора и α -D-пентафуранозо-1-фосфата с высвобождением фосфата на второй стадии. Равновесие реакции фосфоролитического расщепления смещено в сторону образования нуклеозидов, причем в случае пуриновых более значительно. Поэтому наиболее эффективны реакции трансгликозилирования, в ходе которых происходит перенос углеводного остатка от пиримидинового нуклеозида на пуриновое гетероциклическое основание [1]. Синтез пиримидиновых нуклеозидов является затруднительным.

В настоящей работе показано, что в качестве донора углеводного остатка для синтеза разнообразных нуклеозидов, помимо природных пиримидиновых нуклеозидов (уридин) – субстратов уридин- и тимидинфосфорилазы (УФ и ТФ) *E. coli*, может использоваться 7-метил-2'-дезоксигуанозин (7-Me-dGuo). Использование 7-Me-dGuo в качестве субстрата пуридинфосфорилазы *E. coli* в реакции трансгликозилирования приводит к его практически необратимому фосфоролитическому расщеплению на первой стадии, что, в свою очередь, приводит к значительному сдвигу равновесия второй стадии в сторону целевого нуклеозида. В случае синтеза нуклеозидов пиримидинового ряда из 7-Me-dGuo в реакции используется второй фермент – УФ или ТФ *E. coli*. Благодаря этому появляется возможность довести выходы модифицированных нуклеозидов практически до количественных по данным ВЭЖХ и примерно до 80% (а иногда и до 93-94%) после выделения и хроматографической очистки [2]. Разработанный метод позволяет получать как природные нуклеозиды, так и их синтетические аналоги рибо- и 2'-дезоксирибонуклеозидов, в том числе такие терапевтически важные нуклеозиды как 5-фтор-2'-дезоксифурацидин и 2-хлоро-2'-дезоксиаденозин (кладрибин). Достоинствами метода являются: использование в качестве донора углеводного остатка 7-Me-dGuo, возможность получения с высоким выходом как пуриновых, так и пиримидиновых 2'-дезоксинуклеозидов, исходя из соответствующих гетероциклических оснований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-14-00178.

Литература

1. Mikhailopulo I.A., Mirosnikov A.I. Biologically important nucleosides: modern trends in biotechnology and application // Mendeleev Communications. 2011. №21(2). P. 57-68.
2. Drenichev M.S., Alexeev C.S., Kurochkin N.N., Mikhailov S.N. Use of Nucleoside Phosphorylases for the Preparation of Purine and Pyrimidine 2'-Deoxynucleosides // Advanced Synthesis & Catalysis. 2018. №360(2). P. 305-312.

Влияние церия в носителе железосодержащих катализаторов на их активность в реакции гидрирования CO₂

Евдокименко Н.Д.¹, Кустов А.Л.^{1,2}

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

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

E-mail: nikolayevdokimenko@bk.ru

Одним из наиболее перспективных способов утилизации CO₂ на сегодняшний день представляется прямое каталитическое гидрирование в ценные продукты [1-4]. Каталитические системы на основе Ce и Zr нашли применение в различных реакциях синтеза органических веществ, в том числе и в реакциях гидрирования CO₂ [5-8].

В работе представлены результаты исследования серии железосодержащих катализаторов на Ce-Zr носителях, синтезированным методом соосаждения с гексадецилтриметиламмония бромидом (СТАВ) в качестве темплата, в реакции гидрирования CO₂. Показано, что при синтезе носителей с использованием СТАВ в качестве темплата удается добиться увеличения поверхности носителя за счет снижения размера кристаллитов образующихся оксидов церия и циркония. Полученные катализаторы показали хорошую активность в реакции гидрирования CO₂ и высокую селективность образования СО, что делает их перспективными объектами исследования для разработки катализаторов гидрирования CO₂ в углеводороды в одну стадию в одном реакторе, по аналогии с процессом Фишера-Тропша.

Использование церия в качестве добавки в носитель или в качестве самого носителя для гетерогенных железосодержащих катализаторов позволяет значительно поднять активность катализатора в реакции гидрирования CO₂ и значительно снизить энергию активации. Это достигается за счет изменения механизма протекания процесса, при котором активный вклад в протекание процесса вносит носитель. Вероятно, добавка церия сама по себе способствует активации молекулы CO₂, путем создания дополнительных адсорбционных центров на местах кислородных вакансий в решетке оксида церия.

Литература

1. Müller T. E., Leitner W., Markewitz P., Kuckshinrichs W., Carbon Capture, Storage and Use, 2015, 67-100
2. Tada S., Thiel I., Lo H.K. and Copéret C. // *Chimia*, 2015, V. 69, №12, P. 759-764
3. Wang W., Wang S., Ma X. and Gong // *J. Chem. Soc. Rev.*, 2011, V. 40, P. 3703–3727
4. Evdokimenko N.D., Kim K. O., Kapustin G. I., Davshan N. A., and Kustov A. L. // *Catalysis in Industry*, 2018, V. 10, № 4, P. 288–293
5. Fan G., Luo S., Fang T., Wu Q., Song G., Li J. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, V. 404, P. 92–97
6. Jalowiecki-Duhamel L., Carpentier J., Ponchel A. // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, V. 32, P. 2439 – 2444
7. Maruya K., Takasawa A., Aikawa M., Hataoka T. and Domen K. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, V. 90, 6, P. 911-917
8. Wang N., Chu W., Zhang T., Zhao X.S. // *International journal of hydrogen energy*, 2012, V. 37, P. 19-30

**Каталитическая активность полифункциональных ионных жидкостей
в окислении модельных сернистых соединений**

Кедало А.А., Есева Е.А., Акоюн А.В.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, г. Москва, Россия
E-mail: nastya.kedalo@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме очистки нефти и продуктов ее переработки от серосодержащих соединений [1-2]. В связи с введением жестких экологических требований к топливам увеличивается потребность в поиске новых решений по очистке нефтяных фракций от сернистых соединений. Наиболее распространенный метод обессеривания – гидроочистка - требует высоких капитальных и энергетических затрат при ее внедрении, а рост содержания серы в углеводородном сырье ведет к ужесточению условий проведения этого процесса, что требует совершенствования имеющихся катализаторов и увеличения размеров реакторов [3]. В связи с удорожанием процесса гидроочистки все более широкое распространение получают безводородные методы обессеривания, наиболее перспективным из которых является окислительное обессеривание [4]. Метод основан на окислении сероорганических соединений с последующим их извлечением полярным растворителем или адсорбентом из углеводородной среды [5]. Одно из основных преимуществ окислительного обессеривания – мягкие условия проведения окисления (температуры до 80°C и атмосферное давление). Использование в качестве окислителя пероксида водорода – перспективно, поскольку он – экологически безопасный растворитель, продуктом его восстановления является вода.

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости на основе 1-метилимидазола и пиридина, содержащие в своем составе брэнстедовскую кислотность и атом переходного металла. Полученные катализаторы использованы для окисления сернистых соединений различной природы. Синтезированные полифункциональные ионные жидкости являются эффективными катализаторами процесса окислительного обессеривания. Достигнута 100%-ая конверсия метилфенилсульфида в мягких условиях.

Литература

1. Акоюн А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. // Журнал прикладной химии. 2018. Т.91. №4. С.457-471.
2. Ma X. L., Sun L., Song C. S. // Catalysis Today. 2002. V.77. N.1. P.107-116.
3. Bhutto A. W., Abro R., Gao S. R., Abbas T., Chen X. C., Yu G. R. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. V.62. P.84-97.
4. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A. // Catalysis Reviews-Science and Engineering. 2011. V. 53. N.3. P.199-255.
5. Babich I. V., Moulijn J. A. // Fuel. 2003. V.82. P.607-631.

Стерически объёмные арилоксиды диизобутилалюминия с различными орто-заместителями в арилокси-лигандах и их активирующая способность по отношению к металлоценовым катализаторам в полимеризации олефинов

**Жарков И.В., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н.,
Саратовских С.Л., Бравая Н.М.**

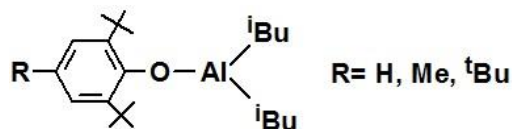
Младший научный сотрудник

Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые каталитические системы являются промышленно значимыми для получения ряда полиолефиновых материалов, к примеру, некоторых типов пропилена и различных двойных и тройных сополимеров. Одним из основных компонентов таких систем является активатор, в качестве которого традиционно используется метилалюмоксан (MAO). MAO, его производные, а также перфтолфенилборан и перфторфенилбораты, также используемые в качестве активаторов, имеют ряд существенных недостатков. В связи с этим, разработка новых классов активаторов является актуальной задачей в данной области.

Недавно было показано [1,2], что высокую активирующую способность проявляют стерически объёмные арилоксиды изобутилалюминия, содержащие две третбутильные группы в орто-положениях арилокси-заместителя:



Опубликованные данные говорят о перспективности такого класса активаторов, и логичной является задача проверки активирующей способности их производных, содержащих другие, в той или иной степени стерически затрудненные группы в орто-положениях.

В данной работе приводятся синтез и характеристика арилоксидов диизобутилалюминия: $[(ArO)Al^iBu_2]_2$ ($ArO=2\text{-}^iBu\text{-}C_6H_4O$ (Al_{tBP}), $2\text{-}Me,6\text{-}^iBu\text{-}C_6H_3O$ (Al_{MTBP}), $2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3O$ (Al_{tBP}), $2\text{-}Ph\text{-}C_6H_4O$ (Al_{PP}), $2,6\text{-}Ph_2\text{-}C_6H_3O$ (Al_{DPP}), $1\text{-}C_{10}H_7O$ (Al_{N-1}). Все эти соединения являются димерными, кристаллизуются из толуола, и для всех, кроме Al_{tBP} , были получены молекулярные структуры (РСА). Полученные арилоксиды были протестированы как активаторы для катализатора $rac\text{-}Et(2\text{-}Me)Ind_2ZrMe_2$ в гомополимеризации этилена, пропилена, в сополимеризации этилена с пропиленом, в тройной сополимеризации этилен/пропилен/5-этилиденнорборнен-2. Только Al_{MTBP} и Al_{DPP} проявили активирующие свойства. В докладе приводятся данные по активностям каталитических систем, молекулярно-массовым и физико-механическим характеристикам полученных полимеров. Для объяснения наличия или отсутствия каталитической активности изученных димерных арилоксидов проведены квантово-химические расчеты стабильности димеров и характерных энергий процесса активации. Сопоставление с полимеризационными данными демонстрирует прямую взаимосвязь каталитической активности с возможностью перехода алюминия в трехкоординированное состояние.

Литература

1. Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I. Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in Homo- and copolymerization of olefins // Journal of Applied Polymer Science 2016, V. 133, P. 43276.

2. Файнгольд Е.Е., Бравой Н.М., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., патент РФ на изобретение № 2588496, 27.06.2016.

Оксидные церий-оловянные катализаторы полного окисления CO, синтезированные с использованием темплата Плюроник-123

Жиляев К.А.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: lirokshd@gmail.com

Один из наиболее опасных загрязнителей воздушной оболочки Земли – монооксид углерода, антропогенными источниками которого служат транспортные средства, металлургические и другие производства. Каталитическое окисление до CO₂ – перспективный путь очистки газовых выбросов, причем оксидные катализаторы на основе диоксида церия служат хорошей альтернативой благородным металлам. Цель работы состояла в синтезе катализаторов CeSnO_x методом EISA (Evaporation-Induced Self-Assembly) [1,2] с использованием полимерного темплата Плюроник-123 и определении каталитических свойств в окислении CO.

Получены два образца CeSnO_x с разным соотношением Ce:Sn = 95:5 и 90:10. Согласно данным рентгенофазового анализа (Rigaku Uniflex IV, Япония), оба образца имеют структуру кубического CeO₂ (флюорит, карта ICDD-PDF 75-76), однако рефлексы несколько сдвинуты к малым углам, что указывает на встраивание меньших по размеру атомов Sn в структуру CeO₂. Исследование текстуры методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Autosorb, Quantachrom, США) показало, что образцы содержат преимущественно мезопоры диаметром 3.9 нм (метод ВЖН); их удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составляет ~ 66 м²/г.

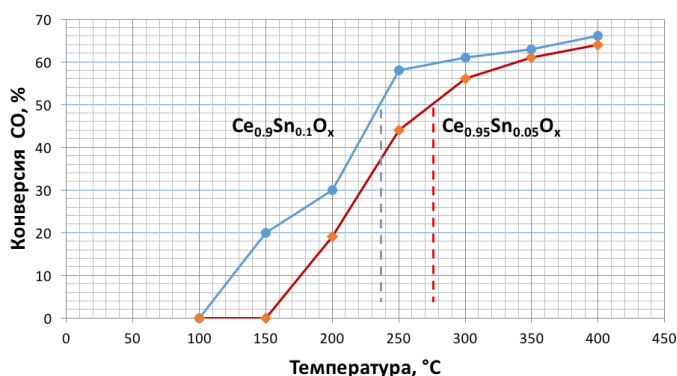


Рис. 1. Конверсия CO на CeSnO_x

приводит к улучшению каталитических свойств: температура полупревращения (T₅₀) CO на Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_x составила 236°C, на Ce_{0.95}Sn_{0.05}O_x — 274°C. Полная конверсия CO в условиях эксперимента не достигнута.

Литература

1. Prathap M. U. A. Srivastava R. Synthesis of nanoporous metal oxides through the self-assembly of phloroglucinol–formaldehyde resol and tri-block copolymer // J. Colloid Interface Sci. 2011. Т. 358. №. 2. С. 399-408,
2. Lundberg M. Skårman B. Wallenberg L. R. Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous CeO₂ // Microporous Mesoporous Mater. 2004. Т. 69. №. 3. С. 187-195.

Влияние связующего на каталитические свойства катализаторов на основе цеолитов семейства MWW в реакции алкилирования бензола пропиленом
Жмылев В.П.¹, Шкуропатов А.В.²

Аспирант

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

E-mail: gmylev@ips.ac.ru

В работе исследовалось влияние связующего компонента – оксида алюминия, перспективных цеолитных катализаторов на основе иерархического цеолита семейства MWW [1] на основные показатели реакции алкилирования бензола пропиленом.

Для приготовления экспериментальных образцов в качестве прекурсоров для Al_2O_3 были использованы бемит $AlOOH$ компании SASSOL и гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ отечественного производства, а также оксид кремния, прекурсором для которого являлся силиказоль, представляющий коллоидную поликремневую кислоту. В качестве добавки, используемой для регулирования прочностных и текстурных характеристик образцов, был использован каолин – природный слоистый алюмосиликат.

Опыты проводились на лабораторной проточной установке алкилирования бензола пропиленом [2] при следующих условиях: температура 205 °С, давление атмосферное, загрузка катализатора 1,5 см³, объемная скорость подачи сырья 8,8 ч⁻¹, время опыта 4 ч.

Как следует из результатов проведенных экспериментов (Таблица 1), исследованные

Таблица 1 – Показатели иерархических цеолитных катализаторов MWW

№ образца	Связующее	Концентрация кислотных центров по данным ТПД NH_3 , мкмоль/г	Выход ИПБ, %масс.
Образец №1	30% Al_2O_3 ($AlOOH$)	730	75,7
Образец №2	30% Al_2O_3 ($Al(OH)_3$)	800	78,8
Образец №3	30% Al_2O_3 + каолин	740	75,3
Образец №4	30% SiO_2	580	36,2
Образец №5	30% SiO_2 + каолин	620	42,5

образцы можно условно разбить на три группы, которые существенно отличаются по своим показателям. В первую группу входит один образец №2, который по основному показателю (выход кумола) проявляет высокую стабильность во времени. Во вторую группу входят образцы №1 и №3. Показатели образца №3 по сравнению с образцом №1 менее стабильны во времени, однако снижение происходит достаточно плавно. Третья группа состоит из двух образцов №4 и №5, показатели которых во времени резко снижаются. На основании полученных результатов по кислотности, активности и стабильности можно сделать вывод, что использование $Al(OH)_3$ отечественного производства в качестве прекурсора для Al_2O_3 не влияет негативно на кислотные свойства катализатора, что в свою очередь увеличивает выход целевого продукта реакции. Добавление каолина в этот катализатор улучшает прочностные характеристики, но снижает кислотность и, как следствие, выход кумола падает.

Литература

1. Пономарева О.А., Князева Е.Е., Шкуропатов А.В., Иванова И.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. Синтез и каталитические свойства цеолитов со структурой MWW в процессах нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2017, том 57, №6, с. 769-772
2. Герзелиев И.М., Остроумова В.А., Жмылев В.П., Хаджиев С.Н. Сравнительная оценка цеолитных катализаторов алкилирования бензола // Журнал прикладной химии. 2018, том 87, №6, с. 832-837

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

**DFT-исследование влияния строения компонентов металлоценовой
каталитической системы на энергетику образования каталитически активных
комплексов**

Жуков С.А.¹, Жарков И.В.², Файнгольд Е.Е.², Бравая Н.М.²

Студент, 3 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: zhukov_sergei_a@mail.ru

Металлоценовые каталитические системы широко используются для гомо- и сополимеризации алкенов. Существенный прогресс достигнут в молекулярном дизайне первого компонента – прекатализатора, комплекса переходного металла IV группы таблицы Менделеева с гапто-связанными лигандами. Благодаря большому набору структур пре-катализатора появилась возможность получения различных гомо- и сополимеров алкенов с широким набором свойств (сверхвысокомолекулярный полиэтилен, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), изотактический и синдиотактический полипропилен, сополимеры этилена с α -олефинами и др.). Вторым компонентом металлоценовых каталитических систем являются активаторы, такие как метилалюмоксан (MAO), перфторфенил бораны и бораты. К недостаткам MAO относятся высокая стоимость реагента, нестабильность при хранении вследствие реакций конденсации и применение его в большом мольном избытке по отношению к комплексу ($Al_{MAO}/Zr=10^3-10^4$ моль/моль). Чувствительность формируемых каталитически активных центров к присутствию примесей (влага, кислород) и способность к активации только алкилированных металлоценов ограничивают применение перфторарилборанов и боратов.

Не так давно было показано, что арилоксиды изобутилалюминия эффективно активируют металлоценовые комплексы в полимеризации алкенов [1]. Активность каталитических систем с новыми активаторами была сопоставима с MAO активированными катализаторами. Новый класс активаторов может стать эффективной заменой MAO для диметильных металлоценовых комплексов разного строения. Возможность молекулярного дизайна арилоксидалкилалюминиевых активаторов и определённости структур соединений открывают возможность к проведению теоретического поиска комбинаций металлоцен/активатор – потенциальных эффективных каталитических систем полимеризации алкенов. В этой связи целями проведённой работы были теоретическое исследование влияния строения арилоксидов алкилалюминия и металлоценовых комплексов на эффективность образования активированных комплексов (ионных пар) и каталитически активных интермедиатов в присутствии этилена с помощью квантово-химического метода в рамках теории функционала плотности и сопоставление полученных теоретических результатов с данными полимеризационных экспериментов.

В работе представлены результаты квантово-механических расчетов (метод DFT, функционал ω -B97XD) энергии диссоциации ионных пар ряда диметильных металлоценов (ΔH), активированных арилоксидами алкилалюминия, в газовой фазе, в растворителе и в присутствии этилена. Установлены ряды эффективности образования ионной пары и каталитически активных комплексов с этиленом между металлоценовыми комплексами разного строения и арилоксидами алкилалюминия. Полученные расчётные данные согласуются с экспериментальными результатами по полимеризации этилена.

Литература

1. E.E.Faingol'd, N.M. Bravaya, A.N. Panin et al. Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in homo- and copolymerization of olefins // Journal of Applied Polymer Science. 2016, №133, p. 43276.

**Механизм влияния затравки при кристаллизации цеолита со структурным типом
FAU(Y) по данным спектроскопии ЯМР твёрдого тела**
Засухин Д.С., Колягин Ю.Г., Иванова И.И.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

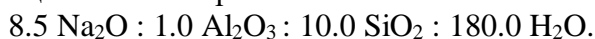
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: zasuhinds@gmail.com

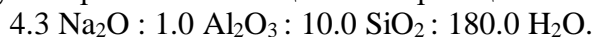
В настоящее время цеолит со структурным типом FAU(Y) является одним из наиболее широко используемых в промышленности цеолитных материалов. Он выполняет роль активного компонента большинства катализаторов процессов крекинга и гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций. В промышленных масштабах цеолит Y получают путем гидротермальной кристаллизации с использованием процедур старения геля и добавления различных затравок [1]. Однако четкого представления о механизме действия затравок до сих пор нет.

В данной работе мы исследовали процессы, протекающие в затравке и реакционной смеси во время старения и кристаллизации гелей, с помощью метода спектроскопии ЯМР твёрдого тела *in situ* на ядрах ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al и ^{29}Si .

В качестве основной была выбрана методика синтеза цеолита Y [3] с использованием высокощелочного затравочного геля состава:



Затравку оставляли стареть при комнатной температуре в течение суток, затем добавляли к гелю, получая при этом низкощелочной реакционный гель состава:



Кристаллизацию конечного реакционного геля проводили в тefлоновом автоклаве при температуре 70°C в течение 18 часов.

В ходе работы установлено, что для получения цеолита Y существенным является старение затравки. Это связано с тем, что в ходе старения такого геля, имеющего сравнительно большую щелочность, происходит конденсация Si-O-Si и Si-O-Al связей, ведущая к образованию активных в кристаллизации частиц. В то же время, образование подобных структур в низкощелочном реакционном геле затруднено. Вероятно, затравка, полученная при старении высокощелочного затравочного геля, попадая в реакционную смесь, работает как зародыши новой фазы, на которых непосредственно идёт рост кристаллов цеолита Y.

Из результатов, полученных в ходе кристаллизации в условиях *in situ*, следует, что цеолит Y в данных условиях формируется непосредственно в твердой фазе геля, без участия жидкой фазы. Такой вывод был сделан на основании полного отсутствия изменений в спектрах ЯМР на ядрах ^{29}Si в ходе кристаллизации.

Литература

1. Cejka J., Corma A., Zones S. (ed.). Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. – John Wiley & Sons, 2010.
2. Ivanova I. I. et al. Time-Resolved In Situ MAS NMR Monitoring of the Nucleation and Growth of Zeolite BEA Catalysts under Hydrothermal Conditions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Т. 56. – №. 48. – С. 15344-15347.
3. Robson H. Verified synthesis of zeolitic materials. – Gulf Professional Publishing, 2001.

Селективная димеризация этилена на каталитических системах на основе комплексов никеля (II) с замещенными бисазолилметанами
Зубкевич С.В.

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

E-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

Одной из наиболее важных характеристик процесса каталитической олигомеризации этилена является высокая селективность по одному из целевых продуктов – бутену-1, гексену-1 или октену-1, которые в свою очередь применяют в процессе получения ЛПЭНП, синтетических лубрикантов и детергентов. Для решения этой задачи применяют катализаторы на основе координационных соединений хрома [1], титана [2] и никеля [3].

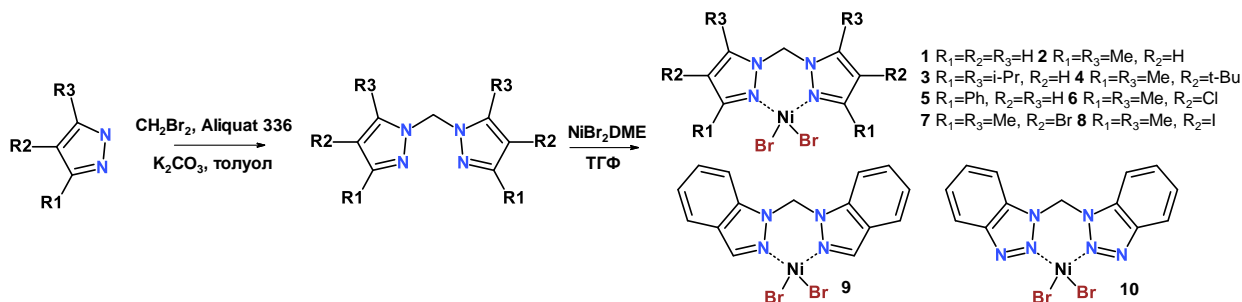


Рис 1. Схема синтеза комплексов никеля (II) с бисазолилметанами.

В рамках данной работы нами получены 10 комплексов Ni (II) с замещенными бисазолилметанами и изучены их каталитические свойства в реакции олигомеризации этилена при активации Et₂AlCl или Et₃Al₂Cl₃. Все исследованные системы селективно димеризуют этилен (до 95,7 % бутенов, до 93,1 % бутена-1 в бутеновой фракции) с активностями до 1240 кг/моль Ni ч⁻¹ атм⁻¹. Показано, что данные системы способны катализировать алкилирование толуола по Фриделю-Крафтсу полученными терминальными олефинами в тандемном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-03-01112_A).

Литература

1. Bariashir, C. et. al. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. // *Coord. Chem. Rev.* 2019, 385, 208–229.
2. Ishii, S. et. al. Development of new selective ethylene trimerization catalysts based on highly active ethylene polymerization catalysts. // *Catal. Today* 2018, 303, 263–270.
3. Bryliakov, K. P.; Antonov, A. A. Recent progress of transition metal based catalysts for the selective dimerization of ethylene. // *J. Organomet. Chem.* 2018, 867, 55–61.

Исследование влияния носителя хромосодержащего катализатора на реакцию дегидрирования пропана в присутствии CO₂

Игонина М.С.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: maria.igonina1996@yandex.ru

В последние годы значение процесса дегидрирования пропана в пропилен возрастает из-за растущего спроса на пропилен, так как он является сырьем для получения акрилонитрила, пропиленоксида, акриловой кислоты, полипропилена и др. [1]. Реакция дегидрирования пропана может протекать на Cr-, Zn-, Ga-, Fe-, V- и Ni- катализаторах [2-4]. Наибольшей активностью на сегодняшний день в реакции каталитического дегидрирования пропана в пропилен обладают катализаторы на основе оксида хрома.

Был проведен систематический анализ физико-химических свойств аморфных кремнеземов и приготовленных на их основе катализаторов CrO_x/SiO₂ с различным содержанием хрома. Методом УФ-ВИД-спектроскопии диффузного отражения изучена структура частиц оксида хрома на поверхности носителя, выявлена зависимость каталитических свойств от состояния хрома [5].

Для получения более активного катализатора на основе оксида хрома должна быть достигнута высокая дисперсность частиц оксида хрома. По этим причинам большое внимание уделяется высокопористым носителям, таким как мезопористые сита. Высокая площадь поверхности мезопористых материалов позволяет создавать гораздо большее количество окислительно-восстановительных центров Cr-катализаторов по сравнению с традиционными SiO₂-носителями [6].

В проведенном исследовании был синтезирован ряд нанесенных и внедренных в процессе синтеза хромовых катализаторов окислительного дегидрирования пропана на мезопористом молекулярном сите МСМ-41. Были изучены физико-химические свойства полученных образцов и оценена их каталитическая активность в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO₂.

Литература

1. Grabowski R. Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C2-C3 Alkanes on Oxide Catalysts // *Catal. Rev.* 2006, №46. P. 199–268.
2. Popov A.G., Smirnov A.V., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Kalistratova E. A., Klementiev K.V., Gruenert W., Ivanova I.I. Ni- Co-, Fe-, Zn-containing silicalites-1 in propane conversion // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2010, №134. P. 124-133
3. Wu R., Xie P., Cheng Y. Hydrothermally prepared Cr₂O₃-ZrO₂ as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂ // *Catalysis Communications.* 2013, №39. P. 20-23.
4. Sun Y., Gao Y., Wu Y. Effect of sulfate addition on the performance of Co/Al₂O₃ catalysts in catalytic dehydrogenation of propane // *Catalysis Communications.* 2015, №60 P. 42-45.
5. Тедеева М.А., Кустов А.Л., Прибытков П.В., Леонов А.В., Дунаев С.Ф. Дегидрирование пропана в реакции с CO₂ на нанесенных катализаторах CrO_x/SiO₂ // *Журнал физической химии.* 2018. № 12. С. 1879-1884
6. Jesper J. H., Sattler B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 10613–10653.

**Катализаторы полимеризации этилена на основе имидохлоридных
и имидо-н-пропоксидных комплексов ванадия(V)**

Кайда А.С.¹, Жижко П.А.², Зубкевич С.В.¹

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

² ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

E-mail: a-kayda@mail.ru

Имидные комплексы ванадия (V) интересны тем, что могут проявлять реакционную способность, аналогичную металлоценам, в катализе полимеризации олефинов [1]. Ранее группой Номуры была широко исследована тема синтеза и каталитических свойств имидохлоридов ванадия (V) [2].

В рамках данной работы были получены и охарактеризованы 6 комплексов имидованадия (V) (Рис. 1). Для синтеза использовалась реакция оксопроизводных ванадия (VOCl₃ и VO(OⁿPr)₃) с соответствующими N-сульфиниланилинами (ArN=S=O). Смещение равновесия за счет удаления образующегося SO₂ позволяет достичь количественной конверсии и обеспечивает высокие выходы целевых соединений.

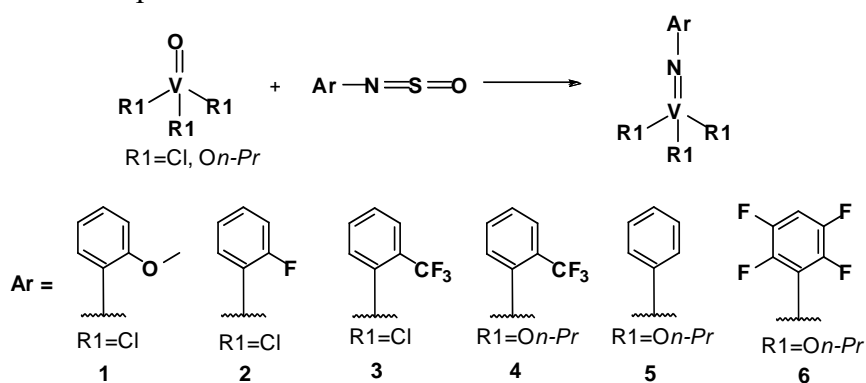


Рис. 1. Схема синтеза имидохлоридов и имидо-н-пропоксидов ванадия (V)

Имидохлориды ванадия (V) полимеризуют этилен с активностями до 630 кг/моль V ч⁻¹ атм⁻¹ (комплекс **3**) при активации смесью Et₂AlCl/EtOOCCL₃. Исследования каталитических свойств имидопропоксидов ванадия (V) в настоящее время продолжают.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-33-20091 мол_a_вед).

Литература

1. Cundari, T. R. Transition metal imido complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7879–7888.

2. Nomura, K.; Zhang, S. Design of Vanadium Complex Catalysts for Precise Olefin Polymerization. // *Chem. Rev.* 2011, 111, 2342–2362

Гидроформилирование этилена на родиевых катализаторах в средах, обогащенных инертными углеводородами

Карасаева М.М., Горбунов Д.Н.

Студентка 4-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: suskab_91@mail.ru

Предприятия по переработке нефти, располагающие установками крекинга углеводородов, помимо целевых товарных продуктов вырабатывают значительное количество этилена и насыщенных газов C_2+ . Газы каталитического крекинга, в зависимости от процесса, в котором они образуются, могут содержать до 20% масс. этилена – перспективного сырья для получения оксигенатов гидроформилированием (рис. 1, поток I) [1]. Проведение гидроформилирования этилена нефтезаводских газов требует подачи в реактор синтез-газа. Реализация процессов переработки с использованием технологий мембранного концентрирования этилена, оксикрекинга и матричной конверсии позволяет получить обогащенные этиленом газовые смеси, содержащие также достаточное количество водорода и монооксида углерода (рис. 1, потоки II-IV), что позволяет проводить синтез кислородсодержащих соединений непосредственно из образующихся газовых смесей без создания отдельной установки производства синтез-газа [2]. Выбор способа переработки зависит от состава исходного нефтезаводского газа.

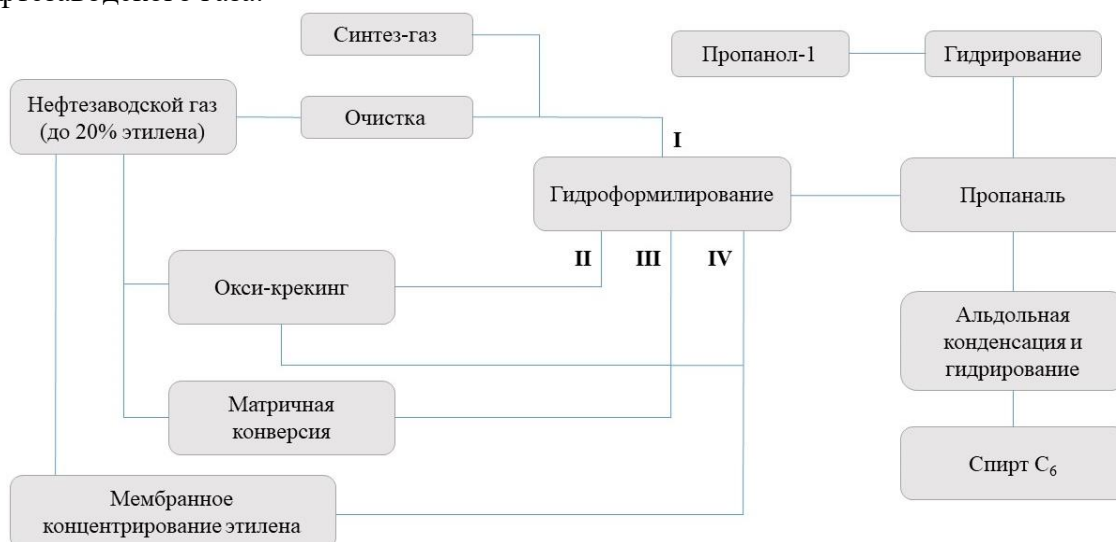


Рис. 1. Пути переработки нефтезаводских газов

Для изучения реакции гидроформилирования этилена в качестве модельной была взята смесь газов состава $C_2H_4:CO:H_2:CH_4 = 1:1:2:1$. Опыты проводили в стационарном реакторе высокого давления с механическим перемешиванием, в качестве растворителя использовали толуол, каталитическая система включала комплекс родия $Rh(acac)(CO)_2$ и лиганд PPh_3 , мольное соотношение этилен/ $Rh = 2000$. Показано, что 90%-я конверсия этилена при проведении реакции при $80^\circ C$ и начальном давлении 10,0 МПа достигается менее чем за 10 минут проведения реакции, селективность по пропанолу – 97%.

Литература

1. X. B. Luo, M. H. Wang, X. G. Li, et al. // Fuel. 2015. V. 158. P. 424
2. А. В. Озерский, А. В. Никитин и др. // ЖПХ 2018. Т. 91, № 12. С. 1790.

Свойства никель-сульфидного катализатора в процессе деоксигенации жирных кислот

Карпов В.М.

Аспирант

Российский технологический университет (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

E-mail: mikki_992@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется роли размера и формы частиц катализатора в каталитических процессах, однако из литературных данных следует, что влияние этих факторов в большинстве случаев индивидуально для каждого процесса [1-5]. Начальным шагом для изучения таких эффектов в каталитической системе является изучение зависимости параметров катализатора от условий его приготовления.

В качестве модельной системы выбрана реакция деоксигенации стеариновой кислоты на никелевом катализаторе, нанесенном на силикагель и полученном из соответствующего сульфата. Выбор обусловлен высокой эффективностью такого катализатора [6].

Изучена зависимость степени превращения и селективности в модельной реакции от концентрации никеля на носителе (1,5; 3; 6%). Выделены эффекты, вызванные состоянием активного компонента катализатора, путем фиксации содержания никеля и носителя в реакционной смеси на уровне катализатора, содержавшего 3% никеля и получена зависимость «удельных» параметров катализаторов от концентрации никеля на носителе.

Полученные зависимости в-основном носят экстремальный характер с оптимумом концентрации никеля в катализаторе около 3%. Таким образом, состояние активного компонента зависит от его концентрации на поверхности носителя.

Литература

1. Bergamaski K., Pinheiro A. L. N., Teixeira-Neto E., Nart F. C. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts // J. Phys. Chem. B 2006, N. 110, P. 19271-19279.
2. Reske R., Mistry H., Behafarid F., Cuenya B. R., Strasser P. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO₂ on Cu Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2014, No. 136, P. 6978-6986.
3. Wilson O. M., Knecht M. R., Garcia-Martinez J. C., Crooks R. M. Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol // J. Am. Chem. Soc. 2006, N. 128, P. 4510-4511.
4. Zhou W. P., Lewera A., Larsen R., Masel R. I., Bagus P. S., Wieckowski A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid // J. Phys. Chem. B 2006, N. 110, P. 13393-13398.
5. Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films 2010, N. 518, P. 3127-3150.
6. Кузнецов П.С. Каталитическая деоксигенация жирных кислот, получаемых из масел и жиров, в высшие олефины // дис. канд. хим. наук: 02.00.04, Москва, 2017.

Гидрирование CO₂ на нанесенных Cu-Zn катализаторах в суб- и сверхкритических условиях

Ким К.О., Кустов А.Л.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: box24536@gmail.com

На сегодняшний день выброс CO₂ в атмосферу является серьезной проблемой для экологии. Существует несколько способов ее решения, одним из которых является химическая конверсия CO₂ с целью получения ценных продуктов. CO₂ можно превратить в углеводороды и прочие органические соединения путем прямого гидрирования или через стадию образования СО с последующим проведением синтеза Фишера-Тропша.

Одним из ценных продуктов прямого гидрирования CO₂ является метанол. Метанол может использоваться как добавка к топливу, повышающая его октановое число, а также для последующего использования его в синтезе других соединений [1]. Однако данная реакция имеет ряд недостатков, одними из которых являются невысокая производительность катализаторов и дезактивация последних продуктами реакции. Проведение данной каталитической реакции в сверхкритических условиях могло бы способствовать решению этих проблем.

Сверхкритические среды характеризуются высокой плотностью и скоростью диффузии по сравнению с газовой фазой, хорошей растворяющей способностью и массопереносом, что делает их привлекательными средами для проведения гетерогенно-каталитических реакций. Проведение реакции окислительного дегидрирования CO₂ в сверхкритическом состоянии позволило бы увеличить производительность катализатора за счет высокой плотности среды, а увеличение диффузии обеспечивает ускорение подвода реагентов к активным центрам катализатора и отвода продуктов от них [2].

Целью работы являлось исследование гидрирования CO₂ на Cu-Zn нанесенных катализаторах на различных оксидных подложках. Реакция исследовалась в широком диапазоне температур в газовой фазе и в сверхкритических условиях. Была синтезирована серия катализаторов методом пропитки по влагоемкости с различными концентрациями меди и цинка. Было показано, что увеличение меди в составе катализатора ведет к увеличению конверсии CO₂. Также была рассмотрена зависимость влияния концентрации цинка на селективность по метанолу при различных температурах.

Литература

1. Dasireddy V.D.B.C., Štefančič N.S., Huš M., Likožar B. Effect of alkaline earth metal oxide (MO) Cu/MO/Al₂O₃ catalysts on methanol synthesis activity and selectivity via CO₂ reduction // Fuel, 2018, 233, 103-112.

2. Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O., Igonina M.S., Kustov L.M. Direct hydrogenation of CO₂ on deposited iron-containing catalysts under supercritical conditions // Mendeleev Communications, 2018, 28(2), 147-149.

Влияние точечных дефектов на электрокаталитические свойства графена

Кисленко В.А.^{1,2}, Кисленко С.А.^{1,2}

Студент

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
факультет молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия

²Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: vitaly.kislenko@gmail.com

В области создания эффективных и дешевых электрокатализаторов для процессов электрохимического преобразования энергии можно выделить направление исследований, связанное с изучением кинетики редокс процессов на поверхности углеродных материалов, содержащей различные дефекты. На сегодняшний день накоплен большой массив экспериментальных данных, показывающих электрокаталитическую активность точечных топологических дефектов, примесных атомов, а также функциональных групп на поверхности графенов и нанотрубок. Данные эффекты требуют теоретического объяснения и развития возможностей количественного прогноза ввиду важности таких приложений, как топливные элементы и металл-воздушные батареи.

В данной работе исследована реакция гетерогенного переноса для следующего набора точечных дефектов графена: единичная вакансия, дефект Стоуна-Уэльса, двойные вакансии C585, C555-C777 и C5555-C6-C7777. Выбор данных дефектов определяется тем, что их наличие приводит к возникновению локальных электронных состояний вблизи уровня Ферми [1-3], обеспечивающих наибольший вклад в кинетику гетерогенного переноса электрона. Ускоренный перенос электрона на вакансиях в графене по сравнению с бездефектной поверхностью показан экспериментально [4].

Для вышеуказанного набора дефектов методом DFT рассчитана плотность электронных состояний, что позволило получить константы скорости прямого и обратного гетерогенного переноса электрона на поверхности графена с дефектом в зависимости от стандартного потенциала, энергии реорганизации и перенапряжения в рамках модели Геришера-Маркуса с учетом квантовой емкости графена. Данный этап даст возможность предварительно ранжировать электрокаталитическую эффективность исследуемых дефектов по отношению к различным окислительно-восстановительным парам.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 18-03-00773.

Литература

1. Ugeda, M.M., Brihuega, I., Guinea, F., and Gómez-Rodríguez, J.M. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism // *Physical Review Letters*, 2010, 104(9), p. 096804
2. Ugeda, M.M., Brihuega, I., Hiebel, F., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Gómez-Rodríguez, J.M., Ynduráin, F. Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene // *Physical Review B*, 2012, 85(12), p. 121402
3. Igami, M., Nakada, K., Fujita, M., and Kusakabe, K. Effect of topological defects in graphite // *Czechoslovak Journal of Physics*, 1996, 46(5), p. 2715-2716
4. Zhong, J.-H., Zhang, J., Jin, X., Liu, J.-Y., Li, Q., Li, M.-H., Cai, W., Wu, D.-Y., Zhan, D., Ren, B. Quantitative Correlation between Defect Density and Heterogeneous Electron Transfer Rate of Single Layer Graphene // *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(47), p. 16609-16617

Серебросодержащие катализаторы для электроокисления ацетальдегида

Клейникова С.А.,^{1,2} Золотухина Е.В.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики, Москва, Россия

E-mail: ksofi3003@gmail.com

Проблема извлечения альдегидов из растворов соответствующих одноатомных спиртов в настоящее время решается экстракционными и сорбционными методами, а связанная с этим проблема селективного определения альдегидов, в частности, ацетальдегида, - исключительно хроматографическими методами [1], хотя электрохимическому окислению ацетальдегида в водной среде посвящено множество работ. Имеются лишь отдельные сведения о возможности электрохимического определения в присутствии спирта [2].

Ранее проведенные нашей группой исследования выявили возможность использования серебросодержащих композитов для селективного окисления ацетальдегида (этанала) в этаноле в кислородной атмосфере [3]. Для установления механизма этого процесса, а также для оценки возможности селективного определения ацетальдегида в этаноле в данной работе изучали закономерности процесса электроокисления ацетальдегида на серебряном катализаторе в присутствии этанола.

Процесс электроокисления проводили в щелочных водных и водно-этанольных растворах с использованием дискового серебряного электрода, используя метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Было выявлено, что общий положительный заряд за цикл прямопропорционален концентрации альдегида в водном растворе вплоть до 30 мМ. При этом интенсивность окисления существенно зависит от состояния поверхности. Предварительное окисление серебряной поверхности при потенциалах образования $\text{Ag}(\text{OH})_{\text{адс}}$ [4] обеспечивает большие токовые отклики по сравнению с неокисленной поверхностью серебра, что коррелирует с данными [3].

Показано, что в водно-спиртовом растворе токовые отклики реакции окисления этанола отсутствуют и для предварительно окисленного, и для неокисленного серебряного электрода. В присутствии ацетальдегида в щелочном 4М растворе этанола на ЦВА возникают токовые отклики, при этом положительный заряд за цикл так же демонстрирует линейную зависимость от концентрации ацетальдегида вплоть до 10 мМ, что свидетельствует о перспективности применения таких материалов для селективного электроокисления ацетальдегида в этаноле.

Литература

1. Santos A.L., Takeuchi R.M., Munoz R.A.A. et al. Electrochemical Determination of Organic Compounds in Automotive Fuels // *Electroanalysis*. 2014, №26. p. 233–242.
2. Shereema R.M., Nambiar S.R., Shankar S.S. et al. CeO₂-MWCNT nanocomposite based electrochemical sensor for acetaldehyde // *Analytical methods*. 2015, № 7, p. 4912–4918.
3. Sakardina E.A., Kravchenko T.A., Zolotukhina E.V. et al. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation // *Electrochimica Acta*. 2015, №179. p. 364–371.
4. Лесных Н.Н., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. Условия возникновения питтинговых поражений серебра в щелочных средах // *Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация*. 2008, №2, с. 41–47.

Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Me/C композитов на основе Pd, Co и Ni

Клоков С.В.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: servadklokov@gmail.com

Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) является эффективным способом утилизации хлорорганических отходов. Высокоактивны в этой реакции катализаторы на основе металлов VIII группы. В настоящей работе проведено сравнение каталитических свойств в ГДХ хлорбензола (ХБ) трёх систем Me/C (Me = Pd, Co или Ni), приготовленных пиролизом древесных опилок, пропитанных раствором нитрата металла.

Характеристики полученных катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики Pd/C, Co/C и Ni/C

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	Содержание металла, масс. %	Степень окисления металла (РФЭС)	Размер частиц d _n , нм (ПЭМ)
Pd/C	148	0.56	Pd ²⁺ :Pd ⁰ = 5:95	3.7
Co/C	261	1.30	Co ²⁺ :Co ⁰ = 100:0	3.9
Ni/C	320	0.97	Ni ²⁺ :Ni ⁰ = 74:26	5.9

В ходе пиролиза протекает полное восстановление Pd и частичное – Ni: по данным ТПВ и РФЭС, Pd/C содержит только Pd⁰, образец Co/C – CoO, а образец Ni/C – NiO и Ni (табл. 1). По данным ПЭМ, металлсодержащие частицы в композитах расположены как на поверхности, так и в объёме полученного в ходе пиролиза опилок углерода невысокой степени активации, причем на поверхности они покрыты тонкой углеродной оболочкой.

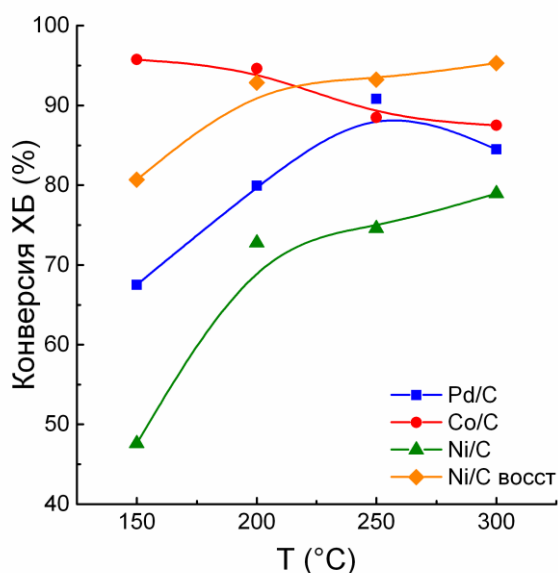


Рис. 1. Зависимость конверсии ХБ от времени в присутствии Pd/C, Co/C и Ni/C

опыта максимальны для Pd/C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785.

Каталитические свойства образцов испытаны в парофазном ГДХ ХБ (подача H₂ 12 мл/мин, ХБ 0.01 ммоль/мин, 8 мг катализатора). Образцы Pd/C и Co/C перед ГДХ не восстанавливали, ГДХ в присутствии Ni/C проводили после предварительного восстановления при 350°C и без него (рис. 1). Видно, что среди невосстановленных образцов наибольшую конверсию ХБ обеспечивает Co/C, не содержащий Co⁰. Рост конверсии ХБ на Ni/C с 48% до 73% при увеличении температуры реакции, как и повышение конверсии ХБ до 80-95% в результате предварительного восстановления Ni/C, вызваны увеличением доли Ni⁰ в катализаторе, т.е. активные центры ГДХ образованы металлическим Ni, в отличие от Co/C, где ГДХ протекает на CoO. Величины TOF при всех температурах

**Особенности реакции циклизации 1,2-дигалоаренов
на никелевых катализаторах с диазабутадиеновыми лигандами**
Кудакина В.А.

*Младший научный сотрудник
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vera257@list.ru*

Трифенилены, тетрафенилены и их производные находят широкое применение в супрамолекулярной химии и химии материалов. В частности, они используются как жидкие кристаллы, элементы органических светоизлучающих диодов, а так же в качестве хиральных катализаторов и ключевых строительных блоков при синтезе более сложных молекул [1,2]. В связи с этим, разработка эффективного, дешёвого и универсального метода синтеза таких соединений представляет особый практический интерес.

Для получения симметричных трифениленов весьма удобными субстратами являются 1,2-дигалоарены, однако существует не так много примеров их использования для этих целей. Как правило, в этих примерах из указанных соединений первоначально получают реактивы Гриньяра, поэтому область применения таких методов для получения функционализированных структур сильно ограничена. При синтезе тетрафениленов 1,2-дигалоарены не используются вовсе - в данном случае наиболее распространёнными субстратами для получения целевых соединений являются бифенилы с различными заместителями в 2,2'-положениях. Таким образом, поиск каталитической системы, способной промотировать циклическую тетрамеризацию 1,2-дигалоаренов может представлять особый интерес с научной и прикладной точек зрения.

Ранее [3] нами продемонстрировано, что никелевые катализаторы с диазабутадиеновыми лигандами обладают высокой активностью в реакции гомосочетания различных арилгалогенидов. В данной работе мы продолжили изучать синтетические возможности вышеупомянутой каталитической системы, выбрав в качестве исходных соединений 1,2-дигалоарены (ArHal_2 , где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). В результате этого исследования показано, что природа галогена в субстрате и выбор лиганда оказывают существенное влияние на структуру образующегося в результате реакции циклического продукта, а при оптимальном подборе этих параметров могут быть получены трифенилены либо тетрафенилены различной структуры с хорошими выходами (до 90%).

Литература

1. Tschierske C. Non-conventional soft matter // Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry. 2001, №97. p.191–267.
2. Hägele C., Wuckert E., Laschat S., Giesselmann F. Anomalous odd–even effects in columnar and smectic phases of discotic tetraphenylenes // ChemPhysChem. 2009, №10. p. 1291– 1298.
3. V. Valaeva, A. Asachenko, P. Kulyabin, V. Flid and A. Voskoboinikov. New catalyst for homocoupling of aryl halides based on nickel complexes with diazabutadiene ligands // Russian Journal of Organic Chemistry. 2011, №47. p. 1774–1776.

Каталитический крекинг обессеренного вакуумного газойля в присутствии серопонижающих добавок на основе алюмосиликата Al-MCM-41

Левшаков Н.С.

Аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Levshakov_nikk@bk.ru

В последние годы наблюдается тенденция к ужесточению требований к моторным топливам по содержанию серы. В связи с этим появляется необходимость развивать новые, более эффективные способы уменьшения содержания серы в товарном топливе. Традиционно, количество серы в нефтепродуктах снижают с помощью гидроочистки и гидрокрекинга. Альтернативой могут служить безводородные методы, достоинство которых – отсутствие дорогостоящего водорода, использование которого приводит к снижению октанового числа. Следовательно, необходимо оптимизировать условия для процессов дальнейшей переработки обессеренного вакуумного газойля (ОВГ). Цель данной работы состояла в определении оптимальных условий крекинга ОВГ в присутствии серопонижающих добавок на основе алюмосиликата Al-MCM-41.

Вакуумный газойль (ВГ) подвергался окислительному обессериванию с последующей экстракцией сульфонов (рис.1) [1]. Обессеренный ВГ (0,2 мас% серы) подвергался каталитическому крекингу на установке со стационарным слоем катализатора на установке ASTM D 3907 [2]. Крекинг проводили при 460-540 °С с соотношением катализатор/сырье от 2,4 до 3,9. В качестве каталитической смеси использовали промышленный равновесный цеолитсодержащий катализатор крекинга и добавку состава 5%Mg-Al-MCM-41/Al₂O₃ и 5%Zn-Al-MCM-41/Al₂O₃ (Al-MCM-41/Al₂O₃ = 60/40). Содержание серы определяли с помощью анализатора серы АСЭ 2, содержание кокса - гравиметрическим методом. Следует отметить, что в результате крекинга ОВГ образуется в 4 раза меньше кокса по сравнению с крекингом ВГ, не подвергнутого окислительному обессериванию.

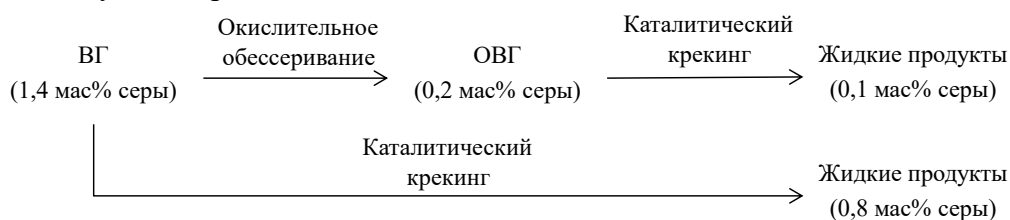


Рис. 1. Схема обработки вакуумного газойля

В результате испытаний установлено, что оптимальная температура крекинга тяжелого углеводородного сырья составляет 500°C. Использование цинксодержащего катализатора приводит к более высоким выходам светлых фракций и к меньшему содержанию серы в жидких продуктах каталитического крекинга, чем при использовании магнийсодержащего катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг." мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

Литература

[1] Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья //Росс. Хим. Журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 4. – С. 32.

[2] ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3907 / D3907M-13, Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, www.astm.org.

Синтез комплексов платины(0) с диалкилбиарилфосфиновыми лигандами, их структура и каталитическая активность

Лукин Р. Ю., Яхваров Д.Г.

Студент

Казанский Федеральный Университет, г. Казань, Россия

E-mail: Ruskinkot@mail.ru

Развитие новых подходов к дизайну и синтезу фосфиновых лигандов внесло огромный вклад в развитие катализа соединениями переходных металлов. Стерические и электронные свойства фосфинов могут быть легко варьированы независимо друг от друга. Эта особенность позволяет заранее моделировать структуру координированных форм фосфинов, позволяя создавать модели структура-свойство.

Нами проведен синтез 6 комплексов платины(0) с рядом биарилфосфиновых лигандов путем реакции между винилсилоксановыми комплексами платины и диарилфосфинами. Охарактеризованы их спектроскопические свойства, а также структура методом рентгеноструктурного анализа.

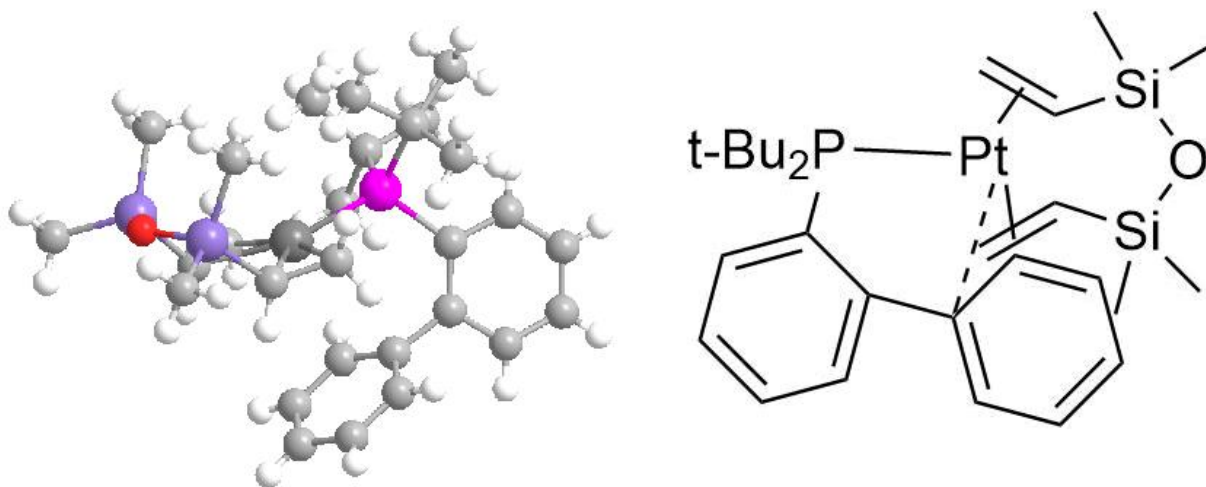


Рис. 1. Структура комплекса платины с ди(трет-бутил)-2-фенилфенилфосфином и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном.

Полученные комплексы имеют высокую каталитическую активность в реакции гидросилилирования фенилацетилена дифенилсиланом, давая выход $\beta(Z)$ продукта от 84 до 100%. Структурной особенностью некоторых комплексов является наличие π взаимодействий между центральным атомом платины и арильной группой.

Комплексы никеля (II) с тетрадентатными NNNO-гетероскорпионатными лигандами - катализаторы олигомеризации этилена.

Магомедов К.Ф.¹, Зубкевич С.В.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ax1rnoston@gmail.com

Получение высших α -олефинов, находящих применение в сополимеризации с этиленом и пропиленом, а также для получения высших спиртов, детергентов и базовых синтетических масел – перспективное направление в области нефтехимии [1].

Ранее в нашей лаборатории получена серия гетероскорпионатных комплексов никеля (II), которые показали высокую активность (до 300 кг_{олиг}/(моль(Ni)*ч*атм) и селективность (до 92% по бутену-1) в олигомеризации этилена [2]. В данной работе получены и охарактеризованы новые комплексы Ni (II) с тетрадентатными гетероскорпионатами, содержащими различные заместители в 3 и 5 положениях пиразольного кольца; в рамках изучения каталитических свойств установлено влияние этих заместителей на активность и селективность системы.

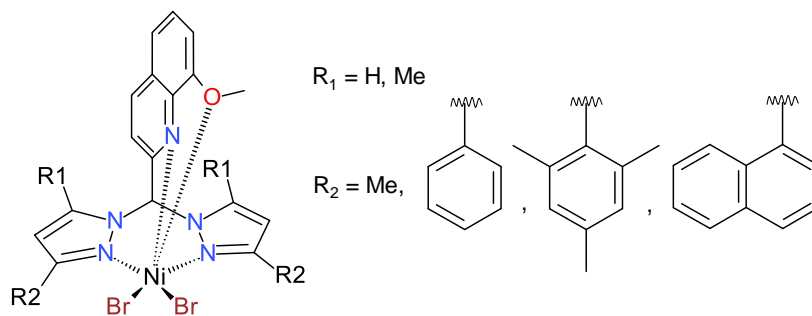


Рис. 1. Предполагаемые структуры синтезированных комплексов никеля (II).

Каталитические испытания с различными активаторами (Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EtAlCl_2 , MAO, Et_3Al , $i\text{-Bu}_3\text{Al}$) показали, что наиболее активные системы получаются при использовании хлоралюминийорганики, ведутся дальнейшие исследования систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-33-20091 мол_a_вед).

Литература

1. Shaoli W. et al. Recent progress on nickel-based systems for ethylene oligo/polymerization catalysis. // J Organomet Chem 2014, 751, 717-741.
2. Zubkevich, S. V. et al. Synthesis and reactivity in ethylene oligomerization by heteroscorpionate dibromonickel(II) complexes. // Inorganica Chim. Acta 2017, 458, 58–67.

**Палладиевые катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов
для селективного гидрирования непредельных соединений**

Макеева Д.А., Куликов Л.А.

Студент

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: d-makeeva95@yandex.ru

Целью данной работы являлось исследование активности трех катализаторов на основе наночастиц палладия, инкапсулированных для стабилизации в поры различных мезопористых ароматических каркасов, в реакции гидрирования непредельных субстратов.

Мезопористые ароматические каркасы — это полимерные носители, состоящие из соединенных друг с другом в упорядоченную структуру ароматических колец. Они характеризуются высокой удельной площадью поверхности (до 550 м²/г), химической и физической стабильностью. Простота методов функционализации как самих каркасов, так и используемых для их синтеза мономеров позволяют управлять размерами пор и свойствами материала и влиять на размеры наночастиц, активность и селективность катализаторов.

В работе синтезированы три каркаса: PAF-20, *пост*-PAF-20-NH₂ (уже готовый носитель был модифицирован аминогруппами) и *пре*-PAF-20-NH₂ (один из мономеров, используемый в синтезе каркаса, был функционализирован аминогруппами). Показано, что катализаторы, модифицированные аминогруппами, отличаются высокой селективностью в гидрировании тройных связей до двойных, но уступают в активности катализатору с нефункционализированным носителем.

Результаты экспериментов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Выход продуктов гидрирования непредельных соединений для катализаторов Pd-PAF-20, *пост*-Pd-PAF-20-NH₂ и *пре*-Pd-PAF-20-NH₂

Субстрат	Продукты реакции	Выход, %		
		<i>Pd</i> -PAF-20	<i>пост</i> -Pd-PAF-20-NH ₂	<i>пре</i> -Pd-PAF-20-NH ₂
Стирол	Этилбензол	2	<1	-
Фенилацетилен	Стирол	59	30	31
	Этилбензол	3	1	1
Октин-1	Октен-1	66	26	29
	Октан	2	4	<1
Октин-4	Октен-4	79	4	32
Октен-1	транс-октен-2	8	<1	24
	цис-октен-2	8	<1	17
	Октан	21	3	34
2,5-диметилгексадиен	2,5-диметилгексен-3	8	2	15
	2,5-диметилгексан	32	<1	2

Условия реакции: катализатор (1 мг, 5 масс.% Pd), субстрат:Pd = 27000:1 (моль), 10 атм. H₂, 60°C, 30 мин.

Синтез циклических ацеталей в условиях тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации этилена

Мацукевич Р.П., Горбунов Д.Н.

Студент 2-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: suskab_91@mail.ru

Функционализация полиолов способом ацетализации или кетализации открывает возможности вовлечения в производственные цепочки возобновляемого сырья (полиолы, растительного типа) для получения новых соединений, которые могут использоваться в качестве более экологичных аналогов известных на сегодняшний день соединений. Ацетали имеют перспективы использования в качестве растворителей, ароматических веществ, компонентов бионефти, смазок и добавок к топливам.

В данной работе предложен *тандемный* (без выделения промежуточных соединений) способ функционализации полиолов пропаналем, который образуется по реакции гидроформилирования этилена. В качестве каталитического прекурсора в гидроформилировании использовался ацетилацетонатодикарбонил родия, в качестве водорастворимого лиганда – TPPTS (трисульфированный трифенилфосфин), а кислотного сокатализатора – 1М H₂SO₄. Использование данного подхода позволяет осуществлять отделение продуктов реакции от компонентов каталитической системы (рис 1).

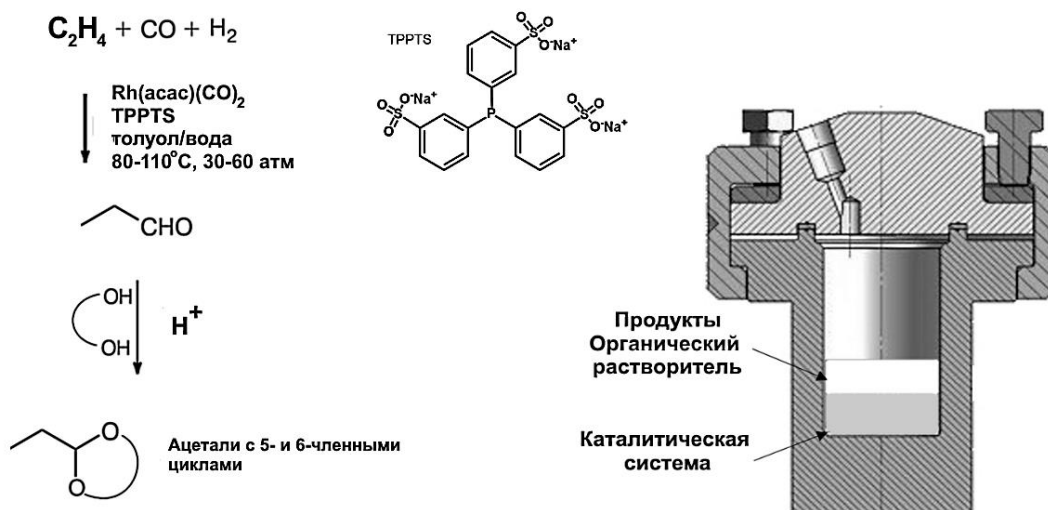


Рис. 1. Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации

При выполнении каталитических экспериментов в качестве модельного субстрата использовали этилен. Показана возможность синтеза циклических ацеталей различного строения, используя в качестве реагентов полиолы, такие как этиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, пинакон, ксилит, сорбит и глюкозу. Показано, что выходы ацеталей достигают 50-90%. Количественный анализ выполняли методом ГЖХ, а качественное определение структуры образующихся продуктов - методами ЯМР ¹H и ¹³C и ГХ-МС.

Синтез образцов $\text{CrO}_y/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ с использованием бета-циклодекстрина и исследование их каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2

Машкин М.Ю., Тедеева М.А., Фатула Е.Р., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.

Студент, 1 курс специалитета

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Российская Федерация*

E-mail: mashkin5482@mail.ru

Системы на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ являются ключевым компонентом так называемых трехмаршрутных катализаторов (three-way catalysts), что обусловлено их высокой кислородной емкостью, кислородной проводимостью и термической стабильностью. Кислородная емкость CeO_2 связана с его способностью подвергаться окислительно-восстановительным циклам $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, однако он обладает значительным недостатком – потерей кислородной емкости при высоких температурах вследствие спекания, что приводит к уменьшению активности катализатора. Рассматриваемая в данной работе система $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, как известно из литературных данных, демонстрирует более высокую термическую стабильность по сравнению с CeO_2 . В данной работе исследуемая система формируется на мезопористом силикагеле, что позволяет увеличить удельную площадь поверхности.

В настоящей работе мезопористый SiO_2 получен золь-гель методом с использованием в качестве темплата смеси бета-циклодекстрина с мочевиной, глюкозы с мочевиной, а также по отдельности глюкозы и мочевины, в целях выяснения влияния используемого темплата на пористость образцов, а также на их удельную площадь поверхности.

На силикагель, полученный с использованием бета-циклодекстрина, нанесены оксиды церия и циркония из растворов нитратов методом пропитки по влагоемкости с последующим обжигом, в результате чего приготовлены образцы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$, где $x = 0.5, 0.6, 0.8$. Далее на них так же пропиткой по влагоемкости из раствора нитрата нанесен оксид хрома из расчета на получение 3, 5 и 7 масс. % хрома в катализаторе. Образцы катализаторов охарактеризованы рядом физико-химических методов до и после проведения реакции. Каталитическая активность полученных образцов исследовалась при различных температурах (550-750 °C) в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Результаты показывают, что активность полученных катализаторов зависит как от содержания хрома, так и от соотношения $\text{Ce}:\text{Zr}$ в исследуемом образце (рис. 1). Наибольшую селективность по пропилену (31 % при 750 °C) и наибольшую производительность (7,7 ммоль $\text{C}_3\text{H}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{час})$) продемонстрировал образец $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ с 5 % Cr.

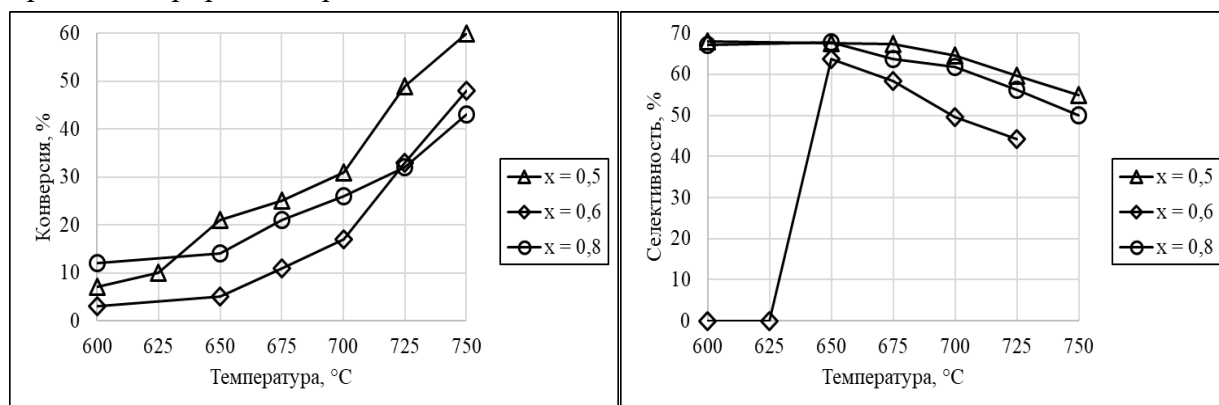


Рис. 1. Конверсия пропана и селективность по пропилену в реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 в присутствии CO_2 на примере катализаторов с 3 % Cr ($\text{CrO}_y/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$).

Углекислотная конверсия активированного угля, катализируемая соединениями железа

Медведев А.А., Кустов А.Л.

Аспирант 1-го года,

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

E-mail: artom.medvedev@yandex.ru

Чрезвычайно важной с точки зрения экологии технологической проблемой в настоящее время является разработка путей использования отходов деревообрабатывающей промышленности, а также низкосортных углей, пеков и отработанных углеродных материалов, в том числе их эффективной конверсии в возобновляемые источники энергии [1]. При существующей мировой тенденции постоянного роста потребления энергоресурсов возрастает интерес к использованию альтернативных источников органического сырья, в т.ч. отходов деревообрабатывающей промышленности, а также углей и невостребованных углеродных материалов, таких как сажа, угольная пыль, отработанные углеродные материалы в виде сорбентов, электродных материалов, катализаторов [2]. Современным трендом является также утилизация парникового газа – диоксида углерода [3].

Одни из методов утилизации невостребованных углеродных материалов и диоксида углерода является каталитическая углекислотная конверсия с образованием СО. Монооксид углерода можно использовать как для прямого сжигания для получения электроэнергии, так и для получения ценных химических продуктов с большой добавленной стоимостью (например, около 75% уксусной кислоты производится карбонилированием этанола [4]). Использование высокоуглеродистых материалов (например, активированный уголь, антрацит, кокс) для каталитической газификации углекислым газом может послужить методом получения высокочистого СО. Каталитические системы на основе соединений щелочных металлов хорошо изучены к настоящему моменту, построены пилотные установки каталитической газификации угля в США (компании Shell и Техасо [5]). Каталитические системы для газификации угля на основе соединений переходных металлов являются не менее перспективными в связи с низкой стоимостью этих соединений и их экологичностью, но практически не рассмотрены в литературе.

Были исследованы каталитические системы газификации углеродных материалов на основе соединений переходных металлов, получены зависимости конверсии CO₂ от температуры для углеродных материалов с различными массовыми процентами активной каталитической фазы. Полученные катализаторы до и после проведения реакции были исследованы рядом физико-химических методов анализа, такими как СЭМ, XRD, УФ-видимая спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант 18-29-24182 мк.

Литература

1. Моисеев И. И., Платэ Н. А. // Химический журнал, 2006, №6, с. 45
2. Патраков Ю.Ф. // Состояние и перспективы глубокой переработки углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. с. 581-585
3. Omae I. // Aspects of carbon dioxide utilization // Catal.Today. 2006. V.115. P. 33
4. Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S. //Appl. Catal. A., 2001, V. 221, PP. 253.
5. Huang X., Zhang F., Maohong F., Wang Y. // Sustainable Catalytic Processes, Elsevier, 2015, PP. 179-199.

Изучение стабильности платиносодержащих электрокатализаторов в различных условиях стресс-тестирования

Могучих Е.А., Павлец А.С., Алексеенко А.А.

Аспирант, 1-ого года обучения

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: liza.moguchix@mail.ru

Использование низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) в качестве альтернативного источника энергии обусловлено рядом преимуществ, к которым относятся высокие мощностные характеристики, низкие рабочие температуры, экологичность [1]. НТЭ представляет собой сложный механизм, в котором протекание токообразующих реакций в анодном и катодном пространствах с высокой скоростью обеспечивает платиносодержащий электрокатализатор, равномерно распределённый по поверхности углеродного носителя.

Цель данной работы - изучение влияния структуры биметаллических наночастиц (НЧ) на стабильность платиносодержащих катализаторов в различных условиях тестирования.

Исследовали Pt-Cu катализаторы с различной архитектурой НЧ: градиент (M1), полученные последовательным осаждением платины и меди с последующим уменьшением количества меди; и «твёрдый раствор» (M2) – одновременное осаждение прекурсоров [1]. Для сравнения был взят коммерческий образец JM 20. Стабильность изучали в диапазонах потенциалов 0.6-1.0 В, 5000 циклов; 0.6-1.4 В, 500 циклов, в качестве электролита использовали 0.1 М HClO₄. Следующий этап исследования представлял собой изучение влияния предварительной кислотной обработки PtCu/C катализаторов (60 мин, 1М HNO₃) на их стабильность в диапазоне потенциалов 0.6-1.4 В, на протяжении 1000 циклов (M1K). Полученные данные обобщены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение стабильности исследуемых материалов

Название материала	ЭХАП начальная	ЭХАП после стресс-теста			Стабильность, %		
		0.6-1.0В 5000 циклов	0.6-1.4В 500 циклов	0.6-1.4В 1000 циклов	0.6-1.0В 5000 циклов	0.6-1.4В 500 циклов	0.6-1.4В 1000 циклов
M1	103±10	84±8	83±8	65±6	82	81	63
M2	82±8	57±6	69±7	-	70	84	-
M1K	112±10	-	-	78±7	-	-	70
JM	96±10	61±6	16±2	<16±2	64	17	<20

В результате исследования выявлено позитивное влияние легирующего компонента на стабильность катализаторов. Возможно, это связано с образованием трехфазной системы Pt – Cu – C, благодаря которой улучшается адгезия НЧ с носителем. Предварительное растворение меди приводит к реорганизации поверхности НЧ, что увеличивает стабильность в широком диапазоне потенциалов. При проведении тестирования не наблюдается растворение легирующего компонента. Дополнительно проводится изучение деградации этих материалов в режиме «старт-стоп», который по своим характеристикам ближе к реальным испытаниям в МЭБах.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (№ 13.3005.2017/ПЧ).

Литература

1. A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, V.S. Menshikov, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure// International journal of hydrogen energy. 2017, v. 92–93. p. 529–533.

Влияние ионов марганца на активность пероксидазы хрена обыкновенного

Мурашев А.И., Плотникова О.М.

Студент 4 курса

Курганский государственный университет, Курган, Россия

E-mail: gogrop1229@gmail.com

Концентрация ионов марганца(II) в природных водах многих регионов России является высокой, а в Зауралье, согласно многолетним наблюдениям, в среднем превышает предельно допустимые концентрации в 30 раз [1, 2]. Поэтому важно исследовать влияние ионов марганца на энзимную активность растений.

Для исследования выбрана пероксидаза хрена обыкновенного. Фермент обладает рядом преимуществ для исследователя: пероксидаза хрена проста в использовании, а продукты ее активности представляют собой цветные вещества, подходящие для детекции. Использовали кинетический метод, основанный на измерении скорости реакции между пирокатехином и пероксидом водорода, катализируемой пероксидазой, в результате которой образуется окрашенное соединение. Высокая степень гомогенизации пробы достигалась измельчением биомассы с последующим выдерживанием в 0,1 М цитратно-фосфатном буфере, который был выбран для стабилизации фермента [3]. Оптическая плотность измерялась фотометрическим методом. Скорость реакции находили дифференциальным методом в координатах A/t.

В работе измерены скорости реакций 15 растворов с концентрациями ионов марганца от 10^{-2} до 10^{-16} моль/л, а также скорость реакции без ионов марганца и фермента в трех сериях. Скорость реакции рассматривали относительно скорости реакции раствора без марганца, определенной в тот же день, что и основная серия. Выявлена зависимость скорости реакции от концентрации марганца(II).

Выявлено, что влияние марганца на пероксидазу носит сложный характер. В разных концентрациях марганец демонстрирует различные свойства. В концентрациях 10^{-5} - 10^{-8} моль/л он является активатором, в иных концентрациях - ингибитором данной реакции, но изменение скорости реакции было не более $\pm 60\%$ от скорости реакции без ионов марганца. Активность марганца как катализатора в данной реакции не наблюдалось. Скорость реакции без фермента была пренебрежительно мала и не могла оказать сильного действия на результат работы. Также можно исключить аллостерический и конкурентный механизм действия марганца, так как в концентрациях ниже 10^{-14} моль/л скорость реакции была такой же, как и без фермента.

Дальнейшие исследования будут направлены на установления влияния ионов других поливалентных металлов на активность пероксидазы.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России, 2018.
2. Природные ресурсы и охрана окружающей среды Курганской области в 2017 году. Доклад. Курган, 2018.
3. Землянухина О.А., Калаев В.Н., Воронина В.С. Сравнительный анализ методов определения активности и изоферментного спектра пероксидаз различного происхождения // Успехи современного естествознания. 2017. № 9. С. 13-22.

Получение и каталитические свойства CsNaY

Назарова В.И., Шапошник П.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: nazarovavictoria194@gmail.com

Cs-содержащие цеолиты структуры FAU(Y) известны как эффективные катализаторы реакций, протекающих на основных центрах. Введение катионов цезия методом ионного обмена из растворов не позволяет достичь степеней обмена выше 66%, что обусловлено особенностями структуры фожазита. Поскольку содержание противоионов оказывает значительное влияние на каталитические свойства образцов, разработка способов получения фожазитов с высокой степенью обмена является важной задачей.

Целью данной работы было исследование влияния кратности ионного обмена катионов натрия на катионы цезия с помощью новой методики твердофазного ионного обмена при 200 °С на физико-химические и каталитические свойства образцов в реакции алкилирования анилина метанолом.

Для исследования обмена использовали цеолит NaY с отношением Si/Al=2,4 и размером кристаллов 850 нм. Модифицирование проводили одно-, 2-х, 3-х, 4-х и 5-ти кратным твердофазным ионным обменом в автоклаве при 200°С в течение 4 часов. Для обмена использовали воздушно-сухую смесь цеолита и CsCl, перетертую в ступке. Кроме того, были приготовлены образцы с помощью одно- и двукратного ионного обмена из 0,1 М раствора CsCl при 80°С в течение 3 часов. Физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, СЭМ, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH₃. Каталитические свойства полученных образцов изучали в реакции алкилирования анилина метанолом. Процесс проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении и температуре реакции 400°С. В качестве сырья использовали смесь анилина и метанола с мольным отношением 1:5. Массовая скорость подачи сырья - 1,8 г/г*ч, газ-носитель – азот.

Было установлено, что в результате ионного обмена были получены образцы со степенью обмена Na на Cs 26 и 50 (из раствора) и 58, 70, 80, 83% (с помощью твердофазного обмена). Согласно данным физико-химических исследований с увеличением степени ионного обмена не наблюдали изменения размера и морфологии кристаллов, при этом кристалличность образцов, площадь поверхности и объем пор снижались. Это связано с тем, что размер атомов цезия значительно больше, чем натрия. С помощью ТПД NH₃ подтвердили, что количество кислотных центров уменьшается с увеличением содержания цезия в образцах до степени обмена 80%. При более глубоких степенях обмена количество кислотных центров возрастает, что может быть связано с частичным разрушением структуры и образованием высокодисперсной фазы Al₂O₃.

Увеличение степени ионного обмена с 26 до 80% приводит к снижению конверсии анилина и увеличению селективности по N-алкилированным продуктам, образование которых идет на основных центрах. Это согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота и ТПД NH₃, которые свидетельствуют об уменьшении объема пор и снижении общей кислотности цеолита. Однако на образце со степенью обмена 83% наблюдали рост количества полиалкилированных продуктов, что может быть связано как с увеличением количества кислотных центров в нем, так и с тем, что в этом образце существенно сужены микропоры цеолита и реакция протекает на внешней поверхности образца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

Применение пиридиновых оснований в качестве промоторов реакции карбоалкокислирования этилена на диоктакарбониле кобальта

Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

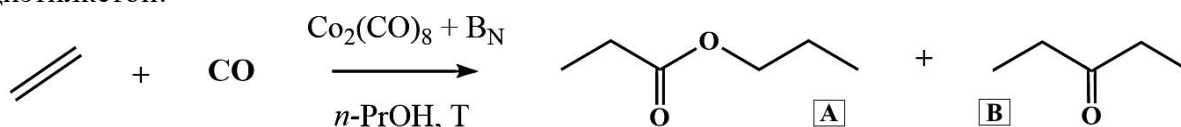
Студентка 6-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: suskab_91@mail.ru

Известно, что азотистые основания могут действовать как промоторы в реакциях карбонилирования олефинов на кобальтовых катализаторах [1]. Основными продуктами взаимодействия CO и этилена в среде *n*-пропанола являются пропилпропионат и диэтилкетон:



В настоящей работе изучено влияния ряда азотистых оснований, таких как пиридин (Py), 4-N,N-диметиламинопиридин (DMAP) и 1,10-фенантролин (PNT), на стабильность и активность каталитической системы, а также на селективность по продуктам А и В. Установлено, что в присутствии указанных оснований реакция карбонилирования идет при значительно более мягких условиях, причем для DMAP характерно более действенное промотирование реакции при равных соотношениях Co/B_N по сравнению с пиридином. Селективность реакции зависит от природы промотирующего лиганда. Так, в случае DMAP происходило преимущественно образование пропилпропионата, тогда как в присутствии фенантролина образовывалось значительное количество диэтилкетона.

Таблица 1. Карбопроксилирование этилена на диоктакарбониле кобальта в присутствии азотистых оснований.

<i>B_N</i>	<i>Co/B_N</i> , мольн.	<i>t*</i> , мин	Селективность, %	
			<i>A</i>	<i>B</i>
-	-	120	78	22
Py	1:2	100	93	7
Py	1:10	24	96	4
4-DMAP	1:2	50	97	3
PNT	1:2	100	70	30

Условия реакции: P (этилена) = 2.0 МПа, P (CO) = 6.0 МПа, *n*-пропанол – 4.0 мл (53.3 ммоль), Co₂(CO)₈ – 200 мг (0.58 ммоль) нагрев до 130°C (~3°C/мин), выдерживание при 130°C до достижения 50%-ной конверсии этилена. *t** – время полупревращения субстрата.

Литература

1. Matsuda A., Uchida H. The hydroesterification of propylene with carbon monoxide and methanol in the presence of dicobalt octacarbonyl // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. T.38. C. 710–715.

Определение дисперсности фазы MoS₂, нанесенной на мезопористый оксид кремния SBA-15, с использованием изотопа ³³S

Никифоров А.И., Попов А.Г., Тябликов И.А., Иванова И.И.

Студент

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

E-mail: alexandernikiforov@mail.ru

Гидроочистка является одним из наиболее важных процессов нефтепереработки с тоннажем около 4 млрд. тонн в год [1]. Сера - крайне нежелательный компонент дизеля, и уменьшение её количества в топливе является важнейшей технологической задачей. В связи с этим возникает необходимость в развитии новых, более эффективных катализаторов и технологий гидрообессеривания. Положение осложняется тем, что в гидрообессеривание вовлекают все более тяжелое сырье. Одним из способов повышения эффективности катализаторов гидрообессеривания является увеличение дисперсности их сульфидной фазы.

Для характеристики дисперсности катализатора используют метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), который позволяет напрямую определять размер частиц сульфидной фазы. Данный метод имеет недостатки, связанные с локальностью анализа и использованием дорогостоящего оборудования. В данной работе мы предлагаем применять для определения дисперсности сульфидных систем альтернативный подход, основанный на использовании изотопа серы ³³S.

Метод включает в себя сульфидирование катализатора состава MoO₂/SiO₂ с различной дисперсностью активной фазы сульфидом водорода, содержащим изотоп ³³S, проведение реакции гидрообессеривания тиофена и на заключительной стадии определение изотопного состава серы на катализаторе совмещенным методом термопрограммированного окисления и масс-спектрометрии (ТПО-МС).

Показано, что в ходе гидрообессеривания часть наиболее лабильной серы ³³S на гранях гексагональных призм MoS₂ замещается на ³²S из тиофена, и степень этого замещения можно определить методом ТПО-МС. Обнаружено, что с уменьшением размера частиц сульфидной фазы, которое подтверждается методом ПЭМ, увеличивается доля лабильной серы, способной к замещению в ходе гидрообессеривания. Дисперсность модельной серии сульфидных катализаторов была охарактеризована двумя независимыми методами – с помощью ПЭМ и методом изотопного замещения ³³S-³²S. Было доказано, что новый метод может быть использован для определения дисперсности сульфидных систем.

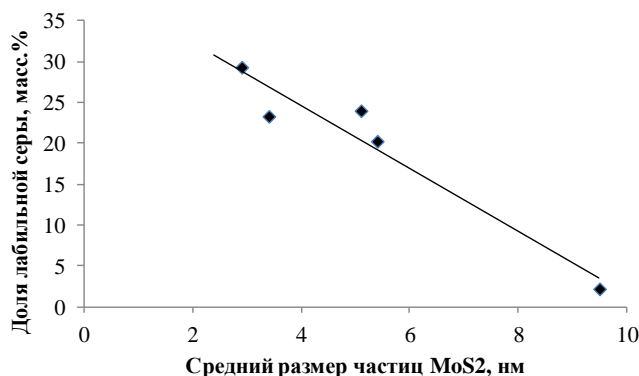


Рис. 1. Сопоставление среднего размера частиц MoS₂ и доли лабильной серы.

Литература

1. Srivastava V.C. // RSC Advances. 2012. V. 2. № 3. P. 759.

Повышение теплопроводности как метод увеличения эффективности катализа¹

Никишин Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: nikischin.denis.2010@yandex.ru

Большинство каталитических промышленных химических процессов протекают с тепловыми эффектами, которые в свою очередь влияют на активность и эффективность гетерогенного катализатора за счет возникновения градиента температуры в его слое. В связи с этим исследования по устранению разброса температуры по объему каталитической массы продолжают быть актуальными.

Характерными особенностями и удобным оформлением для изучения теплопроводности каталитических систем обладает реакция дегидрирования метанола, целевым продуктом которой является метилформиат (МФ): значительный (-50,1 кДж/моль) тепловой эффект; использование одного вида сырья (метанола); практическое отсутствие большого числа жидких побочных продуктов, которые могли бы осложнить анализ. Данный эндотермический процесс был взят нами в качестве модельной реакции.

В работе исследованы два промышленных катализатора, медь- и никельсодержащие. Эксперименты проводились при температуре 225 °С при варьировании объемной скорости подачи сырья 1, 3, 6, 9, 12 ч⁻¹ в стандартном лабораторном проточном трубчатом реакторе с внутренним диаметром 25 мм. Для увеличения теплопроводности каталитических систем использовались высокодисперсные порошки меди и цинка, не проявляющие активности в данном процессе. Анализ полученных газообразных и жидких продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии. Были приготовлены образцы катализаторов, в том числе содержащие теплопроводящие добавки меди в количестве 25 % об. и 50 % об. и цинка в количестве 50 % об. от общего объема системы. Определены удельные поверхности образцов газохроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции азота. Измерение теплопроводности каталитических систем проводились на установке ИТ-λ-400 стандартным методом.

Изучение технологических показателей процесса показало, что на никельсодержащем катализаторе селективность по метилформиату не превышает 0,5 % в условиях проведения эксперимента: на медьсодержащем достигает 55 %. Повышение теплопроводности систем (до 1,21 Вт/(м·К)) дает приращение селективности (до 70 % на системе, содержащей 50 % об. меди в качестве теплопроводящей добавки) во всем диапазоне скоростей и выхода на низких скоростях подачи сырья (до 6 ч⁻¹). Замещение половины объема катализатора добавкой уменьшает удельную поверхность (с 52 м² до 20-25 м²), но при этом активность системы не снижается больше чем на 40 %. Максимальная производительность активного компонента (меди, содержащейся в катализаторе) по метилформиату была достигнута на образце 50 % об. Катализатор + 50 % об. Медь при температуре 225 °С и объемной скорости подачи сырья 12 ч⁻¹ и составляла 3,0 Г_{МФ}/(Г_{кат} Cu·ч).

Литература

1. Антонюк С.Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2005.

¹ Автор выражает благодарность за помощь в выполнении научной работы своему научному руководителю к.т.н., доценту Антонюку Сергею Николаевичу и д.т.н., профессору Арутюнову Борису Ашотовичу

**Гетерогенные биокатализаторы для низкотемпературного синтеза
сложных эфиров**
Нуруллина П.В.^{1,2}

Студент

¹Новосибирский государственный технический университет,
Механико-технологический факультет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nvpolina1@gmail.com

В настоящее время гетерогенные биокатализаторы на основе иммобилизованной липазы производятся в промышленном масштабе. Востребованность таких биокатализаторов объясняется способностью липазы катализировать процессы не только в водной среде (гидролиз триглицеридов), но и в среде органических растворителей (этерификация, ацидолиз, переэтерификация триглицеридов, алкоголиз, аминализ). Такие биокатализаторы используются в пищевой промышленности для получения жиров специального назначения, заменителей дорогостоящих масел какао и молочных жиров, разделения энантиомеров, в основном и тонком органическом синтезе для получения душистых веществ, смягчающих компонентов и сложных эфиров. Тем не менее, проблема выбора носителя для иммобилизации фермента остается актуальной. Особое внимание уделяется изучению наноструктурированных углеродных материалов, которые отвечают требованиям, предъявляемым к носителям для иммобилизации фермента и, следовательно, перспективных для приготовления активного и стабильного гетерогенного биокатализатора.

В данной работе исследована адсорбционная иммобилизация рекомбинантной липазы из *Thermomyces lanuginosus* (продуцируемой специально сконструированным штаммом-продуцентом *Pichia pastoris*) на многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ), полученных различными методами, в том числе, содержащих атомы азота (N-МУНТ), а также углеродных нановолокнах (НВУ). Приготовленные биокатализаторы изучены в реакции низкотемпературного синтеза сложного эфира *n*-бутилгептаната.

Сравнительное исследование адсорбции липазы на МУНТ и N-МУНТ показало, что величина адсорбции, равная в среднем 100 мг/г для данных образцов, соответствующая образованию монослоя из адсорбированных белковых молекул, практически не зависит от типа углеродного адсорбента. В то же время, величина адсорбции на НВУ при практически одинаковых текстурных параметрах (удельная поверхность, диаметр и длина волокон) в три раза меньше по сравнению с МУНТ. Было обнаружено, что выраженное влияние на удельную активность адсорбированной липазы оказывают гидрофильно-гидрофобные свойства носителя. Так, гидрофилизация поверхности углеродных нанотрубок путем введения атомов азота в структуру графеновых плоскостей, образующих стенки МУНТ, приводит к увеличению активности гетерогенных биокатализаторов в среднем в 1,2 раза.

Исследование субстратной специфичности иммобилизованной липазы показало, что максимальная скорость этерификации наблюдается для гептановой кислоты и *n*-бутанола. Определены кинетические параметры для данной реакции, протекающей в безводной среде органических растворителей (смеси гексана и диэтилового эфира) при 25 °С. Константа Михаэлиса для гептановой кислоты и максимальная скорость реакции составляют 0,25 М и $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹ соответственно. Приготовленные биокатализаторы отличаются высокой операционной стабильностью в периодическом процессе синтеза сложных эфиров; так, после 36 реакционных циклов (720 ч) сохранилось 85 % исходной биокаталитической активности.

**Взаимодействие этана с метаном и продуктами его пиролиза на резистивном
фехралевом катализаторе**

Осинов А.Р., Сигаева С.С., Шляпин Д. А.

Студент

ЦНХТ ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск, Россия

E-mail: Dysprozii666@gmail.com

Метан – основной компонент природного газа и наиболее термически устойчивый углеводород, поэтому актуальной проблемой остаются поиски способов переработки в ценное сырье. Особый интерес представляют технологии вовлечения метана в реакции с участием других углеводородов. Такие процессы проводят либо в две стадии, либо в двухсекционных реакторах [1-4]. В основе способов лежит идея физического разделения и раздельного осуществления различных стадий химического процесса. Целью данной работы является исследование совместного превращения метана и этана в двухсекционном реакторе с активацией метана на поверхности нагретой электрическим током фехральной спирали.

Процесс протекает в Т-образном реакторе, где в подводящей трубке на стыке с основной секцией расположена фехральная спираль, нагреваемая электрическим током. На спираль, разогретую до 700-1100 °С, подаётся холодная газовая смесь, состоящая из 15-75 об. % метана в азоте или чистого азота. В основную секцию подаётся смесь 5-30 об. % этана в азоте или чистый азот. Показана принципиальная возможность получения C₃ и C₄ углеводородов в этих условиях. В условиях совместного превращения максимальная селективность по C₃ углеводородам (3,1%) достигается при температуре спирали 930°C, и превышает в 2 раза селективность, полученную в условиях отсутствия метана в газовой смеси. Селективность, как по C₃-углеводородам, так и по C₄-углеводородам, в условиях сопряженного превращения, при низких температурах превышает эти величины для смесей, содержащих только метан или этан (т.е. в отсутствии второго компонента).

В работе также было исследовано влияние концентраций метана и этана на выход основных продуктов. Увеличение концентрации метана в газовой смеси в сопряжённом процессе превращения метана и этана, при сохранении остальных условий процесса (T = 1000 °C), приводит к увеличению селективности по целевым C₃ и C₄ углеводородам. И наоборот увеличение концентрации этана в газовой смеси приводит к снижению селективностей по целевым C₃ и C₄ углеводородам, при этом в продуктах реакции увеличивается доля тяжелых углеводородов, о чем свидетельствует более интенсивное зауглероживание стенок реактора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8). Авторы выражают благодарность научному руководителю Д.А. Шляпину.

Литература

1. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 508-515.
2. Секине И., Фуджимото К. // Кинетика и катализ. 1999. № 3. С. 327-333.
3. Arutyunov V., Pogosyan N., Pogosyan M., Tavadyan L., Shapovalova O., Strekova L. // Chemical Engineering Journal. 2017. V. 329. С. 231–237.
4. Sun Qi., Tang Yo., Gavalas G. R. // Energy & Fuels. 2000. № 14. С. 490 – 494

Превращение нонана в условиях высокого давления

Осипова К.А., Сенатов Д.С., Комарова Н.И.

Студент

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: Osipovaka18@mail.ru

В современном мире наблюдается увеличение спроса на моторные топлива, что обусловлено количественным ростом мирового автопарка. Наряду с этим ужесточаются требования к эксплуатационным и экологическим характеристикам автомобильных бензинов.

Требуемая глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов каталитического крекинга достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его оперативными параметрами. К оперативным (регулируемым) параметрам относятся температура, давление, скорость подачи сырья (время контакта). В связи с этим, исследование влияния технологических параметров на протекание процесса каталитического крекинга является актуальной задачей.

В данной работе проведена серия опытов по исследованию активности цеолитсодержащего катализатора $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ в зависимости от давления. Исследования проводили на двух установках: установке проточного типа (1 атм) и установке высокого давления (5 атм) в интервале температур 450-600 °С, объемной скорости подачи сырья $0,1 \text{ ч}^{-1}$. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газожидкостной хроматографии.

В качестве сырья был выбран н-нонан. В ходе проведения серий опытов выявлено, что степень превращения углеводорода на обеих установках возрастает с увеличением температуры и достигает максимального значения при 600 °С, 98 и 90,0% на установке проточного типа и установке высокого давления соответственно. С ростом температуры возрастает выход газообразных продуктов C_1-C_5 . Выход метана с ростом температуры процесса увеличивается с 1,5 до 8% на установке высокого давления, а на установке проточного типа с 3,2 до 15,1%. Выход пропан-бутановой фракции уменьшается с ростом температуры как при давлении в 5 атм, так и при 1 атм. Под высоким давлением выход падает с 30,4 до 1,7%, при атмосферном - с 44,0 до 10%. Выход ароматических соединений достигает максимального значения при 600 °С 24,7 и 15% для проточной установки и установки высокого давления соответственно. Таким образом, в ходе исследовательской работы было показано, что повышение давления в процессе каталитического крекинга значительно влияет на протекание реакций.

Научный руководитель – к.х.н., доцент Аниськова Т.В.

Литература

1. Бабаев М.И., Михалев М.С., Катализаторы каталитического крекинга// Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - № 10. - С 13 - 15.

Влияние структурных характеристик на стабильность Pt/C электрокатализаторов

Паперж К.О.

Студент

Южный Федеральный Университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kpaperzh@yandex.ru

В низкотемпературных топливных элементах применяются в качестве основы каталитического слоя платиноуглеродные электрокатализаторы (Pt/C), характеризующиеся различными структурными и электрохимическими показателями: массовой долей, электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП), степенью агрегации и средним размером кристаллитов (D). Также важной характеристикой является степень деградации Pt/C, которая позволяет сделать вывод о качестве катализатора.

В ходе исследования методами жидкофазного синтеза с использованием различных восстановителей получены электрокатализаторы с различным средним размером кристаллитов [1]: боргидрид натрия (БГ), муравьиная кислота (МК) и формальдегид (Ф). Далее проводили исследование структурных и электрохимических характеристик полученных образцов различными физико-химическими методами: гравиметрии, рентгенографии, циклической вольтамперометрии. Измерение деградации Pt/C проводили методом вольтамперометрического циклирования в диапазоне потенциалов 0,6–1,0 В, в качестве электролита

использовали 0,1 М HClO₄, насыщенный аргоном, количество циклов – 5000 (таблица).

Таблица – Структурные и электрохимические характеристики Pt/C катализаторов.

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	Дкр, нм	ЭХАП до стресс-теста, м ² /г(Pt)	ЭХАП после стресс-теста, м ² /г(Pt)	Степень деградации, %	Степень агрегации
БГ	20,2±0,6	3,8	63±6	58±6	8	0,4
МК	18±0,5	2,6	66±6	51±5	23	0,4
Е-ТЕК	20±0,6	2,2	73±7	54±5	26	0,3
JM	20±0,6	2	86±9	60±6	30	0,3
Ф	19±0,6	1,5	97±10	63±6	35	0,5

Полученные материалы характеризуются массовой долей около 20%, средним размером кристаллитов 1–4 нм. Образец Ф характеризуется повышенной ЭХАП, превосходящей коммерческие Pt/C аналоги (Е-ТЕК и JM). При этом образец, полученный в формальдегиде, характеризуется повышенной степенью агрегации. Важно отметить, что образцы с размером кристаллитов 3–4 нм (БГ и МК) характеризуются низкой исходной площадью поверхности и невысокой степенью деградации. По-видимому, крупные частицы более прочно закреплены на углеродном носителе, что позволяет им в меньшей степени перемещаться по его поверхности и отрываться.

Наиболее перспективным образцом для дальнейших исследований должен являться тот, который на протяжении всего тестирования характеризуется более высокой электрохимически активной площадью поверхности – образец Ф. Несмотря на высокое значение относительно степени деградации, образец характеризуется наиболее высокой начальной и конечной ЭХАП.

Благодарность выражаю научному руководителю Алексеенко А.А., а также Российскому научному фонду (грант № 16–19–10115), при поддержке которого выполнена настоящая работа.

Литература

1. Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Volochaev V.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. № 226. С. 608–615.

**Альдольная конденсация ацетона в сверхкритических условиях
на катализаторах CaSnO_3 и MgSnO_3**

Печникова Е.С.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: kat.pechnikova@gmail.com

Ацетон является широко используемым в промышленности растворителем, а также исходным сырьем для синтеза таких растворителей, как диацетоновый спирт, окись мезитила, изофорон, метилизобутилкетон и других. Наибольшее применение данные растворители находят в лакокрасочной и деревообрабатывающей промышленности. Их получение протекает через стадию альдольной конденсации ацетона в присутствии растворов щелочей и минеральных кислот в качестве катализаторов. При этом немалая часть от стоимости конечного продукта может затрачиваться на очистку образующихся отходов. В этой связи перспективным выглядит переход к использованию гетерогенных катализаторов.

Наиболее острой проблемой, возникающей при использовании изученных гетерогенных катализаторов альдольной конденсации ацетона, является их быстрая дезактивация, которую связывают с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров катализаторов [1]. Согласно литературным данным [2], сверхкритические условия положительно влияют на снижение скорости дезактивации и увеличение стабильности работы катализаторов благодаря способности сверхкритических флюидов растворять продукты уплотнения и удалять их с поверхности, продлевая время жизни активных центров.

В данной работе в качестве катализаторов применены ранее не использованные в реакции альдольной конденсации ацетона CaSnO_3 и MgSnO_3 . Полученные катализаторы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Реакцию альдольной конденсации ацетона проводили в диапазоне температур 250-400°C и давлений 50-125 атм. Продукты реакции анализировали методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Основными продуктами реакции в изучаемых условиях являлись окись мезитила и изофорон.

Проведенные исследования показали, что сверхкритическая среда благоприятно влияет на активность и стабильность синтезированных катализаторов CaSnO_3 и MgSnO_3 . Согласно полученным данным, катализатор MgSnO_3 проявляет большую активность в реакции альдольной конденсации ацетона, чем CaSnO_3 . Так уже при температуре 250 °C и давлении 75 атм конверсия ацетона на MgSnO_3 превышает 25%, а селективность по изомерам окиси мезитила и изофоруону составляет 83%. Близкое значение конверсии ацетона на CaSnO_3 достигается только при 400 °C, однако, селективность по основным продуктам ниже и составляет 75%.

Литература

1. J.I. Di Cosimo, C.R. Apestegua // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 130 (1998) 177–185
2. Baiker A. Chem. Rev. 1999. V. 99, No. 2. P. 453

Исследование структуры и каталитических свойств Pd-Ag катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов

Рассолов А.В.

Аспирант

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

E-mail: brandon_hitt@mail.ru

Разработка гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью по целевому продукту, является одной из фундаментальных задач современного катализа. Однако проблема неоднородности состава активных центров в значительной степени ограничивает селективность гетерогенных катализаторов.

Перспективным решением этой проблемы является использование биметаллических катализаторов, активные центры которых представляют собой атомы благородного металла (Pd, Pt, Rh), изолированные друг от друга атомами второго металла, не обладающего каталитической активностью (рис.1). В литературных источниках катализаторы такой структуры известны как «single-atom» катализаторы [1]. Данный подход позволяет эффективно контролировать как активность, так и селективность образцов, а также проводить направленное регулирование свойств катализаторов для применения в различных процессах [2].

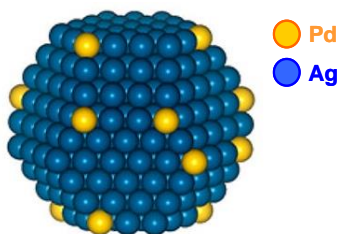


Рис. 1. Наночастица биметаллического катализатора Pd-Ag со структурой «single-atom»

В настоящей работе комплексом физико-химических методов детально исследован процесс формирования высокоупорядоченной структуры активных центров нанесенных Pd-Ag катализаторов, а также проведена тонкая настройка каталитических свойств биметаллических систем с использованием метода адсорбционно-стимулированной сегрегации. Активность синтезированных образцов оценивали в реакциях селективного жидкофазного гидрирования алкинов с терминальным (фенилацетилен) и с интернальным (дифенилацетилен) положением тройной связи.

Согласно результатам проведенных исследований, на поверхности биметаллических наночастиц преимущественно формируются моноатомные центры Pd₁, тогда как мультиатомных центров Pd_n практически не образуется. Благодаря высокой однородности активных центров селективность по стиролу и стильбену составила 92 и 96% соответственно при 90% конверсии исходного субстрата. Эти показатели значительно превосходят характеристики монометаллического Pd образца. Кроме того, установлено, что обработка Pd-Ag катализаторов в CO и O₂ способствует повышению активности образцов на 1-ой и на 2-ой стадии гидрирования без заметного снижения селективности [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-13-01526).

Литература:

1. Qiao B., Wang A., Yang X., Li J., Zhang T., Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x // Nat. Chem., 2011, №3, p. 634-641.
2. Yang X., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T., Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis // Acc. Chem. Res. 2013, №46, p. 1740-1748.
3. Стахеев А. Ю., Смирнова Н. С., Марков П. В., Баева Г. Н., Брагина Г. О., Рассолов А. В., Машковский И. С., Адсорбционно-стимулированная сегрегация как метод направленного модифицирования поверхности биметаллического Pd-Ag катализатора // Кинетика и Катализ, 2018, №59 (5), стр. 1-9.

**Деоксигенирование с применением никелевого катализатора в качестве способа
получения биодизельного топлива**

Рудь Д.В.

Студент

Тверской государственный технический университет, Тверь, Российская Федерация

E-mail: lydawumen@mail.ru

В современном мире в связи с истощением запасов ископаемого топлива активно разрабатываются альтернативные способы его получения. Учеными представлены различные исследования, приводящие к получению биотоплива. К примеру, одним из методов производства биодизельного топлива является переэтерификация растительных масел и жиров, приводящая к образованию метиловых эфиров жирных кислот. Однако существует ряд негативных факторов, к примеру, использование метанола или же способность биодизеля к окислению, которые ставят вопрос о получении нового вида топлива. Одним из его вариантов являются насыщенные углеводороды ряда C₁₅-C₁₇, которые и считаются биодизельным топливом второго поколения. Их получение возможно при каталитической конверсии жирных кислот, которые содержатся в триглицеридах масличных культур. Жирные кислоты подвергают деоксигенированию, которое заключается в удалении кислорода карбоксильной группы под действием различных катализаторов

В данной работе процесс деоксигенирования проводили при температуре 250 °С, рабочем давлении азота 3,0 МПа и общем давлении 6,8 МПа. В стальной шестиячеечный реактор высокого давления ParrSeries 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) с объемом ячейки 50 мл помещали 0,05 г восстановленного Ni-HPS катализатора, 30 мл раствора стеариновой кислоты в н-гексане с концентрацией 0.2 моль/л. Гидродерксигенирование проводили 60 минут. Отбор проб происходил с интервалом в 5 минут. Пробы жидкой фазы анализировали с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии на хроматографе GC-2010 и масс-спектрометре GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Чтобы оценить влияние катализатора на гидродеоксигенирование стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана, эксперименты проводили без катализатора и в присутствии восстановленного Ni-HPS.

Отмечено, что относительная скорость процесса увеличивается в 1.5 раза при использовании катализатора. Селективность по сравнению с некаталитическим процессом резко сдвигается в сторону образования C₁₆-C₁₇ углеводородов с применением катализатора Ni-HPS и достигает отметки в более 90%. Также не было замечено следов ненасыщенных углеводородов, что позволяет сделать вывод о возможности использования сверхкритического н-гексана в качестве растворителя для безводородного деоксигенирования.

**Влияние способа приготовления Al_2O_3 и модификации $H_8Si(W_2O_7)_6 \cdot nH_2O$
на природу активных центров катализаторов Ni/Al_2O_3
в реакции гидродехлорирования хлорбензола**

Рябошанка Д.А., Клоков С.В.

Студентка 5 курса специалитета

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

E-mail: beryllium04@mail.ru

Каталитические системы Ni/Al_2O_3 эффективны в реакции гидродехлорирования (ГДХ), обеспечивающей удобный способ утилизации хлорированных органических отходов. В зависимости от типа Al_2O_3 , на его поверхности может находиться различное число льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), по которым координируется Ni . Модификация Al_2O_3 гетерополисоединением (ГПС) может оказать влияние на способность поверхностных оксидов никеля к восстановлению, и, следовательно, на активность таких систем в ГДХ. Цель работы состояла в изучении поверхностных ЛКЦ в ходе приготовления катализаторов при варьировании типа носителя и модификации его ГПС; а также в поиске корреляции с результатами физико-химических исследований и эффективностью в реакции парофазного ГДХ хлорбензола (ХБ).

В работе применяли два типа $\gamma-Al_2O_3$ (коммерческий, Е, и полученный прокаливанием бемита при $600^\circ C$, П). Оксид алюминия модифицировали ГПС $H_8Si(W_2O_7)_6 \cdot nH_2O$, Ni наносили пропиткой из раствора $Ni(NO_3)_2$. Получены четыре катализатора: Ni/Al_2O_3 (П), Ni/Al_2O_3 (Е), $Ni/ГПС/Al_2O_3$ (Е), $Ni/ГПС/Al_2O_3$ (П).

Исследование Al_2O_3 (Е) и (П) методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с адсорбцией CO выявило отличия в количестве ЛКЦ: на поверхности Al_2O_3 (Е) присутствует больше сильных ЛКЦ $Al(IV)-OH$, расположенных на кристаллографических дефектах [1]. ГПС координируется по сильным ЛКЦ, поэтому в спектрах модифицированных образцов исчезают соответствующие полосы поглощения (п.п.), интенсивность остальных снижается. Введение никеля приводит к повышению электроноакцепторной способности ЛКЦ за счет присутствия Ni^{2+} .

Образец	$Q_{адс}^{CO}$, кДж/моль
NiO/Al_2O_3 (Е)	32,5
NiO/Al_2O_3 (П)	31,5
$NiO/ГПС/Al_2O_3$ (Е)	43,5
$NiO/ГПС/Al_2O_3$ (П)	42,5

ИК-ДО спектры CO , адсорбированного на восстановленных образцах, показали присутствие Ni^0 , Ni^{2+} и Ni^+ . Установлено, что в присутствии ГПС способность NiO к восстановлению существенно повышается, по-видимому, в результате внедрения Ni в координационное окружение W в ГПС с образованием цепочек $Ni-O-W$, а также

спилловера H_2 с ГПС на носитель.

Теплоты адсорбции CO на модифицированных ГПС никельсодержащих прекурсорах на 10-11 кДж/моль выше (см. табл.1), чем на немодифицированных. Следовательно, адсорбция ХБ и эффективность в ГДХ должны быть выше на катализаторах, содержащих ГПС. Действительно, наиболее активным в ГДХ ХБ оказался $Ni/ГПС/Al_2O_3$ (П): во всем изученном интервале температур ($150-300^\circ C$) конверсия ХБ составляла 99%. Однако модификация ГПС образца Ni/Al_2O_3 (Е) привела к ухудшению каталитических свойств, возможно, из-за особенностей структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785.

Литература

1. Давыдов. А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. 1984. 245 с.

**Получение лёгких олефинов в процессе каталитического крекинга
синтетической нефти Фишера-Тропша
Сагарадзе А.Д., Дементьев К.И.**

Студент

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*
²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

E-mail: alsagaradze@ips.ac.ru

Возрастающая потребность в продуктах нефтехимии сопровождается постепенным истощением мировых запасов нефти, в связи с чем возрастает интерес к производству углеводородов из природного газа, угля и биомассы. Процессы XTL позволяют синтезировать широкие фракции углеводородов из альтернативного сырья по технологии синтеза Фишера-Тропша. На сегодняшний день в промышленности реализованы процессы GTL (Pearl GTL, Bintulu GTL, Shell [1]) и CTL (Secunda CTL, Sasol [2]). Продукт синтеза Фишера-Тропша (здесь и далее СФТ) является широкой фракцией углеводородов линейного строения и нуждается в последующей переработке. Одним из наиболее перспективных путей валоризации продукта СФТ является его каталитический крекинг в присутствии цеолитных катализаторов, позволяющий получить фракцию лёгких олефинов C₂-C₄ с высоким выходом.

Работа посвящена изучению каталитического крекинга продукта СФТ в жестких условиях в присутствии комбинированных катализаторов, содержащих цеолиты Y и ZSM-5. Исследования проводили на установке каталитического крекинга SCT-MAT со стационарным слоем катализатора. Каталитический крекинг изучаемого сырья проводили в диапазонах температур 500-675 °С, и при малых временах контакта (0,1-0,6 с). Малые времена контакта способствуют увеличению выхода лёгких олефинов [3].

В работе показано, что с увеличением доли цеолита ZSM-5 возрастает выход ароматических углеводородов. При этом зависимость выхода лёгких олефинов от содержания ZSM-5 немонотонна и имеет максимум. Максимальный выход непредельных углеводородов C₂-C₄ достигнут при проведении каталитического крекинга в присутствии катализатора, содержащего цеолиты ZSM-5 и Y в массовом отношении 1:1, при этом выход пропилена составляет более 20%.

Исследовано влияние времени контакта и температуры каталитического крекинга на выход лёгких непредельных углеводородов. Условия процесса оптимизировали с помощью центрального ротатбельного композиционного плана, для выходов продуктов крекинга были построены двухфакторные приближённые модели второго порядка. Показано, что оптимальными условиями процесса являются температура 650-675 °С и время контакта 0.6 с. Выход олефинов C₂-C₄ при этом достигает 55-60%, выход пропилена составляет 25-30%, а выход бензиновой фракции – 10-15%. Содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции составляет 65-70%, что позволяет использовать жидкий продукт для дальнейшей переработки с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов. Установлено, что основным фактором, влияющим на выход лёгких непредельных углеводородов, является температура, время контакта при этом влияет на баланс между этиленом и бутиленами.

Литература

1. <https://www.shell.com> (Shell Global).
2. <https://www.sasol.com> (Sasol).
3. Occelli M.L. Studies in Surface Science and Catalysis 166. Fluid catalytic cracking VII: materials, methods and process innovations/ Occelli M.L. - AE.: Elsevier, 2007 - P. 340.

Превращение н-гексана на катализаторе Pr/(NH₄)ЦВМ

Силаев В.А., Цой А.В., Ашихмин Е.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: vladimirsilaevvv@yandex.ru

В условиях развития современного общества, связанных с постоянно увеличивающимися потребностями человечества в качественном, экологичном моторном топливе, необходим поиск новых и усовершенствование существующих технологий его получения. В связи с этим разработка новых эффективных каталитических систем вторичных процессов переработки нефти является актуальной задачей [1]. В данной работе исследована активность катализатора Pr/NH₄(ЦВМ) с содержанием празеодима 0,7% мас. в превращении н-гексана. Серию опытов проводили в интервале температур 300-500 °С, в токе воздуха, скорость подачи сырья 0,35 ч⁻¹. Активация катализатора осуществлялась в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 1 часа. Анализ полученных продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии.

С ростом температуры отмечается увеличение степени превращения н-гексана с 85.3% до 99.9% (максимальное значение отмечено при температуре 500 °С), увеличение содержания C₁-C₃ с 1,6 до 22,6 мас. %, уменьшение содержания углеводородов изостроения C₄-C₆ падает с ростом температуры с 40.5 до 12.9 масс.%. Суммарное содержание ароматических углеводородов (которые в основном представлены бензолом, толуолом, ксилолами) с увеличением температуры растет с 0.7 мас. % при температуре 300 °С до 10.2 мас. % при 500 °С. При этом необходимо отметить, что содержание бензола с повышением температуры также растет, и максимальное значение отмечено при 500°С - 0.9 мас. %. Данные по ароматическим углеводородам в целом и по бензолу в частности хорошо согласуются с требованиями, нормируемыми ЕВРО-5. Также необходимо отметить, что получаемый жидкий продукт имеет большое значение октанового числа, максимальное значение отмечено при 500 °С – 98 пунктов по исследовательскому методу. В результате установлено, что превращение н-гексана на катализаторе (NH₄)ЦВМ, промотированном празеодимом, дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и газа, с преимущественным содержанием пропана и бутана.

Научный руководитель – к.х.н., доцент Аниськова Т.В.

Литература

1. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты/ Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001.384с.

Получение стеарилового спирта путем гидрирования стеариновой кислоты

Симанова А.Ю., Степачёва А.А., Монжаренко М.А.

Студент

Тверской государственный технический университет, Тверь, Российская Федерация

E-mail: simanova-96@mail.ru

Жирные спирты – это высокомолекулярные соединения, которые в конечном положении содержат гидроксильную группу. Они широко используются в производстве фармацевтических препаратов, пластификаторов, косметологии и ПАВ.

Жирные спирты получают в промышленности путём окисления алифатических алканов, полученных из нефтяного сырья, но наиболее современным и известным методом является гидрирование карбоксильных групп жирных кислот и их производных на активных катализаторах на основе металлов платиновой группы: платина, палладий, родий и рутений.

В данной работе изучен процесс жидкофазного гидрирования стеариновой кислоты. Процесс проводили в неполярном растворителе гексане при следующих условиях : давление водорода 30 атм, температура 150 °С. Анализ жидкой фазы выполнен с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). В качестве катализаторов исследованы 1%-Pd/СПС, 1%-Pt/СПС, 1%-Ru/СПС (СПС – сверхсшитый полистирол). Катализаторы синтезированы гидротермальным методом в условиях перегретой воды.

Анализ данных тестирования синтезированных катализаторов в процессе гидрирования стеариновой кислоты до стеарилового спирта показал, что при проведении процесса без катализатора наблюдается самая низкая скорость расходования стеариновой кислоты. Выход стеарилового спирта в некаталитическом процессе составил 17.0%, а конверсия субстрата - 23.0%. Использование катализатора увеличивает скорость расходования субстрата. Самая высокая приведенная скорость расходования стеариновой кислоты наблюдалась при использовании палладийсодержащих катализаторов. При использовании платиновых катализаторов основным продуктом реакции является стеариновый альдегид, выход спирта составил 19.0%, что практически сопоставимо с выходом в некаталитическом процессе. Наибольший выход стеарилового спирта показали палладиевый и рутениевый катализаторы, нанесенные на сверхсшитый полистирол (99.0 и 86.0% соответственно).

**Синтез и исследование Pt-содержащих катализаторов на основе цеолита
типа ZSM-5 в изомеризации ксилолов**

Смирнова Е.М., Демихова Н.Р., Артемова М.И.

Аспирант

*Российский государственный университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М. Губкина
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: smirnova.em94@gmail.com

Изомеризация ароматических соединений – одно из важнейших направлений современной нефтехимии. При изомеризации ксилолов получают п-ксилол, наиболее ценный изомер, который является исходным веществом для получения терефталевой кислоты. В промышленности, как правило, для этого процесса используют гетерогенные катализаторы на основе цеолитов и оксида алюминия.

Целью данной работы является синтез новых функциональных наноматериалов на основе микро-мезопористых алюмосиликатов и апробирование их в качестве компонентов катализаторов изомеризации ароматических соединений. В работе синтезированы два микро-мезопористых функциональных материала. Один - на основе цеолита ZSM-5 и упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41, второй - на основе цеолита ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита. Из них были сформованы экструдаты диаметром 1 мм и длиной 1–2 мм с использованием бемита (40 % масс.) в качестве связующего. На основе полученных носителей синтезированы катализаторы состава Pt/ZSM-5-MCM-41/Al₂O₃ и Pt/ZSM-5-Галлуазит/Al₂O₃ (содержание металла - 0,5 % масс.). Нанесение платины осуществляли методом пропитки носителей раствором соли металла по влагоемкости. На каждом этапе синтеза образцы функциональных материалов, носителей и катализаторов на их основе охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака.

Доказано образование упорядоченной микро-мезопористой структуры функциональных материалов, а также ее сохранение после формовки и нанесения активного металла. Образцы характеризуются высокой удельной площадью поверхности (до 450 м²/г), узким бимодальным распределением пор по размерам.

Активность каталитических систем Pt/ZSM-5-MCM-41/Al₂O₃ и Pt/ZSM-5-Галлуазит/Al₂O₃ изучали на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 240–460°C при давлении водорода 1 МПа. В качестве сырья использовали ароматическую фракцию С-8 с промышленной установки риформинга.

Установлено, что наибольшая селективность по п-ксилолу на катализаторе Pt/ZSM-5-Галлуазит/Al₂O₃ достигается 80% при температуре 360°C. Изучено влияние температуры процесса на выходы этилбензола, о- и п-ксилолов и состав углеводородных газов. Проведено сравнение полученных данных с результатами активности промышленного катализатора.

Выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0239, грант № 14.577.21.0239).

Окислительные свойства Cu-содержащих цеолитов типа MOR

Стариченкова Е.Д.

Студент

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

starichenkova.liza@yandex.ru

Медьсодержащие цеолиты являются активными гетерогенными катализаторами в таких реакциях, как восстановление оксидов азота и селективное окисление метана в метанол. Последняя реакция представляет особый интерес, так как позволяет конвертировать дешёвый и доступный природный газ в более ценное и легко транспортируемое сырьё. Недавние исследования показали, что Cu-содержащие цеолиты типа морденит (MOR) являются одними из наиболее эффективных систем для этого процесса. Считается, что активными частицами в активации метана выступают оксо-комплексы меди, содержащие в своем составе два или более атомов меди. Такие оксо-комплексы при взаимодействии с метаном способны легко отдавать кислород, при этом степень окисления меди изменяется с Cu^{2+} до Cu^+ . Последующая обработка в кислороде приводит к регенерации оксо-комплекса с окислением меди до Cu^{2+} . Таким образом, именно окислительно-восстановительные свойства Cu-содержащих цеолитов являются важнейшей характеристикой этих систем.

Следует отметить, что в образцах Cu-MOR присутствует, как правило, несколько типов медь-содержащих частиц. Но на сегодняшний день не существует какого-либо одного метода, позволяющего надежно различить такие частицы. В настоящей работе нами предпринята попытка применить метод термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) для описания окислительно-восстановительных свойств систем Cu-MOR.

В ходе работы синтезированы несколько серий образцов Cu-MOR, отличающихся способом введения меди. В качестве исходного цеолита использован коммерческий образец CBV-10A производства компании Zeolyst, представляющий собой цеолит типа морденит с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$. Медь наносили на цеолит методами пропитки по влагоемкости, ионного обмена из растворов солей, а также твердофазного ионного обмена. Помимо этого, при приготовлении образцов варьировали природу прекурсора (нитрат или ацетат меди), а также полярность растворителя (вода, водный раствор этанола, абсолютный этанол).

Методом ТПВ показано, что, в зависимости от условий приготовления, образцы Cu-MOR содержат различные центры, восстановление которых происходит при существенно отличающихся температурах. Обнаружено, что при нанесении меди из раствора этанола образующиеся медные частицы восстанавливаются при меньших температурах, чем в случае нанесения из водных растворов. Можно предположить, что такие частицы должны проявлять большую активность не только при взаимодействии с водородом, но и в активации метана. Для проверки этого предположения ряд образцов Cu-MOR испытан в парциальном окислении метана, проведена корреляция их реакционной способности и восстановительных свойств, определенных по данным ТПВ.

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ на хромсодержащих катализаторах в суб- и сверхкритических условиях

Тедеева М.А., Кустов А.Л.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия
E-mail: maritedeeva@mail.ru

Проведение дегидрирования пропана в присутствии CO₂ в сверхкритической области способствует удалению продуктов зауглероживания с активных центров катализатора, сохранению каталитической активности в процессе работы и увеличению времени жизни катализатора. В работе [1] показано, что высокую каталитическую активность в дегидрировании пропана под действием CO₂ проявляют хромсодержащие катализаторы, нанесенные на SiO₂ (Acros). Поэтому представляет интерес проведение реакции окислительного дегидрирования пропана на 3%CrO_x/SiO₂ в присутствии CO₂ в сверхкритических условиях. В работе изучены активность и селективность по продуктам реакции в зависимости от соотношения C₃H₈:CO₂ при температуре 600°C.

При изменении соотношения C₃H₈:CO₂ до 1:15 конверсия пропана достигла 33%, а селективность по пропилену увеличилась до 39%. Дальнейшее увеличение содержания углекислого газа в смеси не приводит к увеличению каталитической активности. Производительность по олефинам представлена на рисунке 1, а. Выявлена зависимость выхода целевого продукта реакции от скорости потока реагентов (рис. 1, б). При подаче реакционной смеси со скоростью 1,3 ммоль/мин его конверсия достигает 70%, но дальнейшее увеличение скорости потока приводит к снижению конверсии пропана. С увеличением скорости подачи пропана от 1,3 ммоль/мин до 5 ммоль/мин селективность по пропилену увеличивается до 35%, после повышения скорости подачи пропана до 10 ммоль/мин происходит незначительное уменьшение селективности по пропилену. Установлено, что проведение реакции в сверхкритических условиях приводит к увеличению производительности катализатора по пропилену в 3 раза и по сумме олефинов в 5 раз по сравнению с проведением реакции в газовой фазе (рис. 1, б).

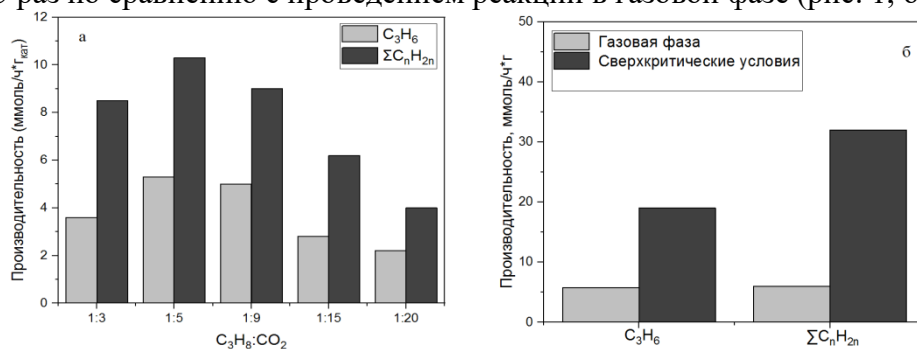


Рис. 1. а: Зависимость производительности по пропилену и сумме олефинов на на 3%CrO_x/SiO₂ от молярного соотношения реагентов (V=1,28 ммоль/мин); б: производительность по пропилену и сумме олефинов в газовой фазе и сверхкритических условиях.

Литература

1. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Leonov A.V. Dunaev S.F. Degydrogenation of Propane with CO₂ on Supported CrO_x/SiO₂ Catalysts//*Rus. J. Phys. Chem. A.* 2018. № 12. С. 1879-1884.

Влияние химического состава цеолитных катализаторов на их каталитические свойства в реакции алкилирования изобутана бутиленами

Темникова В.А., Денискин О.В.

Научный сотрудник

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

E-mail: mikrukova@ips.ac.ru

Изучено влияние содержания оксидов натрия, кальция и лантана в катализаторе на основе цеолита типа X на каталитические показатели реакции алкилирования изобутана бутиленами. Экспериментальные исследования проводили на лабораторной проточной установке алкилирования изобутана бутиленами по методу, описанному в [1], при условиях: температура – 80 °С, давление – 1,23 МПа, отношение изобутан:олефины в сырье – 10:1, объемная скорость подачи по олефинам – 0,6 ч⁻¹, длительность – 4 ч.

Как следует из результатов проведенных экспериментов (рис. 1) наблюдаются

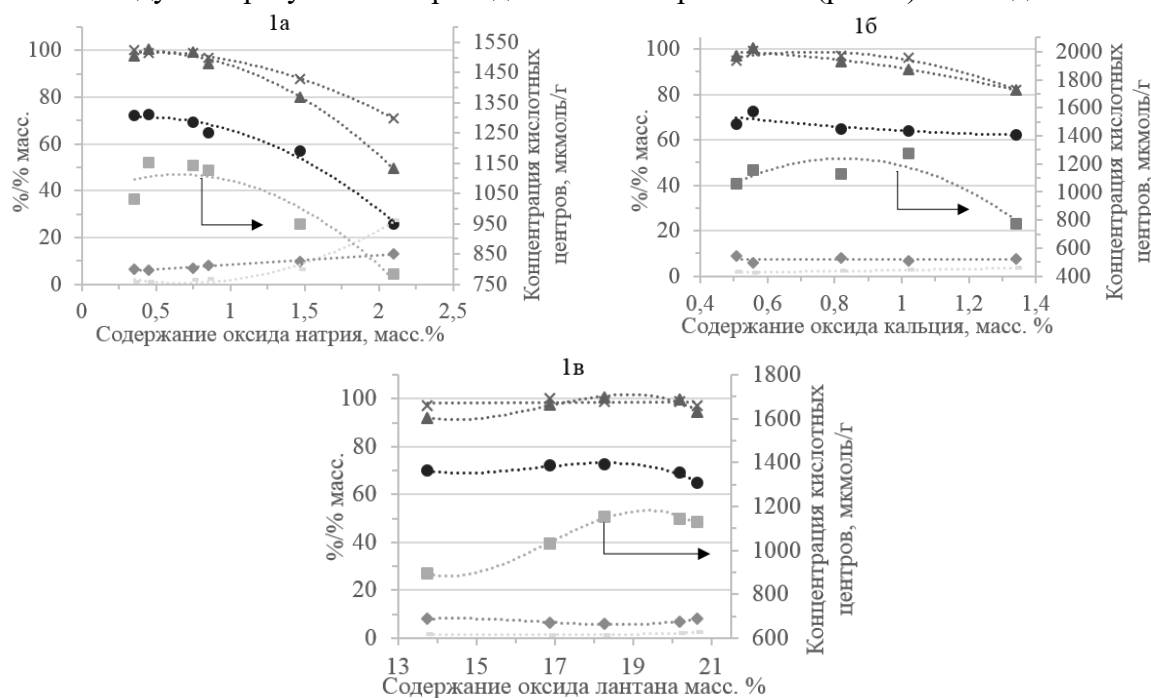


Рис. 1. Зависимость конверсии (x), выхода алкилата (▲), селективности по триметилпентамам (ТМП) (●), C8-олефины (-), ΣC9+ (◆) и концентрации кислотных центров по данным термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃), мкмоль/г (■) от содержания оксидов натрия (1а), кальция (1б) и лантана (1в) в катализаторах алкилирования изобутана бутиленами

оптимальные концентрации оксидов металлов (натрия 0,5 масс. %, кальция 0,6 масс. %, лантана 18,3 масс. %), при которых конверсия бутиленов находится в пределах 97-100 масс. %, выход алкилата близок к теоретическому (95-100 масс. %), высокая селективность по триметилпентамам держится на уровне 73 масс. %. Наблюдается достаточно четкая корреляция между оптимальным химическим составом образцов катализаторов с их максимальной кислотностью по термодесорбции аммиака.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).

Литература

1. Герзелиев И.М. О выборе метода ионного обмена цеолита типа FAU для синтеза активного и селективного катализатора алкилирования изобутана бутиленами // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 205-208.

Исследование реакций тиоэтерификации как способа эффективной переработки бензина каталитического крекинга

Трубина М.В., Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Пимерзин А.А.

Магистрант

*Самарский государственный технический университет, химико-технологический университет, Самара, Россия
E-mail: trubina.matu@gmail.com*

В настоящее время наиболее эффективным способом переработки бензина каталитического крекинга (БКК) признается отдельная переработка его легкой и тяжелой частей. При этом в легкой части присутствует большое количество меркаптановой серы и олефиновых углеводородов (ОУВ), а в тяжелой сосредоточены более высококипящие и трудноудаляемые сернистые соединения. Тиофен же попадает в обе фракции в связи с его пограничной температурой кипения.

Удалить серу из БКК эффективно можно по следующей схеме: тиоэтерификация ОУВ с меркаптанами, ректификация с получением легкой фракции с ультранизким содержанием серы и тяжелой, которая впоследствии подвергается гидроочистке. Целью данной работы является изучение катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в реакциях тиоэтерификации.

Для исследований синтезированы три образца методом пропитки по влагоемкости с последующей сушкой при температуре 110°C в течение 5 часов. Первый катализатор – $\text{Co}(\text{ЛК})\text{K}_{10}\text{PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ – получили пропиткой оксида кремния молибденовой гетерополикислотой (ГПК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, карбонатом кобальта (CoCO_3) с лимонной кислотой в качестве комплексообразователя и гидроксидом калия (KOH). Второй – $\text{Co}(\text{ЛК})\text{K}_{10}\text{PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – синтезировали так же, но используя в качестве носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Третий – $\text{Ni}(\text{ЛК})\text{K}_{7.5}\text{PW}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – изготовлен с помощью карбоната никеля (NiCO_3) с комплексообразователем (ЛК), вольфрамовой ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), KOH и оксида алюминия в качестве носителя. Катализаторы исследованы следующими методами: низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная спектроскопия.

Образцы исследованы на модельном сырье, состоящем из амилмеркаптана (5000 ppm), гексадиена-1,5 (2,5 %), нонена-1 (30 %), октана (растворитель). Испытания вели на проточной установке с микрореактором в условиях 1,5 МПа, соотношение водород:сырье 100 nm^3/m^3 , объемной скорости подачи сырья 3,3 и 5 ч^{-1} . Температура изменялась от 250 °C до 340 °C.

Помимо ожидаемых реакций тиоэтерификации, на данных образцах наблюдали реакции гидрогенолиза по связи C-S с образованием сероводорода, циклизации в тяжелые сераорганические соединения, гидрирования ненасыщенных связей. При увеличении температуры скорость реакций значительно возрастала. Сравнивая образцы при одной температуре, можно заключить, что катализатор на основе кремния более селективен в образовании тяжелых сераорганических соединений, так как на нем практически отсутствовали реакции гидрогенолиза по связи C-S. С другой стороны, катализатор на основе оксида алюминия более активен, он обеспечивает большую конверсию амилмеркаптана по сравнению с кремниевым образцом.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ проекта 17-73-10446).

Исследование реакции разложения гидропероксида кумола в присутствии комплексов солей металлов IIa группы с краун-эфирами

Усманова Ю.Х., Нуруллина Н.М., Маслий А.Н., Харлампиди Х.Э.

Аспирант 2-го года

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
Казань, Россия*

E-mail: usmanova-yulduz@mail.ru

Окислением ароматических углеводородов в химической технологии получают широкий ряд веществ, которые могут быть как конечными товарными продуктами, так и полезными реагентами для различных производств. Следовательно, стремление к улучшению протекания таких процессов с достижением максимальной эффективности является логичным и обоснованным. Среди факторов, влияющих на результат, одним из ключевых является каталитическое воздействие на реакцию [1].

Данное исследование посвящено изучению влияния комплексов солей непереходных металлов с краун-эфирами на реакцию разложения третичного гидропероксида, а именно, гидропероксида кумола. Реакция разложения проводилась гомогенно, в качестве растворителя использовался хлорбензол.

Комплексы $\text{MeCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ (Ca, Sr, Ba) были синтезированы по методике [2]. Закономерности каталитического распада ГПК изучали ампульным методом при $[\text{ГПК}]_0 = 0 \div 2.0$ моль/л в интервале температур 100–130 °С. Рабочая концентрация катализатора = 5×10^{-3} моль/л. Затем йодометрически [3] определяли концентрацию ГПК в реакционной смеси. При определении величины скорости разложения учитывался вклад термораспада. Скорость процесса описывалась уравнением Михаэлиса-Ментен.

Определен второй порядок реакции по гидропероксиду в исследуемом температурном интервале.

Исследованные соединения ускоряют распад ГПК. По активности эти катализаторы можно расположить в следующий ряд: $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК} > \text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК} > \text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$.

Установлено, что распаду ГПК предшествует комплексообразование гидропероксида с катализатором, о чем свидетельствует вид зависимостей скорости распада от его концентрации.

В ходе обработки экспериментальных данных получены кинетические и термодинамические характеристики образования и активационные параметры распада комплекса. Установлено, что комплексообразование характеризуется отрицательными значениями энтальпии и энтропии реакции. Относительно высокие значения константы скорости распада ГПК сопровождаются невысокими значениями константы равновесия образования комплекса.

Квантово-химическим методом подтверждено образование промежуточных активированных комплексов, получены оптимизированные структуры и термодинамические характеристики их образования.

Литература

1. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Зайков Г.Е. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 227.
2. Раевский О.А., Ярков А.В., Зубарева В.Е., Соловьев В.П., Завельский В.О., Батыр Д.Г. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2760.
3. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 308 с.

Гидрирование алкенов на карбидах молибдена и вольфрама

Форофонтова О.И., Поликарпова П.Д., Акоюн А.В.

Студентка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, г. Москва, Россия
Email: funtik1317@mail.ru

Интерес к карбидам переходных металлов, одним из наиболее доступных классов углеродсодержащих материалов, постоянно растет благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам. В связи с тем, что переходные металлы шестой группы обладают похожими свойствами с благородными металлами, которые широко используются в гидрировании соединений различных классов, их карбиды также проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования [1].

Известно, что гидрирование олефинов, в частности циклогексена, может быть проведено в присутствии классических катализаторов: сульфид Ni-W, комплексы благородных металлов палладия и рения. Вовлечение в этот процесс карбидов молибдена и вольфрама позволяет рассчитывать на более мягкие условия гидрирования.

Катализаторы на основе карбида молибдена проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессах гидрирования, гидродесульфуризации, гидродеазотирования, гидродеароматизации, а также изомеризации [2].

В данной работе проведено исследование каталитической активности карбидов вольфрама (WC) и молибдена (Mo₂C), синтезированных методом микроволнового излучения, в гидрировании циклогексана.

Таблица 1. Сравнение активности катализаторов в зависимости от метода активации. Условия гидрирования: 300°C, 40 атм, 2 ч, m (катализатора) = 50 мг.

Катализатор	Конверсия, %
Mo ₂ C (активированный водородом)	37
Mo ₂ C (активированный водородом с метаном)	41
WC (активированный водородом)	28
WC (активированный водородом с метаном)	33
WC (коммерческий)	11

Подобраны оптимальные условия гидрирования для циклогексена: 300°C, 40 атм, 2 ч, m (катализатора) = 50 мг. Показана возможность использования карбидов молибдена и вольфрама, синтезированных методом микроволнового излучения, в качестве катализаторов процесса гидрирования алкенов. Доказана высокая активность карбидов молибдена и вольфрама по сравнению с коммерческим аналогом (карбид вольфрама), синтезированным классическим методом термопрограммируемого восстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), соглашение № 18-53-05015 от 12.03.2018 и Государственного Комитета по Науке РА № RF-114 от 01.03.2018.

Литература

1. Frauwallner M., López-Linares F., Lara-Romero J., Scott C.E., Ali V., Hernández E., Pereira-Almao P. // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 394. P. 62-70. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.024
2. Puello-Polo E., Brito J.L. // Catalysis Today. 2010. V. 149. №3. P. 316-320. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.05.025

Исследование влияние состава и морфологии массивных катализаторов на основе смешанных сульфидов MoWS_2 на их каталитические свойства Фролова В.В.¹, Можяев А.В.¹, Никульшина М.С.¹, Никульшин П.А.²

Студент

¹Самарский Государственный Технический Университет, Самара, 443100, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Самарский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Самара, Россия
E-mail: frlvsvl@gmail.com

Катализ смешанными сульфидами переходных металлов MoWS вызывает большой научный интерес с фундаментальной точки зрения. Главные вопросы – какова причина каталитического синергизма смешанных сульфидов, образуется ли смешанный сульфид, в котором одни атомы металла замещены другими, или же формируются отдельные кристаллиты MoS_2 и WS_2 , отличающиеся дисперсностью по сравнению с отдельными нанесенными MoS_2 или WS_2 катализаторами.

Целью данной работы являлось исследование влияние состава и морфологии массивных катализаторов на основе наноразмерных смешанных сульфидов MoWS_2 на их каталитические свойства в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) сероорганических соединений.

Массивные катализаторы получены методом кислотного травления подложки – Al_2O_3 – нанесенных катализаторов, синтезированных из смешанных молекулярных прекурсоров $\text{H}_4[\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}]$ ($n = 1$ и 3). Физико-химические свойства синтезированных катализаторов исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМВР, ТПВ. Исследование каталитической активности синтезированных образцов проводили в реакциях ГДС дибензотиофена и ГИД нафталина на проточной установке с микрореактором, а также был исследован механизм реакции ГДС 4,6-ДМДБТ в автоклаве.

Показано, что катализаторы, синтезированные с использованием смешанных $\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}$ -ГПК, обладали более высокой каталитической активностью по сравнению с образцами, синтезированными на основе монометаллических ГПК и механических смесей монометаллических ГПК. MoWS_2 (3/9) катализатор показал наибольшую активность среди всех исследованных катализаторов.

Кроме того, найдено, что массивные образцы превосходят по активности нанесенные аналоги, даже с учетом удельных значений, а также при сопоставлении частоты оборотов исследованных катализаторов.

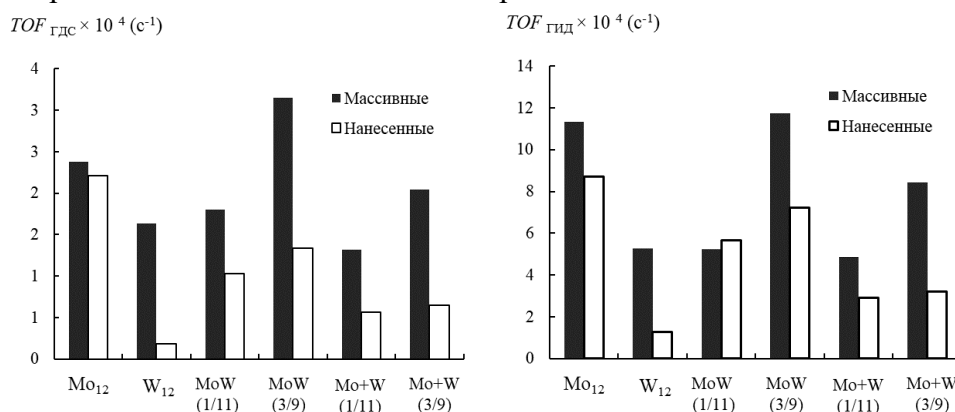


Рис. 1. Значения TOF для массивных и соответствующих нанесенных образцов

Полученные данные могут свидетельствовать о формировании более эффективной активной фазы по сравнению с нанесенными катализаторами за счет отсутствия связей активная фаза-носитель, а увеличение ГИД функции нанесенных массивных катализаторов косвенно свидетельствует об увеличении диссоциации водорода в таких системах.

Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализатора при горении пороха «Н»

Хина А.Г., Сизов В.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

Инженерный химико-технологический факультет, Москва, Россия

E-mail: alex_khina@inbox.ru

Известно, что наибольшее влияние на скорость горения ракетных баллиститных порохов оказывают комбинированные катализаторы, например, состоящие из салицилатов свинца и меди [1]. В [2] показано, что катализаторами горения также являются соединения железа. Поэтому представляет интерес исследование в качестве катализатора горения медной соли ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты (МФДК), содержащей медь и железо в одной молекуле, в индивидуальном виде, а также совместно с углеродными нанотрубками (УНТ), которые значительно повышают эффективность действия катализаторов, способствуя формированию сажистого каркаса на поверхности горения [3].

В данной работе исследовано влияние этой соли на скорость горения пороха типа «Н» состава: 57% нитроцеллюлозы, 28% нитроглицерина, 12% динитротолуола, 2% централита №2 и 1% индустриального масла. В него вводили 3% МФДК в индивидуальном виде, а также совместно с 1% УНТ. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в среде азота в диапазоне давления 0,1-16 МПа. Зависимость скорости горения от давления выражали в виде закона скорости горения $u=Vr^v$, где u – линейная скорость горения пороха, p – давление, V и v – коэффициенты, зависящие от природы пороха. Эффективность действия катализатора оценивали величиной $Z = U_k/U_0$, где U_k – скорость горения пороха с катализатором, U_0 – скорость горения базового пороха.

Установлено, что 3% МФДК увеличивают скорость горения пороха в 1,8 раза, не изменяя значение v . Ввод дополнительно 1% УНТ значительно повышает эффективность действия МФДК, особенно при низких давлениях ($Z_{2\text{МПа}}=4,1$; $Z_{10\text{МПа}}=3,2$), в результате чего снижается значение v , что важно с практической точки зрения.

Увеличение эффективности действия катализатора при вводе УНТ можно объяснить образованием развитого углеродного каркаса на поверхности горения, на котором происходит накопление частиц катализатора, увеличивающих скорость тепловыделения и повышающих тепловой поток в конденсированную фазу, в том числе за счёт существенно большей теплопроводности каркаса по сравнению с газовой зоной [4].

Авторы благодарят зав. кафедрой ХТВМС РХТУ им. Д.И. Менделеева д.т.н., проф. Денисюка А.П. за ценные советы и рекомендации при написании тезисов.

Литература

1. Жегров Е. Ф., Милёхин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив// РИЦ МГУП им. Фёдорова, 2011, 400с.
2. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Жевлаков А.Ф., Ньен Чан Аунг. Влияние Fe_2O_3 на характеристики зон горения низкокалорийных порохов // Проблемы энергетических материалов. Сб. трудов Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Ч.2. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005, С. 24-29.
3. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 2018, Т. 483, №6, С. 628-630.
4. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995, Т.31, №2, С.32-40.

Изомеризация м-ксилола на цеолите MTW с применением структурообразующих агентов разного класса

Цаплин Д.Е., Куликов Л.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dima-tsaplin-1994@mail.ru

Пара-ксилол – более важное сырьё в нефтехимической промышленности в сравнении с о-ксилолом и м-ксилолом. Из п-ксилола синтезируют терефталевую кислоту, из которой получают полиэтилентерефталат. Его получают изомеризацией-трансалкилированием бензол-толуол-ксилольной фракции на катализаторах с кислотными центрами. Для данного процесса применяют цеолит со структурой MTW с порами эллипсоидной формы размерами 5.6*6.1 А, синтезированный на основе солей тетраалкиламминов и алкил-этанолламинов.

В синтезе цеолита со структурой MTW главные компоненты: кремний и алюминий – образование каркаса, структурообразующий агент (темплат) – формирование пор, щелочь – значение pH [1].

Цеолит	Темплат	Форма кристалла
ZSM-12-A	Тетраэтиламмоний бромид	Сферическая
ZSM-12-B	Метилтриэтиламмоний хлорид	Кубовидная вытянутая
ZSM-12-C	Моноэтанолдиметилэтиламмоний бромид	Игловидная
ZSM-12-D	Диэтанолметилэтиламмоний бромид	Кубовидная

Изомеризацию м-ксилола проводили в проточной системе. Для удаления воздуха из реактора применяли инертный газ – азот. Водород в систему вводили для медленного закоксовывания катализатора. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. T=350⁰C, P=0.1 МПа, объемная скорость подачи сырья 2ч⁻¹, H₂/сырьё=3 моль

цеолит	Конверсия м-ксилола, %	Выход продуктов, %				ПК/ОК	Селективность процесса, %
		ОК	ПК	ТМБ	Прочие продукты		
ZSM-12-A	39	16	21	1	2	1.3	98
ZSM-12-B	53	19	20	8	6	1	72
ZSM-12-C	7	2	4	1	≤0	2	96
ZSM-12-D	35	10	23	1	≤0	2.1	98

ОК - орто-ксилол, ПК - пара-ксилол, МК - мета-ксилол, ТМБ - триметилбензолы

Из таблицы 1 следует, что цеолиты (ZSM-12-C и ZSM-12-D) на основе алкил-этанолламинов проявляют низкую активность, в сравнении с традиционными темплатами. Однако следует заметить, что на цеолитах (ZSM-12-A и ZSM-12-B) с тетраалкиламмонийными темплатами отношение ПК/ОК ниже. На цеолите ZSM-12-B образуется больше всего триметилбензолов из-за толщины кристаллита, а также характерна низкая селективность процесса. Несмотря на это, молекулярные сита, в основу которых входят разные классы структурообразующих агентов, применимы для нефтехимии в реакции преобразования углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.4, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.610.21.0009 от 03.10.2017. Уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI61017X0009.

Литература

1. Д. Е. Цаплин, Д. А. Макеева, Л. А. Куликов, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этанолламинов. Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 12.

Влияние природы темплата на свойства оксидных церий-циркониевых катализаторов Mn-Ce-Zr окисления CO, модифицированных марганцем
Шишова В.В.

Студент

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

E-mail: vshishova@bk.ru

Перспективными катализаторами окисления CO служат смешанные оксиды церия и циркония; добавление марганца позволяет снизить температуру реакции [1]. Важную роль играет текстура катализаторов, которую можно регулировать за счет изменения природы темплата в ходе соосаждения [2].

В настоящей работе сравнивали системы состава $MnO_x-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, приготовленные методом EISA (evaporation induced self-assembly), включающим соосаждение из растворов солей в присутствии двух темплатов различной природы: бромид цетилтриметиламмония (катионное поверхностно-активное вещество, СТАВ) и Плюроник-123 (симметричный триблок-сополимер поли(этиленоксида) и поли(пропиленоксида), P123). Полученные образцы обозначены Mn-CZ(СТАВ) и Mn-CZ(P123) [3]. В первом случае в качестве комплексообразующего агента применяли лимонную кислоту, во втором формирование структуры и растворение темплата облегчалось присутствием HNO_3 . Конечная температура прокаливания в обоих случаях составляла $400^\circ C$, однако, учитывая интервалы выгорания темплата, при использовании СТАВ медленное нагревание проводили до $225^\circ C$, при использовании P123 – до $200^\circ C$.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , полимерный темплат обеспечивает существенно более высокое значение $S_{БЭТ}$ ($116 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с Mn-CZ(СТАВ) ($40 \text{ м}^2/\text{г}$).

Согласно данным ТПВ, в обеих системах присутствуют две пары металлов, способных к изменению степени окисления: Ce^{3+}/Ce^{4+} и Mn^{2+}/Mn^{3+} . Восстановление оксидов марганца в составе Mn-CZ(P123) проходит легче по сравнению с Mn-CZ(СТАВ), поскольку соответствующие пики в профиле ТПВ сдвинуты в область низких температур.

Тестирование полученных катализаторов в окислении CO (проточный режим с импульсной подачей реагентов, 2 об.% CO, 1 об.% O_2 в He) показали, что, несмотря на значительно более развитую поверхность и легкое восстановление марганца, катализатор Mn-CZ (P123) значительно менее активен, чем Mn-CZ (СТАВ). Так, температуры 10%-ной конверсии CO и его полупревращения (T_{10} и T_{50}) составили 200 и $331^\circ C$ при использовании Mn-CZ (P123); в то время как на Mn-CZ (СТАВ) они существенно ниже (115 и $165^\circ C$).

Можно предположить, что для повышения эффективности требуется модификация условий синтеза Mn-CZ (P123).

Литература

- [1] Hori C.E., Permana H.Ng., et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 1998. Т. 16. №. 2. С. 105-117.
[2] Zhao X.B., Chen F., You J. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 13. P. 3563.
[3] Wan Y., Zhao D. // Chemical reviews. 2007. Т. 107. №. 7. С. 2821-2860.

Кинетические особенности превращения этанола на моно- и биметаллических золотосодержащих катализаторах

Эзжеленко Д.И.

Аспирант

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ezzgelenko_darya@mail.ru

С помощью ионного обмена и пропитки получены биметаллические композиты Au-MO_x/Al₂O₃ (M = Zr, Ag, Co, Fe) и их монометаллические аналоги, содержащие 0.2 вес.% Au и 0.1 вес.% M. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА и РФЭС. Активность композитов измерена в превращении этанола в бутанол-1 в стандартных условиях (275 °С, 5 ч, 25 мл C₂H₅OH (сверхкритика), 5 г катализатора).

В ходе тестирования катализаторов установлено, что выход бутанола-1 изменяется в ряду Au-FeO_x/Al₂O₃ > Au-CoO_x/Al₂O₃ > Au-AgO_x/Al₂O₃ >> Au-ZrO_x/Al₂O₃ ≈ Au/Al₂O₃ >> MO_x/Al₂O₃, что указывает на более высокую активность биметаллических катализаторов. Образцы Al₂O₃ и MO_x/Al₂O₃ демонстрируют низкую активность в образовании бутанола-1. Основным путем реакции на этих образцах является образование диэтилового эфира при дегидратации этанола. Образец Au/Al₂O₃ показывает более высокий выход бутанола-1 за счет присутствия 9 нм частиц Au⁰, но диэтиловый эфир по-прежнему является основным побочным продуктом.

Модификация золотосодержащих катализаторов частицами MO_x приводит к резкому увеличению скорости образования бутанола-1. Этот результат можно объяснить сменой механизма реакции. Обнаружены промежуточные продукты, такие как этаналь и 2-бутен-1-ол. Следовательно, реакция протекает через ряд последовательных стадий: дегидрирование этанола, альдольно-кетоновая конденсация этанала с последующим гидрированием до бутанола-1.

Начальные скорости образования бутанола-1 в присутствии Au-MO_x катализаторов удовлетворительно описываются уравнением псевдо-первого порядка ($\ln(CBuOH) = k \cdot \tau$). Константы (k), определенные из зависимостей $\ln(c)-\tau$ в диапазоне 265-280 °С, были использованы для построения линейной формы уравнения Аррениуса ($\ln(k) = \ln(A) - E_a \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}$).

Установлено, что значение E_a для катализаторов Au/Al₂O₃ и Au-ZrO_x/Al₂O₃, обладающих только интерфейсами (Au⁰)_n, составляет 116±9 кДж/моль. Эта величина близка к известной энергии активации дегидрирования этанола. Значение E_a для катализаторов Au-MO_x/Al₂O₃ (M= Fe, Co, Ag), имеющих интерфейсы (Au⁰)_n-Au⁺, составляет 74±5 кДж/моль. Это значение ниже, чем для катализаторов, содержащих исключительно интерфейсы (Au⁰)_n, и это согласуется с более высокой скоростью образования бутанола-1 на Au-FeO_x/Al₂O₃, Au-CoO_x/Al₂O₃, Au-AgO_x/Al₂O₃ катализаторах. Возможной причиной стимулирующего действия новых интерфейсов Au⁺ является повышение адсорбции молекул этанола вблизи частиц золота; поляризация C-H связи в этаноле, активирующая субстрат и снижающая энергетический барьер для дегидрирования этанола в этаналь происходит на центрах (Au⁰).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073).

Extraction recovery of vanadylporphyrins from Kazakhstan oil

Seisembekova A.B., Kuanyshbekova A.T.

PhD student

Al-Farabi Kazakh National University,

Faculty chemistry and chemical technology, Almaty, Kazakhstan

E-mail: seysembekovaanar@gmail.com

A constantly growing demand for vanadium is primarily due to its use as one of the components of structural, stainless and special steels used to produce jet engines, space rockets and vehicles, submarines and other military equipment. Also, vanadium is widely used as a catalyst for various processes. New catalytic systems based on it are being developed [1]. Vanadylporphyrins contained in heavy fractions of oils are known as one of the main sources of vanadium and its compounds [2].

In the present work, the extraction recovery of vanadyl porphyrins from the oil of the Karazhambas deposit (Kazakhstan) was carried out with the aim of further using sulfuric compounds of oil origin as components of catalytic oxidizing systems.

The crude oil was freed from water and mechanical impurities by centrifugation and sequentially extracted with ten portions of NN-DMFA. The combined NN-DMFA extracts were treated with an equal volume of chloroform and washed with water until complete removal of NN-DMFA. After removing the solvents, the residue was chromatographed on silica gel columns. The vanadyl porphyrins were eluted with pure benzene, the purity of the eluates was monitored by testing on Silufol UV-254 plates.

The obtained fraction of vanadyl porphyrins was separated using adsorption chromatography, using as a stationary phase silica gel ASKG with spectrophotometric control in the UV region 450 - 650 nm. The content of vanadyl porphyrins was estimated by the intensity of the absorption bands at 570 nm and 550, respectively.

References

1. Mikenin P.E, Zagoruiko A.N. Vanadium oxide catalysts based on structured microfibrinous carriers for the selective oxidation of hydrogen sulphide // Domestic catalysts. №1. Pp. 64-69. 2015
2. Mustafina E.A., Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M. Heavy metalliferous oil and their demetallization // Neftegazohimiya. C.15-22. 2014

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Жюри:

д.х.н., проф. Матвеев Владимир Николаевич (председатель)

к.ф-м.н., доц. Карпушкин Евгений Александрович (секретарь)

д.х.н., зав.каф. Сергеев Владимир Глебович

д.х.н., проф. Скворцова Зоя Николаевна

д.х.н., проф. Задымова Наталья Михайловна

к.х.н., с.н.с. Богданова Юлия Геннадиевна

к.х.н., с.н.с. Заборова Ольга Владимировна

к.х.н., доц. Соболева Оксана Анатольевна

Процессы самоорганизации L-цистеина и ацетата серебра в растворе D₂O

Адамян А.Н.

аспирант, 1 курс

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: annadamyan1@rambler.ru

Гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот, пептидов) в настоящее время широко востребованы в медицине, в связи с чем привлекают повышенное внимание исследователей. Ранее было обнаружено гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах L-цистеина (L-cys) и ацетата серебра (AgAcet) при добавлении солей-инициаторов (сульфатов и хлоридов металлов) [1]. Установлено, что процесс гелеобразования обусловлен природой аминокислоты L-cys, поскольку она содержит короткую углеводородную цепочку и три функциональные группы: amino-, тиольную и карбоксильную. Однако, возникает вопрос о роли воды как растворителя в процессе гелеобразования. Цель данной работы – выяснить, повлияет ли на процесс гелеобразования замена H₂O на D₂O. Процессы самоорганизации в системах на основе D₂O были исследованы с помощью методов УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР).

Результаты показывают, что при смешении растворов L-cys и AgAcet в D₂O происходит образование цистеин-серебряного раствора (ЦСР/D₂O) аналогично системам на основе H₂O. Об этом свидетельствуют полосы поглощения (~308 нм и 388 нм) в электронном спектре образцов ЦСР/D₂O. При добавлении к ЦСР/D₂O растворов инициаторов NaCl и Na₂SO₄ (на основе D₂O) происходит гелеобразование. Однако, гелеобразование в системах с D₂O протекает быстрее, чем в системах с H₂O, а размер образовавшихся агрегатов оказался приблизительно в 2 раза больше, что подтверждается данными ДСР. Так, например, в системах на основе H₂O и D₂O, разбавленных в 4 раза, наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам. Однако, диаметр зародышевых кластеров и основных агрегатов в системах в H₂O равен ~ 9.7 и 72.6 нм, соответственно, а диаметр тех же частиц в системах в D₂O – ~20.0 и 187.9 нм (рис. 1).

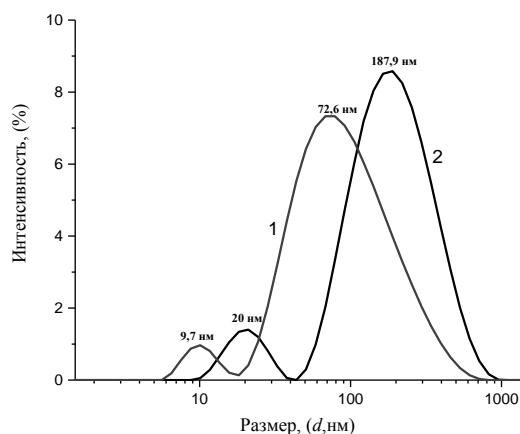


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в системах L-Cys–CH₃COOAg – разбавленные в 4 раза системы на основе L-Cys–CH₃COOAg и H₂O (1), L-Cys–CH₃COOAg и D₂O (2).

Очевидно, что в ЦСР/D₂O диаметр частиц зародышевых кластеров и агрегатов заметно превосходит размеры этих же типов частиц в ЦСР/H₂O, что можно объяснить особенностями строения молекулы D₂O.

1. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. Вестник ТвГУ. Серия «Химия»: 2016, № 2, С. 89–98.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00146 мол_а).

Влияние концентрации золотохлористоводородной кислоты, pH, температуры и соотношения реагентов на возможность образования наночастиц золота в системе гуанозин-золотохлористоводородная кислота

Александров Ю.Д.

Студент, 5 курс

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Aleksandrov-Yura@yandex.ru

Важную роль в катализе играет высокоразвитая поверхность катализатора, в качестве которого используют наночастицы металлов, в частности наночастицы золота.

Недавно была показана возможность восстановления золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) макромолекулами ДНК с образованием нанокластеров размерами 1–2 нм. Предположительно, восстановление происходит гуанозином, входящим в состав ДНК [1].

В связи с этим целью работы было исследование возможности использования гуанозин монофосфата в качестве восстановителя и влияния различных параметров, таких как pH, температура, концентрации реагентов и их соотношение, на скорость образования нанокластеров. Образование нанокластеров фиксировали по изменению оптической плотности при длине волны 400 нм, что свидетельствует об образовании кластеров размерами 1–2 нм [2]. Полученные системы изучали методами АСМ и ТЭМ.

В ходе работы были исследованы системы с постоянными концентрациями Au(III) $2.5 \cdot 10^{-3}$ М и $2.5 \cdot 10^{-4}$ М и различными соотношениями гуанозин: Au(III) (1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, 10:1) при значениях pH 2.9 (водный раствор) и pH 7.6 (фосфатный буфер). Тангенс угла наклона кинетической кривой для реакции в кислой среде (pH 2.9) в 5 раз больше, чем для реакции в слабощелочной среде (pH 7.6). Стабильность полученной системы зависит от pH и температуры: при pH 7.6 и 20°C для всех соотношений компонентов система сохраняет стабильность, при pH 2.9 стабильными оказались растворы с соотношением гуанозин: Au(III) меньше 1:1. При повышении температуры до 80°C независимо от pH система теряет устойчивость: через 120 мин образуется осадок. Оптическая плотность при 400 нм возрастает при увеличении соотношения гуанозин: Au(III) вплоть до соотношения 5:1, что свидетельствует о полном восстановлении Au(III) . Полученные образцы показали высокую каталитическую активность для модельной реакции восстановления *para*-нитрофенола [3].

Таким образом, установлено, что гуанозин способен восстанавливать Au(III) , при этом образуются кластеры размером 1–2 нм, которые остаются стабильными в течение продолжительного времени; подобраны оптимальные условия синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-01087/17).

Литература

1. Karpushkin E. A. et al. Preparation of gold nanoparticles via direct interaction of tetrachloroauric acid with DNA //Colloid and Polymer Science. – 2019. – С. 433–444.
2. Hendel T. et al. In situ determination of colloidal gold concentrations with UV–Vis spectroscopy: limitations and perspectives //Analytical chemistry. – 2014. – Т. 86. – №. 22. – С. 11115–11124.
3. Pozun Z. D. et al. A systematic investigation of p-nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 15. – С. 7598–7604.

Предорганизация краун-гемицианиновых хромоионофоров в ультратонких плёнках для усиления сенсорного отклика

Александрова А.В.^{1,2,3}, Шокуров А.В.^{2,3}, Арсланов В.В.², Селектор С.Л.^{2,3}
студент, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

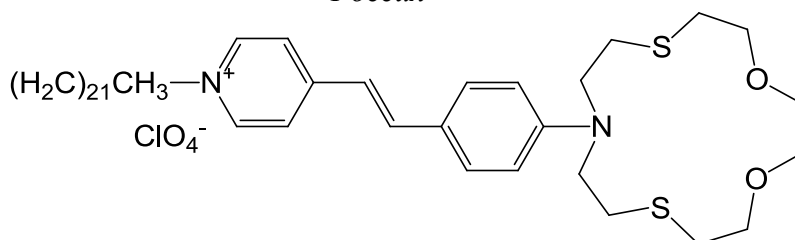


Рис. 1. Краун-гемицианиновый хромоионофор ChIP21

Задача создания химических сенсоров заключается в построении молекулярного ансамбля, обладающего определенной доступной для взаимодействий рецепторной группировкой, способной к селективному взаимодействию с определяемыми молекулами. На рецепторную функцию непосредственно влияет структура монослоя на межфазной границе, поэтому нами рассмотрены различные варианты архитектуры молекулярных ансамблей и разработан метод предорганизации монослоя на поверхности водной субфазы, содержащей «инертные» катионы.

Показано, что формирование монослоя ChIP21 на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения установлено, что присутствие катионов бария в субфазе приводит к ориентации хромоионофорных фрагментов ChIP21 «голова-к-голове», что облегчает связывание комплементарных катионов ртути краун-эфирными группами. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое ChIP21 за счет комплексообразования.

Для количественной оценки содержания ионов ртути в работе впервые применен радиометрический подход, в рамках которого введён коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов, содержащих определяемый катион, и свободного лиганда ($I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$). Для монослоёв ChIP21 на жидкой и твердой подложке получены линейные зависимости коэффициента связывания от логарифма концентрации ртути, построены калибровочные кривые. Обнаружено, что при переходе от монослоёв к пленкам на твёрдой подложке рецепторные свойства ChIP21 улучшаются. После насыщения плёнок аналитом была проведена однократная регенерация чувствительных элементов и продемонстрирована возможность их повторного использования. Проведено сравнение архитектур ультратонких плёнок с различной ориентацией хромоионофора и оптимизирована методика формирования сенсорных элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант офи_м 16-29-05272)

Получение астаксантин-содержащей микроэмульсии с помощью микрофлюидных устройств и оценка её стабильности

Бабиченко Н.П.¹, Ульянова Ю.В.², Попов А.М.¹

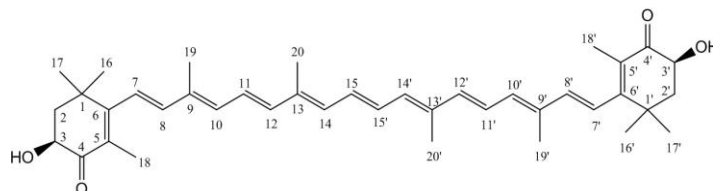
Лаборант-исследователь отдела Биотехнологий и Биоэнергетики кк НБИКС-пт

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

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

E-mail: babichenko28@gmail.com

Астаксантин (3,3'-дигидрокси-β,β'-каротин-4,4'-дион) – пигмент, жирорастворимый каротиноид, обладающий высокой биологической активностью.



Получение астаксантина из природных источников, как альтернатива его производству путем полного химического синтеза, является одним из приоритетных направлений современной биотехнологии. В результате многочисленных исследований показан положительный эффект астаксантина как антиоксиданта в косметологии и медицине, благодаря защитному действию от свободных радикалов, а также противовоспалительным свойствам пигмента [1]. Однако химическая нестабильность, светочувствительность и гидрофобность астаксантина осложняют его практическое использование в фармацевтических и косметических целях.

Одним из способов повышения стабильности и биодоступности астаксантина является включение его в состав микроэмульсии «масло-в-воде» («oil-in-water», O/W) [2]. Существует большое количество высоко- и низкоэнергетических методов получения микроэмульсий. Применение микрофлюидных технологий в процессе эмульгирования позволяет преодолеть эти недостатки за счет «мягких» условий проведения процесса, и возможности контролируемо создавать капли желаемых размеров.

В данной работе с использованием микрофлюидной ячейки (чипа) из органического стекла (ПММА) было получено три вида микроэмульсии «масло-в-воде», содержащих: суммарный экстракт пигментов (хлорофиллы и каротиноиды) микроводоросли *Haematococcus pluvialis* IPPAS H-629; суммарные каротиноиды (с преобладанием моно- и диэфиров астаксантина) *H. pluvialis*; свободный астаксантин. Последний был получен ферментативным гидролизом эфиров астаксантина с использованием холестеролэстеразы.

В ходе проведенного исследования установлено, что, независимо от пигментного состава, микроэмульсии имеют схожий размер частиц (капель) и сохраняют его в течение двух месяцев. Однако в микроэмульсии со свободным астаксантином наблюдается постепенное снижение концентрации пигмента со временем (на 56.6% от начальной концентрации) в отличие от двух других видов микроэмульсий, в составе которых присутствуют этерифицированные формы астаксантина, ацильные цепи которых создают дополнительное гидрофобное взаимодействие, что вероятно оказывает стабилизирующее воздействие.

Литература

1. Ambati R.R. et al. Astaxanthin: Sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications - A review // *Marine Drugs*. 2014. №12(1). p. 128–152.
2. Khalid N., Barrow C.J. Critical review of encapsulation methods for stabilization and delivery of astaxanthin // *J. Food Bioact*. 2018. №1. p. 104–115.

Молекулярно-динамическое моделирование смеси воды, углеводорода и различных ПАВ в пористых системах

Бережная Анастасия Сергеевна

студент

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nas.berejnaia@yandex.ru

Изучение нефтеподобных смесей в пористых средах всегда вызывает интерес исследователей, так как это напрямую связано с практическим применением в нашей жизни. Знание о свойствах данных систем помогает улучшить существующие методы извлечения нефти из труднодоступных мест.

В данной работе моделирование проводилось на системах с шириной пор 6 нм и варьированием концентрации углеводорода от 0 до 100% с шагом 10%. В роли ПАВ были взяты АОТ и SPAN 80.

Основной целью исследования было с помощью методов компьютерного моделирования, которые позволяют на молекулярном уровне описать взаимодействия водного раствора с адсорбированным углеводородом вблизи твердой поверхности различной природы, дать количественную характеристику подвижности углеводородных компонентов смеси. Кроме того, была изучена эффективность добавления различных ПАВ на повышение подвижности нефтеподобного раствора различного диапазона концентраций.

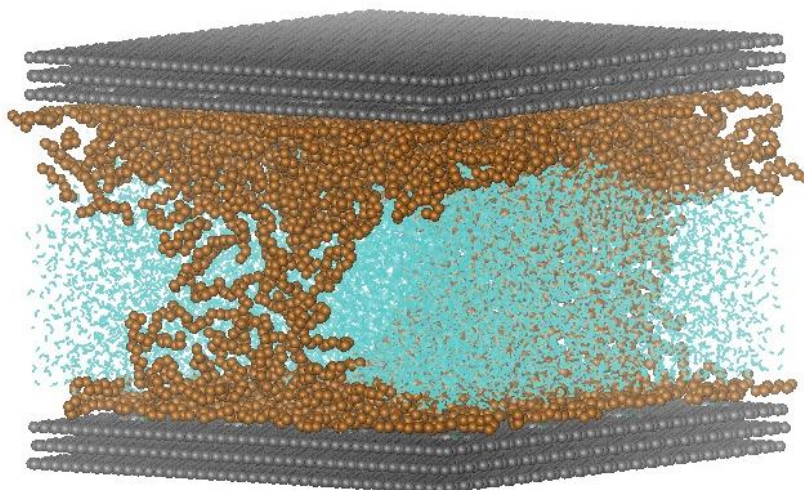


Рис. 1. Смесь вода/*n*-декан в поре из графита с соответствующим содержанием декана 30 %, $T = 298.15$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-01238 А.

Литература

1. Chen, J. Si, H. Chen, W. Molecular dynamics study of oil detachment from an amorphous silica surface in water medium // Journal Physical Chemistry. 2014, № 140. p. 164702.
2. Underwood, E. Erastova, V. Cubillas, P. and Greenwell, H. C. Molecular Dynamic Simulations of Montmorillonite–Organic Interactions under Varying Salinity: An Insight into Enhanced Oil Recovery // Journal Physical Chemistry. 2015, №119. p. 7282.

Структурирование гелей карбопола в зависимости от их концентрации, рН и температуры

Васильева Полина Андреевна

магистрант 1 г/о

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет

E-mail: polina.vasileva@spcpi.ru

В фармацевтической промышленности большое применение нашли гели. Гели – мягкая лекарственная форма в виде коллоидной дисперсии, полученная путем гелеобразования с использованием специальных веществ [1].

Актуальным является увеличение стабильности данной лекарственной формы.

В данной работе изучено влияния температуры на реологические свойства гелей при вариации концентрации карбопола и рН гелей.

В качестве объекта исследования использовали карбопол марки 974 - Р NF [2].

Кинетику структурообразования гелей исследовали на ротационном вискозиметре МТ-202. Наблюдение проводили при возрастании температуры и при охлаждении 26°C, 40°C, 60°C, 30°C.

Измерение вязкости проводили как при возрастании скорости вращения ротора, так и в обратном порядке. Из рис.1, 2 видно, что при исследуемых температурах вязкость растворов при увеличении скорости вращения ротора уменьшается. Это свидетельствует о разрушении структуры геля с увеличением скорости вращения ротора. Из рис.1 видно, что после снятия механического воздействия, гели стремятся восстановить свою структуру, проявляя тиксотропные свойства. Такая зависимость наблюдалась при всех исследуемых температурах.

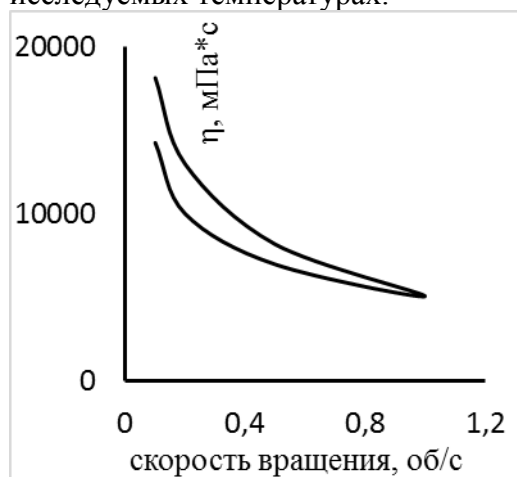


Рис.1. Зависимость вязкости геля с содержанием карбопола 0.4% от скорости вращения ротора при температуре 40°C

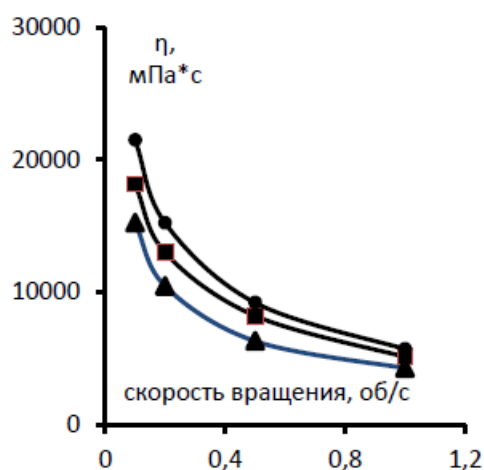


Рис.2. Зависимость вязкости геля от скорости вращения ротора при различных температурах для гелей с концентрацией карбопола 0.4%: ▲- температура 60°C; ■- температура 40°C; ●- температура 26°C.

В работе установлено, что гели карбопола в исследуемой области концентраций структурированы и обладают тиксотропными свойствами. При нагревании вязкость гелей из-за снижения энергии межмолекулярных взаимодействий уменьшается, уменьшается структурирование гелей и снижаются их тиксотропные свойства.

Литература

1. Государственная фармакопея Российской Федерации Издание XIV, Том 2, ОФС.1.4.1.0008.18 Мази, 1893, Москва 2018
2. ТУ 6-02-1118-83 «Карбопол»

Изучение распределения капель водной фазы в эмульсиях нефти до и после гидратообразования

Горохова Н.С.¹, Корякина В.В.²

студент

¹Северо-Восточный Федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: naryuagorokhova@mail.ru

Известно, что эмульсии нефти обладают различной агрегативной устойчивостью в зависимости от состава и содержания водной фазы [1], что, в свою очередь, может влиять на процессы коалесценции и коагуляции эмульсии нефти в ходе гидратообразования. Учитывая тот факт, что распределение капель по размерам является важной характеристикой эмульсий нефтей, изучение его изменения в процессе гидратообразования является актуальной задачей. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение распределения размеров капель воды в эмульсиях нефти в процессе гидратообразования.

Объектом исследования служили гидраты природного газа, полученные в обратных эмульсиях нефти. В качестве органической фазы была использована нефть Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия) плотностью 0.855 г/см³, следующего состава (масс. %): парафины 1.47, асфальтены 0.45, смолы 12.5. В качестве газа гидратообразователя использовался природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия) следующего состава (об. %): СН₄ 92.87, С₂Н₆ 5.25, С₃Н₈ 1.21, *i*-С₄Н₁₀ 0.12, *n*-С₄Н₁₀ 0.12, N₂ 0.38, СО₂ 0.05.

Эмульсии получали путем механического смешивания нефти с массовой долей воды 20, 40, 60 и 80% без добавления синтетических ПАВ с помощью роторной мешалки в течение 30 минут. Получены составы водонефтяных эмульсий «Н/В» 80/20, 60/40, 40/60, 20/80.

Измерения размеров частиц проводились в программе ImageTool v. 300 путем ручного подсчета 1000 капель для каждого состава эмульсий. Обработка полученных путем подсчета данных обрабатывалась в среде Microsoft Excel. Методика дисперсионного анализа приведена в работе [2].

Установлено, что среднечисловой диаметр (D_n) капель воды до гидратообразования с ростом содержания воды в ВНЭ увеличивается на 10%, что связано с понижением доли передаваемой энергии смешивания с ростом концентрации водной фазы в нефти. Отмечено, что после гидратообразования среднечисловой (D_n) диаметр капель в эмульсиях состава 40н60в и 20н80в увеличивается на 2 и 5 мкм, соответственно, тогда как в эмульсиях состава 60н40в и 80н20в укрупнения капель воды не происходит, а удельная площадь поверхности капель воды с ростом содержания воды в ВНЭ уменьшается. Также установлено, что полидисперсность капель эмульсий после гидратообразования возрастает на 10–20% с увеличением содержания воды в нефти с 20 до 80 мас. %.

Таким образом, в ходе гидратообразования укрупнение капель воды происходит в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы более 60 мас.%. Укрупнение размеров капель приводит к разделению эмульсии на составные непрерывные фазы. Вероятно, этот факт может быть связан с сокращением концентрации естественных ПАВ на поверхности раздела фаз с ростом содержания водной фазы с последующим уменьшением устойчивости эмульсий.

Литература

1. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М: Интерконтакт Наука, 2008. - 725 с.
2. Гаврилова Н. Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: Учебное пособие. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. - 52 с.

Получение однородных пленок оксида графена на кремниевых подложках

Гусарова Е.А.^{1,2}

студент

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН
E-mail: liisagus@mail.ru

Оксид графена (ОГ) – химическое производное графена, декорированного большим числом гидроксильных, карбоксильных и эпоксидных групп. Двухмерная геометрия ОГ позволяет организовывать его в монослойные пленки на твердой поверхности. Эти покрытия могут быть использованы в качестве темплатных слоев для наращивания металлоорганических каркасов или быть восстановлены для получения проводящих стекол. Плотность упаковки листов и степень их перекрывания существенно влияют на свойства таких покрытий. В то же время, вопрос о возможности контролировать плотность упаковки листов ОГ в пленке остается слабо изученным. Целью данной работы была разработка метода получения однородных покрытий оксида графена на твердых поверхностях и выявление параметров, влияющих на плотность заполнения и морфологию покрытий.

Благодаря наличию гидрофильных и гидрофобных участков, ОГ склонен к самоорганизации на межфазной границе масло/вода. Для получения покрытий ОГ кремниевую подложку погружали в гидрозоль ОГ, после чего поверх водной фазы наслаивали органический растворитель. Систему выдерживали некоторое время для формирования адсорбционного слоя ОГ, а затем подложку поднимали с очень низкой скоростью и сушили на воздухе. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что с увеличением концентрации золя степень заполнения подложки ОГ возрастает. При достижении концентрации золя ОГ порядка 0.4 г/л покрытие представляет собой плотный монослой ОГ с небольшим числом перекрываний между листами. Дальнейшее увеличение концентрации золя приводит к формированию полислойных пленок. Также показано, что перенос ОГ приводит к уменьшению угла смачивания подложки по сравнению с чистым кремнием. Сравнительный анализ СЭМ-изображений и углов смачивания пленок ОГ позволил установить, что с увеличением плотности упаковки ОГ разность между углами смачивания подложки, измеренными до и после переноса ОГ, возрастает. Таким образом, измерение углов смачивания может служить простым методом определения плотности упаковки листов ОГ в слое. Изучение влияния химического состава неорганической фазы на морфологию пленок ОГ показало, что в случае неполярного растворителя (*n*-гексан, додекан, толуол) морфология пленки не зависит от природы фазы. В то же время, использование полярного растворителя с высокой межфазной активностью (1-гексанола) приводит к образованию шероховатых пленок ОГ из-за сильных специфических взаимодействий между ПАВ и частицами ОГ. Выявлена зависимость плотности покрытия ОГ от температуры. Повышение температуры до 35°C приводит к образованию складок на листах ОГ и высокой неоднородности пленки. Таким образом, разработанный подход к получению покрытий ОГ, основанный на использовании межфазной границы масло/вода для сборки адсорбционных слоев ОГ, позволяет получать однородные покрытия различной плотности из одного набора стартовых реагентов за счет изменения параметров системы (концентрации золя, температуры, природы растворителя). Простота данного метода делает его привлекательным для практического применения, поскольку он может быть легко масштабирован для получения покрытий большой площади.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-33-00746_мол_а.

Автор выражает благодарность Звягиной А.И. и Калининой М.А.

Исследование влияния ионов Ca^{2+} на извлечение меди в процессах очистки сточных вод и водоподготовки для технологических нужд

Давыдкова Т.В., Колесников А.В.

студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: tdavydkova@muctr.ru

Сточные воды предприятий имеют в своем составе множество различных химических соединений, включая соединения тяжелых металлов, а также отходы нефтехимической промышленности, которые попадая в естественную среду ухудшают ее санитарно-гигиенические показатели. В связи с этим перед хозяйственным использованием вод встает необходимость в глубокой качественной очистке стоков. В таком случае можно продолжить использование воды повторно, что экономически и экологически выгодно [1–3].

Полученные данные показали, что для всех гидроксидов меди присутствии ионов Ca^{2+} при концентрации 1 г/л время электрофлотации ($\tau_{\text{эф}}$) возрастает в 2–5 раз и на 10–20% снижается степень извлечения (α).

Указанный эффект, связанный с влиянием катионов, и в первую очередь Ca^{2+} , можно объяснить, если принять во внимание эффект перезарядки поверхности, т. е. увеличение абсолютного значения заряда поверхности гидроксидов в присутствии Ca^{2+} . Частицы, имеющие высокий положительный заряд, плохо флотируются. Присутствие Ca^{2+} позволяет незначительно улучшить результаты извлечения Cu^{2+} из электролита этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Лучший результат получается в избытке.

В табл. 1 представлены результаты влияния катионного ПАВ на эффективность извлечения Cu^{2+} из электролита ЭДТА в присутствии Ca^{2+} .

Таблица 1 Влияние катионного ПАВ на эффективность извлечения Cu^{2+} из электролита ЭДТА в присутствии Ca^{2+} .

C CaCl_2 , мг/л	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л до ЭФ	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л после ЭФ	α , % после ЭФ	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л ЭФ+Ф	α , % ЭФ+Ф	Наблюдения
0	41	17	59	13	68	Крупный голубой осадок, пена объемная
50	51	19	63	16	69	Мелкодисперсный осадок голубого цвета; объемная двухслойная пена белого и голубого цветов
100	48	20	58	11	77	Мелкодисперсный осадок голубого цвета; в процессе ЭФ образуется объемный пенный слой

Условия эксперимента: J_V – 0.4 А/л, С катинол – 5 мг/л, рН – 10; τ – 20 мин, $\text{C}_{\text{ЭДТА}}$ – 100 мг/л, где J_V – объемная плотность тока, С – концентрация, рН – водородный показатель водной среды, ЭФ – электрофлотация, Ф – фильтрация.

Можно заметить, что при введении в раствор катинола степень извлечения Cu^{2+} при ЭФ достигает 77 % при концентрации Ca^{2+} 100 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Литература

1. Соколов М. Б. Очистка сточных вод: Учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / М. П. Соколов - Набережные Челны: КамПИ, 2005 – 213 с.
2. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева – Ульяновск: УлГТУ, 2011 – 201 с.
3. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010 – 174 с.

Золь-гель синтез кремнеземных контейнеров с использованием ингибиторов коррозии в качестве темплатирующих агентов

Джалаева А.С.

студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: djaz97@rambler.ru

Для защиты металлов и сплавов от коррозии используют много различных способов. За последние годы сильно возросла роль лакокрасочных покрытий с введенными в них ингибиторами. В связи с этим большой интерес вызывает олеат натрия – эффективный дешевый и, как следствие, перспективный ингибитор коррозии. Однако при прямом введении этого ингибитора в состав лакокрасочного покрытия качество (адгезионные характеристики) последнего сильно ухудшается. Одним из способов устранения этого недостатка является загрузка ингибитора в частицы-контейнеры. Например, использование пористых носителей позволяет обеспечить совместимость ингибитора с компонентами лакокрасочного покрытия, контролировать его выход в окружающую среду и оптимизировать расход.

Целью работы является исследование возможности капсулирования олеата натрия в мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема с помощью предложенного ранее подхода [1]. Суть его состоит в использовании ассоциатов ингибитора в качестве темплатов при золь-гель синтезе частиц. Преимуществом этого подхода является совмещение стадий синтеза наноконтейнеров и загрузки в них функционального соединения. При этом содержание загруженного ингибитора может достигать 1 г и более на 1 г SiO₂. Кроме того, благодаря высокой чувствительности кремнеземной матрицы к pH среды можно регулировать скорость десорбции молекул темплата в широких пределах без дополнительной модификации внутренней и/или внешней поверхности частиц [1].

Результаты работы заключаются в следующем:

Продемонстрирована возможность синтеза золь-гель методом сферических мезопористых частиц-контейнеров на мицеллах анионного ингибитора коррозии олеата натрия.

Получена количественная информация о влиянии условий синтеза (температуры и соотношения компонентов реакционной системы) на размеры и морфологию образующихся частиц.

Определены оптимальные условия синтеза мезопористых частиц-контейнеров с заданной структурой.

Показано, что полученные наноконтейнеры содержат достаточно большое количество ингибитора.

Литература

1. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Седых Э.М., Громьяк И.Н., Огарев В.А., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 35.

Люминесцентные свойства полиэлектролитных наночастиц на основе комплексов лантаноидов(III) с тиакаликс[4]ареновыми лигандами

Довженко А.П., Заиров Р.Р.

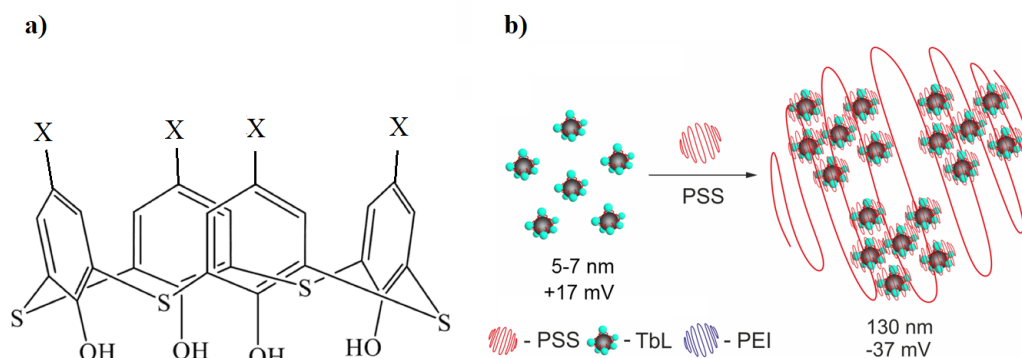
студент

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Российская Федерация

E-mail: aleksej_dovghenko@mail.ru

f-Элементы выделяются среди других элементов своими уникальными фотофизическими свойствами. Их эмиссионные полосы узки и характеристичны, что выгодно отличает их от широких полос органических молекул. Благодаря большому Стоксову сдвигу становится возможным избежать автофлуоресценции биологического фона в изучаемой системе и регистрировать аналитический сигнал в более длинноволновой области непосредственно от флуоресцентной метки [1]. Эти свойства делают их эффективными веществами для биоаналитических и биомедицинских приложений.

Использование лигандов в качестве антенны для передачи энергии возбуждения металлу является хорошо известным инструментом для сенсбилизации металл-центральной люминесценции комплексов лантаноидов в растворах и твердых веществах. Макроциклические лиганды, среди которых каликсарены, зарекомендовали себя как полидентатные лиганды, эффективно связывающие ионы лантаноидов(III), а также обладающие свойствами антенны.



В данной работе были получены комплексные соединения тербия с тиакаликс[4]ареновыми лигандами **a**, различающиеся заместителями на верхнем ободе. На их основе синтезированы гидрофильные коллоиды, стабилизированные полиэлектролитной оболочкой **b**. Исследованы и сопоставлены фотофизические характеристики полученных комплексов в растворах ДМФА и соответствующих наночастиц в воде. Интенсивное свечение комплексов в составе коллоидов в водной среде, низкая цитотоксичность и способность к интернализации в клетки свидетельствует об перспективности их использования в качестве люминесцентных маркеров и сенсоров на биосубстраты.

Литература

1. Ivana Martinić et al. Near-Infrared Optical Imaging of Necrotic Cells by Photostable Lanthanide-Based Metallacrowns, *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139(25), 8388–8391.

Биокаталитические системы на основе золь-гель магнетита

Дроздов А.С.

научный сотрудник, к.х.н.,

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Мегафакультет биотехнологий и низкотемпературных систем, Санкт-Петербург, Россия;

E-mail: drozdov@scamt-itmo.ru

Данная работа посвящена развитию аспектов создания магнитоуправляемых ферментативно-активных композитов методами мягкой химии. Нами был разработан новый метод создания магнитных ферментативных нанокompозитов путем прямой иммобилизации биомолекул в неорганические матрицы магнетита в ходе золь-гель перехода при комнатной температуре. Для этих целей была разработана методика получения стабильного гидрозоль магнетита без применения поверхностно-активных веществ. [1] Особенностью разработанного материала является высокая коллоидная стабильность при нейтральном уровне pH и отсутствие молекул стабилизаторов на поверхности наночастиц, благодаря чему при удалении растворителя гидрозоль претерпевает необратимый золь-гель переход, в ходе которого формируются каркасные мезопористые матрицы магнетита. Иммобилизация ферментов в такие матрицы не только позволяет сохранить их каталитическую активность, но и существенно расширяет диапазон их стабильности в среднем на 20–30°C. Так, иммобилизация карбоангидразы позволило увеличить температуру ее денатурации на 27°C, что позволило ферменту сохранять свою каталитическую активность даже при 90°C, в то время как в свободном состоянии активность полностью теряется уже при 68°C [2].

Высокая термостабильность иммобилизованных ферментов и магнитные свойства магнетита позволяют осуществлять дистанционное управление активностью таких материалов. При наложении высокочастотного магнитного поля частотой 210 кГц ферментативные нанокompозиты демонстрируют увеличение каталитической активности, при этом скорость реакции достигает 460% при напряженности поля 1 кА/м. Увеличение каталитической активности демонстрирует быстрое время отклика и обратимый характер. Чередование циклов облучения с циклами покоя показало, что каталитическая активность может быть переведена в ускоренный режим и обратно как минимум 5 раз, при этом не наблюдается заметного изменения активности материала, время отклика на электромагнитное облучение составляет менее 1 минуты.

Сочетание высокой биоактивности, термостабильности, магнитных свойств и возможности управления каталитической активностью при помощи внешнего магнитного поля делает полученные материалы перспективными для применения в биотехнологических процессах и открывает возможность создания магнитоуправляемых биологических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-79-00266.

Литература

1. Drozdov, A. S. A universal magnetic ferrofluid: Nanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH//Journal of colloid and interface science. – 2016. – Т. 468. – С. 307-312.
2. Drozdov, A. S. Entrapment of enzymes within sol-gel-derived magnetite//Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 7. – С. 2248-2253.

Разработка эффективной рецептуры автошампуня.

Евдокимова А.С.

студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: anjelochka95@mail.ru

При бесконтактной мойке автомобиль покрывают пеной, благодаря которой происходит очистка от грязи, затем грязь смывается водой, которая подается под высоким давлением. При этом вода, используемая во время мойки, напрямую влияет на качество мойки автомобилей. Данная тема актуальна, так как правильно подобранная химия в составе автошампуня позволяет добиваться наилучшей моющей способности средства.

Главным компонентом в составе автошампуня являются ПАВ. Именно они выполняют основные функции, определяющие моющее действие: смачивание, эмульгирование, диспергирование, пенообразование и стабилизацию. Добавление таких дополнительных добавок в составе автошампуня, как комплексоны, полимеры, способствует понижению жесткости воды в растворе, благодаря пассивации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} . Присутствие короткоцепочных спиртовых растворителей, таких как бутилдигликоль, способствует разжижению системы и усиливает обезжиривающие свойства против масляных загрязнений

Для разработки эффективной рецептуры автошампуня в мягкой и в жесткой воде рассматривали комбинации водных растворов смеси Техарон N70 (АПАВ) - Trilon M Granuleless SG (комплексообразователь) – БДГ (растворитель) в соотношениях 1/1/1, 1/1/2, 1/1/0.5 и получили анализ моющей способности, пенообразования и оценку чувствительности в мягкой и в жесткой воде.

Оценка моющей способности растворов ПАВ на твердой поверхности исследовали по методике IPP Gardner test, предоставленной компанией BASF [1]. Результаты моющей способности показали, что при комбинации смеси Техарон N70/Trilon M Granuleless SG/БДГ при $\Sigma 1\%$ а.в. с соотношением 1/1/0,5 во всех случаях оказывается эффективней, чем соотношение смеси растворов 1/1/1 и 1/1/2. Наименьшая разница моющей способности в мягкой и в жесткой воде смеси Техарон N70/Trilon M/БДГ в соотношении 1/1/2.

Пенообразование исследуемых растворов в мягкой и в жесткой воде исследовали с помощью измерительного цилиндра и перфорированного поршня [2]. Результаты пенообразующей способности исследуемых растворов показали, что при $\Sigma 1\%$ а.в. наибольшая пена как в мягкой, так и в жесткой воде наблюдается у смеси растворов Техарон N70/Trilon M Granuleless SG/БДГ в соотношении 1/1/2.

Таким образом, эффективность удаления грязи лучше для комбинации смеси Техарон N70/Trilon M/БДГ в соотношении 1/1/0,5 по сравнению с соотношениями 1/1/1 и 1/1/2. Наименьшая чувствительность к жесткости воды и наибольшее пенообразование как в мягкой, так и в жесткой воде наблюдается для смеси Техарон N70/Trilon M/БДГ в соотношении 1/1/2

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что комбинация смеси Техарон N70/Trilon M/БДГ в соотношении 1/1/2 обладает наилучшей пенообразующей способностью, и жесткость воды слабо влияет на моющую способность раствора.

Литература

1. Test Method, IPP Gardner Test. The Chemical Company «BASF» - March 01, Düsseldorf 2015.
2. BASF, Performance Chemicals, foam formation: EN 12728, 10.

Наноструктурированные оптические сенсорные устройства различных типов на основе тетра- и октазамещенных порфиририлфосфонатов

Ермакова Е.В.

Научный сотрудник

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

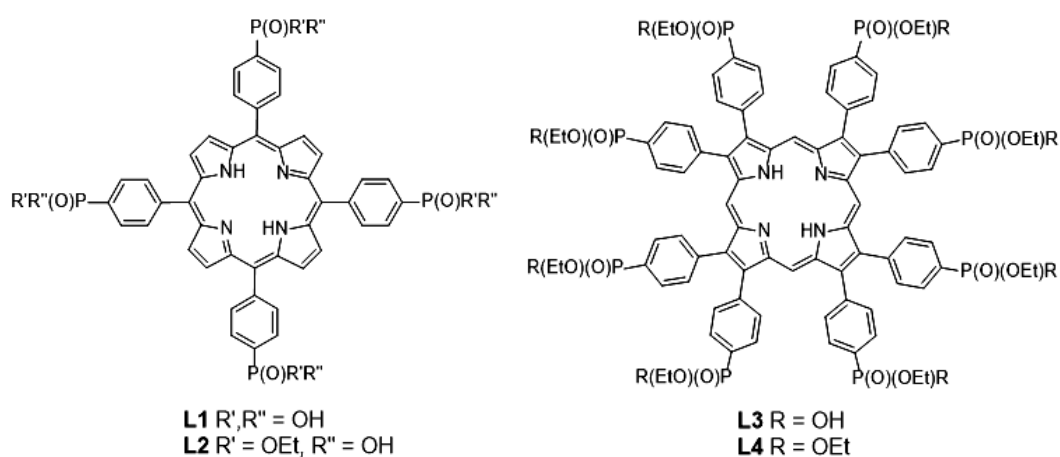
E-mail: evermakova92@gmail.com

Порфирины являются перспективными соединениями для разработки сенсоров, способных обнаруживать и определять следовые количества катионов токсичных металлов. Основная тенденция развития средств экологического контроля состоит в разработке «интеллектуальных» миниатюрных диагностических устройств, работающих в водных средах. В данной работе исследовано влияние состава и числа рецепторных групп (4 или 8) на аналитические характеристики лигандов по отношению к катионам токсичных металлов в водных растворах и в организованных ультратонких пленках на жидких и твердых подложках.

На основе водорастворимого тетразамещенного порфирина (L1) созданы колориметрический и флуоресцентный сенсоры, а также полимерные пленки селективные по отношению к катионам меди и свинца в водных растворах. Полимерные пленки порфирина L1 в композиции с агарозой способны обнаруживать и определять катионы меди в водных растворах до 10^{-9} М, что почти на 2 десятичных порядка ниже ПДК катионов меди в питьевой воде ($1.6 \cdot 10^{-7}$ М). Увеличение числа периферийных рецепторных групп от четырех до восьми (порфирин L3) позволило создать флуоресцентный сенсор, обладающий абсолютной селективностью по отношению к катионам меди в водных растворах.

Для монослоя октазамещенного порфирина L3 на поверхности деионизированной воды обнаружено обратимое переключение оптических характеристик в циклах «сжатие-расширение», которое объясняется изменением агрегационного состояния пленки. Архитектура и оптические свойства пленок, заданные на поверхности раздела воздух-вода, сохраняются при переносе монослоев на твердую подложку.

На основе порфиринов (L2 и L4), организованных в планарных системах на поверхности жидкости или твердой подложки созданы наноструктурированные тонкопленочные сенсорные устройства для обнаружения катионов меди в водных растворах.



Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-53-16018). Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. профессору Арсланову В.В.

Синтез наноразмерного золота в присутствии дезоксирибонуклеиновой кислоты

Иванова Н.К.

аспирантка, 1 курс аспирантуры

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

E-mail: n.ivanova1618@gmail.com

Наночастицы (НЧ) металлического золота широко применяются в различных областях, включая биомедицинские и косметические технологии, а также катализ. Одним из распространенных современных методов получения металлических НЧ является их синтез в присутствии биологических макромолекул. Благодаря уникальному химическому строению и относительной доступности, ДНК выделяют как наилучшую матрицу для формирования наноструктур [1].

Мы исследовали процесс взаимодействия ДНК и HAuCl_4 при различных соотношениях ДНК:Аu (1:1, 1:10, 1:25) при комнатной температуре и постоянной концентрации Au 0,5 мМ в фосфатном буферном растворе (рН 7.5). Для всех образцов было показано увеличение оптической плотности при λ 400 нм во времени, причем плазмонный пик при 500–600 нм отсутствовал. Поглощение около 400 нм свидетельствует об образовании наноструктур очень малых размеров (<3 нм) [2]. Образование наночастиц золота размером 1–2 нм также было подтверждено методом высокоугловой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM).

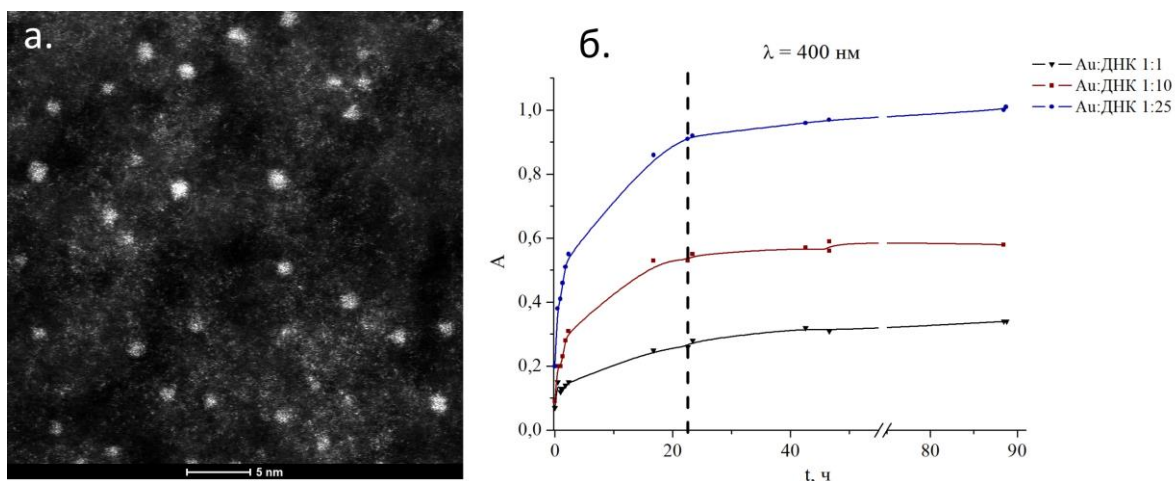


Рис. 1. а – микрофотографии наночастиц Au полученных в присутствии ДНК, б - кинетика образования наночастиц ДНК-Au при соотношении 1:1, 1:10, 1:25

Исходя из полученных кинетических кривых можно сделать вывод, что основной процесс образования наночастиц Au происходит в течение 23 ч после смешения, а скорость процесса в значительной степени зависит от соотношения ДНК:Аu.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-01087/17).

Литература

1. Chen Z. et al. DNA metallization: principles, methods, structures, and applications //Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47. – №. 11. – С. 4017-4072.
2. Hendel T. et al. In situ determination of colloidal gold concentrations with UV-Vis spectroscopy: limitations and perspectives //Analytical chemistry. – 2014. – Т. 86. – №. 22. – С. 11115-11124.

Влияние неионогенных ПАВ на свойства наноэмульсий льняного масла

Иванова Я.О., Королева М.Ю., Рымша В.А.

аспирант, 1 год обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,

Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Москва, Россия

E-mail: yana.emris@gmail.com

Адресная доставка лекарств является перспективным направлением в современной фармацевтике, способным решить множество разнообразных проблем, возникающих при терапии разнообразных заболеваний, таких как, биодоступность и разрушение лекарственной формы при прохождении по организму, например, при попадании в желудочно-кишечный тракт или проникновении через мембраны клеток или гематоэнцефалический барьер [1]. Этот вопрос особенно остро встает при необходимости использования гидрофобных лекарственных соединений. Их низкая биодоступность приводит к необходимости увеличивать дозу лекарства [2].

Наноэмульсии являются перспективными кандидатами для использования в адресной доставке лекарств благодаря способности инкапсулировать различные гидрофобные лекарственные соединения и защищать их от деградации [3, 4].

Целью данной работы являлось получение прямых наноэмульсий, содержащих масло семян льна (*Linum usitatissimum*), методом температурной инверсии фаз. Доля дисперсной фазы составляла 25 об.%. Образовавшиеся наноэмульсии были стабилизированы смесями неионогенными поверхностно-активными веществами.

При выполнении работы были получены наноэмульсии с средним диаметром капель дисперсной фазы ~ 15 нм. Показано, что при увеличении концентрации ПАВ от 7.0 до 12.5 об.% происходило уменьшение среднего диаметра капель наноэмульсий. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходило увеличение среднего диаметра капель наноэмульсии, что связано с диспергированием избыточного количества ПАВ в дисперсионной среде и последующей коалесценцией капель масла.

Было исследовано влияние концентрации смеси стабилизирующих поверхностно-активных веществ на устойчивость прямых наноэмульсий. Определены составы высокоустойчивых наноэмульсий.

Литература

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии, 2012, Т. 81, № 1, с. 21-43
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano-and microcapsules as drug-delivery systems // Resource- Efficient technologies, 2016, Vol. 2(4), p. 233-239
3. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications, 2015, Vol. 25(5), p. 389-390
4. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения, 2014, Т. 38, № 4, с.119-125

**Спектрально-кинетические и комплексообразующие характеристики дифильного
спиронафтоксазина в растворах и на границе раздела фаз***

Ивахненко А.А.^{1,2}, Волошин Н.А.³, Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.¹

студент (магистр)

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, Москва, Россия*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

³*Научно-исследовательский институт Физической и органической химии
Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Высокий интерес к изучению фотохромных свойств монослоев и ультратонких пленок на границе раздела фаз обусловлен интенсивным развитием молекулярной электроники, оптических устройств обработки и хранения информации и т. п. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), самоорганизованные адсорбционные слои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных органических поверхностей. С развитием ультратонких и оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. Одним из важнейших классов органических фотохромов являются спирооксазины, способные образовывать под действием УФ-света окрашенные структуры, в которых обратная перегруппировка возможна при темновой релаксации или под действием видимого света. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств 5(гексадецилокси)-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO149) в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Показано, что электронный спектр поглощения SNO149 в основном состоянии характеризуется максимумом поглощения в области 365 нм. Под действием УФ облучения происходит переход молекулы в открытую, мероцианиновую форму, сопровождаемый ростом максимума поглощения в области 610 нм. Установлено, что процесс обесцвечивания при темновой релаксации подчиняется уравнению первого порядка с константой скорости $k = 0.666 \text{ с}^{-1}$. Выявлено, что спиронафтоксазин обладает отрицательным сольватохромным эффектом, заключающемся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы молекулы при увеличении полярности растворителя. Также установлено, что увеличение полярности органических растворителей приводит к увеличению константы скорости реакции и уменьшению жизни возбужденного состояния SNO149. Изучены комплексообразующие свойства спиронафтоксазина в растворенном состоянии. Показано, что SNO149 избирательно взаимодействует с такими катионами, как Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} . Впервые на поверхности раздела воздух/вода сформированы монослои SNO149 и изучены их физико-химические и спектральные свойства в основном и фотоиндуцированном состоянии. Показано, что система претерпевает фазовый переход при поверхностном давлении около 15 мН/м. Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем на основе спиронафтоксазинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

**Фотохромные, люминесцентные и хемосенсорные свойства дифильного
спиропирана в органических растворителях и на поверхности раздела фаз ***
Ивахненко Д.А.^{1,2}, Любимов А.В.³, Зайченко Н.Л.³, Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.¹

студент 1 года магистратуры

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
лаборатория физической химии и супрамолекулярных систем, Москва, Россия*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

³ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Фотохромные соединения представляют интерес для областей молекулярной электроники, поскольку они могут быть использованы для создания элементов оптической памяти и молекулярных переключателей, а также могут найти применение в активных элементах молекулярных компьютеров. Одним из важнейших классов фотохромных соединений являются спиропираны, обладающие сильной светочувствительностью, достаточно узкой полосой поглощения и высокой термической стабильностью. В то же время для большинства практических приложений требуется высокая организация фотохромных молекул на рабочей поверхности того или иного устройства. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, обеспечивающий самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения заданной молекулярной архитектуры, представляется наиболее перспективным. Однако, дифильные спиропираны до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможным нежелательным изменением их фотофизических характеристик, обусловленным введением углеводородной цепи в молекулу. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных, люминесцентных и хемосенсорных свойств 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] (SP1) в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Показано, что спиропиран проявляет фотохромные свойства в растворенном состоянии, причем скорость прямой реакции фотоокрашивания на порядок превосходит скорость темновой релаксации. Кинетика обесцвечивания окрашенной формы подчиняется уравнению первого порядка с константой скорости $k = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для SP1 выявлен отрицательный сольватохромный эффект, заключающийся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы молекулы при увеличении полярности растворителя. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические характеристики спиропирана. Показана возможность обратимого фотоиндуцированного переключения флуоресценции SP1. Изучение комплексообразующих свойств фотохрома показало перспективы создания на его основе высокочувствительных и селективных сенсоров для определения катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} . Проведены сравнительные исследования изменения свойств SP1 при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Продемонстрировано, что фотохром в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности воды и формирует истинный монослой. Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у изучаемого вещества резко возрастает склонность к агрегированию, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 640 нм. Формирование смешанного монослоя из молекул SP1 и цетилового спирта позволяет понизить степень агрегации в монослое и добиться полного растекания спиропирана по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

Электрофлотационное извлечение гидроксида железа(III) из концентрированного раствора хлорида кальция

Инишкова К.А., Бродский В.А.

аспирант

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

факультет ТНВиВМ, Москва, Россия

E-mail: inshakova@muctr.ru

Хлорид кальция получают растворением карбонатной породы в соляной кислоте с последующей нейтрализацией кислого раствора хлористого кальция известковым молоком, осветлением, отстаиванием и фильтрованием шлама. При растворении карбонатной породы в соляной кислоте происходят побочные реакции с образованием хлоридов магния, алюминия и железа. На стадии нейтрализации кислого раствора хлористого кальция известковым молоком выводятся образовавшиеся ионы магния, алюминия, железа в виде гидроокисей. Далее идет осветление раствора хлористого кальция с добавлением флокулянтов (концентрация до 2 г/л) с последующим отстаиванием [1]. Одним из побочных продуктов является хлорид железа(III), который загрязняет целевой продукт.

Был исследован процесс выделения от труднорастворимых соединений железа(III) из концентрированного раствора хлорида кальция методом электрофлотации [2,3]. Определяющей стадией процесса электрофлотационного извлечения ионов металлов из водных растворов является формирование дисперсной фазы. Задача работы заключалась в поиске оптимального значения рН среды, при котором происходит наиболее полное и эффективное выделение труднорастворимых соединений железа(III) из раствора хлорида кальция методом электрофлотации с последующей фильтрацией, изучение влияния ПАВ и флокулянтов различной природы на эффективность электрофлотационного процесса с целью получения целевого продукта.

Установлено, что оптимальное значение рН среды для извлечения гидроксида железа из раствора хлорида кальция составляет 6.5. При данном рН степень извлечения труднорастворимых соединений железа достигает 94%.

Показано, что ведение анионного флокулянта в систему, содержащую хлорид железа, позволяет достичь максимального значения степени извлечения 98% при рН=6.5. Аналогичное влияние на степень электрофлотационного извлечения гидроксида железа оказывает амфотерный ПАВ (Бетапав АП.45), степень достигает 98%. Время проведения процесса не превышало 30 минут, концентрация ПАВ и флокулянта - 5 мг/л.

Электрофлотационный метод является эффективным для получения более качественного целевого продукта раствора хлорида кальция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.

Литература

1. Патент РФ 2601332. Способ производства высокочистого раствора хлористого кальция. С.Г. Меркушов, Н.Ф. Воробьев; Заявл. 20.02.2016 Бюл. №5. Опубл. 10.11.2016 Бюл. №31.
2. Колесников В.А., Ильин В.И. др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007, 304 с.
3. Лукашевич О.Д., Патрушев Е.И. Очистка воды от соединений железа и марганца: проблемы и перспективы // Химия и химическая технология. – 2004. – том 47 вып.1 – с. 66-70.

Ультратонкие сенсорные системы на основе новых несимметричных мезо-замещенных порфиринов для селективного определения катионов ртути в водных растворах

Королева Е.О.^{1,2}

Студент

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*

E-mail: pcss_lab@mail.ru

В настоящее время разработка миниатюрных средств экологического контроля является одной из наиболее актуальных проблем современного общества. Интерес, проявляемый к химическим сенсорам на основе несимметрично-замещенных порфиринов «пуш-пульного» типа, объясняется как их донорно-акцепторными свойствами, так и пониженной агрегационной способностью по сравнению с симметричными дискотическими аналогами. В данной работе исследуются новые мезо-замещенные порфирины, функционализированные диэтоксифосфорильной (сильный акцептор электронов) группой и углеводородным радикалом (донор электронов), закрепленным на порфириновом макроцикле через различные гетероатомы -O, -N, -S. Обсуждаются вопросы предорганизации этих дифильных несимметрично-замещенных модульных лигандов в монослоях на поверхности раздела воздух/вода, переноса монослоев-прекурсоров на твердые подложки, исследование стабильности получаемых ультратонких пленок и их сенсорных характеристик по отношению к катионами токсичных металлов. Определены условия формирования стабильных монослоев Ленгмюра и изучены их термодинамические и оптические свойства. Установлено, что «пуш-пульные» порфирины в монослоях Ленгмюра, как жидкостных сенсорах, легко связывают катионы тяжелых металлов, введенные в водную субфазу. Однако сенсоры этого типа не обладают необходимым уровнем селективности. В отличие от монослоев, пленки порфириновых лигандов, перенесенные на твердую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра–Шефера (ЛШ), проявляют селективность по отношению к катионам ртути; они обладают высокой чувствительностью, устойчивы в водных растворах, а также способны к регенерации. Высокая спектральная чувствительность пятислойных пленок ЛШ, позволила определить содержание катионов ртути в водном растворе на уровне 0.1 мкМ. При этом уже для 30-слойных пленок ЛШ визуально фиксируются цветовые изменения при связывании катионов ртути из водных растворов, что наблюдается впервые для порфириновых соединений.

Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-53-16018 и № 18-3300339). Автор выражает благодарность своим научным руководителям н.с. Ермаковой Е.В. и д.х.н., профессору Арсланову В.В.

Физико-химические и комплексообразующие свойства отрицательного дифильного спиропирана

Коряко Н.Е.^{1,2}, Любимов А.В.³, Любимова Г.В.³, Зайченко Н.Л.³,
Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.¹

студент 4 курса

¹Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

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

³Институт химической физики им. Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Фотохромизм — явление обратимого изменения окраски вещества под действием электромагнитного излучения в ультрафиолетовом или видимом диапазоне. Большинство известных органических фотохромов обладают положительной (прямой) фотореакцией, то есть под действием УФ света обратимо переходят в окрашенную форму, что сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в видимой области. Меньше внимания уделяется системам с отрицательным (обратным) фотохромизмом, заключающемся в исчезновении окраски под действием видимого света и ее восстановлении в темноте. Материалы на основе обратных фотохромов могут использоваться для создания оптически активных регистрирующих сред, систем снижения заметности, маскировочных покрытий, оптически регулируемых хемосенсорных систем и т. д. В связи с определенными трудностями, возникающими при синтезе таких систем, их количество невелико, а свойства до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования фотохромных и хемосенсорных свойств хлорида 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метилпиридиния в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Показано, что в основном состоянии (в темноте) система находится в окрашенной форме с максимумом поглощения в области 545 нм. Облучение видимым светом с длиной волны 532 нм приводит к обесцвечиванию раствора, сопровождаемому снижением интенсивности поглощения мероцианина. После снятия световой нагрузки система возвращается в исходное состояние. Реакция восстановления окраски в темноте подчиняется уравнению первого порядка с константой скорости $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Выявлено, что SP2 обладает отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы молекулы при увеличении полярности растворителя. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические свойства SP2. Показано, что спиропиран обладает интенсивной люминесценцией в области 575 нм, стоксов сдвиг составляет 30 нм. При изучении хемосенсорных свойств отрицательного спиропирана обнаружено селективное взаимодействие фотохрома с катионами меди (II), заключающееся в гипсохромном сдвиге полосы поглощения мероцианина на 35 нм. Впервые сформированы и исследованы монослои SP2 на поверхности водной субфазы. Установлено, что SP2 сохраняет фоточувствительность при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов и хемосенсорных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

Доказательства реализации редокс-изомерных превращений в замещенных
комплексах бис-фталоцианината европия

Кудинова Д.С.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Мартынов А.Г.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,3},
Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹

студент (магистр)

¹Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., 9

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН,
г. Москва Ленинский проспект, д. 31

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Данная работа посвящена изучению редокс-изомерных превращений бутокси- и краун-замещенных бис-фталоцианинатов европия ($\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$) и ($\text{Eu}[(15\text{Cr5})_4\text{Pc}]_2$) (рис. 1) на поверхности раздела воздух/вода и в пленках Ленгмюра–Блоджетт.

Редокс-изомеризация представляет практический интерес главным образом для использования в молекулярных переключателях. Бис-фталоцианинаты лантанидов переменной валентности являются одним из классов соединений, потенциально способных к реализации такого переключения. В работе впервые представлено прямое доказательство реализации редокс-изомерных превращений замещенных комплексов бис-фталоцианината европия в таких системах.

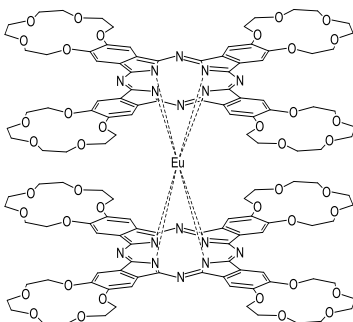
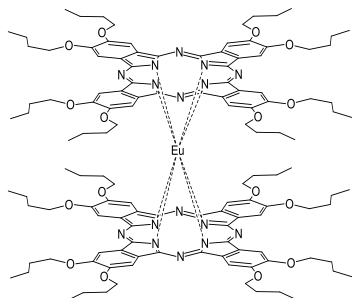


Рис. 1. Структурная схема ($\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$) и ($\text{Eu}[(15\text{Cr5})_4\text{Pc}]_2$)

В ходе проделанной работы при растекании растворов комплексов в хлороформе на поверхности воды в спектрах монослоя были обнаружены изменения (значительный батохромный сдвиг Q-полосы и полосы около 500 нм). Такие изменения могут быть связаны с внутримолекулярным переносом электрона с лиганда на 4f – орбиталь металлоцентра. Можно предположить, что в ходе этого процесса в результате взаимодействия с поверхностью воды ион Eu^{3+} , стабильный в растворе, переходит в Eu^{2+} в монослое. Методом Ленгмюра–Блоджетт при различных площадях на молекулу в монослое были получены высокоупорядоченные пленки с различными спектрами поглощения, предположительно соответствующими комплексам с двухвалентным и трехвалентным ионом европия. Обнаружено, что время жизни пленок с длинноволновой Q-полосой ограничено несколькими днями, после чего происходит смещение полосы поглощения в коротковолновую область спектра.

Вольтамперограммы полученных пленок показали отсутствие электрохимических процессов в пленках Ленгмюра–Блоджетт с бутокси-фрагментами и наличие двух и трех пиков, характеризующих редокс переходы в плёнках краун-замещенных комплексов трехвалентного и двухвалентного иона европия соответственно.

Прямое доказательство присутствия иона европия в двухвалентном состоянии в пленках Ленгмюра–Блоджетт комплексов с бутокси-замещенными фталоцианиновыми лигандами было впервые получено методом спектроскопии XANES с использованием синхротронного излучения.

Выявление способов управления изомерным состоянием комплексов и знание свойств самих редокс-изомеров откроет новые возможности применения ультратонких плёнок на основе этих соединений при создании наноразмерных информационных устройств.

Разработка электрофлотосорбционной технологии извлечения поверхностно-активных веществ из сточных вод

Ладыгина Ю.Ш., Колесников А.В., Щербакова Г.А.

аспирант

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

ТНВ и ВМ факультет, Москва, Россия

E-mail: poteeva89@mail.ru

В настоящее время в мире производится большое количество химических веществ, что непосредственно связано с их влиянием на окружающую среду, а именно со сбросами сточных вод, содержащих загрязнители химического происхождения, в водоёмы [1]. Одним из основных загрязнителей являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и ионы тяжелых металлов [2]. Вследствие чего, актуальным и перспективным направлением защиты водных объектов является разработка высокоэффективной, целенаправленной технологии очистки сточных вод от ПАВ с учетом специфики реальных стоков.

В данной работе представлены экспериментальные результаты электрофлотосорбционных процессов извлечения анионных, катионных ПАВ на таких сорбентах, как активированный уголь марки ОУ-Б и свежесформированные гидроксидные осадки алюминия и железа в электрофлотаторе с нерастворимыми электродными материалами.

Проведенные исследования показывают, что сорбционные характеристики $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и ОУ-Б по отношению к анионным ПАВ различаются не очень существенно. Для катионного ПАВ сорбция активно протекает на гидроксиде алюминия и на ОУ-Б. Использование ОУ-Б для электрофлотационного процесса в присутствии анионных и катионных ПАВ затруднено вследствие того, что частицы ОУ-Б несут высокий отрицательный заряд, это затрудняет электрофлотационный процесс на стадии формирования флотокомплекса «частица–пузырек водорода». Но увеличение степени извлечения частиц ОУ-Б можно достичь в присутствии труднорастворимых гидроксидов железа и алюминия.

Кроме того, на основании исследований приведена технологическая схема электрофлотации сточных вод сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

Литература

1. Колесников В.А., Бондарева Г.М. Исследование коллоидных систем, содержащих примеси дизельного топлива и ПАВ // Вода: химия и экология. 2010. №3. С.19–24.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб., 2004.

**Растекание раствора мезофазного полимера по поверхности растворителя;
структура и свойства образующихся пленок**

Маклакова А.А.

научный сотрудник, к.х.н.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: maklakova@ips.ac.ru

Одной из интересных и по-прежнему актуальных задач коллоидной химии остается изучение структуры и свойств тонких пленок на границе раздела фаз. Важным аспектом данного вопроса как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, является исследование структурообразования, термодинамических и реологических свойств межфазного слоя.

В данной работе исследованы структура и реологическое поведение пленок, образующихся при растекании водных растворов мезофазного полимера – гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) на поверхности водной субфазы.

В результате контакта капли раствора с поверхностью растворителя на ней образуется межфазный слой, не превышающий по толщине 20 нм, что сопоставимо с размерами макромолекул ГПЦ. Независимо от исходной концентрации раствора в капле, в том числе соответствующей области лиотропной жидкокристаллической фазы, формируется изотропная пленка раствора полимера, которая долго сохраняется на жидкой поверхности, не совмещаясь с растворителем, в отличие от быстрой растворимости капли в объеме субфазы.

Для визуализации процесса растекания была сконструирована установка, с помощью которой удастся получать видеоизображение процесса растекания во времени, то есть оценить кинетику распространения слоя и время его существования на водной поверхности. Диаметр растекшегося слоя зависит от концентрации раствора ГПЦ в исходной капле.

Сформированные пленки были впервые исследованы методом дилатационной поверхностной реологии в широком концентрационном диапазоне, включая область формирования анизотропных структур. Измерения изотерм сжатия-растяжения поверхностных слоев в ванне Ленгмюра показали, что для поверхности, образованной каплями раствора ГПЦ изотермы растяжения и сжатия совпадают, что соответствует неколлапсированному состоянию системы. Впервые измерен модуль упругости равновесного слоя, который оказался равен (43 ± 1) мН/м и не зависит от концентрации полимера в капле.

Известно, что формирование лиотропного ЖК-состояния обусловлено, прежде всего, энтропийным эффектом, когда жесткие длинные стержни при заполнении объема раствора выше определенной концентрации формируют упорядоченные домены. Так как упорядочение при этом фактически одномерное, раствор при этом сохраняет текучесть. На микроскопическом уровне в водных растворах ГПЦ формируется нематический порядок, который в силу оптической активности целлобиозного звена полимера трансформируется в холестерическую структуру. Основываясь на результатах дилатационной поверхностной реологии, которые показали, что поверхностный слой обладает только модулем упругости при фактически нулевом модуле потерь, предполагается возможным формирование на межфазной поверхности упорядоченной полимерной структуры.

Работа выполнена в соответствии с Государственной Программой ИИХС РАН.

Факторы, влияющие на повышение эффективности электрофлотационного извлечения ионов свинца(II) из водных растворов в присутствии ионов алюминия(III) в качестве коагулянта

Малькова Ю.О., Бродский В.А.

ведущий инженер

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет «Технологии неорганических веществ и высокотемпературных*

материалов», Москва, Россия

E-mail: juli.malkova@mail.ru

Известно, что малорастворимые соединения свинца способны извлекаться из водных растворов только совместно с малорастворимыми соединениями сопутствующих металлов. Одним из таких металлов является алюминий [1]. На основании данных о растворимости гидроксидов Al(III) и Pb(II) установлено, что оптимальное значение pH ($pH_{\text{опт}}$), при котором достигается наиболее эффективное извлечение обоих металлов из водных растворов находится в интервале 7.5–8.5 единиц. В этом интервале pH начинается растворение дисперсной фазы Al(III) и образование дисперсной фазы Pb(II).

Изучено влияние среднего гидродинамического диаметра ($d_{\text{ав}}$) и электрокинетического потенциала (ζ) малорастворимых соединений Al(III) и Pb(II) на их электрофлотационную активность ($\alpha_{\text{эф}}$) индивидуально и в составе двухкомпонентной системы Al(III)–Pb(II). Экспериментальные данные представлены в таблице:

Дисперсная фаза	$d_{\text{ав}}$, мкм	ζ , мВ	$\alpha_{\text{эф}}$, %	$\alpha_{\text{эф+ф}}$, %	$C_{\text{ост(эф+ф)}}$, мг/л
Однокомпонентные системы					
Al(III)	35-40	-5	97	≥ 99	0,37
Pb(II)	5-8	-8	≤ 5	90	4,90
Двухкомпонентная система Al(III)-Pb(II)					
Al(III)	30-35	-2	92	97	0,75
Pb(II)			93	97	0,75
$pH_{\text{опт}} = 7.5 - 8.5$; $C_{\Sigma\text{Me}} = 50$ мг/л; $\tau_{\text{эф}} = 10$ мин; фильтр – синяя лента; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л					

Показано, что наибольшая эффективность извлечения ионов Pb(II) методом электрофлотации с последующей фильтрацией ($\alpha_{\text{эф+ф}}$) наблюдается в составе двухкомпонентной системы, содержащей ионы Al(III) в качестве коагулянта. В этом случае степень извлечения обоих металлов достигает 97%, остаточная концентрация в фильтрате $C_{\text{ост(эф+ф)}}$ – 0.73–0.78 мг/л. Высокая флотационная активность Pb(II) обусловлена сорбцией ионов и гидроксидов Pb(II) на дисперсной фазе гидроксида Al(III), укрупнением среднего диаметра дисперсной фазы до 30–35 мкм и снижением абсолютного значения электрокинетического потенциала, что способствует образованию устойчивых флотокомплексов [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Литература

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий// под ред. В.А. Колесникова. М.: Химия, 2007. - 304с.
2. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита. М.: Изд. центр РХТУ, 2004.

**Исследование влияния лаурилсульфата натрия на агрегационную стабильность
нанопорошка оксида алюминия в разбавленном сульфатном электролите
никелирования**

Мартынова Т.В., Маслов А.Л.

студент

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия*

E-mail: martynova.97@mail.ru

Эффективная работа изделий из композиционных материалов основывается на оптимальном соотношении свойств каждой из составляющих. Покрытия используют для придания изделиям свойств, которые не обеспечивает основной материал – например, особой тепло- или износостойкости, прочности. В настоящее время рассматривается возможность использования различных композиционных электрохимических покрытий для изготовления высококачественного гальванического инструмента. Одно из ключевых требований к таким покрытиям – высокая износостойкость.

Для производства гальванических покрытий часто используются никелевые электролиты, главными преимуществами которых являются высокий выход металла по току и меньшая токсичность в сравнении с хромовыми электролитами. Среди факторов, влияющих на твердость материала, важным является размер зерна: чем мельче структура покрытия, тем выше его микротвердость. Упрочнение никелевых композиционных электрохимических покрытий нанодисперсным оксидом алюминия (Al_2O_3) позволяет достичь высоких показателей микротвердости за счет дисперсионного упрочнения и измельчения никелевой структуры [1]; включение нанопорошка в покрытие происходит в виде агломератов. Агломерация нанопорошков в растворе происходит под действием сил, стремящихся уменьшить свободную энергию системы. Добиться уменьшения размера агломерата можно при снижении поверхностного натяжения раствора, чего можно достичь с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В данной работе исследовалась агрегационная стабильность наночастиц оксида алюминия в сульфатном электролите никелирования при добавлении в качестве ПАВ лаурилсульфата натрия (SLS). Концентрация Al_2O_3 составляла 0.3 г/л, $NiSO_4$ – 30 г/л. Концентрация SLS варьировалась от 0 до 0.05 г/л.

В результате измерения средневзвешенного размера агломерата методом динамического рассеяния света была выявлена параболическая зависимость между размером агломерата и концентрацией лаурилсульфата натрия, что согласовывается с результатами других исследователей [2], в электролите данного состава описываемая уравнением (1):

$$y = 562119x^2 - 34914x + 1122 \quad (1)$$

где y – размер агломерата, нм;

x – концентрация SLS, г/л.

Оптимум (минимум) средневзвешенного размера агломерата определен при концентрации лаурилсульфата натрия около 0.03 г/л.

Выражаю признательность заведующему научно-исследовательской лабораторией сверхтвёрдых материалов НИТУ «МИСиС» Полушину Николаю Ивановичу за возможность проведения исследований и ценные советы при их планировании.

Литература

- 1 Polushin N. I., Ovchinnikova M. S., Maslov, A. L. The use of alumina nanoparticles as modifiers of galvanic binder of diamond tools // Advanced Materials Research, 2014. Vol. 1040, pp. 199–201.
- 2 Kondelo S., Sabri M., Sarabi A. The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings // Materials Chemistry and Physics. 2012. № 136. P. 566–569.

Электрофлотационное извлечение высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод

Милютина А.Д., Вороненко И.А.

ведущий инженер

кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: milyutina_alena_rhtu@mail.ru

Активный уголь – это высокодисперсный углеродный материал (ВДУМ) с развитой пористой структурой, состоящий на 87–97 масс.% из углерода [1]. Благодаря пористой поверхности угли обладают уникальными свойствами и продолжают внедряться в разных сферы науки и промышленности. В основном активные угли используют как сорбенты для очистки газовых выбросов, сточных вод и как носители для катализаторов. Зачастую очень сложно контролировать процесс проникновения ВДУМ в сточные воды, особенно порошковых активных углей с размером частиц менее 100 мкм.

Для более эффективной очистки сточных вод от взвешенных частиц применяется метод электрофлотационного извлечения, в том числе и для очистки от ВДУМ [2]. Цель проведенных исследований заключалась в изучении влияния коагулянтов ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и поверхностно-активных веществ (анионное NaDDS, катионное Катинол, неионогенное ТХ-100) различной природы на процесс электрофлотации активированного угля «ОУ-Б» (ГОСТ 4453-74) из водных растворов.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения активированного угля «ОУ-Б» из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы и коагулянтов Fe^{3+} , Al^{3+}

Me^{3+}	Степень извлечения ОУ-Б α , %					
	NaDDS (а)		Катинол (к)		ТХ-100 (н)	
	5 мин ЭФ	30 мин ЭФ	5 мин ЭФ	30 мин ЭФ	5 мин ЭФ	30 мин ЭФ
без Me^{3+}	2	5	10	52	2	4
Fe^{3+}	15	20	71	98	58	97
Al^{3+}	22	36	14	81	21	86

$\text{C}(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $\text{C}(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $\text{C}(\text{Me}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$; $J_v = 0.2 \text{ А/л}$; $\text{pH} 7.0$

Результаты показали, что частицы ОУ-Б не извлекаются из водных растворов анионного ПАВ NaDDS, в том числе и в присутствии коагулянтов Fe^{3+} , Al^{3+} (α 30–36%).

Однако метод электрофлотации позволил эффективно извлекать частицы ОУ-Б из водного раствора катионного ПАВ (α 52%). Кроме того, добавление коагулянтов приводило к увеличению эффективности процесса в водных растворах катионного ПАВ – степень извлечения частиц ОУ-Б после 5 минут электрофлотации достигала 55-71%, а по завершению процесса (30 минут) $\alpha = 95$ –98%. Присутствие коагулянтов в водном растворе неионогенного ПАВ также способствовало эффективному извлечению частиц активированного угля ОУ-Б (α 80–86%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012.
2. Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A. Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte // Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 209. P. 73–78.

Солюбилизация куркумина в мицеллах бактерицидных ПАВ как первый шаг к созданию многофункциональных частиц-контейнеров из кремнезема

Наумова К.А.^{1,2}

студент, 4 курс специалитета

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: helium4002@gmail.com

Известно, что многие лекарственные препараты характеризуются низкой растворимостью в воде. Это существенно снижает их биодоступность и ограничивает возможности применения в медицине. К числу таких препаратов относится куркумин – природное полифенольное соединение, являющееся эффективным антиоксидантом и способное оказывать противомикробное и противовоспалительное действие.

Одним из наиболее успешных подходов к увеличению биодоступности куркумина является солюбилизация его в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. В данной работе с этой целью использованы дифильные лекарственные препараты мирамистин, этоний и цеталконий, обладающие ярко выраженной антибактериальной и фунгицидной активностью.

В ходе экспериментов водные мицеллярные растворы этих препаратов насыщали куркумином длительное время, периодически определяя его содержание в растворах спектрофотометрическим методом.

Показано, что концентрация куркумина в водных мицеллярных средах с течением времени увеличивается до определенного равновесного значения, которое возрастает пропорционально концентрации ПАВ. Изотермы, описывающие солюбилизацию, являются линейными, что указывает на неизменность формы мицелл в ходе этого процесса. Из уравнений изотерм для всех трех ПАВ рассчитаны солюбилизационная емкость мицелл, коэффициент распределения куркумина между мицеллярной псевдофазой и водой, константа связывания куркумина с мицеллами ПАВ, а также энергия Гиббса солюбилизации [2]. Значения этих термодинамических параметров свидетельствуют о том, что большая часть присутствующего в растворе куркумина солюбилизирована в мицеллах ПАВ, что примерно в 80 раз превышает его предельную растворимость в воде.

Исследована возможность синтеза мезопористых частиц-контейнеров из кремнезема (МЧК) на гибридных темплатах из мицелл дифильного лекарственного препарата с солюбилизированным в них куркумином. Показано, что такие субмикронные «бинарные» МЧК характеризуются упорядоченной пористой структурой и достаточно высоким содержанием обоих капсулированных биологически-активных соединений.

Полученные МЧК могут быть использованы для создания новых, более эффективных лекарственных форм куркумина, способных обеспечивать его высокую биодоступность, а также направленную доставку и контролируемое высвобождение. Синергетическое действие двух капсулированных препаратов интересно с точки зрения борьбы с устойчивыми к лекарственной терапии бактериальными клетками.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00703-а).

Литература

1. Iwunze M.O. Binding and distribution characteristics of curcumin solubilized in CTAB micelle // J. Mol. Liq. 2004. V. 111. P. 161.
2. Задымова Н.М., Цикурина Н.Н., Потешнова М.В. Солюбилизация перфтордекалина в водных растворах додекаоксиэтилированного нонилфенола // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 347.

Гибридные катализаторы на основе оксида графена и порфириновых металл-органических каркасов

Нугманова А.Г., Мешков И.Н., Калинина М.А.

аспирант

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

E-mail: alsu12375@gmail.com

Разложение токсичных органических веществ с помощью гетерогенных катализаторов под действием видимого света представляет собой один из наиболее перспективных методов очистки сточных вод. В качестве катализатора при этом должен использоваться высокопористый композитный материал, устойчивый к внешним воздействиям. Гибридные материалы, включающие непосредственно сам катализатор и стабилизирующую матрицу, обладают указанными свойствами.

В данной работе в качестве матрицы были использованы частицы оксида графена (ОГ), в качестве активного компонента – металл-органические каркасные структуры (МОК) на основе ацетата цинка(II) и цинковых комплексов мезо-тетра(4-пиридил)порфирина либо мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина. Каталитическая активность порфиринов цинка(II) хорошо известна и применяется, к примеру, в реакциях органического синтеза, а также при фоторазложении воды для получения водорода [0].

Синтез композитного катализатора проводился путем эмульсионного синтеза в двухфазной системе вода/хлороформ. Частицы ОГ формируют трехмерную, пространственно-организованную ячеистую структуру, а кристаллиты МОК, встраиваются между листами ОГ. Структурные характеристики и морфология полученных материалов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской порошковой дифракции. В результате проведенных исследований было установлено, что ключевую роль в обеспечении каталитической активности гибридного материала играет природа порфирина. В то время как гибридные материалы на основе мезо-тетра(4-пиридил)порфирина не проявляют каталитическую активность, материалы на основе мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина под действием видимого света обесцвечивают водные растворы родамина 6G (Рис. 1) и 1,5-дигидроксонафталина, что свидетельствует о протекании процесса фотокаталитической деструкции.

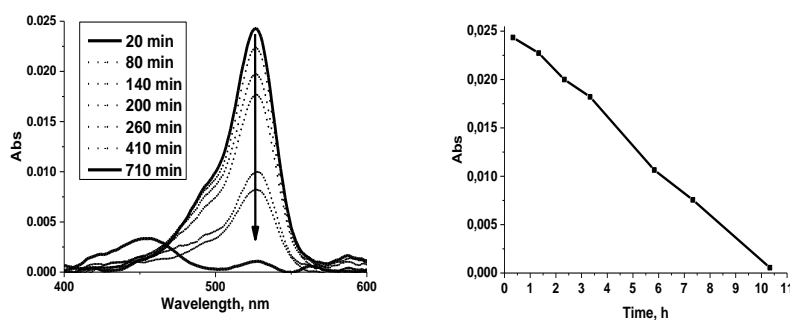


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (слева) и кинетика разложения (справа) обесцвечивания раствора родамина 6G под действием видимого света в присутствии порошка композита на основе ОГ и мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфиринового МОК

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

Литература

1. S. Salzl, M. Ertl and G. Knör. Evidence for photosensitised hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. No 19. P. 8141–8147.

Прогнозирование значений критических концентраций мицеллообразования тройных смесей поверхностно-активных веществ

Панкова Е.П., Дремук А.П.

студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет
химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: pankovakatya@mail.ru

Практическое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) во многих отраслях промышленности, особенно косметической, подразумевает использование их смесей, так как смешанные системы ПАВ эффективнее снижают поверхностное натяжение, имеют более низкие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что определяет их высокую пенообразующую и солюбилизующую способность. Также в процессе синтеза могут образовываться многокомпонентные смеси ПАВ, разделение которых является затруднительным или затратным процессом. Чтобы предсказать поведение таких смесей, требуются расчетные методы прогнозирования ККМ смесей ПАВ. Кроме того, тенденция к использованию экологически безопасных и дерматологически мягких косметических и бытовых моющих средств предполагает переход к биоразлагаемым поверхностно-активным веществам, полученным из возобновляемого природного сырья (таким, как алкилполиглюкозиды).

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в получении с использованием теоретических и экспериментального подходов значений ККМ в водных растворах тройных смесей ПАВ: лаурилсульфата натрия (АПАВ), кокамидопропилбетаина (АмПАВ) и алкилполиглюкозидов (НПАВ) с различной длиной углеводородного радикала (каприлил/каприл глюкозида, децилглюкозида и лаурилглюкозида). Смеси поверхностно-активных веществ рассматривались в соотношении НПАВ/АПАВ/АмПАВ (5/1/2).

Экспериментальные значения ККМ для всех систем определяли тензиометрически, как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного натяжения. На основании полученных значений ККМ индивидуальных ПАВ и рассчитанных параметров взаимодействия в бинарных смесях была выполнена оценка ККМ с использованием теоретических подходов Ланге–Бека [1] (в предположении идеального смешения) и Рубина–Холланда [2]. Полученные теоретические и экспериментальные значения ККМ тройных смесей ПАВ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения ККМ тройных смесей НПАВ/АПАВ/АмПАВ в зависимости от типа АПГ

НПАВ в тройной смеси	ККМ _{идеал} (по Ланге– Беку) (ммоль/л)	ККМ _{расч} (по Рубину– Холланду) (ммоль/л)	ККМ _{эксп} (ммоль/л)
каприлил/каприлглюкозид	3.9	1.9	2.0
децилглюкозид	1.1	0.7	0.7
лаурилглюкозид	0.8	0.5	0.5

Таким образом, экспериментальные значения ККМ всех тройных смесей лежат ниже значений, рассчитанных по уравнению Ланге–Бека, т.е. наблюдается отклонение от идеального поведения. Неидеальность смешения учитывает теория Рубина–Холланда: рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными.

Литература

1. Lange, H., Beck, K.H. Zur Mizellbildung in Mischlösungen homologer und nichthomologer Tenside // Colloid Polymer Sci. 1973, N 251. p. 424.
2. Shiloach, A., Blankshtein, D. Prediction of Critical Micelle Concentrations of Nonideal Ternary Surfactant Mixtures // Langmuir. 1998, N 14. p. 4105–4114.

**Процессы самоорганизации в водных растворах на основе L-цистеина,
его производных и солей серебра**

Перевозова Т.В.

Аспирант 3 г/о

*Тверской государственный университет,
химический факультет, Тверь, Россия*

E-mail: tanya.perevozova05@yandex.ru

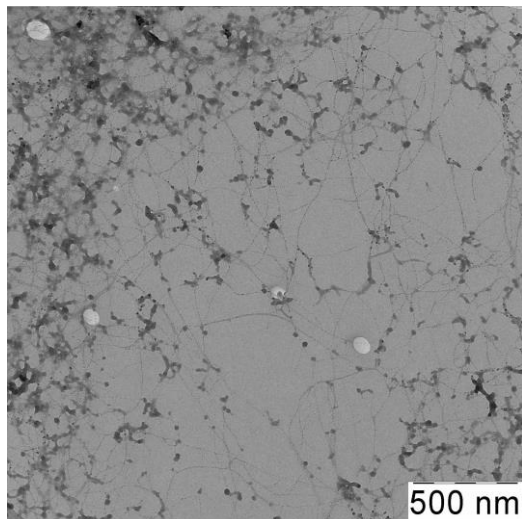


Рис. 1 ПЭМ изображение образца геля на основе Cys-AgNO₂ (1:1), C(Cys)=0.75 мМ.

Проблема самосборки полимолекулярных структур в растворах весьма актуальна, так как имеет отношение к формированию многих биологических объектов. Особое место среди них занимают растворы, способные к образованию гелей при низких концентрациях компонентов. Для эффективного использования уникальных свойств различных гидрогелей на основе низкомолекулярных соединений необходимо детальное понимание общих закономерностей, приводящих к формированию особенностей их пространственной структуры. При изучении гелеобразных состояний супрамолекулярных систем выделяют два взаимосвязанных вопроса: 1) как и при каких условиях происходит возникновение пространственной сетки геля; 2) каков механизм этого процесса?

Чтобы разобраться в сформулированных вопросах, в качестве объекта изучения выбраны низкоконцентрированные (<0.01%) водные растворы L-цистеина, меркаптопропионовой кислоты (МПК), цистеина (ЦА) и солей серебра (AgNO₃, AgNO₂). Механизм самоорганизации в растворах изучен применением методов вискозиметрии, рН-метрии, динамического светорассеяния (ДСР), измерения ζ-потенциала, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), УФ и Фурье-ИК спектроскопии. Целью настоящей работы является изучение процессов самоорганизации в данных системах, а также самих гелей.

Установлено, в результате смешивания растворов L-цистеина и AgNO₂ при мольном соотношении 1:1 и 1:1.25 образуется прозрачный раствор, который при стоянии приобретает желтый оттенок и образует гель. Скорость формирования гелей зависит от концентрации компонентов, их молярного соотношения, температуры и времени стояния. Все гель-образцы являются тиксотропными, способными к многократному восстановлению после механического разрушения, устойчивы во времени. На основании экспериментальных данных предложен механизм формирования гелей на основе L-цистеина и AgNO₂. В системах ЦА–серебро и МПК–серебро явление гелеобразования не обнаружено, хотя, может быть, условия гелеобразования еще не найдены. Тем не менее, структура фрагмента молекул, образованных ионом серебра с ЦА и МПК остается такой же, как и для L-цистеина – цепочки типа –Ag–S(R)–Ag–S(R)–Ag–S(R), (R обозначает остальную часть молекулы с меркаптогруппой).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета, Германно-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC (Free State University) и гранта РФФИ (проект № 18-33-00146 мол_a)

Адсорбционные и физико-химические характеристики экстрактов шрота расторопши

Петрова В.А., Соколова Е.Д.

студент

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: petrova_valeriya_1998@mail.ru

Расторопша является одним из важнейших растительных источников для фармацевтических препаратов [1]. Шрот расторопши (продукт дробления семян) используют в качестве биологически активной добавки (БАД), обладающей гепатопротекторными, антитоксическими, антиоксидантными и иммуномодулирующими действиями, а также как энтеросорбента, за счет наличия более 200 различных полезных соединений [2], включая витамины, ферменты и пр. Можно полагать, что место произрастания исходного продукта существенно влияет на ряд характеристик полученного шрота. Оценивалось состояние водного экстракта шрота различного происхождения по следующим параметрам – электропроводность, рН раствора, поверхностное натяжение в зависимости от времени экстрагирования, массы навески и состояния фильтрата, а также адсорбционные характеристики шрота по отношению к кислотам и тяжелым металлам.

Показано, что исследованные характеристики экстрактов (в сравнении с аналогичными для дистиллированной воды) изменялись в зависимости от образцов и выбранных параметров наблюдения. Так, рН экстрактов сначала превышало рН воды, затем спадало во времени и снова повышалось после фильтрации. При этом удельная электропроводность неизменно возрастала во времени и с ростом навески шрота, практически не меняясь в фильтрате. В свою очередь поверхностное натяжение как характеристика наличия ПАВ, было значительно ниже по отношению к воде, но несколько возросло в процессе наблюдения.

Исследования адсорбции кислоты показали не снижение, а даже некоторое возрастание концентрации, что свидетельствует не только об отсутствии адсорбции (не характерное для большинства энтеросорбентов), но и на возможное выделение некоторого количества ряда кислот из исследованного образца в течение времени контакта. Аналогичные эксперименты по адсорбции солей меди не дали результатов – концентрация растворов до и после адсорбции не изменялась.

Выводы

1. Физико-химические характеристики образцов шрота различного происхождения отличаются; по-видимому, зависят от партии и сроков сбора, однако величина изученных параметров может служить мерой извлечения веществ различной природы, воздействующих на организм в качестве компонентов пищевой добавки.

2. Возможно использование шрота и как источника клетчатки, но для рекомендации в качестве классического энтеросорбента требуется более глубокое изучение данного БАВ.

Литература

1. Благоразумная Н.В. Разработка методик анализа таблеток с сухими экстрактами Расторопши, Бессмертника и биомассой гриба *Fusarium Sambucinum*, покрытых пленочной оболочкой / Благоразумная Н.В., Шевченко А.М., Науменко А.Г. // научный журнал «Фундаментальные исследования». Выпуск журнала № 2 (часть 21) за 2015 год
2. Лечебные свойства, характеристика и правила применения шрота расторопши [Электронный ресурс] / lifegid База Знаний // <https://lifegid.com/bok/2421-lechebnye-svoystva-harakteristika-i-pravila-primeneniya-shrota-rastoropshi.html>

Синтез высокодисперсных смешанных оксидов вольфрама и молибдена

Полубояринова К.К.

студент

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 имеют широкое применение. В настоящее время основное внимание исследователей уделяется их фотохромным, электрохромным и каталитическим свойствам. Данные соединения не только являются катализаторами, но и служат прекурсорами для других катализаторов – карбидов или нитридов. Карбиды молибдена и вольфрама изоэлектронны платиновым металлам и проявляют каталитическую активность в тех же реакциях, например в конверсии легких углеводородов. Их преимуществами являются высокая термическая стойкость и устойчивость к отложениям углерода. Кроме того, карбиды молибдена и вольфрама способны образовывать друг с другом твёрдые растворы замещения, и такие совместные карбиды более стабильны и активны, чем индивидуальные. Для смешанных оксидов также ожидается повышение стабильности и улучшение ряда свойств. Поэтому большой интерес представляет получение смешанных оксидов молибдена и вольфрама, однако в литературе сравнительно мало данных о способах их получения.

Целью данной работы было получение смешанных оксидов молибдена и вольфрама. 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 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтез проводился при комнатной температуре. Соотношения $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ в прекурсоры были следующими: 95/5, 90/10, 65/35, 50/50, 35/65, 5/95. В качестве первого метода синтеза использовалось совместное осаждение добавлением к раствору соляной кислоты HCl по каплям. Были подготовлены две серии образцов: подвергнутые старению в маточном растворе в течение недели образцы и не подвергнутые старению. Альтернативным методом было получение молибден-вольфрамовых синей с аскорбиновой кислотой в качестве восстановителя, соотношение $[\text{Me}]/[\text{R}]=1/5$, в качестве регулятора pH выступала соляная кислота. Для получения триоксидов молибден-вольфрамовые сини были подвергнуты термообработке в муфельной печи при 600°C .

Синтезированные образцы бинарных оксидов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, а также методом комбинационного рассеяния света. Было проведено сравнение морфологии частиц и их фазового состава. В результате было установлено, что совместные соединения образуются при мольных соотношениях $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ 5/95, 35/65, 50/50, 65/35. Форма частиц в ряду $[\text{Mo}]/[\text{W}]$ от 95/5 до 5/95 изменяется от характерной для индивидуального триоксида молибдена до характерной для индивидуального триоксида вольфрама.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064.

Разработка частного метода выделения и стабилизации глинистых наноразмерных частиц из Оренбургской природной глины

Савинов В.В., Алпысбаева Г.Ж.

студенты

Оренбургский государственный университет

Химико-биологический факультет,

Кафедра химии, Оренбург, Россия

E-mail: savinov-1997@mail.ru

Производство нанокомпозитных материалов с заданными свойствами включает в себя применение наночастиц как структурообразующего и предопределяющего свойства компонента. Применение нативных компонентов в данной сфере не только существенно удешевляет производство, но и задает особые свойства изделию.

Высокодисперсная фракция Оренбургской природной глины (менее 40 мкм) [1] имеет широкий диапазон размерностей, включающий в себя наночастицы. Ввиду коагулирующих свойств глины, применяемый в нанохимии золь-гель метод, не дает возможности приблизиться к наноуровню получаемых частиц. Возникает необходимость разработки частного метода выделения и стабилизации глинистых наноструктур.

При отделении наночастиц от общей фракции использовался седиментационный метод [2]. Седиментация проходила в центробежном и гравитационном полях, для определения влияния данного метода на агломерацию частиц.

Стабилизация частиц путем снижения поверхностного потенциала осуществлялась их экстракцией в органическую фазу, с последующим отделением седиментационной среды.

Эквивалентные диаметры частиц оценивали методами оптической микроскопии и седиментационного анализа.

Структуру полученных частиц исследовали рентгеноструктурным методом с использованием теоретических квантовых расчетов.

В ходе данной работы была получена ультрадисперсная фракция частиц размерностью менее 100 нм; сформулирован метод выделения глинистых наночастиц и их стабилизации как готового полупродукта.

Литература

1. Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Четверикова А.Г., Кулеева А.Х., Сальникова Е.В., Волков Е.В., Шамбулатова А.Т. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья // Вестник Оренбургского государственного университета № 12(131)/декабрь 2011
2. Тертышный В. А. Сравнение методов седиментации высокодисперсных систем // Вісник Національного технічного університету України «КПІ» Серія – Радіотехніка. Радіоапаратобудування. 2013. № 53. С 68–73.

Композитные наностержни Au-ядро/SiO₂-оболочка: синтез и оптические свойства

Салаватов Н.А.

м.н.с., аспирант

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

119071, Москва, Ленинский проспект, 31

E-mail: gor--nick@yandex.ru

Золотые наностержни (ЗНСт) представляют существенный интерес, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, связанным с наличием у них локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) [1]. Последнее время появляется все больше работ, посвященных созданию наноструктур “ядро-оболочка” на основе ЗНСт [2]. При этом в качестве оболочки достаточно часто используют кремнезем. Такие композитные наноструктуры имеют ряд преимуществ перед “голыми” ЗНСт. Одним из них является возможность замены цитотоксичного бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), стабилизирующего ЗНСт, на биосовместимый SiO₂ [2, 3], что весьма существенно для биомедицинского применения частиц. Кроме того, в такие кремнеземные оболочки возможно включение различных веществ.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки с использованием нетрадиционного прекурсора γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). Такой выбор обусловлен способностью МПТМС хемосорбироваться на поверхности золотых наночастиц. Это способствует более полному вытеснению ЦТАБ с поверхности ЗНСт и обеспечивает получение однородной оболочки.

В работе было исследовано влияние различных параметров синтеза (температуры, концентрации прекурсора и катализатора и др.) на толщину органокремнеземной оболочки. Было выявлено, что во время гидrolитической конденсации МПТМС протекают два параллельных процесса: рост оболочки на поверхности ЗНСт, а также нуклеация и рост новых (побочных) наночастиц органокремнезема.

Было обнаружено, что увеличение концентрации ЗНСт в золе и дробное добавление МПТМС в реакционную систему приводит к уменьшению доли побочных частиц. Все это позволило добиться получения композитных частиц с однородными органокремнеземными оболочками заданной толщины (в интервале от 3 до 20 нм).

Были исследованы оптические характеристики синтезированных частиц. Изучена взаимосвязь между положением продольного ЛППР наностержней и толщиной органокремнеземной оболочки.

Получены предварительные количественные данные о влиянии толщины диэлектрической оболочки на характер взаимодействия ЗНСт с молекулами флуорофора. Продемонстрирована возможность встраивания достаточно большого его количества в органокремнеземную оболочку путем физического захвата в процессе золь-гель синтеза.

Автор выражает благодарность за помощь в работе Дементьевой О.В., Зайцевой А.В. и Рудому В.М.

Литература

1. Zayats A.V., Maier S. Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials. Hoboken, Wiley and ScienceWise Publ., 2013.
2. Burrows N.D., Lin W., Hinman J.G., Dennison J.M., Vartanian A.M., Abadeer N.S., Grzincic E.M., Jacob L.M., Li J., Murphy C.J. Surface Chemistry of Gold Nanorods // Langmuir. 2016. V. 32. P. 9905.
3. Khlebtsov N., Dykman L. Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1647.

**Изучение динамики отдельных показателей полимерных частиц,
содержащих доцетаксел, в процессе хранения**

Соболева А.А.¹, Крашенникова А.А.²

Студентка, 1 курс магистратуры

¹ «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия;

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: aa_soboleva@bk.ru

Целью данной работы было изучение динамики отдельных показателей полимерных частиц, содержащих доцетаксел и векторный фрагмент, в процессе ускоренного хранения и хранения в рекомендованных условиях. Стабильность при хранении оценивалась по следующим параметрам: содержание доцетаксела, средний диаметр наночастиц, индекс полидисперсности, ζ -потенциал, и показатель активности, который рассчитывался как отношение ингибирующих концентраций (IC₅₀) доцетаксела в составе полимерных частиц к субстанции доцетаксела. На основании анализа доступных данных, предполагаемый срок хранения частиц был определен в 6 месяцев при 5±3°C.

Ускоренное хранение проводилось при температуре 37±0.1 °C в течение 47 дней, что должно было соответствовать 24 месяцам хранения в рекомендованных (5±3°C) условиях. Пробы отбирались перед началом хранения и на 6, 12, 18, 24, 36 и 47 дни.

Также было проведено изучение стабильности при хранении в течение 6 месяцев при 5±3°C и относительной влажности 65±5%. Пробы отбирались перед началом хранения, на 90 день и на 180 день.

Определение содержания доцетаксела проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на колонке ReproSil-Pur® C18-Basic Column (250 мм × 4.6 мм × 5 мкм), в градиентном режиме. Средний размер полученных частиц, ζ -потенциал и индекс полидисперсности определяли методом динамического светорассеяния помощью Zetasizer Nano ZS ZEN 3600.

Показатель активности рассчитывался на основании значений IC₅₀ на клетках карциномы шейки матки линии HeLa для каждой точки отбора проб. Выживаемость клеток оценивали с помощью МТТ-теста

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы: моделирование ускоренного хранения при повышенной температуре оказалось непригодным для установления обоснованного срока хранения препарата; полученная информация позволяет оценить возможную динамику деградации доцетаксела в условиях хранения; в течение 6 месяцев при 5±3°C частицы сохраняли свои свойства.

*Работа выполнена в рамках Соглашения No14.607.21.0198 от 26 сентября 2017 г.;
уникальный идентификатор проекта - RFMEFI60717X0198.*

Металлорганический каркас порфирина цинка, иммобилизованный на слоистом гидроксохлориде европия: строение и свойства гибридного катализатора
Соколов М.Р.^{1,2}

студент

¹*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет*

²*ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, Москва, Россия*

E-mail: sokolmax495@gmail.com

Металлорганические каркасы (МОК) на основе производных порфиринов являются функциональными пористыми материалами, пригодными для селективного катализа благодаря относительной структурной стабильности и широким возможностям варьирования селективности за счет замены функциональных заместителей и координированного атома комплекса. Однако из-за относительно слабых координационных связей такие соединения могут быть подвержены разрушению в реакционной среде вследствие диссоциации и перегруппировок. Один из возможных вариантов решения этой проблемы состоит в иммобилизации МОК на твердой поверхности неорганических слоистых частиц-темплат, что позволяет сформировать стабильный гибридный материал, в котором помимо повышения устойчивости МОК также возможно проявление синергетического эффекта за счет комбинации свойств компонентов. В данной работе эта идея была реализована за счет интеграции МОК на основе *тетра*(4-карбоксифенил)порфирина цинка и биядерного комплекса ацетата цинка с микрочастицами слоистого гидроксохлорида европия (EuСГХ).

Присутствие в составе материала координированных атомов Zn(II) позволяет ожидать наличие каталитической активности гибридного материала в реакциях гидролиза органических фосфатов. В связи с этим была изучена каталитическая активность материала на примере реакции разложения *бис*(4-нитрофенил)фосфата (БНФФ), являющейся моделью гидролиза фосфодиэфирной связи в молекуле ДНК. С помощью оптической спектроскопии поглощения была показана более высокая эффективность гибридного катализатора по сравнению с чистым EuСГХ, использованным в качестве контрольной системы, а также продемонстрировано существование различия в механизмах протекания реакции в системе на основе БНФФ и контрольной системе. Для изучения природы данного различия был проведен анализ удержания продуктов реакции в каждом из компонентов гибридного катализатора с помощью комплексной методики, включающей в себя методы рентгеновской дифракции, ИК- и КР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Метод MALDI-TOF масс-спектрометрии впервые применялся для качественной оценки удержания низкомолекулярных органических компонентов (БНФФ и продукты его гидролиза) в составе супрамолекулярных гибридных систем. Полученные в результате проведенной работы данные позволяют сделать предположения о возможном механизме гидролиза БНФФ гибридным катализатором и о роли каждого из компонентов материала в синергии гибридной структуры. В результате открывается перспектива получения на основе подобных гибридных структур эффективных катализаторов для конверсии органических фосфатов, в том числе создание химических сенсоров.

Автор выражает благодарность Звягиной А.И., Ширяеву А.А., Аверину А.А., Япрынцеву А.Д., Баранчикову А.Е. и Калининой М.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00499_a и №18-29-04026_мк

Синтез монодисперсных наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов

Уродкова Е.К.^{1,2}, Сенчихин И.Н.²

студент

¹РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, факультет биотехнологии, Москва, Россия

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

E-mail: urodkovakatja@mail.ru

Получение нанокompозитов серебра является одним из перспективных направлений нанохимии, но в последнее время все более актуальным становится применение «зеленых» и биосовместимых сред для этих целей. Примером такой среды может служить хитозан — биополимер, применяемый широко как в медицине, так и в пищевой промышленности.

Ранее нами были проведены исследования по получению монодисперсных серебряных наночастиц в водных растворах высокомолекулярного хитозана ($M_w = 311 \pm 54$ кДа) [1]. Была показана возможность получения устойчивых мономодальных дисперсий НЧ серебра со средним размером 40–70 нм в водном растворе хитозана, используемого не только в качестве биополимерного стабилизатора, но и восстановителя металла. Было установлено, что в процессе восстановления ионов серебра и стабилизации образующихся наночастиц участвуют как свободные NH_2 -группы, так и гидроксильные группы структурного звена хитозана.

Известно, что низкомолекулярные хитозаны в ряде медицинских применений имеют ряд преимуществ по сравнению с высокомолекулярными. В данной работе проведены эксперименты по получению мономодальных наночастиц серебра в среде олигохитозанов. Были использованы гидрохлориды олигохитозанов с молекулярными массами 6 и 12 кДа, синтезированные авторами [2]. Как и ожидалось, получение монодисперсных наночастиц серебра в олигохитозанах оказалось более сложной задачей в силу их низкой молекулярной массы. Так, даже в сильно разбавленных растворах олигохитозанов не наблюдается узкого распределения глобул полимера по размерам, как это было в случае высокомолекулярного. С использованием того же температурного режима, что и в опытах с высокомолекулярным хитозаном, были экспериментально подобраны соответствующие олигохитозанам соотношения концентраций реагентов. Мономодальные системы «олигохитозан – серебро» были получены только в очень узком диапазоне соотношений концентраций реагентов: для олигохитозана с $M_w = 6$ кДа при мольном соотношении хитозан : $AgNO_3$: $Na_2CO_3 = 1 : 50 : 3$, а для 12 кДа – $1 : 190 : 6$. ИК-спектральными исследованиями было установлено, что, как и в случае высокомолекулярного хитозана, в восстановлении азотнокислого серебра и стабилизации наночастиц участвуют гидроксильные и NH_2 -группы олигохитозанов.

Литература

1. О.Я. Урюпина, У.К. Уродкова, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, И.Н. Сенчихин. Синтез монодисперсных наночастиц серебра в растворах хитозана // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 2. С. 263-267.
2. I.V. Blagodatskikh, E.A. Bezrodnykh, S.S. Abramchuk, A.V. Muranov, O.V. Sinitsyna, A.R. Khokhlov, V.E. Tikhonov. Short chain chitosan solution: self-assembly and aggregates disruption effects // Journal of Polymer Research. 2013. V. 20. №. 2. 73.

**Перенос энергии фотовозбуждения между монослоями донора на основе
1,8-нафталимида и акцепторных флуорофоров различного состава**
*Шепелева И.И.^{1,2}, Шокуров А.В.², Коновалова Н.В.¹, Арсланов В.В.², Панченко П.А.³,
Селектор С.Л.², Федоров Ю.В.³*

студентка, 2 курс магистратуры

¹*Российский Технологический Университет,*

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

²*ИФХЭ РАН, Москва, Россия*

³*ИНЭОС РАН, Москва, Россия*

E-mail: shepelevairene@gmail.com

Среди различных фотофизических явлений процесс резонансного переноса энергии по Фёрстеру (FRET) вызывает большой интерес у исследователей. Так, FRET нашел свое применение во многих областях науки и техники: в микробиологических исследованиях, фотогальванических системах, химических датчиках. Известно, что эффективность этого процесса зависит от расстояния между донором (D) и акцептором (A) энергии. Методы Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) предоставляют возможность создания планарных систем с заданными расстояниями между молекулами флуорофоров без их дополнительной химической модификации (рис. 1).

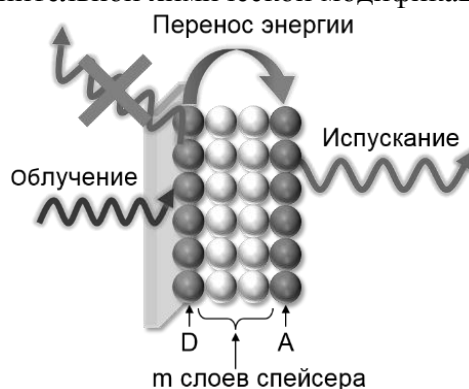


Рис. 1 Многослойная система, где монослой D отделен от монослоя A m слоями спейсера

В данной работе с использованием методов ЛБ и ЛШ были сформированы системы из близких и различающихся по составу и строению флуорофоров: донором (D) во всех случаях служил монослой дифильного производного 1,8-нафталимида, а в качестве акцепторов (A) были выбраны другое производное 1,8-нафталимида и производное тетрафенилпорфирина. В качестве разделяющего спейсера между монослоями D и A использовались монослои октадециламина и стеариновой кислоты. Наличие и эффективность процесса FRET в сформированных полислойных системах были исследованы методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Результаты стационарных измерений показали, что независимо от природы акцептора и состава спейсера во всех системах зависимость эффективности переноса энергии от расстояния между монослоями D и A имеет максимум при толщине спейсерного слоя около 7–9 нм, что противоречит классической теории FRET. Анализ кривых затухания флуоресценции D подтвердил как реализацию эффективного переноса энергии в исследуемых многослойных системах, так и наличие аномалии. Наиболее быстрое затухание флуоресценции D, обусловленное вкладом переноса энергии на акцептор в дезактивацию возбужденного состояния донора, зарегистрировано для плёнок с тремя спейсерными слоями, в то время как в соответствии с теорией Фёрстера минимальное время жизни флуоресценции D должно наблюдаться в системе, где спейсерный слой отсутствует

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 16-03-00538 и № 16-29-05284.

Композитные плазмонные наноструктуры на основе золота и органокремнезема

Шишмакова Е.М.

студент, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Факультет естественных наук, Москва, Россия

E-mail: alena_shishmakova@mail.ru

На сегодняшний день весьма перспективными функциональными объектами являются плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро–оболочка на основе золота или серебра. При этом КНЧ может представлять собой металлическое ядро с кремнезёмной оболочкой, либо иметь «инвертированную» структуру, т.е. кремнезёмное ядро и металлическую оболочку. Варьирование размера металлического ядра или толщины оболочки позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) таких КНЧ, что делает их привлекательными объектами для решения практических задач как фотоники и оптоэлектроники, так и медицины, в частности, при тераностике раковых опухолей.

В отличие от классического способа формирования кремнезёмного ядра (оболочки) на основе тетраалкоксисиланов, на наш взгляд, в целом ряде случаев более перспективно применение функционализированных триалкоксисиланов, в первую очередь, – γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). В частности, это может обеспечить включение в органокремнезёмную (o -SiO₂) оболочку КНЧ значительных количеств флуорофора (красителя).

Дополнительные возможности открываются при использовании в качестве ядер плазмонных КНЧ анизотропных частиц на основе МПТМС, например, тороидальной формы, самопроизвольное формирование которых впервые продемонстрировано в работе [1]. Для таких композитных структур должен наблюдаться не только существенный (вплоть до среднего ИК-диапазона) батохромный сдвиг полосы ЛППР, но и значительное усиление электромагнитного поля вблизи их поверхности.

Цели данной работы заключались в следующем: 1) отработка методики синтеза сферических золотых частиц-ядер разного размера, 2) оптимизация условий формирования на таких ядрах однородных o -SiO₂-оболочек на основе МПТМС, исключающих нуклеацию и рост «побочных» (безъядерных) частиц o -SiO₂, 3) изучение влияния содержания катализатора на кинетику формирования и роста, а также выход органокремнезёмных тороидов (ОКТ) на основе МПТМС.

На первом этапе работы был синтезирован набор золей сферических частиц золота диаметром 10–80 нм путем многостадийного дорацивания цитратным методом. Установлено, что эффективность дорацивания значительно возрастает при снижении концентрации исходных («затравочных») частиц золота в системе.

Далее был проведен синтез o -SiO₂-оболочек на золотых ядрах при разной концентрации катализатора (NH₄OH). Просвечивающая электронная микроскопия показала, что формированию однородной o -SiO₂-оболочки способствует использование низкой концентрации катализатора. С ростом его концентрации вследствие коагуляции золотых наночастиц формируются полиядерные неоднородные структуры; одновременно образуется и большее количество побочных частиц o -SiO₂.

На следующем этапе методом атомно-силовой микроскопии исследованы отдельные стадии формирования ОКТ при разном содержании NH₄OH. Показано, что увеличение концентрации катализатора приводит к росту скорости образования и выхода ОКТ.

Литература

1. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. Бестемплатный синтез органокремнезёмных нанотороидов и создание плазмонных структур ядро/оболочка на их основе // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 357-359.

**Electrokinetic characteristics of porous glasses of various composition
in NaCl and KNO₃ solutions**

Kuznetsova A.S.,¹ Ermakova L.E.,¹ Volkova A.V.,¹ Antropova T.V.²

student

¹Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia

²Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

E-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Porous glasses (PG) – products of thorough chemical processing of two-phase alkaline-silicate glasses of a certain composition, containing various compounds in the pore channels have been the objects of systematic study. One of the classes of such nanomaterials are materials with magnetic properties – magnetic sorbents, membranes, matrices for drug immobilization or for obtaining nanostructured composite materials with ferroelectric and multiferroic properties, etc. In this work, magnetite-containing PGs were produced by introducing an iron (III) oxide into the batch when melting sodium borosilicate glass.

Since it is known that K⁺ ions show specificity to the charged silica surface, in comparison with the indifferent Na⁺ ion, it became interesting to conduct a comparative analysis of PG of different composition. The present work is devoted to investigations of the transport and equilibrium characteristics (efficiency ratio α , counterion transport numbers n_+ , electrokinetic potential ζ) of high-silica micro- (mean pore radii 1.5–2.5 nm – MIP) and macroporous (mean pore radii > 10 nm – MAP) sodium borosilicate glasses Fe-4 containing (Fe₃O₄) and not containing (8V-NT) a magnetite phase in NaCl and KNO₃ solutions (0.1–10⁻⁴ M).

The results of the study have shown that the efficiency ratio α (equal to the ratio of the specific electrical conductivities of pore and free solutions) obtained for MIP glasses of both compositions were close both in NaCl and in KNO₃ solutions. The values of α decrease with increasing electrolyte concentration in accordance with the decrease in the contribution of ions of double electric layer (DEL) to the electrical conductivity of the pore solution. It was found that the values of the transport numbers of sodium and potassium counterions n_+ also practically do not depend on the introduction of about 5% of iron oxide into the base sodium borosilicate glass of the MIP PGs. Note that n_+ values of Na⁺ ions are larger than those of specifically adsorbed K⁺ ions at $C \leq 0.01$ M. At $C = 10^{-4}$ M all membranes have high selectivity ($n_+ = 0.87–1.00$). The efficiency coefficients and counterion transport numbers of MAP Fe-4 were larger than those of MAP 8V-NT membranes due to the larger surface charge of Fe-4 porous glass. The values of the electrokinetic potential were found by the method streaming potential. A comparison of the concentration dependences of the electrokinetic potential for membranes shows that the chemical composition of the MIP glass practically does not affect the values of the ζ -potential in the neutral pH range. The obtained results also indicated that $|\zeta|$ values of MAP Fe-4 membranes are larger than zeta potential of MAP 8V-NT membranes. This phenomenon is apparently associated with a larger surface charge of iron-containing glasses. The values of $|\zeta|$ in KNO₃ solutions less than in NaCl due to the higher specificity of K⁺ ions, leading to a greater degree of filling of the Stern layer.

This work was supported by RFBR according to the research project № 17-03-01011. This research was carried out using the equipment of the Research Park of Saint-Petersburg State University (Centre for X-ray Diffraction Studies, Interdisciplinary Resource Center in the direction "Nanotechnology", Chemical Analysis and Materials Research Centre).

Surface-active amino acid ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium in aqueous solutions: aggregative behavior and solubilization ability

Stukaltseva O.N., Koneva A.S.

4th year bachelor student

St. Petersburg State University,

Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia

E-mail: stukaltseva.o@yandex.ru

Imidazolium-based ionic liquids (ILs) with the long alkyl tails (octyl- and longer) are considered as cationic surfactants, which have a tendency to self-organization and solubilization of hydrophobic organic substances. The imidazolium ILs with halogen counterions are widely investigated [1]. In terms of "greenness", the ILs of other structures have emerged, for instance, amino acid ILs (AAILs). Strong hydrogen bonding ability of AAILs is useful for dissolving of various substances. By changing the cations or anions of AAILs, it is possible to control the physico-chemical properties of aqueous solutions of such compounds [2].

In the present work, leucinate, lysinate, valinate and proline of 1-alkyl-3-methylimidazolium [C_nmim][AA] (n = 8, 10, 12; AA = L-leucine, L-lysine, L-valine and L-proline) were synthesized and characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopies. The data on specific conductivity and on surface tension were obtained for the aqueous solutions of AAILs of different concentrations at 298.15 K and at atmosphere pressure. From these data, some characteristics of the micellization process, namely critical micelle concentration (cmc), surface excess concentration (Γ_{max}), minimum area per molecule (A_{min}), standard free energy of adsorption (ΔG_{ad}⁰), degree of counterion binding (β), and standard Gibbs energy of micellization (ΔG_m⁰) were determined. Besides, the partition coefficients between micelles of [C_nmim][AA] and the aqueous surrounding (p^m_w) for L-tryptophan as a model solute were estimated by means of micellar-enhanced ultrafiltration and NMR diffusometry. The coefficients data received by different methods are in a good agreement. The obtained results clearly show that the general features of micellar aggregation of relatively long-chain AAILs in aqueous medium are similar to those for conventional ionic surfactants.

The NMR and spectrophotometric measurements were carried out on the equipment of the Research park of St. Petersburg State University (Center for Magnetic Resonance, Center for Chemical Analysis and Materials Research).

Literature

1. Smirnova N., Safonova E. Micellization in solutions of ionic liquids // Colloid J. 2012, N74(2). p. 254–265.
2. Jungnickel C. et al. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008, N316(1-3). p. 278–284.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I (СТУДЕНТЫ)

Жюри:

к.х.н., доц. Розова Марина Геннадьевна (председатель)

асп. Берекчиян Михаил Варганович (секретарь)

д.х.н., в.н.с. Долгих Валерий Афанасьевич

к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич

к.х.н., доц. Мазо Галина Николаевна

к.х.н., с.н.с. Казаков Сергей Михайлович

к.х.н., с.н.с. Уточникова Валентина Владимировна

к.х.н., ст. преп. Глазунова Татьяна Юрьевна

к.х.н., м.н.с. Верченко Валерий Юрьевич

к.х.н., н.с. Белоусов Юрий Александрович

Структура и свойства сложных оксидов в системе Pr–Ba–Fe–Co–O

Базуева М.В., Макарова А.Э., Волкова Н.Е.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Уральский федеральный университет, департамент фундаментальной и прикладной химии, Екатеринбург, Россия

E-mail: bazueva01997@gmail.com

Сложные оксиды со структурой перовскита на основе РЗ и ПЗ металлов в настоящее время находят все большее применение в науке и технике. Это объясняется высокой химической и термической стабильностью и высоким значением электропроводности. Целью данной работы является синтез сложных оксидов, образующихся в системе Pr–Ba–Fe–Co–O, изучение их кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии.

Образцы были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли методом рентгенофазового анализа. Расчёт параметров элементарных ячеек проводили с помощью программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Исследования кристаллической структуры образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии. Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии (δ) сложных оксидов определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Для изучения зависимости содержания кислорода в сложных оксидах от температуры использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА).

Данные РФА показали, что существование сложных оксидов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ зависит от концентрации допантов в А- и В-подрешетках (табл. 1).

Таблица 1 – Области гомогенности оксидов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

x	y	x	y
0.1	0 – 0.8	0.4	0 – 0.3
0.2	0 – 0.7	0.5	0 – 0.25
0.3	0 – 0.6	0.6 – 0.7	0.1 – 0.2

Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). Показано, что при увеличении содержания Pr в сложных оксидах состава $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ параметры элементарной ячейки уменьшаются, а влияние содержания Co на параметр a незначительно.

Дальнейшие структурные исследования образцов проводили методом ПЭМ. Из полученных данных видно, что катионы А- и В-подрешеток распределены в матрице оксида статистическим образом (рисунок 1).

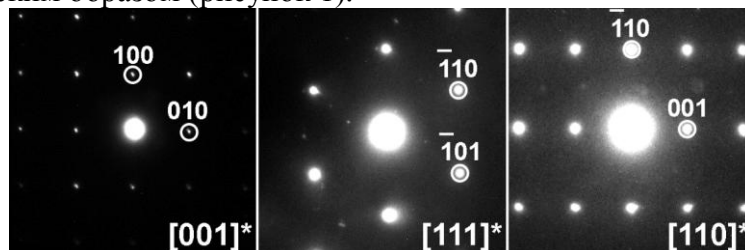


Рисунок 1 – Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии для $Ba_{0.8}Pr_{0.2}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$

По результатам йодометрического титрования и ТГА был рассчитан абсолютный индекс кислородной нестехиометрии и средняя степень окисления кобальта и железа в $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ на воздухе в широком диапазоне температур. Из данных ТГА установлено, что обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается при температуре выше 400°C, а с ростом температуры происходит уменьшение содержания кислорода.

**Каркасные металл-органические координационные полимеры на основе
кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов Tb^{3+}**

Белик К.С.^{1,2}, Литвинова Ю.М.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²*Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирское отделение Российской
академии наук, Новосибирск, Россия*

E-mail: belikkirill@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) стали одной из наиболее привлекательных областей исследования в течение последних 20 лет. Многие из этих исследований находятся на пересечении фундаментальной химии и науки о материалах благодаря ряду функциональных свойств, которые проявляют МОКП. Например, большой объем и площадь поверхности внутренних пустот каркасных структур, позволяет использовать эти пустоты для хранения и разделения газов и стереоселективного катализа. Благодаря тому, что для синтеза МОКП можно использовать множество моно- и полиядерных комплексов металлов, а также практически неограниченный набор органических лигандов-линкеров, свойства каркасов можно варьировать в широких пределах.

Среди множества полиядерных комплексов переходных металлов, которые могут использоваться в качестве строительных блоков для синтеза МОКП, мы выделяем класс соединений, называемых кластерными комплексами, или кластерами. Характерным свойством этих соединений является ковалентная связь между атомами металла, образующими ядро кластера. Геометрия кластеров практически не меняется в химических реакциях, включая окислительно-восстановительные. В сочетании с интересными функциональными свойствами, такими как люминесценция и каталитическая активность, это делает кластеры интересной альтернативой полиядерным комплексам переходных металлов в синтезе МОКП.

В ходе нашей работы были получены МОКП, обладающие каркасным строением, основанные на кластерном анионе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионе Tb^{3+} и фуран-, тиофен- и селенофен-2,5-дикарбоксилатах в качестве линкеров, а также координационные полимеры (КП) с N,N-диметилформамидом, N,N-диэтилформамидом и N,N-диметилацетамидом в качестве лигандов. Благодаря присутствию кластерного аниона в структуре МОКП, становится возможным их обратимое окисление без разрушения кристаллической структуры. Все полученные соединения были охарактеризованы рядом физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ (РСА). Особое внимание было уделено исследованию сорбционных свойств, полученных МОКП. Активированные каркасы показывают высокие значения волюметрической ёмкости и способность селективно сорбировать молекулы газов, таких как CO_2 , благодаря чему они имеют высокие расчетные коэффициенты селективности CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 . В сочетании с высокой гидролитической устойчивостью это делает полученные соединения интересными мультифункциональными материалами, а октаэдрические халькоцианиды рения – перспективными строительными блоками для синтеза каркасных МОКП.

Селективное распределение ионов Ln^{3+} по катионным и анионным позициям в гетерометаллических Ln/Ni комплексах с различными аминокислотами

Билялова А.А., Долженко В.Д.

Студентка, 5 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии, Москва, Россия

E-mail bilyalova555@yandex.ru

Смешанные 4f-4f лантанидные комплексы могут проявлять интересные магнитные и люминесцентные свойства, однако получение такого рода соединений является сложной химической задачей, так как Ln^{3+} проявляют близкие химические свойства и образуемые ими соединения представляют собой статистические смеси. Существующие на данный момент подходы к решению этой проблемы предполагают использование сложных и дорогостоящих органических лигандов, а получаемые целевые соединения обладают низкой устойчивостью.

Целью настоящей работы является разработка подходов к направленному синтезу комплексов с селективным распределением ионов РЗЭ по неэквивалентным позициям. Проведенный нами анализ данных литературы позволил выявить класс соединений, в который возможно распределение ионов $\text{Ln}(\text{III})$ по размеру – гетерометаллические 3d-4f комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей d-металлов с аминокислотами.

Ранее в нашей лаборатории на примере комплекса $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (ala = L-аланин) показана возможность полного разделения РЗЭ по катионным и анионным позициям в рамках одного соединения, причем это разделение сохраняется и в растворе, и в твердой фазе. Поэтому далее комплексы с различными РЗЭ в анионе $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) были синтезированы и изучены с помощью РФА, РСА, и ICP MS, также для них были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости. Согласно ICP-MS, мольное соотношение La/Ln' равно 1/1 и сохраняется в пределах погрешности до эрбия, а для Tm, Yb и Lu доля лантана растет, т.е. La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона.

Также нами установлена граница устойчивости комплексного катиона $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ в ряду РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$). Замена аланина на пролин позволяет расширить этот ряд, как показано для катиона $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{pro})_2\}_6]^{3+}$, $\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$ (pro = L-пролин). Исходя из этого нами выдвинута гипотеза о том, что для смещения границы устойчивости исследуемых комплексных катионов по ряду РЗЭ, необходимо варьировать размер полости жесткого фрагмента $\{\text{M}'(\text{AA})_2\}_6$ путем замены аминокислоты или изменения природы 3d-металла. В свою очередь, этот факт позволит получать комплексные катионы только с конкретными ионами лантанидов. Реализация данной стратегии дает возможность применения рассматриваемых систем для разделения РЗЭ.

На примере комплексов с L-серином, нами была показана возможность селективного извлечения определенных РЗЭ из раствора. В частности, в смеси, содержащей ионы La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, согласно данным ICP MS при образовании катион-анионных комплексов в твердой фазе оказались ионы La, Ce, Pr, Nd, а в растворе остались ионы Eu и Tb.

Галогенидные и полигалогенидные комплексы Sb(V): синтез, строение и свойства

Бондаренко М.А.

Студент, 5 курс специалитета

Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия

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

E-mail: langus8431@gmail.com

Полигалогениды – обширный класс неорганических соединений, изучением которых занимаются на протяжении 200 лет. На сегодняшний день их можно считать классическими объектами неорганической химии: они демонстрируют обширное разнообразие структурных типов, состава, а также физико-химических свойств. Данные соединения вызывают интерес как с фундаментальной (изучение особенностей электронного строения полигалогенидных фрагментов и природы химической связи в них), так и с прикладной точки зрения: установлено, что галогенидные соли Sb(V) можно использовать в качестве компонентов для солнечных батарей. В данной работе приведены результаты исследования более 40 бромидных и полибромидных комплексов Sb(V).

Реакции между комплексными фрагментами $[\text{SbBr}_6]^-$ и различными производными пиридинового ряда в системе «вода-HBr» при добавлении Br_2 могут привести к образованию полибромидных соединений в виде тёмно-красных или чёрных кристаллов, которые были охарактеризованы методами РСА, РФА, а также проведён термический анализ посредством термогравиметрии. На рисунке представлена структура одного из полученных соединений, в котором имеются супрамолекулярные связи между анионами Br_3^- и $[\text{SbBr}_6]^-$, а также связывание $[\text{SbBr}_6]^-$ между собой, так как расстояние между атомами брома меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов ($3,64\text{Å}$).

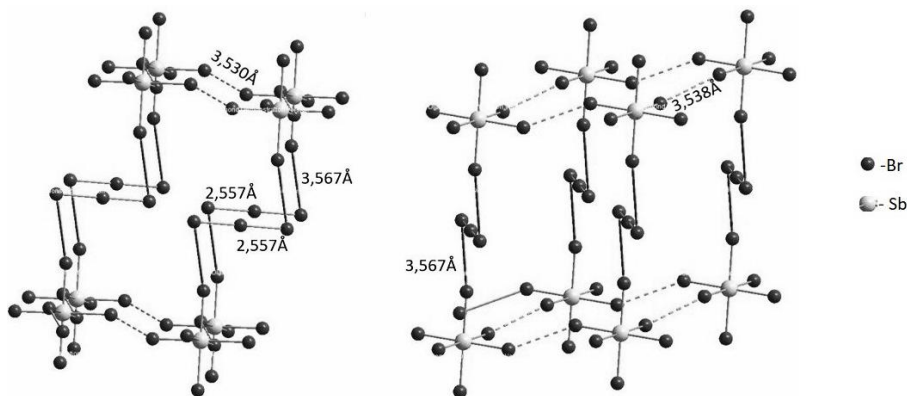


Рис. 1. Структура $(1,3,5\text{-MePyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$

Все комплексы проявляют термическую стабильность от 70 до 120°C . Различная термическая устойчивость обусловлена различным характером катионных частей комплекса (N-протонированных и N-кватернизированных оснований) и структурным типом анионной части.

Данная работа была выполнена при поддержке РФФ (Грант №18-73-10040)

Анион $[B_3H_8]^-$ в реакциях конденсации и замещения гидрид-иона

Бортников Е.О.¹, Шуляк А.Т.², Селиванов Н.А.³, Быков А.Ю.³

Студент, 5 курс специалитета

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

²*Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических
технологий, Москва, Россия*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, лаборатория
химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия*

E-mail: bortnikovevol@gmail.com

Введение донорных заместителей в октагидротриборатный анион может значительно расширить круг комплексов – перспективных прекурсоров боридных покрытий [1,2]. А протонсодержащие заместители делают производные аниона $[B_3H_8]^-$ способными к реакции внутримолекулярной конмутации с выделением водорода [3]. В работе показано, что образование аддуктов триборана с O-нуклеофилами успешно происходит в присутствии кислот Льюиса – I_2 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$. Показана возможность образования нитрилиевых производных аниона $[B_3H_8]^-$ в реакции солей октагидротриборатного аниона с указанными выше кислотами Льюиса как в растворе нитрила, так и в инертной среде в присутствии его эквимольных количеств:

Также было изучено взаимодействие октагидротриборатного аниона с вышеперечисленными кислотами Льюиса в условиях отсутствия нуклеофильных агентов. Основным продуктом данной реакции является тетраборан-10, что свидетельствует о разрушении борного остова части молекул октагидротриборатного аниона и последующей конденсации образующихся частиц. Введение нуклеофила в реакционную смесь на данной стадии влечет за собой процесс «симметричного расщепления» тетраборана, описанный в литературе [4]. Продуктами симметричного расщепления являются соответствующие аддукты борана $BH_3 \cdot Nu$ и триборана $B_3H_7 \cdot Nu$:

Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона подтверждается данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, кроме того методом РСА была установлена структура трифенилфосфин-замещенного $Ph_3P \cdot B_3H_7$.

Литература

1. Goedde, D.M., Girolami, G.S. Systematics A New Class of CVD Precursors to Metal Borides: $Cr(B_3H_8)_2$ and Related Octahydrotriborate Complexes // Journal of the American Chemical Society. 2004, №126(39). p. 12230–12231.

2. Kim, D. Y., Yang, Y., Abelson, J.R., Girolami G.S. Volatile Magnesium Octahydrotriborate Complexes as Potential CVD Precursors to MgB_2 . Synthesis and Characterization of $Mg(B_3H_8)_2$ and Its Etherates // Inorganic Chemistry. 2007, №46(22). p. 9060–9066.

3. Huang, Z., Eagles, M., Porter, S., Sorte, E.G, Billet, B., Corey, R.L., Conradi M.S., Zhao, J.C. Thermolysis and solid state NMR studies of NaB_3H_8 , $NH_3B_3H_7$, and $NH_4B_3H_8$ // Dalton Transactions. 2013, №42. p. 701–708.

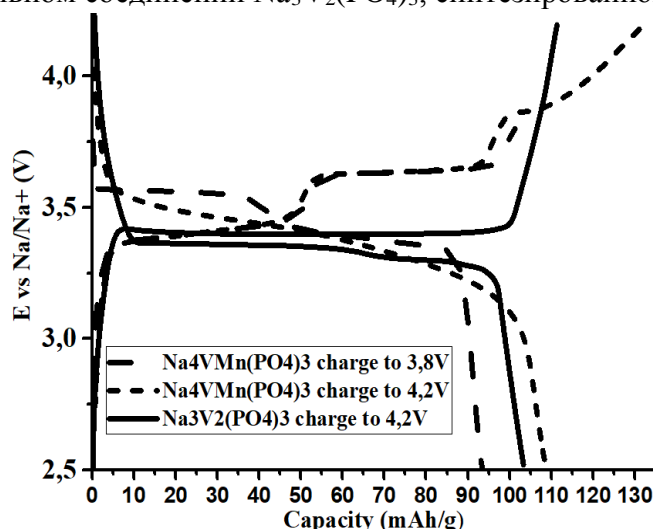
4. Parry, R.W., Edwards, L.J. Systematics in the Chemistry of the Boron Hydrides // Journal of the American Chemical Society. 1959, №81(14). p. 3554–3560.

Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе соединений $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_3$ (Me = Mn, Ni) со структурой NASICON
Буряк Н.С.

Студент, 2 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: buryak.nix@yandex.ru

Увеличивающееся мировое энергопотребление создаёт необходимость запасаения электроэнергии. Натрий-ионные аккумуляторы являются в перспективе менее дорогими аналогами широко применяемых сегодня литий-ионных [1]. Более того, использование натрия с отличными от лития кристаллохимическими особенностями открывает возможности для изучения соединений с новыми свойствами. В данной работе исследовались соединения со структурой NASICON, представляющие большой интерес за счёт способности работать на высоких скоростях заряда и разряда в качестве катодных материалов [2]. В рамках этого исследования показано влияние на электрохимические свойства полного и частичного замещений ванадия марганцем и никелем в перспективном соединении $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированном золь-гель методом.



Кривая гальваностатического циклирования электрохимической ячейки с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ в качестве катодных материалов

Показана нецелесообразность полного замещения ванадия на марганец по причине образования соединения, не проявляющего электрохимическую активность.

При замещении ванадия на марганец и никель в различных соотношениях, никель не проявляет электрохимическую активность в окне потенциалов 2.5-4.2 В и не улучшает характеристики материала.

Тем не менее, замещение ванадия на марганец в $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ увеличивает энергоёмкость соединения за счёт работы на более высоком потенциале, что открывает новые перспективы для дальнейшего изучения этого соединения и его последующего использования в качестве катодного материала в натрий-ионных аккумуляторах.

Литература

1. Chen S. et al, Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries // *Adv. Mater.* 2017. 29, № 48. p. 1700431–1700452.
2. Zhao J. et al. Utilization of biomass pectin polymer to build high efficiency electrode architectures with sturdy construction and fast charge transfer structure to boost sodium storage performance for NASICON-type cathode // *J. Mater. Chem. A.* 2019, 7, №. 4. p. 1548-1555.

Исследование каркасных превращений бакминстерфуллерена при хлорировании

Высочанская О.Н., Троянов С.И.

Студентка, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: olja.vysochanskaya@gmail.com

В последние годы было установлено, что многие высшие фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов (IPR), в условиях хлорирования способны перестраиваться в структуры со смежными пятиугольниками или даже с гептагоном в углеродном каркасе [1-3]. При этом считалось, что наиболее распространенные фуллерены C_{60} и C_{70} при хлорировании дают исключительно высшие IPR-хлориды — D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ и $C_{70}Cl_{28}$, соответственно. Однако авторами статьи [4] была показана возможность перегруппировок Стоуна-Вейлза и образования non-IPR структур фуллерена C_{60} при ужесточении условий хлорирования. Рентгеноструктурное исследование полученных в ходе хроматографического разделения кристаллов выявило три хлорида с non-IPR каркасами: D_{2d} - $^{1805}C_{60}Cl_{24}$, C_{2v} - $^{1810}C_{60}Cl_{24}$ и D_{5h} - $^{1794}C_{60}Cl_{20}$.

В данной работе была проведена оптимизация синтеза non-IPR производных бакминстерфуллерена C_{60} при хлорировании с помощью $SbCl_5$. Было систематически исследовано влияние на продукты хлорирования таких параметров как: исходные субстраты, время синтеза и температура. После ВЭЖХ разделения продуктов хлорирования рентгеноструктурным методом были исследованы кристаллы двух non-IPR изомеров $C_{60}Cl_{24}$, которые были дополнительно охарактеризованы ИК-спектроскопией, и non-IPR хлорид $^{1809}C_{60}Cl_{16}$ (рис.1). Для получения дополнительной информации о продуктах синтеза был использован метод высокотемпературного трифторметилирования продуктов хлорирования с последующим разделением методом ВЭЖХ. Данный подход позволил обнаружить соединение $C_{60}(CF_3)_{14}$ с non-IPR углеродным каркасом, которое дополнительно охарактеризовано методом ИК-спектроскопии.

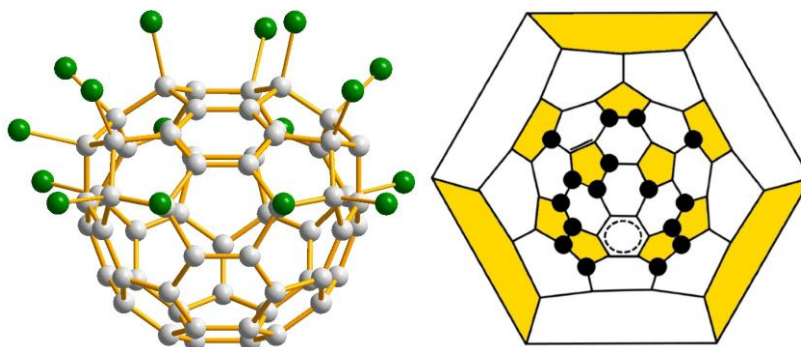


Рис.1. Структура (слева) и диаграмма Шлегеля (справа) non-IPR хлорида $^{1809}C_{60}Cl_{16}$.

Литература

1. Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. Fusing Pentagons in a Fullerene Cage by Chlorination: IPR D_2 - C_{76} Rearranges into non-IPR $C_{76}Cl_{24}$, // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. 48. p. 5904–5907.
2. Ioffe I.N., Mazaleva O.N., Sidorov L.N., Yang S., Wei T., Kemnitz E., Troyanov S.I. Skeletal Transformation of Isolated Pentagon Rule (IPR) Fullerene C_{82} into Non-IPR $C_{82}Cl_{28}$ with Notably Low Activation Barriers // *Inorg. Chem.* 2012. 51 (21). p. 11226–11228.
3. Ioffe I.N., Chen Ch., Yang S., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. Chlorination of C_{86} to $C_{84}Cl_{32}$ with Nonclassical Heptagon-Containing Fullerene Cage Formed by Cage Shrinkage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. 49. p. 4784–4787.
4. Brotsman V.A., Tamm N.B., Markov V.Yu., Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Kemnitz E., Troyanov S.I. Rebuilding C_{60} : Chlorination-Promoted Transformations of the Buckminsterfullerene into Pentagon-Fused C_{60} Derivatives // *Inorg.Chem.* 2018. 57. p. 8325–8331.

**Синтез органо-неорганических гибридов на основе слоистого перовскитоподобного
оксида $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$**

Гак В.В., Минич Я.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: veronikavega@mail.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это кристаллические соединения, в которых чередуются слои перовскита и слои другой структуры, которые называют межслоевым пространством. Им могут быть присущи такие свойства как: ферромагнетизм, ионная проводимость, а также фотокаталитическая активность. Особый интерес представляют процессы графтинга органических молекул (например спиртов) в межслоевое пространство слоистых соединений приводящие к образованию органо-неорганических гибридов, где органические молекулы ковалентно связаны с неорганической матрицей [1,2]. Прекурсорами для графтинга спиртов обычно служат их протонированные производные и органо-неорганические интеркаляты, которые получают из исходных щелочных форм ионным обменом межслоевых катионов на протоны и последующим кислотно-основным взаимодействием протонированных форм с органическими основаниями (например, н-аминами).

В представленной работе рассматривается возможность графтинга различных спиртов, в зависимости от условий, в интеркалированные н-бутиламином и метиламином производные протонированной гидратированной формы $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$. Начальная щелочная форма $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ была получена путем твердофазного высокотемпературного синтеза из оксидов TiO_2 , Bi_2O_3 и KNO_3 при температуре $750^\circ C$. Протонированная форма получена из щелочной с помощью обработки последней 1М азотной кислотой (подробные методики описаны в статье [3]), после чего в межслоевое пространство были интеркалированы метиламин и н-бутиламин, при гидротермальных условиях и при обычных соответственно. Для синтеза графтированных форм из полученных интеркалятов были использованы такие спирты как метанол, н-пропанол, н-бутанол и н-гексанол, синтез проводился при гидротермальных условиях. Также варьировалась концентрация спиртов. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Автор выражает благодарность Ресурсным центрам Научного Парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Оптические и лазерные методы исследования вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии». Работа поддержана РФФИ (гранты № 16-33-60082 и № 18-03-00915).

Литература

- [1] Tahara S. et al. Reactivity of the Ruddlesden–Popper Phase $H_2La_2Ti_3O_{10}$ with Organic Compounds: Intercalation and Grafting Reactions. Chem. Mater. American Chemical Society, 2007. Vol. 19, № 9. P. 2352–2358.
- [2] Tahara S., Sugahara Y. Interlayer Surface Modification of the Protonated Triple-Layered Perovskite $H_2Ca_2Nb_3O_{10} \cdot H_2O$ with n-Alcohols. Langmuir, 2003. Vol. 19, № 22. P. 9473–9478.
- [3] Iana A. Minich, Oleg I. Silyukov, Liliia D. Kulish, Irina A. Zvereva. Study on thermolysis process of a new hydrated and protonated perovskite-like oxides $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot yH_2O$. Ceramics International, 2019, Vol. 45, Issue 2, Part B, P. 2704-2709.

Йодовисмутаты, йодиды и полийодиды фенилендиаммина и некоторых его производных: синтез строение и свойства

Голубев Н.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: nikgol98@yandex.ru

В последнее время многие научные группы проводят исследования, связанные с полигалогенидными комплексами элементов IV и V групп, в частности висмута (III). Такой интерес вызван необходимостью поиска альтернативы токсичным соединениям свинца в перовскитных фотогальванических элементах. В настоящее время ведется поиск соединений, не уступающих по эффективности используемым комплексам свинца. Полигалогеновисмутаты интересны также с фундаментальной точки зрения, в виду характерного для них чрезвычайного структурного разнообразия.^[1]

В этом докладе мы описываем особенности синтеза, кристаллическую структуру, оптические свойства и термическую устойчивость йодовисмутатов п-фенилендиаммония (PDA) и N,N'-диметил-п-фенилендиаммония (DMPDA), а также некоторых других соединений, образующихся в исследуемых системах.

Варьируя условия синтеза, мы получили три соединения с катионом PDA: (PDA)[Bi₂I₁₀]*6H₂O, содержащее в структуре биядерные анионы Bi₂I₁₀⁴⁻; (PDA)[Bi₄I₂(I₂), в котором анионные цепи BiI₄⁻, объединены в слои мостиковыми молекулами I₂ посредством слабых I...I взаимодействий^[2]; (PDA)₂[Bi₄I₁₆]*4H₂O, с тетраядерным анионом [Bi₄I₁₆]⁴⁻. Замена одной из -NH₂ групп на -N(CH₃)₂ в тех же условиях приводит к образованию соединений с иной анионной подструктурой. В соединении предполагаемого состава (DMPDA)[BiI₄]₂, формируются анионные цепи BiI₄⁻, вместо Bi₂I₁₀⁴⁻. А в случае избытка йода в исходном растворе образуется соединение (DMPDA)₂[BiI₆]I₃*1.5H₂O, с дискретными анионами BiI₆³⁻ и I₃⁻ в кристаллической структуре.

Добавление ацетона к раствору в ходе синтеза приводит к преобразованию катиона PDA в основание Шиффа и кристаллизации нового комплекса - [C₆H₄(CNH(CH₃)₂)₂][BiI₄]₂, с аналогичной (PDA)[BiI₄]₂(I₂) структурой анионной цепи BiI₄⁻, но без мостиковых молекул йода. В результате растворения [C₆H₄(CNH(CH₃)₂)₂][BiI₄] в ДМСО происходит обратное преобразованию катиона в катион PDA, и разрушение цепей BiI₄⁻, в результате из раствора кристаллизуется новое вещество [PDA]₂(Bi₂I₈(ДМСО)₂*2ДМСО.^[3] Кроме того, в процессе проводимых синтезов в качестве побочных продуктов были получены, выделены и исследованы йодиды и полийодиды п-фенилендиаммина и его производных.

Литература

- [1]. S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin. Polynuclear halide coplexes of Bi(III): From structural diversity to new properties. // J. Coordination Chemistry Reviews, 312, (2016), 1-21
- [2]. T.A. Shestimerova, N.A. Golubev, N.A. Yelavik, M.A. Bykov, A.V. Grigorieva, Z. Wei, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. Role of I₂ Molecules and Weak Interactions in Supramolecular Assembling of Pseudo-Three-Dimensional Hybrid Bismuth Polyiodides: Synthesis, Structure, and Optical Properties of Phenylendiammonium Polyiodobismuthate(III). // J. Crystal Growth & Design, 18(4), (2018), 2572-2578
- [3]. T.A. Shestimerova, N.A. Golubev, A.V. Mironov, M.A. Bykov, A.V. Shevelkov. Synthesis, structure, and properties of Schiff base iodobismuthate and its alteration in DMSO solution. // Russian Chemical Bulletin, 67(7), (2018) 1212–1219

**Синтез и свойства нитрозильных комплексов железа с тиамидами
- нового семейства антибактериальных агентов - доноров оксида азота (NO)**

Горевая С.К.¹, Санина Н.А.²

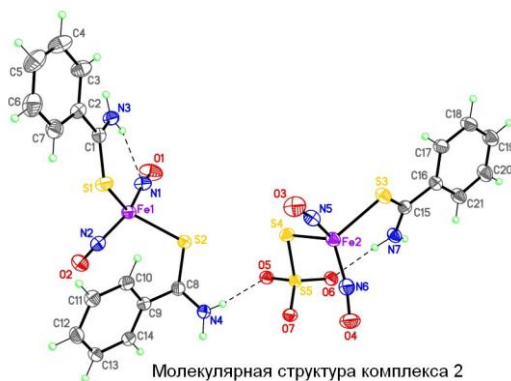
Студентка, 2 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: autist1999@yandex.ru

Поиск новых подходов к созданию эффективных и нетоксичных лекарственных препаратов на основе координационных соединений металлов интенсивно ведется в ведущих лабораториях мира [1]. Изучение реакций монооксида азота (NO) позволило прояснить важные аспекты в механизмах возникновения NO-металло-интермедиатов *in vivo*. К числу таких важных интермедиатов относятся нитрозильные ферредоксины – природные “депо” эндогенного NO [2]. Получение их синтетических аналогов и исследование их свойств, включая NO-донирующую активность, открывает перспективы практического использования миметиков активных центров нитрозильных ферредоксинов в качестве эффективных NO-генерирующих соединений в NO-терапии инфекционных заболеваний. На основе комплексов биогенного металла – железа с антибактериальными лигандами, можно создать новое семейство лекарственных средств, которое в перспективе заменит использующиеся в настоящее время в клинике антибиотики и решит проблему резистентности большинства патогенов к ним.



Цель исследования: разработка методов синтеза и исследование физико-химических свойств комплексов железа с тиамидами. Использование в синтезе миметиков нитрозильных комплексов железа нового класса серосодержащих лигандов, обладающих высокой антибактериальной активностью, дает возможность не только расширить фундаментальные представления о строении $\{RS_2Fe(NO)_2\}$ фрагмента, но и создать перспективные лекарственные препараты для

NO терапии инфекционных заболеваний различной этиологии.

Результаты исследования: разработаны препаративные методы получения нитрозильных комплексов железа нового структурного типа: с этионамидом (1) и тиобензамидом (2) реакцией комплекса $Na_2[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4] \cdot 4H_2O$ в кислом водном растворе соответствующего лиганда. Синтезированные комплексы изучены методами РСА, ИК- и ЯГР спектроскопии. Методом амперометрического анализа с помощью сенсорного электрода *amiNO-700* установлено, что комплексы являются эффективными донорами NO, определены количества NO, генерируемые комплексами в водном растворе в диапазоне pH 6,5-9,0 в сравнении с органическими донорами NO, применяющимися в клинических исследованиях.

Литература

1. J.C. Dabrowiak, *Metals in Medicine*. John Wiley & Sons, Ltd. 2009, 342.
2. С.М. Алдошин, Н.А. Санина, *Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии (2015)* 72, 102.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00837).

**Синтез и исследование катодных материалов
состава $\text{Li}(\text{Fe}, \text{M})\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Li}$) для литий-ионных аккумуляторов:
зависимость электрохимических свойств от степени дефектности структуры.**

Гребенщикова А.Д.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: nbagrationsi@yandex.ru

Твердые растворы с общей формулой $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$, обладающие структурой оливина, позиционируются как перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с улучшенными удельными характеристиками. Это обусловлено, во-первых, возможностью повышения электрохимических характеристик материала, а во-вторых, трехмерная структура соединений $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ обеспечивает стабильность циклирования при высоких токах и термическую устойчивость данных материалов, что удовлетворяет требованиям безопасности, предъявляемым к высокомоощным устройствам.

Сольвотермальным методом синтезирован материал $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$. Также получен композит $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$. Образцы указанного материала исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным локальным микроанализом, Мессбауэровской спектроскопией.

Исследование образца методом *operando* – Мессбауэровской спектроскопией показало присутствие катионов лития в позиции железа, что привело к улучшению электрохимических свойств. Для дальнейшего исследования было решено провести малое изоморфное замещение позиций железа магнием, никелем и кобальтом, что позволяет достичь высокой емкости при циклировании при высоких плотностях тока [1]. Таким образом, интерес представляют материалы состава $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Li}$).

Данная группа материалов синтезирована гидротермальным методом. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным локальным микроанализом и Мессбауэровской спектроскопией, а также проведены электрохимические испытания при различных условиях.

Литература

[1] Meethong N., Kao Y.-H., Carter W. Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries // Chem. Mater. 2010, V. 22. p. 1088–1097.

Новые тройные интерметаллиды $R_4Ru_2Ga_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er$).

Грехов И.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: ilay.grekh@gmail.com

Галлиды Ru и редкоземельных элементов исследованы в основном для $R = Ce$ и La [1]. Такие соединения проявляют крайне интересные физико-химические свойства и имеют уникальное строение. Соединения с другими РЗЭ не исследованы, хотя индиды Ru и редкоземельных элементов известны и обладают любопытными свойствами при низких температурах [2 - 4].

В области с высоким содержанием РЗЭ впервые были получены соединения с соотношением 4-2-3 для ряда $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er$. Соединения такого состава не образуются в других системах $R-Ru-X$ ($X = Al, In$; $R = La, Ce$).

Все соединения серии $R_4Ru_2Ga_3$ кристаллизуются в новом структурном типе в моноклинной ячейке, пр.гр. $C2$, с параметрами, представленными в таблице:

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
Pr	10.930(3)	4.2380(15)	9.660(3)	111.03(3)	417.68(2)
Nd	10.908(5)	4.1904(16)	9.635(4)	111.44(5)	409.9(2)
Sm	10.870(6)	4.081(3)	9.735(5)	111.13(5)	402.8(3)
Gd	10.830(2)	4.0145(8)	9.717(2)	111.24(2)	393.8(1)
Tb	10.762(7)	3.981(3)	9.710(6)	111.24(6)	387.8(3)
Dy	10.732(3)	3.9593(10)	9.698(3)	111.33(2)	383.9(1)
Er	10.626(2)	3.9248(8)	9.667(2)	111.42(2)	375.3(1)

В качестве исходных реагентов для приготовления сплавов использовались металлы высокой чистоты (более 99.8 ат. %). Сплавление образцов проводилось в электродуговой печи в инертной атмосфере. После плавки образцы отжигали до установления равновесия в трубчатой печи в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 89 дней при температуре 600°C. Затем образцы были закалены в ледяной воде для фиксирования установившегося равновесия.

Структура соединений $R_4Ru_2Ga_3$ была определена на примере монокристалла $Nd_4Ru_2Ga_3$. Соединение построено из слоев одного типа, перпендикулярных направлению [010]. Соседние слои сдвинуты относительно друг друга. Межатомные расстояния Nd-Ru, Ru-Ga близки к сумме их ковалентных радиусов, а остальные расстояния (Nd-Nd, Ga-Ga, Nd-Ga) – к сумме атомных радиусов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №19-03-00135.

Литература

1. K. Shablinskaya, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Y. Seropegin, D. Kaczorowski Intermetallic compounds $Ce_4Ru_3Ga_3$ and $La_3Ru_2Ga_2$ with crystal structures of new types // J. Alloys and Compd. 575 (2013) 183–189.
2. V. Gribanova, E. Murashova, D. Gnida, Zh. Kurenbaeva, S. Nesterenko, A. Tursina, D. Kaczorowski, A. Gribanov Novel ternary cerium-rich intermetallic compound $Ce_{11}Ru_{3.83}In_9$: Crystal structure and low-temperature physical properties. // J. Alloys and Compd. 711 (2017) 455-461.
3. L. Sojka, M. Demchyna, B. Belan, M. Manyako, Y. Kalychak, New compounds with $Nd_{11}Pd_4In_9$ structure type in the systems RE–Pd–In (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) // Intermetallics 49 (2014) 14-17
4. A. Szytuła, S. Baran, B. Penc, J. Przewoźnik, A. Winiarski, Yu. Tyvanchuk, Ya. M. Kalychak, Magnetic, thermal and electronic properties of $Ce_{11}Ni_4In_9$ and $CeNi_9In_2$, // J. Alloys and Compd. 589 (2014) 622–627.

Интерметаллиды состава RE_2RuGa ($RE = Er, Tm, Lu$).

Гришина Ю.А.

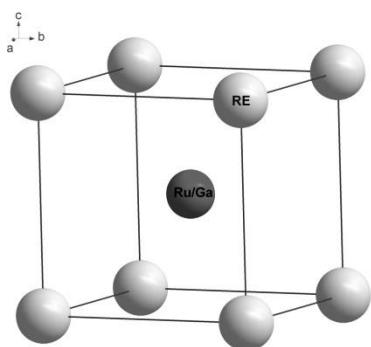
Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: Yulia.grishina.1998@gmail.com

Соединения аналогичного состава с Ce в качестве RE были получены в системах с Al и Ge [1], с Ru и Ga образуется близкое по составу соединение $Ce_9Ru_4Ga_5$ [2]. С другим сочетанием RE и p-элементов известны соединения Sc_2RuMg (Er, Tm, Lu, Y) [3] со структурой, производной от CsCl. Все соединения интересны своими электрофизическими и магнитными свойствами при низкой температуре. Соединения с RE конца ряда РЗЭ не изучены, кроме $HoRu_{0.6}Ga_{0.4}$ [4], поэтому в настоящей работе уделяется внимание соединениям RE_2RuGa ($RE = Er, Tm, Lu$).

Исследуемые соединения получали методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в инертной атмосфере из элементарных компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Сплавление навесок с образцами проводили в электродуговой печи. После плавки образцы были убраны в кварцевые трубки. Из трубок был откачан воздух, потом они были запаяны и помещены в трубчатую печь, где при температуре $600^\circ C$ производился отжиг образцов в течение 720 часов. После отжига образцы закаляли в ледяной воде, далее они исследовались методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа.



Было установлено, что в системе Lu – Ru – Ga образуется соединение состава $LuRu_{0.5}Ga_{0.5}$, а в системах с Er и Tm – соединения состава $ErRu_{0.4}Ga_{0.6}$ и $TmRu_{0.4}Ga_{0.6}$. Все три полученных соединения относятся к структурному типу CsCl. Следует отметить, что атомы РЗЭ занимают позиции Cl, а Ru и Ga занимают позицию Cs статистически в соотношениях с Lu – 0.5 : 0.5, а с Tm и Er – 0.4 : 0.6 (рис. 1). Параметры их кубических ячеек уменьшаются в ряду Er ($3.4629(2) \text{ \AA}$) – Tm ($3.4433(4) \text{ \AA}$) – Lu ($3.4068(3) \text{ \AA}$), что связано с уменьшением радиуса редкоземельных элементов вследствие лантаноидного сжатия.

сжатия.

Рис. 1. Структура типа CsCl. Так же в настоящей работе проводилось установление возможных областей гомогенности и определение их границ. Было выявлено, что для полученных соединений характерна узкая область гомогенности, меняющаяся незначительно от Er к Lu. Кроме этого, были обнаружены соединения $ErRu_{0.2}Ga_{0.8}$ (Tm, Lu) со структурным типом MoV. Структура определялась по монокристаллу $ErRu_{0.2}Ga_{0.8}$. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00135).

Литература

1. Murashova E., Kurenbaeva Zh., Tursina A., Marushina E., Yaroslavtsev A., Leshchev D., Seropegin Y., Kaczorowski D. Novel ternary compound Ce_2RuAl : Synthesis, crystal structure, magnetic and electrical properties // J. Alloys Compd. 2013. V. 580. P. 55 – 60.
2. Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Yu. Intermetallics $La_9Ru_4In_5$ and $Ce_9Ru_4Ga_5$ with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties // Intermetallics. 2012. V. 23. P. 106-110.
3. Kersting M., Ute Ch. Rodewald and Pöttgen R. The magnesium intermetallics RE_2RuMg ($RE = Sc, Y, Er, Tm, Lu$) – i2 superstructures of the CuAu type // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. P. 151-155.
4. Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А. В. Кристаллическая структура $R_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ ($R = Ge, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и $HoRu_{0.6}Ga_{0.4}$ // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 688 – 691.

Новый моноядерный гексакоординированный комплекс кобальта (II) со смешанным серно-кислородным координационным окружением, проявляющий медленную магнитную релаксацию в приложенном поле

Гуреев Я.Э.¹, Корчагин Д.В.²

Студент, 2 курс специалитета

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

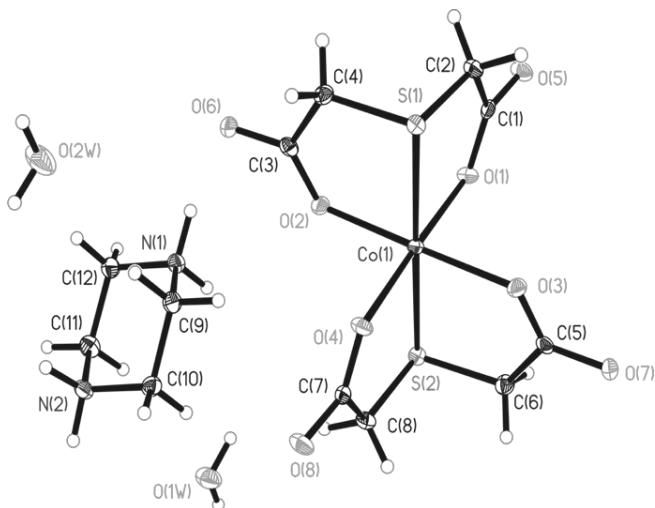
²Институт Проблем Химической Физики, Черноголовка, Россия

E-mail: gureevyaroslav@mail.ru

Открытие в последней декаде XX века медленной магнитной релаксации на молекулярном кластере Mn_{12} дало начало эре молекулярных магнитных материалов - мономолекулярных магнитов (МММ) и вызвало резкий рост числа исследований в области химии магнитно-активных координационных соединений 3d и 4f металлов [1]. Широкий интерес к таким материалам был стимулирован многообещающими революционными технологическими достижениями в области квантовых вычислений [2], спинтроники [3], запоминающих устройств сверхвысокой плотности и других приложений [4]. МММ и одноионные магниты (МИМ) на основе 3d-металлов [5] представляют большой интерес для химиков-синтетиков, поскольку дают возможность тонкого влияния на локальные электронные (и спиновые) состояния и магнитную анизотропию иона металла за счет изменения поля лигандов и симметрии координационных полиэдров.

В настоящей работе представлен синтез, структура и магнитные свойства нового моноядерного высокоспинового ($S = 3/2$) анионного комплекса $Co(II)$ ($PipH_2$)²⁺[$Co^{II}(TDA)_2$]·2H₂O (**I**) (Pip = пиперазин, H₂TDA = тиодиуксусная кислота), демонстрирующего медленную магнитную релаксацию в приложенном магнитном поле.

Детальное экспериментальное исследование в сочетании с теоретическими расчетами показало, что данный комплекс характеризуется не полностью потушенным орбитальным моментом и положительным значением параметра магнитной анизотропии ($D \sim +52\text{см}^{-1}$), обуславливающими свойства моноионного магнита.



Структура комплекса **I**.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №14.W03.31.0001)

Литература

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, **2006**;
- [2] G. A. Timco, T. B. Faust, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3067.
- [3] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336.
- [4] D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3408-3419; c) R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem Int. Ed.* **2008**, *47*, 7992-7994.
- [5] G.A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 2135, S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **289–290** (2015) 379.

Синтез, строение и свойства комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой

Долженко А.Ю.

Студентка, 1 курс магистратуры

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

E-mail: an.dolzhenko@mail.ru

Введение в состав координационных соединений лантанидов азотсодержащих гетероциклических соединений, таких как 1,10-фенантролин, позволяет повысить люминесцентную способность комплексных соединений. В работах [1, 2] описаны комплексные соединения 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , которые обладают повышенной устойчивостью и эффективной люминесцентной способностью, однако полных и систематических исследований данных комплексных соединений проведено не было, и остались не решенными некоторые вопросы: механизм люминесценции комплексного соединения с европием, не определен квантовый выход люминесценции, не изучена кинетика люминесценции.

В связи с этим целью работы являлся синтез и изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой, а также тонкопленочных материалов на их основе.

Комплексные соединения европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой по данным элементного и термогравиметрического анализа имеют состав, который отвечает формуле $[\text{Ln}_2\text{PDA}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ и Gd^{3+} .

Исследование строения комплексов парамагнитных ионов Ln^{3+} с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой проводили на основе аналогичного комплекса с диамагнитным ионом лантана(III), который растворяли в ДМСО-d6. По результатам ЯМР-спектров структура полученных комплексных соединений соответствует литературным данным, описанным ранее: асимметричный фрагмент комплекса с Eu^{3+} содержит два уникальных атома Eu, три аниона лиганда и две координированные молекулы воды. Четыре атома кислорода и четыре атома азота от двух замещенных анионов лиганда связаны в координационной сфере с центром одного атома лантанида, что наиболее близко соответствует додекаэдру. Другой атом лантанида координируется с двумя атомами азота от одного аниона лиганда и с четырьмя атомами кислорода от трех анионов, а также с двумя внутрисферными молекулами воды.

Из спектра фосфоресценции комплексного соединения Gd^{3+} определен триплетный уровень, который составляет величину 20230 см^{-1} .

Из полученных комплексных соединений комплекс Tb^{3+} не обладает люминесценцией, т.к. его излучающий уровень расположен выше триплетного состояния лиганда. Из полученных комплексных соединений для комплекса с Eu^{3+} наблюдается эффективная люминесценция, ее квантовый выход составляет 1,7 % и время люминесценции – 0,65 мс.

На основе комплексного соединения европия(III) с исследуемым лигандом были получены пленки методом центрифужного полива, которые также обладают эффективной люминесценцией.

Литература

1. Колечко, Д.В. Новые люминесцентные комплексные соединения лантаноидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой // Доклады академии наук. 2011. Т. 441. № 6. С. 762 – 766..
2. Fan, L.-L. Metal-Mediated One-Step In Situ Oxidation of 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline and Formation of Transition-Metal and Lanthanoid Complexes // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3905-3909.

Синтез и свойства твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ga}_3$

Жупанов В.О., Лиханов М.С., Верченко В.Ю.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: vladislav.zhupanov@yandex.ru

Соединения структурного типа IrIn_3 относятся к классу интерметаллидов и образованы атомами переходных металлов d-блока и металлами или полуметаллами p-блока. Характер проводимости данных соединений напрямую определяется концентрацией валентных электронов (КВЭ), приходящихся на атом переходного металла и равной 17 или 18, что является ключевой особенностью интерметаллидов представленного структурного типа, а также позволяет подразделить представителей семейства на две группы: FeGa_3 , RuGa_3 , OsGa_3 , RuIn_3 (КВЭ = 17 – полупроводники) и CoGa_3 , CoIn_3 , RhIn_3 , IrIn_3 (КВЭ = 18 – металлы) [1]. Наибольший интерес как соединения, обладающие перспективными термоэлектрическими свойствами, представляют интерметаллиды первой группы, в частности, FeGa_3 , активно изучаемый в последние годы. Использование специальных химических подходов, таких как создание твердых растворов замещения в подрешетки железа или галлия, позволяет повысить электропроводность и понизить теплопроводность исходного FeGa_3 , что вкупе с сохранением больших значений коэффициента Зеебека благоприятствует высокой термоэлектрической добротности (ZT).

Особый интерес представляет зависимость влияния на проявляемые проводящие свойства типа замещающего атома. Так, электронное допирование приводит к переходу в металлическое состояние, в то время как дырочное допирование сохраняет полупроводниковые свойства вплоть до максимальных степеней замещения [2-5].

В данной работе впервые синтезирован твердый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ga}_3$ как новый представитель дырочного допирования FeGa_3 . Определена область гомогенности твердого раствора, составляющая ~10% Re, методом спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса изучены особенности локального строения, проявляющиеся в образовании гантелей рений-рений в структуре, а также исследованы термоэлектрические свойства для образцов твердого раствора в низко- и среднетемпературном интервале.

Литература

1. U. Häussermann, M. Boström, P. Viklund, Ö. Rapp and Therese Björnängen. FeGa_3 and RuGa_3 : Semiconducting Intermetallic Compounds // J. of Solid State Chem., 2002, V. 165, p. 94 – 99.
2. N. Haldolaarachchige, A. B. Karki, W. A. Phelan, Y. M. Xiong, R. Jin. Effect of chemical doping on the thermoelectric properties of FeGa_3 // J. of Appl. Phys., 2011, V. 109, p. 103712.
3. B. Ramachandran, K. Z. Syu, Y. K. Kuo, A. A. Gippius, A. V. Shevelkov, V. Yu. Verchenko, C. S. Lue. Thermoelectric performance of intermetallic FeGa_3 with Co doping // J. Alloys Compd., 2014, V. 608, p. 229 – 234.
4. M. Likhanov, V. Verchenko, M. Bykov, A. Tsirlin, A. Gippius, D. Berthebaud, A. Maignan, A. Shevelkov. Crystal growth, electronic structure, and properties of Ni-substituted FeGa_3 // J. of Solid State Chem., 2016, V. 236, p. 166 – 172.
5. M. B. Gamza, J. M. Tomczak, C. Brown, A. Puri, G. Kotliar and M. C. Aronson. Electronic correlations in FeGa_3 and the effect of hole doping on its magnetic properties // Phys. Rev. B., 2014, V. 90, p. 195102.

Новые антибактериальные покрытия: синтез и свойства полимерных пленок поливинилпирролидона с $[n\text{Fe}-m\text{S}]$ нитрозильными комплексами железа ($n=1-3$; $m=1,2$)

Исаева Ю.А.,¹ Санина Н.А.²

Студентка, 2 курс специалитета

¹*Московский Государственный университет имени Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: ulia_isaeva1999@mail.ru

Для эффективной борьбы с инфекционными заболеваниями необходимо создание и развитие принципиально новых стратегий, направленных на активный поиск эффективных противовирусных и антибактериальных препаратов и лекарственных средств, которые действуют через различные клеточные факторы и оказывают ингибирующее влияние на репликацию патогенов или стимулируют иммунный ответ. Такой новейшей стратегией является терапия инфекционных поражений монооксидом азота (“NO терапия”). Одним из преимуществ этой стратегии поиска лекарственных средств может стать широкий спектр их противоиной активной активности и практически полное отсутствие развития к ним резистентности.

В ИПХФ РАН разрабатываются новые подходы к созданию антибактериальных агентов на базе семейства нитрозильных комплексов железа, содержащих в своем составе NO группы как ключевые сигнальные молекулы, контролирующие инфекционный процесс и серосодержащие лиганды, обладающие антибактериальной активностью [1,2]. Внедрение нитрозильных комплексов железа, как физиологически активных веществ, в полимерную матрицу является актуальным подходом в создании новых материалов для медицинской практики. В качестве водорастворимого полимера для создания композитов на основе нитрозильных комплексов железа используется поли-N-винилпирролидон, широко применяемый в медицине [3].

Цель работы: синтез и исследование свойств нитрозильных комплексов железа с антибактериальными лигандами ряда меркапто-1,2,4,-триазола и разработка методики синтеза их композитов с поливинилпирролидоном (ПВП).

Результаты работы: синтезированы нитрозильные комплексы железа с 4-метил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолом, 5-(3-пиридил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолом, 5-фенил-1Н-1,2,4-триазол-3-тиолом и 3-Амино-1,2,4-триазол-5-тиолом. Комплексы изучены методами РСА, элементного анализа, ИК, ЯГР и ЭПР спектроскопии. На основании полученных данных установлены их молекулярное строение и исследованы свойства в твердой фазе и растворах. Исследована их антибактериальная активность на грамотрицательных бактериях *Escherichia Coli* (штамм ВВ) и грамположительных бактериях *Micrococcus luteus* (штамм 21/26). В качестве препарата сравнения использовали ампицилин, стрептомицин, цефтриаксон и канамицин. Выявлены соединения «лидеры», на которых разработана методика получения пленок ПВП, содержащих 5-10% соответствующего нитрозильного комплекса. Изучена морфология поверхности синтезированных пленок и топографические изображения их поверхности.

Выводы: впервые получены композиты, которые могут использоваться в качестве антибактериальных покрытий – доноров NO в медицинской практике.

Литература

1. S.V. Vasil'eva, N.A.Sanina, et.al, *Biology Bull.*, (2013) 40, №4, 351.
2. N. A. Sanina, G. I. Kozub, et.al., *Russ. Chem. Bull.*, (2017) 66, №9, 1706.
3. Н. Ю. Шматко, Н. А. Санина и др., *Изв. Академии наук. Сер. Хим.* (2015) №7, 1616.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00837).

**Сокристаллы катионных комплексов иридия(III) и полииодидов
как модельные системы «краситель-медиатор» в солнечных ячейках**

Калле П.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: p10051997@yandex.ru

Один из эффективных способов конверсии солнечной энергии в электричество основан на использовании солнечных элементов, сенсibilизированных красителем (DSSC). Для разработки стабильных и эффективных солнечных ячеек необходимо понимание механизма транспорта электронов между основными компонентами ячейки, в частности, между фотосенсibilизирующим красителем и медиатором. С помощью рентгеноструктурного анализа можно изучать в качестве модельной системы сокристаллы красителя и медиатора.

В данной работе найдены оптимальные условия сокристаллизации красителя и полииодидных цепочек, которые предположительно играют ключевую роль в переносе электронов. В качестве красителя выбрали катионные комплексы иридия(III) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами и дипиридофеназином, который участвует в формировании кристаллической упаковки за счет слабых направленных взаимодействий, благоприятствуя связыванию полииодидов в цепи. Особый интерес представляют сокристаллы на основе комплексов с хлорсодержащими бензимидазольными лигандами: в них одновременно присутствуют островной I_7^- , стабилизированный галогенными контактами с атомами хлора, и бесконечные полииодидные цепочки (рис. 1). При УФ-облучении таких сокристаллов молекулы полииодидов в цепях сближаются, тогда как островные полииодиды остаются неизменными. Кроме того, заметно уменьшение длин связей иридия с атомами в ближней координационной сфере. Это позволяет предположить, что Ir^{3+} частично окисляется, передавая электроны на цепи из полииодидов, которые гораздо лучше делокализуют электроны, чем изолированные полииодиды.

Таким образом, в ходе работы получены свидетельства участия цепей из полииодидов в транспорте электронов в системе, моделирующей взаимодействие основных компонентов солнечных элементов.

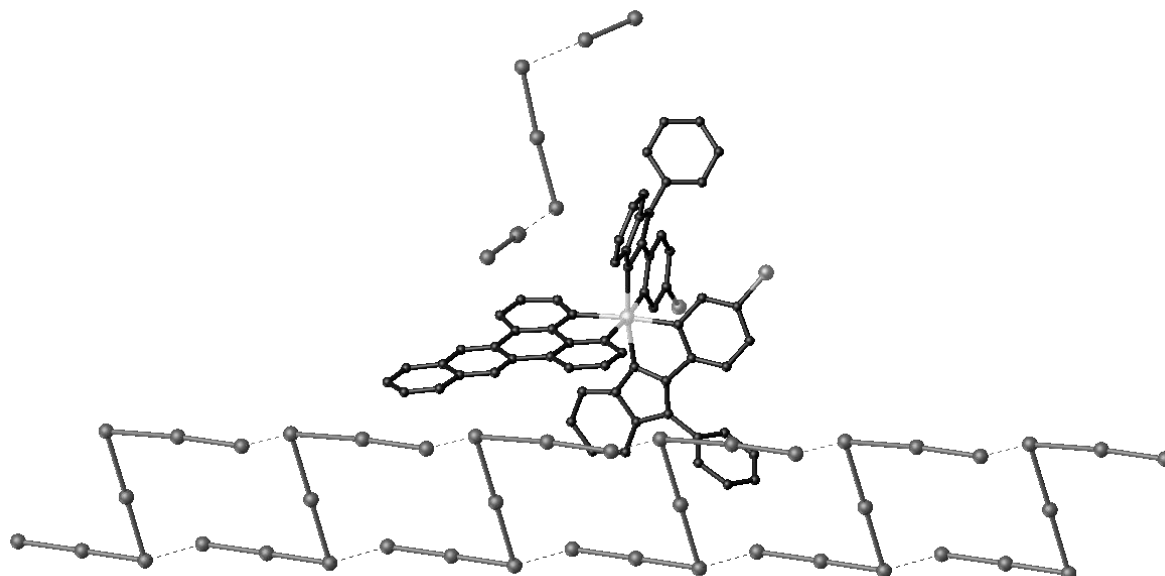


Рисунок 1. Фрагмент структуры сокристалла комплекса иридия с цепочечными и островным полииодидами

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).

**Магнитоактивные наночастицы кобальта, стабилизированные
дендритоподобными олигомерами**

Камбулова С.С., Кутырева М.П.

Студентка, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.

А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: sofya12k@mail.ru

Магнитно-активные материалы на основе наночастиц металлов в настоящее время активно используются в научных и технологических разработках. Подобные материалы применяются в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), используются для осуществления направленного транспорта лекарственных средств, а также в качестве противораковых препаратов [1]. Размер и форма наночастиц непосредственно влияют на магнитные и другие физико-химические свойства [2]. Контролируя морфологию наночастиц можно получить гибридные материалы с прогнозируемыми свойствами. Устойчивость данных коллоидных систем достигается за счет добавления органических стабилизаторов. В данной работе изучено влияние дендритоподобного олигоэфирополиола второй псевдогенерации (**ВН20**) в качестве стабилизатора, содержащего на поверхности 16 гидроксильных функциональных групп, на процесс формирования, морфологию, физико-химические и магнитные свойства наночастиц кобальта.

Стадия предорганизации ионов Co(II) в среде **ВН20** характеризуется образованием трех основных «псевдокомплексных» форм при мольных соотношениях $\text{Co(II)}_n/\text{ВН20}$ – 12:1, 16:1, 20:1. Связывание ионов Co(II) с матрицей олигоэфира-стабилизатора подтверждается смещением максимума полосы поглощения акваиона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при 507 нм до 511 нм в соответствии с образованием форм $\text{Co(II)}_n/\text{ВН20}$. Методом анализа траекторий наночастиц (НТА) установлено, что все формы $\text{Co(II)}_n/\text{ВН20}$ существуют в водном растворе в виде ассоциатов. Синтез наночастиц проводился методом восстановления систем $\text{Co(II)}_n/\text{ВН20}$ раствором тетрагидробората натрия при ранее определенных мольных соотношениях соль: олигомер 12:1, 16:1, 20:1 и рН среды 11. Синтезированы твердофазные наночастицы кобальта $\text{Co}/\text{ВН20}$ в виде мелкодисперсных порошков черного цвета. В электронных спектрах поглощения наночастиц кобальта, в зависимости от условий синтеза, полоса плазмонного резонанса наблюдалась в области 244, 265, 277 и 354 нм, что характерно для металлической и оксидной фазы наночастиц кобальта. Методом анализа траекторий наночастиц (НТА) показано, что наночастицы кобальта существуют в водном растворе в виде ассоциатов, гидродинамический диаметр которых варьируется от 94 до 137 нм. По данным ТГ-ДСК и ИК-спектроскопии установлено, что полимерная матрица гиперразветвленного полиэфира полиола **ВН20**, в которой находятся наночастицы, не претерпевает значительных изменений и стабильна в диапазоне температур 30-200⁰С. Для всех синтезированных наночастиц были получены микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которые были подтверждены элементным анализом. Образец наночастиц $\text{Co}/\text{ВН20}_{\text{pH } 12:1}$ проявляет суперпарамагнитные свойства, температура блокировки и необратимости составляет 6 К и 245 К соответственно. Синтезированные наночастицы в дальнейшем будут использованы для разработки систем адресной доставки антиракового препарата доксорубицин и антимикотического препарата амфотерицин, а так же в качестве прототипов новых T₂-контрастных агентов для МРТ – диагностики.

Литература

1. Lavanya K., Verma N.K., Tripathi S.K. Burgeoning tool of biomedical applications – Superparamagnetic nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2018. v. 752. p. 332-353.
2. Bradshaw M.D., Knecht M.R., Crooks R.M. Synthesis, Characterization, and Magnetism of Dendrimer Encapsulated Co Nanoparticles // Chem. Mater. 2006. v. 18(21). p. 5039-5044.

Получение и изучение свойств мембран на основе двумерных плёнок из $Ti_3C_2T_x$

Кан А.С.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: lintu-bird@mail.ru

Мембраны на основе двумерных соединений активно исследуются с целью дальнейшего применения для разделения смесей различных веществ. Наиболее изученным примером такого соединения является оксид графена (ОГ), мембраны на основе которого обладают высокой проницаемостью по отношению к парам воды, что обусловлено наличием ОН-групп на поверхности частиц, вследствие чего происходит быстрый транспорт воды между слоями. Благодаря высокой проницаемости по воде такие мембраны могут использоваться для осушения газов.

Свойства ОГ уже изучены в достаточной мере, потому сейчас активно исследуется малоизученный класс соединений, называемый «MXene». Из-за схожести структур ОГ и MXene последние также исследуются для использования в качестве двумерных мембран. MXene'ы получают путём селективного растворения подрешетки элемента А МАХ фазы (общая формула $M_{n+1}AX_n$, где М – металл 4-6 группы периодической таблицы, А – элемент 13 или 14 группы, Х – углерод и/или азот, $n = 1, 2$ или 3) в растворе HF, в результате получается вещество с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где Т – функциональная группа (-ОН, -О, -F) на поверхностях частицы. Затем полученная фаза подвергается действию ультразвука или органических растворителей, например, ДМСО, тетраметиламмоний гидроксид (ТМАОН) и других, с целью расщепить частицы на двумерные слои. Целью данной работы были получение и исследование мембран на основе двумерных частиц $Ti_3C_2T_x$.

Для получения $Ti_3C_2T_x$ в качестве исходного была использована фаза Ti_3AlC_2 . Вытравливание подрешётки алюминия из Ti_3AlC_2 проводилось в 20% водном растворе HF в течение 18-20 ч. Затем полученная фаза $Ti_3C_2T_x$ расщеплялась в водном растворе ТМАОН с последующим центрифугированием для удаления оставшихся крупных частиц. Для удаления ТМАОН проводили диализ полученного раствора в течение 2-х дней. В качестве основы для нанесения плёнок $Ti_3C_2T_x$ использовались мембраны анодного оксида алюминия (ААО), синтезированные при напряжении 40 В с использованием 0,3 М раствора $H_2C_2O_4$ в качестве электролита. Для получения мембран водная суспензия $Ti_3C_2T_x$ наносилась на пластинки из ААО методом центрифугирования. Толщина плёнок определялась количеством нанесений раствора с $Ti_3C_2T_x$ на пластинку из ААО и варьировалась от 3 до 300 нанесений.

Согласно данным ПЭМ полученные частицы имеют размер 1-2 мкм и состоят из нескольких монослоёв Ti_3C_2 . При нанесении на подложку ААО суспензии $Ti_3C_2T_x$ на поверхности формируется равномерная пленка толщиной 30-50 нм, снижающая газопроницаемость полученной мембраны в 20-50 раз по сравнению с исходной. Это свидетельствует об отсутствии крупных пор в покрытии. Результаты измерения газопроницаемости свидетельствуют о специфической селективности мембраны по отношению к углеводородам и основным газам, а транспорт кислых газов затруднён, что, по-видимому, связано с сорбцией кислых газов на ОН-группах между слоями $Ti_3C_2(OH)_2$, затрудняющей транспорт CO_2 и H_2S . Проницаемость паров воды через мембраны сильно зависит от относительной влажности сырьевого потока, что свидетельствует о механизме транспорта воды схожем с наблюдаемым у мембран на основе ОГ.

Таким образом, по результатам проведенных исследований было установлено, что мембраны на основе двумерных соединений $Ti_3C_2(OH)_x$ обладают специфической селективностью по отношению к основным газам и парам воды за счет наличия на поверхности гидроксильных групп.

Взаимодействие с водородом интерметаллических соединений $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$

Качалова Л.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: roubbert@gmail.com

Интерметаллические соединения являются перспективными материалами для компактного и безопасного хранения водорода. В настоящей работе проводили синтез гидридных фаз интерметаллических соединений (ИМС) $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ с кубической структурой фаз Лавеса C15 и исследовали их структуру. Установлено, что при взаимодействии с водородом при давлении до 100 атм. образуются гидридные фазы с содержанием водорода около 3.5 H/ИМС.

Методами рентгеновской и нейтронной дифракции исследована структура синтезированных гидридных фаз. По данным рентгенофазового и нейтронографического анализа установлено, что при образовании гидридов, после упорядочения водорода в кристаллической решетке, кубическая решетка исходных соединений $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ трансформировалась в тетрагональную со структурой (ПГ88, $I4_1/aO2$). В отличие от гидрида, в дейтериде на основе $ZrMoV$, образуется частично упорядоченная сверхструктура (ПГ 141, $I4_1/amd O_2$) [1, 2].

Нейтроннографическое исследование проводили на дейтерированных образцах для снижения сильного некогерентного рассеяния атомов водорода. Нейтроннографические данные позволили установить позиционные параметры атомов дейтерия в металлической матрице гидридов.

Литература

1. A.V. Irodova. Orientation ordering ($k=0$) in interstitial solid solutions based on cubic (C 15) Laves phases // Solid State Physic. 1980, V. 22, № 9. p.2559-2568.
2. V.A. Somenkov, A.V. Irodova. Lattice structure and phase transitions of hydrogen in intermetallic compounds // J. Less-Com. Met. 1984, V. 101. p.481-492.

**Разнолигандные комплексы на основе пропионатов РЗЭ – синтез, строение,
свойства**

Кендин М.П.

Студент, 3 курс бакалавриата

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

E-mail: mr.kendin@mail.ru

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, алифатическим карбоксилатам. Известно, что данные соединения являются удобными прекурсорами для нанесения тонких пленок оксидов, а также используются в дизайне координационных полимеров. Наиболее полные данные о структуре и термическом поведении представлены в литературе только для ацетатов и пивалатов РЗЭ. Аналогичная информация для других карбоксилатов (к примеру, пропионатов) является отрывочной и неполной, а сведения о разнолигандных комплексах карбоксилатов РЗЭ с алифатическими аминами отсутствуют, что связано с крайне высокой склонностью данных соединений к гидролизу. Поэтому цель данной работы — исследование состава, структуры и термического поведения пропионатов (здесь и далее Prop⁻) РЗЭ и их разнолигандных комплексов (РЛК) с полиаминами, а также установление зависимости физико-химических свойств синтезированных соединений от природы иона РЗЭ.

В рамках работы для всех РЗЭ (кроме Sc, Ce и Pm) были синтезированы сольваты общего состава $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ ($x = 0-2$; $y = 0-0,25$). Для данных сольватов методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и ТГА в воздушной атмосфере были определены состав и кристаллическая структура, а также исследовано термическое поведение. Исходя из данных рентгеновской дифракции, в исследуемой системе установлено существование кристаллических структур следующих типов: γ -catena- $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}$), catena- $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Nd}$), $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0,5\text{HProp}$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Ho}$) и (α, β) -catena- $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu, Y}$; две полиморфные модификации). По данным ТГА, синтезированные соединения подвергаются десольватации в диапазоне температур 50–150°C. Продуктами реакции являются безводные пропионаты РЗЭ $[\text{LnProp}_3]$, которые были отдельно синтезированы методом термической сушки соответствующих сольватов в динамическом вакууме. Однако, согласно данным ИК-спектроскопии и РФА, $[\text{LnProp}_3]$ демонстрируют высокую гигроскопичность и обратимо образуют гидраты при хранении.

Безводные $[\text{LnProp}_3]$ использовали как исходные соединения для синтеза РЛК с диэтилентриамином (DETA). Учитывая высокую гигроскопичность $[\text{LnProp}_3]$, их получали *in situ*, а все синтезы выполняли в безводных условиях с использованием Шленк-аппаратуры. Совокупностью методов рентгеновской дифракции расшифрованы шесть новых структур РЛК. Структура catena- $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ представлена бесконечными цепями. Для РЗЭ с меньшим ионным радиусом устойчивы молекулярные комплексы $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Tb}$) и $[\text{Ln}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$). РЗЭ конца ряда демонстрируют склонность к образованию катионных РЛК; расшифрованы структуры $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$), α - $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop})$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Er, Y}$) и β - $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop})$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu}$).

Для синтезированных РЛК были установлены закономерности в зависимости свойств от радиуса центрального иона, например, снижение КЧ иона РЗЭ в ряду La–Lu. В ходе синтеза было замечено, что РЛК пропионатов РЗЭ с DETA обладают высокой растворимостью в полярных органических растворителях. Также было показано, что полученные РЛК легко гидролизуются влагой воздуха, образуя гидроксогели, которые разлагаются при температурах до 700°C с образованием соответствующих оксидов РЗЭ. Вышеуказанные свойства указывают на применимость разработанных РЛК в нанесении тонких пленок оксидов методами химического осаждения из раствора.

Взаимодействия на поверхности двумерных атомно-тонких наноллистов CdTe

Козина Л.Д.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: lara.kozina2013@yandex.ru

Коллоидные двумерные наночастицы халькогенидов кадмия принадлежат группе функциональных материалов, которые имеют большое значение в развитии оптоэлектронных устройств. Полупроводниковые двумерные наночастицы выгодно отличаются от аналогичных нольмерных систем экстремально узкими полосами поглощения и люминесценции.

В настоящей работе изучен рост коллоидных двумерных наночастиц теллурида кадмия, а также проанализирована взаимосвязь стабилизирующих лигандов с оптическими свойствами и структурой полученных наночастиц. Лиганды разных типов, такие как длинноцепочечные карбоксилаты, фосфонаты, тиолы, амины имеют разную степень и природу связывания с поверхностью нанокристаллов халькогенидов кадмия, что делает возможным обмен лигандов на поверхности.

Двумерные наночастицы CdTe получены методом коллоидного синтеза в некоординирующем растворителе и инертной атмосфере с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора [1]. Подбор температуры роста в диапазоне 150–250°C позволил получить наночастицы с толщиной 5, 6 и 7 монослоев и латеральным размером 100–200 нм. Исследование с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции показало совершенную кристаллическую структуру цинковой обманки с тетрагональным искажением. Анализ оптических свойств методами спектроскопии поглощения и люминесценции показал узкие экситонные полосы с шириной порядка 8 нм, спектральное положение которых определялось толщиной наночастицы.

Обмен лигандов на поверхности наночастиц был проведен методом межфазного переноса. Изучены лиганды ряда тиолов и фосфоновых кислот. Было показано, что замена олеиновой кислоты на тиолы и додецилфосфовую кислоту приводит к спектральному сдвигу экситонных полос в красную область на величину до 70 нм. Структура полос при этом сохранялась. Анализ кристаллической структуры дифракционными методами показал сохранение структуры цинковой обманки, однако с перераспределением ширин и интенсивностей рефлексов, указывающее на сжимающие механические напряжения. В то же время в малоугловой области наблюдались выраженные рефлексы, отвечающие образованию многостенных структур с расстоянием между слоями, сопоставимым с удвоенным размером молекулы лиганда. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано формирование многостенных свернутых наноструктур, причем диаметр сворачивания определялся толщиной наночастицы.

Литература

- [1] R.B.Vasiliev et.al. // *Chem. Mater.* 2018, 30 (5), pp 1710–1717.

Комплексы европия и иттербия в OLED: новый подход к дизайну эмиттера

Козлов М.И.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: makariy.kozlov@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они задействуют триплетные экситоны, а также обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что гарантирует высокую чистоту света. В настоящее время среди различных КС лантанидов, обладающих электролюминесцентными свойствами, наиболее стабильными являются ароматические карбоксилаты. В нашей группе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт введения нейтральных лигандов, обладающих высокой подвижностью носителей заряда.

В ходе развития этого подхода в нашей работе в качестве нейтральных лигандов выбраны производные 1,10-фенантролина (Рис.1). Исходя из полученных нами энергий триплетного уровня выбранных лигандов, лиганды BPhen и PyPhen способны сенсibilизировать люминесценцию Eu^{3+} (энергия резонансного уровня Eu^{3+} составляет $E_{\text{Eu}} = 17200 \text{ см}^{-1}$), в то время как лиганды DPPZ и BDPZ – люминесценцию Yb^{3+} ($E_{\text{Yb}} = 10000 \text{ см}^{-1}$). Для обеспечения растворимости был выбран пентафторбензоат анион (pfb⁻).

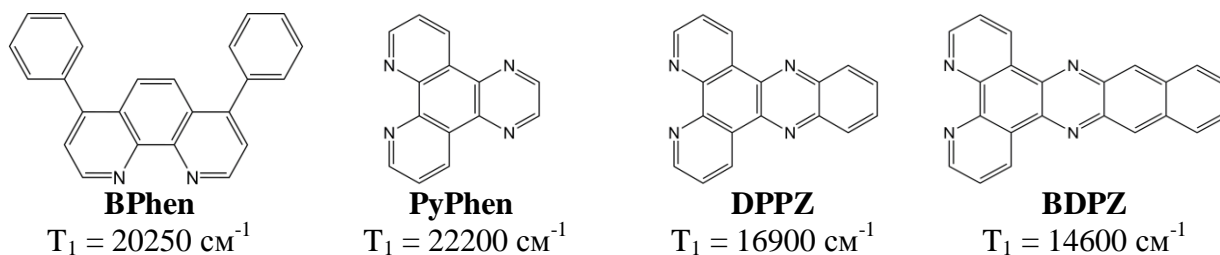


Рис. 1. Энергии триплетного уровня производных 1,10-фенантролина

Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны разнолигандные комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$, $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$, $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$. Целью данной работы стало исследование возможности использования производных 1,10-фенантролина как лигандов, сенсibilизирующих люминесценцию Eu^{3+} и Yb^{3+} и повышающих электрон-транспортные свойства комплексов.

Состав полученных комплексов $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{BPhen}, \text{PyPhen}$) и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{DPPZ}$ и BDPZ) установлен по данным рентгенофазового анализа, термического анализа и ¹H ЯМР спектроскопии. Комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{BPhen}, \text{PyPhen}$) обладают характерной для европия фотолюминесценцией в видимой области, в то время как комплексы $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{DPPZ}, \text{BDPZ}$) обладают характерной ионной люминесценцией иттербия в ИК диапазоне.

Полученные комплексы были проверены в OLED в качестве эмиссионного слоя (EML), тонкие плёнки которого наносили из раствора методом спин-коатинга. Поскольку комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$ были растворимы только в ДМФА и ДМСО, это привело к низкому качеству пленки и невозможности использования в OLED. В то время как хорошо растворимые в хлороформе $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ были успешно протестированы в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/EML/TPBi/LiF/Al. Спектры электролюминесценции полученных устройств продемонстрировали ионную люминесценцию европия и иттербия, что свидетельствует о том, что комплексы обладают электрон-транспортными свойствами.

Изучение электрохимических характеристик молибдата празеодима

Котова А.И.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: kotovaaai2015@yandex.ru

В настоящее время наиболее перспективными источниками альтернативной энергетики являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), к преимуществам которых относятся высокая эффективность образования электрической энергии, использование разных видов топлива и отсутствие выброса вредных веществ в окружающую среду. Однако основная причина, тормозящая коммерциализацию ТОТЭ, - высокая рабочая температура $\sim 1273\text{K}$. Поэтому проблема поиска новых электродных материалов ТОТЭ представляется весьма актуальной задачей. В частности, это относится и к электродным материалам симметричного ТОТЭ (СТОТЭ), в котором анод и катод имеют одинаковый химический состав. В этом плане особый интерес представляют соединения со структурой флюорита, например, $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (PMO). Известно, что PMO обладает смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Его коэффициент термического расширения (КТР) близок к КТР стандартного электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC).

Недавно [1] нами были изучены высокотемпературные свойства PMO, такие как высокотемпературное термическое расширение на воздухе и в восстановительной атмосфере, химическая устойчивость по отношению к Pr_6O_{11} и GDC. Исследование высокотемпературной электропроводности материала в восстановительной атмосфере выявило существенный рост электропроводности, достигающей 1.2 См/см при 1173K . Однако сведения об электрохимических свойствах электродных материалов на основе PMO для СТОТЭ в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось изучение перспективности использования PMO в качестве электродного материала СТОТЭ.

В работе исследована электрохимическая активность электродного материала на основе PMO, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, в интервале температур $873\text{--}1173\text{K}$ в окислительных (на воздухе) и в восстановительных (Ar/H_2) условиях. Показано, что величины поляризационного сопротивления границы R_{η} PMO/GDC при 1073K на воздухе и в восстановительной атмосфере составили $8.8\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и $4.8\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, соответственно. С целью определения возможности повышения электрокаталитической активности PMO в реакции восстановления кислорода изучены электрохимические свойства композитных электродов PMO-xGDC и PMO-xPr₆O₁₁ на воздухе. Исследование показало, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты PMO-xPr₆O₁₁. При переходе от однофазного PMO к композиту PMO-xPr₆O₁₁ наблюдается значительное снижение величины R_{η} (в случае $x = 50\text{ мас. \% Pr}_6\text{O}_{11}$ - на порядок величины до $0.6\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 1073K на воздухе). На основании полученных данных композиты PMO-xPr₆O₁₁ можно рассматривать в качестве нового электродного материала СТОТЭ.

Литература

1. Истомин, С.Я., Котова, А.И., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В., $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ - новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов, Ж. неорг. химия, 2018, Т. 63, с. 1.

**Синтез и оптические свойства стекол $K_2O-PbO-SiO_2$, содержащих наночастицы
золота и катионы Er(III), Pr(III)**

Краснобров В.Д., Дроздов А.А., Андреев М.Н.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: hitfooter@gmail.com

Получение твердофазных носителей, допированных ионами редкоземельных элементов (Er, Pr), является актуальной задачей, поскольку они могут использоваться в оптоэлектронике в качестве усилителей ИК-излучения [1] и обладают уникальными люминесцентными свойствами. Преимущество таких носителей на основе стекол [2] объясняется химической и физической стабильностью материала стеклофазы. Данная работа посвящена изучению люминесцентных свойств стекол $10K_2O-xPbO-(90-x)SiO_2$, $x=10\div 50$ масс%, допированных ионами РЗЭ (Er(III), Pr(III)). Основной задачей данной работы было исследование люминесценции в видимом и дальнем ИК-диапазонах (до 5 мкм). Обнаруженная ИК-люминесценция эрбиевых стекол ($\lambda_{max} = 1535$ нм) позволила исследовать описанное в литературе [3] влияние наночастиц золота в составе стеклофазы на люминесценцию РЗЭ. На основании полученных данных, можно сказать, что в исследуемой свинцово-силикатной системе подобного рода взаимодействие не происходит. Также измерены времена жизни для излучательных переходов эрбия при 1535 нм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Составы и однородность стекол подтверждены методами ICP-MS и LA-ICP-MS. Образование наночастиц золота было доказано с помощью электронной спектроскопии. В ходе анализа была зарегистрирована полоса плазмонного резонанса наночастиц золота, расположенная в диапазоне 500 - 540 нм в зависимости от состава стеклофазы.

Литература

1. M. Hamzaoui, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil Optical properties of erbium doped antimony based glasses: Promising visible and infrared amplifiers materials // Physica Status Solidi (b), 2012, v. 249, p. 2213-2221
2. Feifei Huang, Xueqiang Liu, Yaoyao Ma, Shuai Kang, Lili Hu & Danping Chen Origin of near to middle infrared luminescence and energy transfer process of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorotellurite glasses under different excitations // Scientific Reports, 2015, v. 5, p 8233
3. V.A.G. Rivera, Y. Ledemi, S.P.A. Osorio, D. Manzani, F.A. Ferri, Sidney J.L., Ribeiro, L.A.O. Nunes, E. Marega Jr. Tunable plasmon resonance modes on gold nanoparticles in Er³⁺-doped germanium-tellurite glass // Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, v. 378, p. 123-134

Новый электродный материал для СТОТЭ на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Кузнецов Д.В.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dmtr_3@mail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – высокоэффективные и экологически безопасные электрохимические источники энергии. В настоящее время актуальной задачей является создание симметричных ТОТЭ (СТОТЭ), обладающих заметными преимуществами, связанными с их производством и использованием. В качестве катода и анода в СТОТЭ используется электродный материал одного и того же химического состава, что позволяет минимизировать проблемы, связанные с совместимостью электродов и электролита. Целью настоящей работы являлось изучение электрохимических свойств флюоритоподобного сложного оксида $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (NMO), обладающего смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, для оценки перспективности его использования в качестве электродного материала в СТОТЭ.

Образцы NMO получали модифицированным твердофазным синтезом, включающим на первой стадии гомогенизацию катионов за счет растворения исходных оксидов в присутствии цитрат-ионов. Контроль фазовой чистоты образца осуществляли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма полученного NMO была полностью проиндексирована в кубической сингонии (Pn-3n) с параметром элементарной ячейки $a = 11.029(7)$ Å. Исследование химической стабильности NMO при температурах 1123-1273K по отношению к твердым электролитам $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) показало отсутствие взаимодействия с GDC при 1223K и YSZ при 1173K.

Для изучения электрохимического поведения границы NMO/GDC были приготовлены симметричные ячейки типа «электрод/электролит/электрод». Электродные слои наносили в виде пасты с органическим связующим на противоположные поверхности таблеток GDC методом трафаретной печати. После высушивания отжигали при температуре 1173K в течение 6 ч на воздухе для формирования пористых поверхностей рабочего электрода и противоэлектрода.

Измерение поляризационного сопротивления R_{η} границы электрод/электролит осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения в интервале температур 773-1173K на воздухе. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, который наносили на боковую поверхность таблетки GDC. Токоподводом служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противоэлектроду и рабочему электроду.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования NMO в качестве электродного материала для СТОТЭ.

**Синтез многофункциональных золотосодержащих наночастиц Au₂S-Au
при УФ-облучении санокризина
Кузнецова А.А.**

Студент, 4 курс специалитета

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная
школа ядерных технологий, Отделение ядерно-топливного цикла, г. Томск, Россия*

E-mail: webdozerz@gmail.com

Многофункциональные золотосодержащие наночастицы Au₂S-Au вызывают большой интерес у исследователей ввиду возможности их использования для визуализации и уничтожения раковых клеток с применением многофотонной спектроскопии. Так, данные наночастицы способны находить больные клетки, обладающие определенным генетическим профилем, атаковать их и разрушать в результате локальной гипертермии.

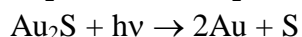
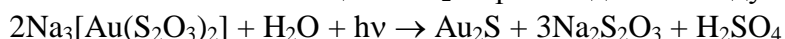
Целью данного исследования является фотохимический синтез золотосодержащих наночастиц Au-Au₂S, используемых для диагностики и лечения раковых заболеваний, из дитиосульфатоаурата (I) натрия Na₃[Au(S₂O₃)₂]·2H₂O (санокризина).

В качестве исходного соединения для синтеза наночастиц Au-Au₂S был выбран водный раствор дитиосульфатоаурата (I) натрия Na₃[Au(S₂O₃)₂] (санокризин), который применяется для лечения артритов и системной красной волчанки. Синтез исходного соединения осуществлялся в соответствии с методом, описанным Г. Брауном [1].

Водные растворы Na₃[Au(S₂O₃)₂] концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л облучали на воздухе ртутной лампой ДКБУ – 9 (λ=253,7 нм) в результате чего происходило образование осадка. Полученный осадок отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывали водой, этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе.

Продукт фотолиза изучался на дифрактометре D8 ADVANCE. В результате проведения анализа было установлено, что при фотолизе водных растворов происходило образование Au-Au₂S, причем содержание Au₂S в продукте фотолиза больше, чем Au.

Образование смешанных наночастиц Au-Au₂S происходит по следующим схемам:



Морфология и размеры полученного продукта фотолиза были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM – 2100F и анализатора размера частиц DelsaMax Pro. Было показано, что в первоначальный момент происходит образование частиц Au-Au₂S, обладающих размерами от 20 до 120 нм.

При УФ-облучении в электронном спектре водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] происходит появление поглощения в области 300–700 нм, при этом наблюдается окрашивание раствора. Увеличение времени облучения приводит к росту оптической плотности фотолита.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. При УФ-облучении водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] происходит образование устойчивых к коагуляции наночастиц Au-A₂S, концентрация которых в растворе увеличивается с увеличением времени облучения.

2. Показано, что образующиеся наночастицы Au-A₂S имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм, что позволяет их использовать для визуализации и лечения раковых опухолей.

Литература

1. Day E.S. Antibody-conjugated gold-gold sulfide nanoparticles as multifunctional agents for imaging and therapy of breast cancer // International Journal of Nanomedicine. – 2010. – № 5. – P. 445–454.
2. Brown H. Sodium aurothiosulfate. A simple method for its preparation // J. Am. Chem. Soc. – 1927. – V. 49. – P. 958–959.

**Взаимосвязь формы и оптических свойств в двумерных наночастицах CdSe:
случай хиральных лигандов**

Куртина Д.А.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: kurtinadaria@gmail.com

Квазидвумерные полупроводниковые наночастицы, выращенные коллоидными методами, привлекают большое внимание из-за квантово-размерным эффектов, характерных для совершенных эпитаксиальных квантовых ям. Им свойственны рекордно узкие полосы поглощения и люминесценции, что делает их привлекательными для лазерных сред, фотокатализа, оптоэлектроники и т.п.

В настоящей работе были изучены свойства атомно-тонких двумерных наночастиц CdSe с длиной волны первого экситонного максимума 396 нм. Ранее мы обнаружили эффект спонтанного сворачивания данных наночастиц под влиянием обмена лигандов. Был проведен анализ влияния хиральных лигандов (ацетил-L- и D-цистеин) на кристаллическую структуру и оптические свойства.

Синтез наночастиц CdSe был проведен коллоидным методом в системе октаэден – ацетат кадмия – олеиновая кислота при температурах роста 110-200°C. Температурная зависимость роста была проанализирована с использованием спектроскопии поглощения. По данным электронной микроскопии была установлена морфология полученных наночастиц, которые представляют собой свернутые прямоугольные пластины, диаметры свертков составили порядка 10 нм, а латеральный размер от 150 до 400 нм в зависимости от условий синтеза. Помимо этого данные ПЭМ позволили установить зависимость между природой концевой заместителя и направлением сворачивания образцов. Исходя из данных рентгеновской дифракции, был сделан вывод, что полученные наночастицы обладают структурой сфалерита. Проанализированы оптические свойства синтезированных наночастиц, показавшие наличие узких экситонных полос поглощения и люминесценции с длиной волны 396 нм и шириной порядка 10 нм. Для анализа влияния хиральных лигандов использовался метод спектроскопии кругового дихроизма. Показано возникновение оптически активных экситонных переходов, причем вращательная сила превышала данные для сферических наночастиц. Методами ПЭМ и рентгеновской дифракции установлено значительное искажение кристаллической решетки, что было сопоставлено с димеризацией молекул цистеина и подтверждено методом ИК-спектроскопии.

**Синтез циклометаллированных комплексов Ru(II) с дикарбоксибипиридином
и различными 2-арилбензимидазолами**

Лаврова М.А., Мишурицкий С.А.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: maryapril05@mail.ru

Полипиридиновые комплексы рутения (II) используются в качестве сенситизаторов в ячейках Гретцеля. В структуре комплекса есть два типа лигандов: «донорные», которые отвечают за поглощение света, и лиганд с «якорными» группами, с помощью которого происходит ковалентное связывание с поверхностью полупроводника. Введение в комплекс циклометаллированного фрагмента (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод) повышает устойчивость комплексов. Изменение заместителей в донорном лиганде позволяет менять электронную структуру красителя, и, как следствие, сдвигать максимумы поглощения.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны комплексы рутения (II) с диметиловым эфиром дикарбоксибипиридина и производными 1-фенилбензимидазола.

Получена серия комплексов рутения (II) с диметиловым эфиром 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (dmdcbpy) и 2-арилбензимидазолами с различными донорными и акцепторными заместителями $[Ru(dmdcbpy)_2L]$, где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-бензимидазол (R = H, Cl, NO₂, NMe₂), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол. Все полученные лиганды охарактеризованы спектрами ¹H ЯМР. Для некоторых комплексов получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Комплексы охарактеризованы с помощью ЯМР, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА). По данным ЦВА увеличение электрон-донорных свойств заместителей в 2-арилбензимидазоле от -NO₂ к -OMe приводит к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала (Ru³⁺/Ru²⁺). При увеличении донорности заместителей в 2-арилбензимидазоле от -Cl к -OMe происходит сдвиг полос в ЭСП и максимума испускания в длинноволновую область. Для комплекса с нитрозамещенным бензимидазолом, несмотря на сильноакцепторную природу заместителя, полосы поглощения и люминесценции не смещены в коротковолновую область по отношению к остальным комплексам, а также его люминесценция мало интенсивна.

При введении в комплекс трех различных лигандов снижается локальная симметрия и увеличивается число электронных переходов, а также при замене одного из акцепторных лигандов на дополнительный донорный полосы поглощения сдвигаются в более длинноволновую область. Однако при синтезе разнолигандных комплексов (РЛК) возникает проблема разделения трех образующихся комплексов (один РЛК и два комплекса с двумя одинаковыми лигандами). Комплексы разделяют методом колоночной хроматографии, однако, из-за сходного строения, их элюотропные свойства слабо отличаются друг от друга, поэтому комплексы сложно отделить друг от друга. Чтобы решить эту проблему, в один из лигандов вводили длинные алкильные заместители. Так же такие заместители способствуют изоляции комплексов друг относительно друга на поверхности полупроводника в ячейке, что снижает вероятность паразитных процессов переноса заряда. Получена серия комплексов, где циклометаллированный лиганд – 1-фенил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол, в качестве акцепторных лигандов – диметиловый и диоктиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, а в качестве дополнительных лигандов – 1,10-фенантролин, 4,4'-диоктокси-2,2'-бипиридин, 5,5'-диметил-2,2'-бипиридин. Полученные комплексы охарактеризованы методами ЯМР, ЭСП, ЦВА и люминесцентной спектроскопией.

Циклометаллированные комплексы платины (II) с алкилизоцианидными лигандами
Лещев А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ars.leschew@yandex.ru

Различные циклометаллированные комплексы металлов платиновой группы успешно зарекомендовали себя как потенциальные люминесцентные материалы в хемосенсорах, фотокатализе, OLED-технологиях и фотогальванических элементах [1].

Внедрение в молекулу люминофора вспомогательных сильных σ -донорных лигандов, такие как изоцианиды, позволяет получать фосфоресцирующие люминофоры с высокими квантовыми выходами с максимумом эмиссии света в диапазоне от синего до красного. Это связано с тем, что изоцианидный фрагмент стабилизирует более низкие степени окисления переходного металла в силу своих σ -донорных и π -акцепторных свойств. Более того, данные лиганды увеличивают степень сопряжения в молекуле, что способствует усилению внутримолекулярных переходов заряда и энергии между сопряженными компонентами.

В рамках направленного создания люминесцентных материалов на основе циклометаллированных комплексов платины (II) с многофункциональными лигандами были синтезированы алкилизоцианидные комплексы $[\text{ppyPt}(\text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cl}]$ и $[\text{ppyPt}(\text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (ppy – фенилпиридин).

Рис. 1. Схема получения комплексов Pt (II)

Строение полученных соединений установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа включая HR-ESI⁺ масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ и рентгеноструктурный анализ (РСА).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-33-20073) и РНФ (17-73-10130). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Литература

[1] Christopherson, J.-C., Topić, F., Barrett, C. J., & Frišćić, T. (2018). Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light–Matter Interactions// Crystal Growth & Design, 18(2), 1245–1259.

Гидротермальный синтез и электрохимические свойства фторидофосфата KTiPO_4F в качестве электродного материала для металл-ионных аккумуляторов

Лучинин Н.Д.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: nluchinin@gmail.com

В качестве новых перспективных электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов выделяют класс AMPO_4F ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{M}^{+3}$) [1,2]. Гидротермальный синтез традиционно считается одним из наиболее удобных, и легко масштабируемых методов получения данных материалов.

Цель работы – гидротермальный синтез фторидофосфата KTiPO_4F , исследование его электрохимических свойств в качестве электродного материала для металл-ионных аккумуляторов.

KTiPO_4F был получен гидротермальным методом синтеза в одну стадию. Химический состав соединения был подтвержден в совокупности различными методами: ЭДРС, СХПЭЭ, ИК-спектрофотометрия, термогравиметрический анализ и масс-спектрометрия, спектрометрия ЭПР. Морфология материала изучена методом растровой электронной микроскопии: порошок представляет собой кристаллиты размером от 1 до 2 мкм.

Согласно данным рентгеновской дифракции полученное соединение изоструктурно KTiPO_4 и не содержит примесных фаз. Структура соединения была уточнена методом Ритвельда.

Измерения электрохимических свойств материала $\text{KTiPO}_4\text{F}/\text{C}$ проводили методом циклической вольтамперометрии, в гальваностатическом режиме, а также используя Operando рентгеновскую дифракцию. Показано, что материал обладает обратимой электрохимической активностью в диапазоне потенциалов 0.6 – 4.6 В отн. Li/Li^+ , Na/Na^+ и K/K^+ (рис. 1.).

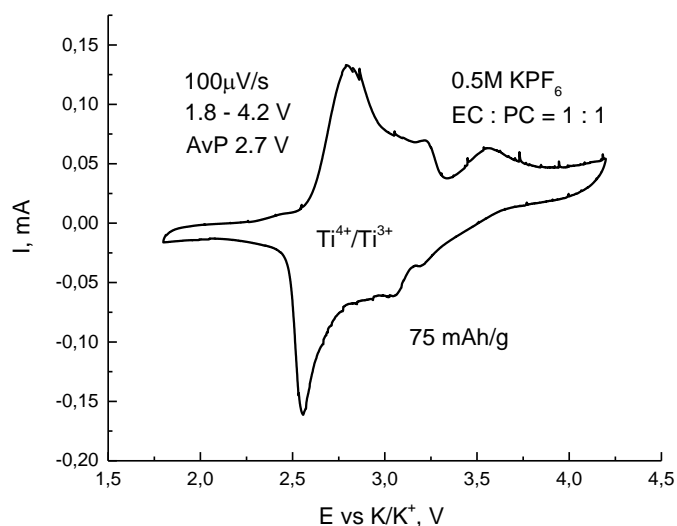


Рисунок 1. Циклическая вольтамерограмма $\text{KTiPO}_4\text{F}/\text{C}$ в калиевой ячейке.

Литература

1. V. A. Nikitina, S. S. Fedotov, S. Yu. Vassiliev, A. Sh. Samarin, N. R. Khasanova, E. V. Antipov., Transport and Kinetic Aspects of Alkali Metal Ions Intercalation into AVPO_4F Framework // J. Electrochem. Soc. 2017, 164, 6373-6380.
2. K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, and S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion” // Chem. Rec. 2018, 18, 1-22.

Синтез и свойства слоистых фосфидов $Va(A_{1-x}B_x)_2P_2$ ($A, B = Mn, Cr, Co, Ni$)

Максимова А.И.¹, Морозов И.В.¹, Евтушинский Д.²

Студентка, 3 курс специалитета

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

²*Университет EPFL, физический факультет, Лозанна, Швейцария*

E-mail: anita.maksutova@gmail.com

Слоистые фосфиды $Va(A_{1-x}B_x)_2P_2$ ($A, B=Mn, Cr, Co, Ni$) являются изоструктурными аналогами соединения $VaFe_2As_2$ - родоначальника железосодержащих сверхпроводников семейства 122. Изучение их кристаллического строения и физических свойств поможет пролить свет на природу возникновения сверхпроводимости, а также установить влияние природы d-элемента на характерные для семейства 122 структурные и магнитные фазовые переходы. Синтез проводился путём роста кристаллов из расплава жидкого олова. Исходная смесь простых веществ помещалась в алундовый тигель, затем в кварцевую ампулу, вакуумировалась и запаивалась. Далее следовал нагрев в печи до 1050 °С, медленное охлаждение и центрифугирование при 700°С. Для отделения жидкого флюса от кристаллов использовалась кварцевая вата или специальные тигли с фильтрующими вставками. Указанные в литературе условия синтеза (соотношение реагентов в исходной смеси, температурный профиль, методы очистки кристаллов от остатков олова) были модифицированы в ходе работы для повышения размера кристаллов. Для избавления от остатков олова и побочных продуктов синтеза можно использовать несколько способов: растворение в соляной кислоте разной концентрации, спирте, воде, воздействии ультразвука. Как оказалось, кристаллы различного состава по-разному реагируют на воздействия, указанные выше, поэтому производился подбор условий для безопасного отмывания от флюса. Например, кристаллы $VaMn_2P_2$ быстро растворяются в разбавленной соляной кислоте, кристаллы $VaCr_2P_2$ гигроскопичны, рассыпаются после нахождения на воздухе в течение нескольких часов, а $VaNi_2P_2$ и $VaCo_2P_2$ относительно устойчивы ко всем вышеперечисленным воздействиям.

В первую очередь были получены монокристаллы состава VaM_2P_2 ($M = Mn, Co, Ni$) в виде тонких мягких пластин с металлическим блеском. Состав кристаллов подтверждён методами рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. Была построена зависимость изменения параметра c для VaT_2P_2 в ряду d-металлов (Mn, Co, Ni, Fe), которая является убывающей и хорошо согласуется с зависимостью, наблюдаемой в ряду VaT_2As_2 . В качестве побочных продуктов были обнаружены кристаллы Sn_4P_3 , а также фосфиды Mn, Co, Cr . Изучение монокристаллов $VaNi_2P_2$ и $VaMn_2P_2$ методом ARPES показало, что наблюдается заметное улучшение качества съёмки по сравнению с аналогами, содержащими мышьяк: уменьшается уширение полос, дисперсии видны в большом диапазоне, наблюдаются электронные зоны железа и фосфора.

На следующем этапе был синтезирован ряд смешанных фосфидов. Согласно данным РСМА они имеют состав $Va(Co_{0,9}Mn_{0,1})_2P_2$, $Va(Mn_{0,89}Cr_{0,11})_2P_2$, $Va(Co_{0,84}Cr_{0,16})_2P_2$. Образец $Va(Co_{0,9}Mn_{0,1})_2P_2$ был исследован методом РСА. Показано, что в структуре присутствует олово, частично замещающее барий. Проведенное исследование показало, что в отличие от арсенидных аналогов, получить смешанные фосфиды с высокими уровнями замещения $x > 0.1 \div 0.15$ не удастся.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-43-04129.

Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства гетерометаллических координационных соединений $\{Zn_2Ln\}$ с пивалат-анионом и 1,10-фенантролином

Мельников С.Н.^{1,2}, Николаевский С.А.¹, Ананьев И.В.²,

Кискин М.А.¹, Ерёмченко И.Л.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹ИОНХ РАН, Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Москва, Россия

²ИНЭОС РАН, Лаборатория рентгеноструктурных исследований, Москва, Россия
E-mail: stas_melnikov_1@mail.ru

Востребованность светоизлучающих материалов в ряде современных электронных устройств, способствует развитию технологий по повышению эффективности, понижению энергозатрат и удешевлению технологий производства молекулярных устройств будущего. В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений в области дизайна светоизлучающих материалов является получение люминесцентных d-4f-гетерометаллических координационных соединений, фотофизические характеристики которых могут быть тонко настроены путём подбора функциональных лигандов-антенн, входящих в состав d-блоков, вариацией соотношений ионов различных редкоземельных элементов (РЗЭ) в кристалле комплексного соединения, упаковкой молекул в кристалле и др.

В данной работе нами синтезированы три систематические серии сокристаллизатов $[Zn_2Gd_xTb_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$, $[Zn_2Tb_xEu_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ и $[Zn_2Gd_xEu_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ с целью выявления влияния допирования одних ионов РЗЭ другими на времена жизни возбуждённых состояний и квантовые выходы фотолюминесценции. По данным РСА исходные комплексы $[Zn_2Ln(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ (Ln = Eu, Tb, Gd) полностью изоструктурны.

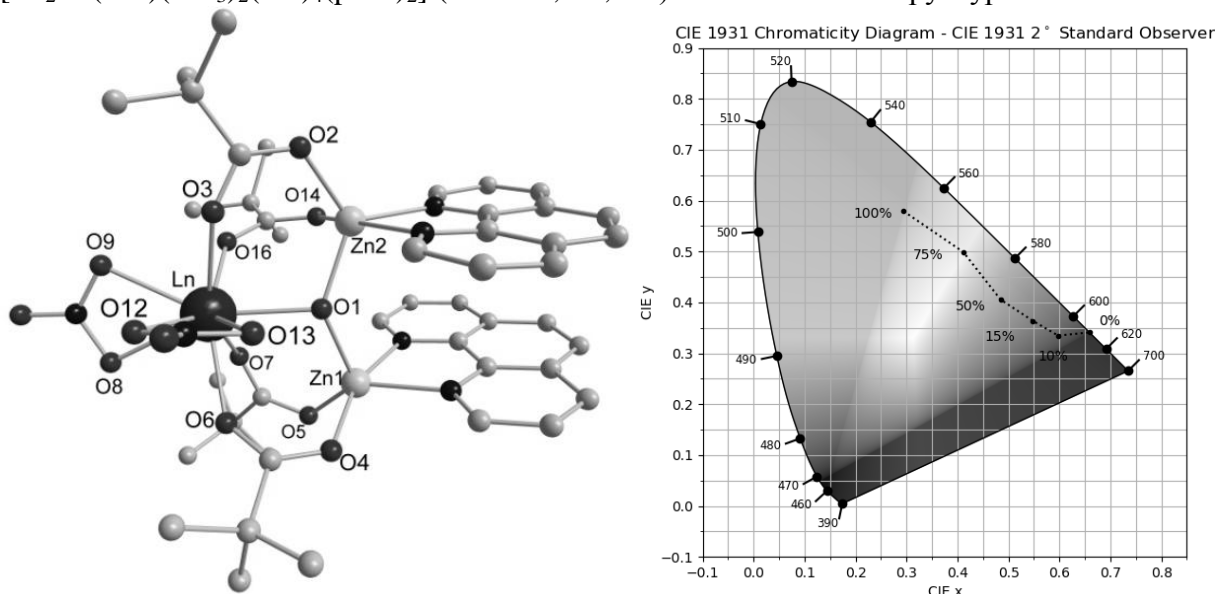


Рис. 1. Слева - строение комплексов $[Zn_2Ln(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ (атомы водорода не показаны). Справа - координаты цветности эмиссии пяти сокристаллизатов $[Zn_2Tb_xEu_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ (подпись у каждой точки означает мольную долю тербия в образце)

Таким образом, было проведено детальное исследование строения и фотолюминесцентных свойств всех полученных соединений и выявлены эффекты усиления люминесценции как ионов Tb^{3+} ионами Gd^{3+} , так и ионов Eu^{3+} ионами Tb^{3+} .

Строение и магнитные свойства комплексов Co(II), Ni(II), Mn(II) на основе
бисгетарилгидразона 2,6-диформил-4-метилфенола

Муратида М.А., Цатурян А.А., Серенко Д.Г., Чижова А.С., Панков И.В.

Студентка, 4 курс специалитета

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: murmary96@gmail.com

Металлохелаты на основе бисгидразонов 2,6-диформил-4-Р-фенола вызывают устойчивый интерес, прежде всего благодаря их потенциальному применению в различных современных областях исследований, таких как биоорганическая химия, материаловедение, магнетизм, катализ т.д. Особенности строения лигандных систем на основе 2,6-диформил-4-метил-фенола обуславливают получение би- и четырехядерных комплексных соединений, причем условия синтеза позволяют варьировать как степень депротонирования бисгидразона в металлохелатах, так и природу экзогенного мостика в обменном фрагменте молекулы. Эти факторы делают комплексы на основе бисгидразонов 2,6-диформил-4-метил-фенола удобными моделями для изучения магнетоструктурных корреляций, что очень важно для создания соединений с заранее заданными магнитными свойствами.

Данное исследование посвящено синтезу и физико-химическому изучению строения и свойств комплексов Ni(II), Co(II) и Mn(II) на основе нового бисгетарилгидразона – продукта конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола с 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином. Исследование полученных соединений проводилось методами ЯМР, ИК, электронной спектроскопии, магнетохимии и РСА.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что комплексы на основе перхлоратов Ni(II) и Co(II) изоструктурны. Состав этих соединений отвечает общей формуле $[M_2(H_2L)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2ClO_4$. Кристаллическая структура комплекса Co(II) представлена на рисунке 1.

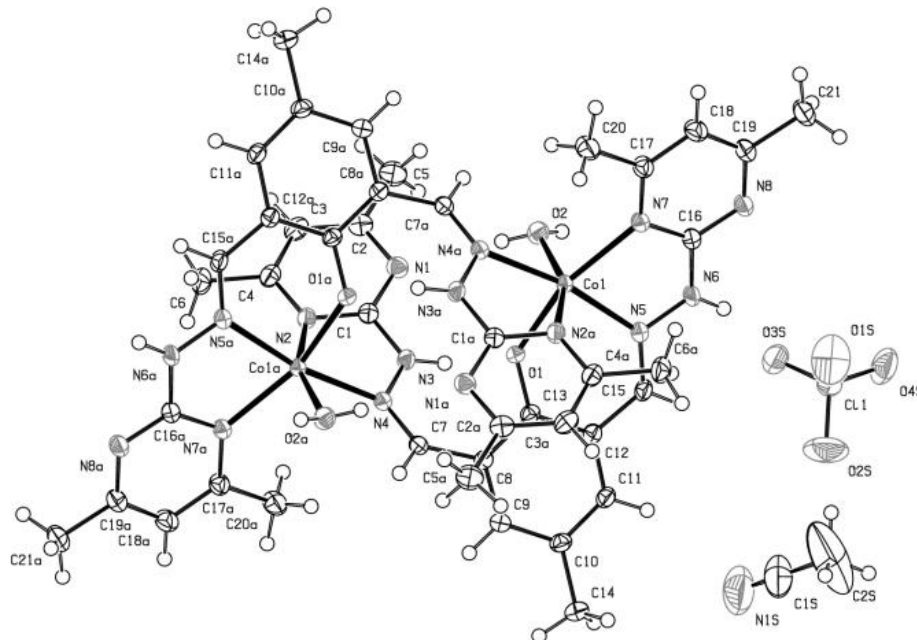


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса $[Co_2(H_2L)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2ClO_4$

Магнетохимическое исследование соединений показало, что комплексы Co(II) и Mn(II) проявляют замедленную релаксацию магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле, что указывает на то, что данные металлохелаты могут проявлять свойства молекулярных магнетиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00045 мол_а)

**Разработка методик синтеза селенит-галогенидов меди с низкоразмерной
магнитной подсистемой
Муртазов А. Ф.**

Магистрант 2-го года обучения

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

E-mail: alisher@inorg.chem.msu.com

В настоящее время объектами интенсивного изучения являются соединения с магнитными структурами низкой размерности. В структурах этих соединений ионы, обладающие магнитным моментом, формируют отдельные группировки, цепочки, лестницы или слои. Такие системы способны проявлять необычные магнитные свойства.

Селенитная группировка SeO_3^{2-} из-за стереохимически активной пары электронов обладает пирамидальной формой. Электронные пары имеют тенденцию к объединению между собой, в результате чего наблюдается образование полостей, каналов или слоев. Предполагается, что если в такую структуру ввести магнитные катионы $3d$ металла, можно ожидать образование магнитной подрешетки с пониженной размерностью.

С точки зрения теоретических представлений, наиболее подходящим $3d$ катионом является Cu^{2+} ($3d^9 S = 1/2$).

Целью нашей работы является разработка методик синтеза соединений со структурами известных минералов и изучение их магнитных характеристик. В качестве объектов исследования нами были выбраны: $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ минерал саррабусит, $\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$ превиттит, $\text{KCdCu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_9$ – бурнсит, $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ – георгбоксит, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ – никсобелевит, $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ – хлорминит, и возможные бромидные аналоги.

Нами получены соединения: $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$, $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$, фазы $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$.

Соединение $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ получено двумя методами твердофазного синтеза и методом химического транспорта. Методом химического транспорта с использованием в качестве транспортера Cs_2TeCl_6 были получены кристаллы $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ которые были охарактеризованы методами EDS и рентгеновской дифракции.

Получены твердые растворы $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x=0-4$). Показано монотонное возрастание параметров ячейки, по мере замещения Cl на Br.

Соединение $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, соответствующее минералу саррабуситу [2], было получено впервые твердофазным методом. Согласно уточнению по методу Ритвельда, полученный образец имеет параметры элементарной ячейки (C2/c): $a=24.924(3) \text{ \AA}$, $b=5.4035(4) \text{ \AA}$, $c=13.843(1) \text{ \AA}$, $\beta=100.519(2)^\circ$, отличные от параметров природного минерала [2]. Исследование магнитной восприимчивости от температуры для данного образца указывает на наличие низкоразмерных магнитных свойств.

Соединение $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ соответствующее минералу Георгбокситу [3] было получено методом химического транспорта (P2₁/c, $a = 6.0461(23) \text{ \AA}$, $b = 13.797(6) \text{ \AA}$, $c = 5.570(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.86(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.1).

Соединение $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ соответствующее минералу Никсобелевиту, было впервые получено твердофазным методом (P2₁/c, $a = 10.967(4) \text{ \AA}$, $b = 14.495(5) \text{ \AA}$, $c = 10.498(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113.76(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.3).

Литература

- [1] B. Bastide, P. Millet, M. Johansson, J. Galy // *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 847–855
- [2] M. Gemmi, I. Camprostrini, F. Demartin, *Et Al.* // *Acta Cryst.* B68, (2012) 15–23
- [3] S. V. Krivovichev, R. R. Shuvalov, T. F. Semenova, S. K. Filatov // *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 135-138

**Синтез и строение новых разнолигандных комплексов дивалоилметанатов РЗЭ
с диэтиленetriамином**
Николаева А.А.

*Студентка, 2 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: fkmt55@mail.ru*

Тонкоплёночные функциональные материалы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в современном материаловедении. Для получения таких плёнок используют один из наиболее универсальных и удобных методов – метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). Однако метод МОСVD требует разработки летучих соединений, в том числе РЗЭ. В качестве последних обычно используют дивалоилметанаты РЗЭ, несмотря на то, что они имеют ограниченную летучесть и координационное число ионов РЗЭ в таких соединениях недостаточно высоко (равно 6-7, при характерных значениях 8-9). Поэтому в настоящее время поиск новых летучих координационно насыщенных соединений является актуальной задачей.

В качестве летучих прекурсоров в данной работе предлагается использовать разнолигандные комплексы (РЛК) на основе дивалоилметанатов РЗЭ и диэтиленetriамина (deta). Получали РЛК по двухстадийной методике: 1) синтез исходных дивалоилметанатов $[\text{Ln}(\text{thd})_3]_2$; 2) синтез РЛК $\text{Ln}(\text{thd})_3(\text{deta})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) взаимодействием $[\text{Ln}(\text{thd})_3]_2$ с deta в этаноле. Продукты синтеза были выделены фильтрованием: 1) сразу после синтеза или 2) выпариванием при 50°C до 10% от исходного объёма и исследованы различными методами: ТГА, ИК и СНН, которые подтвердили идентичность состава соединений. По данным РФА обнаружили, что соединения относятся к трём новым структурным типам: **I** – $\text{La}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\text{Nd}(\text{thd})_3(\text{deta})$; **II** – $\alpha\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\text{Sm}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\alpha\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$; **III** – $\beta\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\beta\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$. Для $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Gd получены 2 полиморфных модификации в зависимости от способа выделения.

Для каждого структурного типа выращен монокристалл $\text{La}(\text{thd})_3(\text{deta})$ (**I**), $\text{Sm}(\text{thd})_3(\text{deta})$ (**II**) и $\beta\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$ (**III**) и проведён РСА. В ромбической элементарной ячейке $\text{La}(\text{thd})_3(\text{deta})$ в частном положении m находится 4 моноядерные псевдосимметричные молекулы. В триклинной элементарной ячейке $\text{Sm}(\text{thd})_3(\text{deta})$ находятся 2 моноядерные молекулы, а в триклинной элементарной ячейке $\beta\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$ – 6 молекул. Во всех структурах Ln координирует три атома азота deta и шесть атомов кислорода хелатирующих thd^- , а его КЧ=9. Во всех структурах отсутствуют водородные связи.

Комплексы $\text{La}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\text{Nd}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\alpha\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\text{Sm}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\alpha\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\beta\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$ подвергались вакуумной сублимации при температурах $140\text{--}160^\circ \text{C}$. По данным СНН и ИК разложения РЛК не происходит для всех комплексов, кроме $\alpha\text{-Gd}(\text{thd})_3(\text{deta})$. Продукты сублимации $\text{La}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\alpha\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$, $\beta\text{-Pr}(\text{thd})_3(\text{deta})$ соответствуют структурному типу **I**, продукт сублимации $\text{Nd}(\text{thd})_3(\text{deta})$ соответствует типу **II**, а продукт сублимации $\text{Sm}(\text{thd})_3(\text{deta})$ – смеси типов **I** и **III**.

Исследование структурных и магнитных фазовых переходов в двойном перовските $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ методами зондовой мессбауэровской спектроскопии

Ниценко В.И., Глазкова Я.С.

Студент, 3 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nvova.chem@gmail.com

В последние годы, благодаря развитию методов высокотемпературного синтеза с применением высокого давления, семейство двойных манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ удалось существенно расширить: были получены перовскитоподобные фазы, содержащие катионы A , “необычные” с точки зрения как геометрических размеров, так и электронной структуры. Было показано, что отдельный интерес представляет введение в структуру катионов Bi^{3+} , обладающих неподелённой электронной парой. В совокупности с ян-теллеровским характером катионов Mn^{3+} , занимающих псевдо-квадратные (A') и октаэдрические (B) позиции в структуре двойных перовскитов $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, это приводит к значительному искажению кристаллической решётки и появлению целого каскада термически индуцируемых структурных фазовых переходов. При этом симметрия решётки последовательно меняется от триклинной до кубической ($P1 \rightarrow I2/m \rightarrow I2/m(o) \rightarrow Im\bar{3}$) 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. Продемонстрировано, что количество парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ и их сверхтонкие параметры (в первую очередь, величина квадрупольного расщепления Δ_i) в высокой степени чувствительны к типу кристаллографической структуры манганита висмута, характеру расщепления октаэдрических позиций марганца (Mni) и их локальному окружению при данной температуре.

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.

Перренаты азотистых гетероциклов пуринового ряда
Новиков А.П.¹, Григорьев М.С.², Сафонов А.В.², Герман К.Э.², Хрусталеv В.Н.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹*Российский университет дружбы народов, Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: tony.novickoff@yandex.ru

Перренат-ион легко доступен от генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ и представляет большой интерес в ядерной медицине как для диагностических, так и для терапевтических применений [1]. В последние годы разрабатываются нейтральные хосты сложного строения с внутренними полостями, содержащими азотистые основания [2]. В случае эффективного связывания с перренат анионами они могут быть перспективными доставщиками рения в клетки различных органов и тканей. Молекулы азотистых гетероциклов пуринового ряда являются важными простейшими молекулярными компонентами при моделировании создания подобных хостов для ReO_4^- .

В настоящей работе синтезированы в виде монокристаллов два новых перрената с катионами аденина и гуанина (изотермическое испарение растворов перрената магния и азотистых оснований в HCl). Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II). Кристаллографические данные: $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$ (I): $a = 5.2014(2)$, $b = 15.7463(6)$, $c = 14.9004(5)$ Å, $\beta = 92.908(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$, $R1 = 0.0199$; $\text{H}_2\text{Aden}(\text{ReO}_4)_2$ (II): $a = 16.0078(8)$, $b = 5.0950(2)$, $c = 16.2841(9)$ Å, $\beta = 116.078(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$, $R1 = 0.0176$.

В обоих соединениях молекулы азотистых оснований дважды протонированы. В I протонированы все атомы азота, а в II атом азота, находящийся в пара-положении к аминогруппе не протонирован. Группы NH и NH₂ в обоих соединениях являются донорами протонов в водородных связях, в качестве акцепторов протонов выступают атомы кислорода перренат-ионов. Одна связь между аминогруппой и перренат-ионом в структуре I – бифуркатная. Атом кислорода катиона гуанина в структуре I в водородных связях не участвует. В структуре I каждый катион связан водородными связями с шестью анионами, а в II – с четырьмя.

Кристаллическую упаковку в структурах I и II можно представить как состоящую из катионных и анионных колонок. При этом в I каждая катионная окружена 6 анионными и каждая анионная 3 катионными. В обеих структурах отсутствует π -стэкинг-взаимодействие. Проведенное исследование показало, что близкая природа катионов и похожий состав соединений приводят к формированию кристаллических упаковок одинакового типа, несмотря на некоторые различия в системе водородных связей.

Литература

1. W. A. Volkert and T. J. Hoffman, Chem. Rev., 1999, 99, 2269- 2292.
2. Anil Ravi, Aleksandr S. Oshchepkov, Konstantin E. German, Gayana A. Kirakosyan, Aleksey V. Safonov, Victor N. Khrustalev, Evgeny A. Kataev. Finding receptor design for selective recognition of perrhenate and pertechnetate: hydrogen vs. halogen bonding. // Chemical Communications. 2018, 54(38). p. 4826-4829

**Металл–органические координационные полимеры на основе полициклических
алкилфосфинов и аминов: синтез, строение и свойства**
Нохрина Т.В.

Студентка, 5 курс специалитета

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

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

E-mail: nohrina1996@icloud.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют важную часть современных пористых материалов и имеют структурное и функциональное разнообразие. Такие соединения построены из атома (группы атомов) металла, соединённых мостиковыми органическими линкерами с образованием регулярной периодической структуры. МОКП имеют рекордно низкую плотность, высокую удельную площадь поверхности по сравнению с другими неорганическими и органическими пористыми соединениями и обладают превосходными характеристиками сорбции и разделения газа [1]. Также у многих МОКП проявляются интересные каталитические, магнитные и люминесцентные свойства [2]. В данной работе исследуются МОКП на основе уротропина и циклических алкилфосфинов. Гетероатомы азота и фосфора могут выполнять роль адсорбционных центров эффективно взаимодействующих с молекулами газов кислотной природы, таких как CO₂, что позволяет создать пористые материалы селективные к CO₂. Также такие соединения могут проявлять интересные каталитические, люминесцентные свойства.

Нами были получены и охарактеризованы новые координационные полимеры [Zn(ur)(abdc)]·G (**1**), (CH₃-ur)[NaCoL]·G (**2**), [Co₄(dmf)(ur)₂(ndc)₄]·G (**3**), ((CH₃)₂NH₂)₂[Zn₈(pur)₄(ndc)₈(OAc)₂]·G (**4**) (ur = уротропин, abdc²⁻ = 4,4'-диазобифенилдикарбоксилат, pur = 1,3,5-триаза-7-фосфаадамantan, L⁴⁻ = 2,2',4,4'-бифенилтетракарбоксилат, ndc²⁻ = 2,6-нафталиндикарбоксилат). Соединения были охарактеризованы методами рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализами и ИК-спектроскопией. В соединениях **1,3,4** по данным рентгеноструктурного анализа, структура содержит биядерные вторичные карбоксилатные строительные блоки, известные как «китайский фонарик». В соединении **2** структура представлена индивидуальными атомами кобальта(II), находящимися в искаженном тетраэдрическом окружении. Соединения **1, 2, 4** являются пористыми соединениями с размером пор 15 Å, 9 Å и 17 Å, соответственно. Соединение **3** также представляет собой пористый координационный полимер в пустотах которого находится метилированный уротропин. Соединения **1, 4** являются слоистыми супрамолекулярными веществами.

Благодаря наличию некоординированных атомов фосфора и азота в структуре, соединение **4** проявляет селективную сорбцию CO₂ по отношению к N₂, Ar и CH₄. Также соединение проявляет люминесцентные свойства (φ = 6,6%). Выдерживание соединения в ацетонитрильном растворе CuI приводит к резкому увеличению значения квантового выхода до φ = 53,3%, что позволяет рассматривать полученное соединение как потенциальный люминесцентный детектор на ионы Cu(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ **18-13-00203**.

Литература

1. Patrícia Silva et. al. Chem. Soc. Rev., 2015, Vol. 44, 6774-6803.
2. Shilun Qiu et. al. Chem. Soc. Rev., 2014, Vol. 43, 6116-6140.

Температурная зависимость люминесценции терефталатов и поверхностно модифицированных фторидов самария-диспрозия

Орлова А.В.

Студентка, 2 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: lea.rosa.17@mail.ru

С развитием науки и техники всё больше появляется необходимость проведения температурных измерений микрообъектов, и точность контактных термометров в этих случаях не всегда оказывается достаточной. В связи с этим в последнее время активно развивается сфера бесконтактной термометрии, в том числе – люминесцентной. При этом часто требуются люминесцентные термометры, излучение которых попадает в ИК-диапазон, так как ИК-излучение претерпевает меньшее искажение, встречая препятствия на пути от люминофора к датчику. Однако использование классических ИК-излучателей вызывает множество трудностей из-за низкого положения резонансных уровней, в том числе – сложность поиска сенсibilизатора. Альтернативой могут стать соединения самария и диспрозия, обладающие как видимой, так и ИК люминесценцией, но лишённые недостатков классических ИК-излучателей. А в качестве сенсibilизатора люминесценции этих ионов уже зарекомендовал себя терефталат-ион.

Один из наиболее активно используемых классов термометрических материалов представляют координационные соединения, известные своей интенсивной люминесценцией. Однако расширение потенциальных сфер применения термометров приводит к необходимости получения материалов, пригодных для клеточных применений. Примером таких соединений могли бы стать частицы поверхностно модифицированных фторидов, яркость люминесценции которых достигается за счёт лиганда, расположенного на поверхности наночастиц. В рамках данной работы рассматриваются оба описанных класса, и целью её является создание люминесцентных термометров на основе терефталатов и поверхностно модифицированных фторидов самария-диспрозия с терефталат-ионом в качестве сенсibilизатора.

Изменение соотношения полос люминесценции $(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при изменении температуры говорит о принципиальной возможности использования терефталатов самария-диспрозия в качестве термометрических материалов. Однако низкая интенсивность люминесценции этих соединений, обусловленная концентрационным гашением, затрудняет корректное определение температурнозависимых характеристик. Детальное изучение данной проблемы на примере соединений $(\text{M}^1_x\text{M}^2_{1-x})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{M}^1 = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{M}^2 = \text{Gd}, \text{Y}$) позволило повысить интенсивность люминесценции терефталатов и перейти к триметаллической системе $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})$. Полученные соединения обладали температурнозависимой люминесценцией, при этом максимальная достигнутая чувствительность для соединения состава $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})$ составила $0.5\%K^{-1}$ в видимом диапазоне и $1.2\%K^{-1}$ в ИК.

Для неорганических соединений проблема концентрационного гашения выражена значительно сильнее в связи с меньшими расстояниями металл-металл. Поэтому одной из важнейших задач на пути к созданию термометра на основе $\text{tph}@\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ было изучение концентрационного гашения в системе $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}$). При этом наибольшая интенсивность люминесценции достигалась при доле люминесцирующего иона 5% для Sm и 7% для Dy. На основании этих данных были получены наночастицы триметаллических поверхностно модифицированных фторидов с интенсивной люминесценцией обоих ионов, причём изменение соотношения интенсивности полос диспрозия и самария говорит о возможности их использования в качестве термометрического материала.

**Композиты на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и
гексагонального нитрида бора**

Плотникова Е.Е.,^{1,2} Шестопалов М.А.²

Студент, 5 курс специалитета

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

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

E-mail: e.plotnikova@g.nsu.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена представляют собой соединения с общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$, где X - галоген, L - внешний лиганд. Данные комплексы обладают рядом интересных свойств, в том числе способностью к генерации активных форм кислорода, которые могут участвовать в реакциях фотокаталитического разложения органических загрязнителей. Для фотокаталитических применений интерес представляет нанесение комплексов на какую-либо матрицу, поскольку это поможет облегчить выделение такого катализатора из смеси, предотвратит агрегацию частиц, кроме того, возможно возникновение синергетического эффекта между кластером и матрицей.

В данной работе в качестве матрицы был выбран гексагональный нитрид бора (h-BN), в последние годы он достаточно активно используется как компонент фотокатализаторов, так как имеет ряд преимуществ, таких как оптическая прозрачность в видимой и ИК-областях, стабильность в различных средах, способность к модификации поверхности различными группами. Однако, он является гидрофобным, поэтому была проведена предварительная модификация его поверхности ОН-группами. Путем УЗ-обработки модифицированного носителя в растворах кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^n$, где L - NO_3^- , DMSO были получены образцы, представляющие собой нанолиты h-BN с осажденными на их поверхности аморфными наночастицами кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]$ размером 5-15 нм.

Полученные образцы были охарактеризованы рядом физико-химических методов, таких как ПЭМ, EDS, РФА, AES-ICP и др. Была продемонстрирована их высокая фотокаталитическая активность на примере реакции разложения модельного органического загрязнителя - родамина В под УФ и видимым светом.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 17-03-00140 А).

Синтез и термоэлектрические свойства колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Ta}$)

Полевик А.О., Насонова Д.И.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: a.o.polevik@mail.ru

Колюзит $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) и твёрдые растворы на его основе состоят из распространённых, дешёвых и малотоксичных элементов и при этом обладают сравнимыми с ныне применяемыми соединениями значениями коэффициента термоэлектрической добротности [1,2]. Актуальной задачей является поиск новых твёрдых растворов на основе колюзита с целью изучения их термоэлектрических свойств.

В данной работе методом высокотемпературного ампульного синтеза (температура первой стадии $T_1 = 1373 \text{ K}$, второй – $T_2 = 1073 \text{ K}$) впервые были получены колюзиты состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 4.2; 4.5; 5.0$), $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0$).

Методом рентгенофазового анализа была подтверждена однофазность образцов с содержанием Fe ($x = 0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0$). Также был установлен предел замещения меди на железо, который составляет $x = 4.5 \div 5$ атомов железа на формульную единицу.

Для соединений состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) была установлена локальная структура методом Мёсбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . На основании этих данных была проанализирована взаимосвязь между локальной структурой и содержанием железа.

Для образцов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Ta}$; $x = 1, 2, 3, 4$) были проведены измерения термоэлектрических свойств при $T = 300 \div 700 \text{ K}$. Для всех образцов наблюдается рост термоэлектрической добротности с температурой. Максимальные значения термоэлектрической добротности были получены для образцов $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($ZT_{\text{max}} = 0.8$ при 700 K) и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($ZT_{\text{max}} = 0.3$ при 700 K).

Литература

1. Y. Kikuchi et al. Vanadium-free colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}$) for environmentally friendly thermoelectrics // Journal of Materials Chemistry A. № 39(4). 2016, p. 15207 – 15214.
2. K. Suekuni et al. High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) // Applied Physics Letters. № 13(105). 2014, p. 132107 - 132111

**Исследование влияния размеров частиц кремния на электрохимические свойства
отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора**

Попов А.В.¹, Евщик Е.Ю.²

Студент, 3 курс специалитета

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физ-хим факультет, Москва, Россия¹*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия²

E-mail: a-l-ppv@yandex.ru

На сегодняшний день литий – ионные аккумуляторы (ЛИА) - одни из самых распространённых источников электрической энергии на планете. Относительно невысокая цена и доступность делают их востребованными на энергетическом рынке. Но нельзя не сказать о недостатках: малом времени работы и недолговечности. В связи с этим не прекращаются разработки в области увеличения ёмкости и стабильности литий – ионных аккумуляторов. Одними из способов решения этой проблемы является усовершенствование активного материала отрицательного электрода.

Среди всех отрицательных электродных материалов, используемых в литий-ионных аккумуляторах, кремний обладает наибольшей теоретической ёмкостью (4200 мАч/г) [1]. Он может входить в состав электродной массы в виде нанопорошка. Основными методами его получения являются лазерная абляция, плазмохимический синтез и отрицательный электродное электрохимическое травление с получением так называемого пористого кремния [2]. В данной работе нанопорошок кремния получали методом плазмохимического синтеза путем разложения моносилана в аргоновой плазме электродугового разряда. Её целью является исследование влияние размера порошков кремния, полученного методом плазмохимического синтеза, на электрохимические свойства отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

Полученные порошки, охарактеризованные методами БЭТ и СЭМ, представляют собой квазисферические частицы, размеры которых не превышают 100 нм. На основе полученных порошков были изготовлены отрицательные электроды, электрохимические свойства которых были исследованы в двухэлектродных ячейках методами ЦВА и гальваностатического циклирования.

Разрядная ёмкость на основе нанопорошка кремния составляла порядка 1500 мАч/г.

Литература

- [1]. J. P. Maranchia, A. F. Heppb and P. N. Kumtaa, Sci Rep 6, 37787 (2016).
- [2]. R.Körmer, H.Ryssel, Experimental investigations. Journal of Aerosol Science, V. 41. № 11. P. 998–1007 (2010)

Разработка методики синтеза сложного оксида Y_2FeTaO_7
Попова Е.Ф.^{1,2}, Веселова В.О.², Гайтко О.М.², Егорышева А.В.²

Студентка, 1 курс магистратуры

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Институт общей неорганической хими им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E – mail: lenapopova11a@yandex.ru

Высокотемпературные сложные оксиды представляют особый интерес, как материалы для различных функциональных тугоплавких керамик, термобарьерных покрытий, огнеупоров и топливных ячеек. Ранее путем высокотемпературного отжига смеси оксидов, предварительно измельченных в планетарной мельнице, было получено соединение Y_2FeTaO_7 со структурой цирконолита. Существенным недостатком этого метода синтеза является присутствие примеси материала мельницы в образце. В настоящей работе нами впервые предложен способ получения Y_2FeTaO_7 путем соосаждения из водноспиртовых растворов аммиаком с последующим отжигом. Определены оптимальные условия синтеза. Преимуществами нового метода является снижение температуры и времени синтеза, отсутствие технологической примеси.

С помощью методов ДСК/ТГ и РФА были изучены фазовые превращения, происходящие в процессе синтеза сложного оксида Y_2FeTaO_7 . Показано, что при отжиге осадка в температурном интервале 0 – 340°C происходит разложение нитратов, карбонатов и гидроксо-соединений, чему соответствуют пики № 1, 2 на кривой ДСК (рис.1). Было выявлено, что синтез цирконолита протекает через образование метастабильной фазы флюорита. Этому процессу отвечает экзотермический пик № 3 с началом при 700°C. При дальнейшем нагревании наблюдается второй экзотермический эффект с началом при 930°C (№4), связанный с формированием цирконолита. По данным ТГ переход флюорита в фазу цирконолита сопровождается незначительной потерей массы. Следует отметить, что при охлаждении или повторном отжиге при низких температурах переход цирконолита в флюорит не наблюдается. Исследование температурных зависимостей теплоемкости цирконолита Y_2FeTaO_7 показало, что вплоть до температуры плавления (1439°C) на кривой ДСК отсутствуют тепловые эффекты.

Методом растровой электронной микроскопии была изучена микроструктура образцов. Флюорит Y_2FeTaO_7 представляет собой сложные агрегаты с ячеистой структурой, образованной соединенными между собой наноразмерными кристаллитами с размером ОКР 25 ± 5 нм (рис. 2а). Микроструктура образцов цирконолита унаследована от метастабильной фазы флюорита и представляет собой сетку из сросшихся ограненных частиц размерами 75-200 нм (рис. 2б).

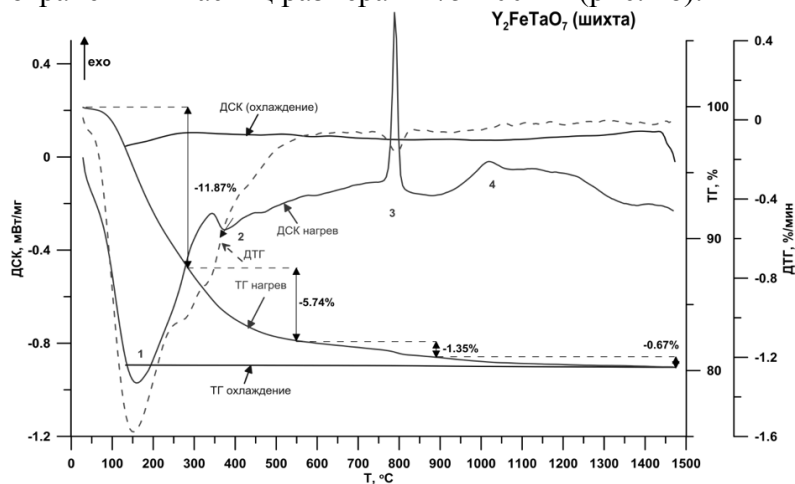


Рис. 1. ДСК/ТГ осадка для синтеза Y_2FeTaO_7

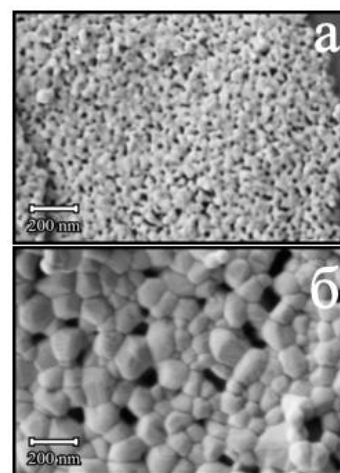


Рис. 2. РЭМ изображения Y_2FeTaO_7

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-13-00025.

Синтез и физико-химическое исследование комплексов родия с 1,2-бис[(2,6-диизопропил)имино]аценафтенем

Ромашев Н.Ф.

Студент, 5 курс специалитета

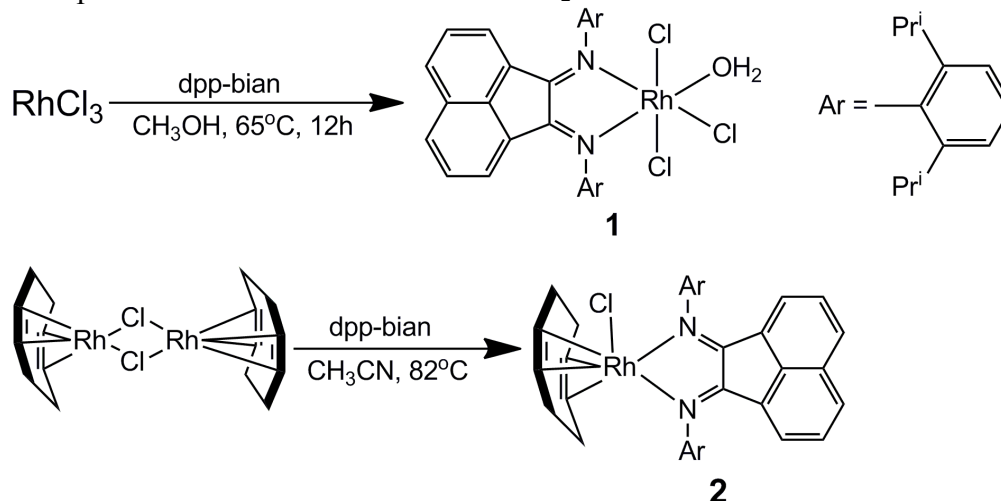
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Россия¹

Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет,
Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия²

E-mail: nikolaj.romashev75@gmail.com

Бис(имино)аценафтены являются стерически объёмными α -диимидами и широко используются в качестве бидентатных лигандов в координационной химии и катализе [1]. Их ключевой характеристикой является способность обратимо принимать и отдавать до четырёх электронов и обратимо обмениваться электронами с координирующим металлом, что может способствовать различным окислительно-восстановительным процессам. Кроме того, в таких комплексах был обнаружен редокс-изомеризм (валентная таутомерия): обратимый перенос электрона с металла на лиганд или с лиганда на металл [2].

В данной работе проводились реакции взаимодействия хлорида родия (III) и дихлорида бис(1,5-циклооктадиен)родия с 1,2-бис[(2,6-диизопропил)имино]аценафтенем (dpp-bian), которые приводят к образованию октаэдрического комплекса $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (1) с выходом 40% и квадратнопирамидального комплекса $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (2) (cod = 1,5-циклооктадиен), соответственно. Их молекулярная структура была определена методом рентгеноструктурного анализа. Циклические вольтамперограммы данных комплексов показывают наличие обратимых окислительно-восстановительных процессов, связанных с восстановлением лиганда dpp-bian. Комплекс 1 проявляет каталитические свойства в процессе электрохимического восстановления CO_2 .



Литература

[1] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Ketkov S. Y., Eremenko O. V., Piskunov A. V., Fukin G. K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, 46, 4302-4305.

[2] I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 10584–10587.

**Синтетические модуляторы ферментативной активности секреторных протеиназ
на основе наночастиц кобальта, стабилизированных гиперразветвленным
полиэфирополиолом**

Россова А.А., Кутырева М.П.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: anastasia.rossova@yandex.ru

Одним из факторов, определяющих патогенность наиболее распространенных и опасных грибковых культур, является активность их протеолитических ферментов. Существенный интерес в плане корреляции протеиназной активности и патогенности представляет культура *Candida albicans* (*C.alb.*), которая продуцирует систему из 10 изоферментов. В развитии современных эффективных способов терапии явно обозначен значительный потенциал наночастиц металлов, устойчивость, морфология и физико-химические свойства которых в значительной степени определяется природой и характеристиками соединений-стабилизаторов.

В данной работе представлена методика синтеза и физико-химические характеристики новых наночастиц кобальта, стабилизированных гиперразветвленным полиэфирополиолом третьей *псевдо*-генерации (**ВН30**) при фиксированных значениях рН 6.5 и 12. Наличие на периферической оболочке гиперразветвленного полиэфирополиола **ВН30** 32-х гидроксильных групп в сочетании с внутренними сложноэфирными фрагментами обеспечивает высокую функциональную и агрегативную активность данной системы. Предорганизация ионов Со(II) в среде **ВН30** характеризуется образованием одной *псевдо*-комплексной формы Со(II)/**ВН30** при мольном отношении соль:полимер = 32:1. Методом анализа траекторий наночастиц (НТА) установлено, что Со(II)/**ВН30** в водном растворе существуют в виде ассоциатов, гидродинамический диаметр которых 144.8 ± 41.3 нм (рН=6.5) и 102.2 ± 8.4 нм (рН=12). Методом химического восстановления хлорида кобальта в среде полимера-стабилизатора раствором тетрагидробората натрия синтезированы наночастицы кобальта Со/**ВН30**. По данным УФ-Вид спектроскопии и РФА анализа синтез наночастиц кобальта при рН=6.5 приводит к формированию наночастиц Со⁰ в матрице **ВН30**. Повышение рН среды до 12 приводит к стабилизации наночастиц со структурой Со⁰ в ядре и оксидной фазой Со₃О₄ в оболочке. Анализ ИК спектров порошков композитных наночастиц Со/**ВН30** указывает на участие в стабилизации металлических частиц с внешними гидроксильными и внутренними карбонильными группами сложноэфирных фрагментов полимера. Структура полимера в процессе синтеза не разрушается. По данным НТА переход к наносистеме Со/**ВН30** сопровождается уменьшением гидродинамического диаметра частиц в растворе до 75 нм. Вторая и третья фракции являются димерами и тримерами частиц основной фракции. По данным ПЭМ было установлено, что наночастицы Со/**ВН30** при рН=12 находятся в полимерной оболочке, обладают симметрией близкой к сферической, их средний диаметр 18 ± 2 нм.

Проведен сопоставительный анализ использования полимера-стабилизатора, системы Со(II)/**ВН30** при мольном отношении соль:полимер = 32:1 и синтезированных образцов наночастиц Со/**ВН30** наночастиц в качестве модуляторов ферментативной активности секреторных аспарагиновых протеиназ *Candida albicans*. Полученные данные показывают, что в зависимости от концентрации все три системы могут выступать в качестве ингибиторов ферментативной активности протеиназ *Candida*, выявлен синергетический эффект матрицы **ВН30** и наночастиц кобальта.

Таким образом, представлен ряд новых систем на основе гиперразветвленного полиэфирополиола и наночастиц кобальта, которые могут быть использованы в качестве фармацевтических агентов при комплексной терапии микозов.

Синтез и структура $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рябов М.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

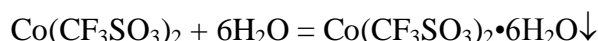
E-mail: maximryabov97@mail.ru

Трифлаты (трифторметансульфонаты) металлов чаще всего представляют собой слоистые структуры с сонаправленными группами CF_3^- и SO_3^- . Всего можно выделить несколько структурных типов данных солей: слои без смещения (трифлаты натрия, кальция) и со смещением относительно друг друга (трифлат никеля), а также цепи (трифлат ртути).

Гексагидрат трифлата кобальта получен при взаимодействии основного карбоната кобальта с водным 30%-ным раствором трифторметансульфоной кислоты.



При концентрировании из раствора получены светло-оранжевые кристаллы состава $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Полученный однофазный образец, что подтверждено РФА ($a = 7.3592(2) \text{ \AA}$, $c = 8.72103(10) \text{ \AA}$, $V = 409.033(2) \text{ \AA}^3$), также исследован методами ИК-спектроскопии (НПВО) и термическим анализом с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения.

Разложение $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает в несколько стадий при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и при $480 \text{ }^\circ\text{C}$. При $120 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление воды с образованием безводной соли. Дальнейшее разложение, согласно результатам термического анализа, приводит к образованию сульфата кобальта CoSO_4 .

Данные ИК-спектроскопии также подтверждают состав $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3600\text{--}3200$, $\nu(\text{OH})$; 1648 , 1615 , $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1229 , 1187 , $\nu(\text{CF}_3)$ и $\nu(\text{SO}_3)$; 1028 , $\nu(\text{SO}_3)$; 767 , $\nu(\text{CF}_3)$; 719 , $\rho(\text{H}_2\text{O})$; 633 , $\nu(\text{CS})$).

Методом рентгеноструктурного анализа по монокристаллу определена структура трифлата кобальта (рис.1). $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $P\text{-}3m1$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 7.3950(10) \text{ \AA}$, $c = 8.7080(10) \text{ \AA}$, $V = 412.41(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R = 0.0598$.

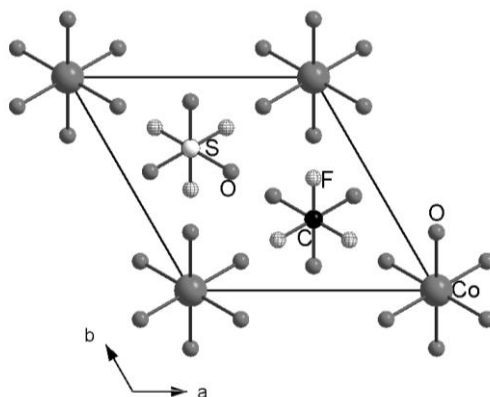


Рисунок 1. Фрагмент структуры $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Результаты РФА, РСА, ИК-спектроскопии и термического анализа получены на приборах, приобретенных по программе развития Московского Университета. Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 19-03-01059 А

Синтез, кристаллическая структура и электрохимические свойства αVPO_4 со структурой αCrPO_4 Самарин А.Ш.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: samarinchem@gmail.com

Поиск новых анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, способных к циклированию ионов щелочных металлов на высоких скоростях и обладающих необходимой химической и электрохимической стабильностью, представляет собой актуальную задачу. На основе соединений, принадлежащих к структурному типу αCrPO_4 , возможно создание материалов, отвечающих представленным выше критериям. Например, редокс-пара $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ в αVPO_4 имеет достаточно низкий потенциал перехода, не демонстрирует эффекта Яна-Теллера, и сохраняет октаэдрическое координационное окружение, что обеспечивает стабильность кристаллической структуры при циклировании.

Цель данной работы – синтез, исследование кристаллической структуры и электрохимических свойств фосфата αVPO_4 , как анодного материала для металл-ионных аккумуляторов.

Новый фосфат αVPO_4 получен в две стадии: на первой стадии синтезирован NH_4VOPO_4 гидротермальным способом, далее подвергнут термическому разложению при $750\text{ }^\circ\text{C}$. По данным РФА установлено, что образцы αVPO_4 не содержат кристаллических примесей. В результате уточнения кристаллической структуры αVPO_4 методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции (излучение $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) показано, что αVPO_4 (пр. группа *Imma*, $a = 10.55910(10)\text{ \AA}$, $b = 13.10533(12)\text{ \AA}$, $c = 6.33924(6)\text{ \AA}$, $V = 877.227(15)\text{ \AA}^3$) изоструктурен αCrPO_4 . Соотношение V:P в образцах подтверждено методом локального рентгеноспектрального анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-ЛРСА). Морфология частиц материалов изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), материал представляет собой агломераты, состоящие из иголок. Изучены электрохимические свойства анодного материала на основе αVPO_4 : материал показывает обратимую электрохимическую активность в Li^+ , Na^+ и K^+ ячейках (рисунок 1), значения удельной ёмкости составляет 110, 70, 30 мАч/г при средних потенциалах циклирования около 2.1, 1.7 и 1.53 В соответственно.

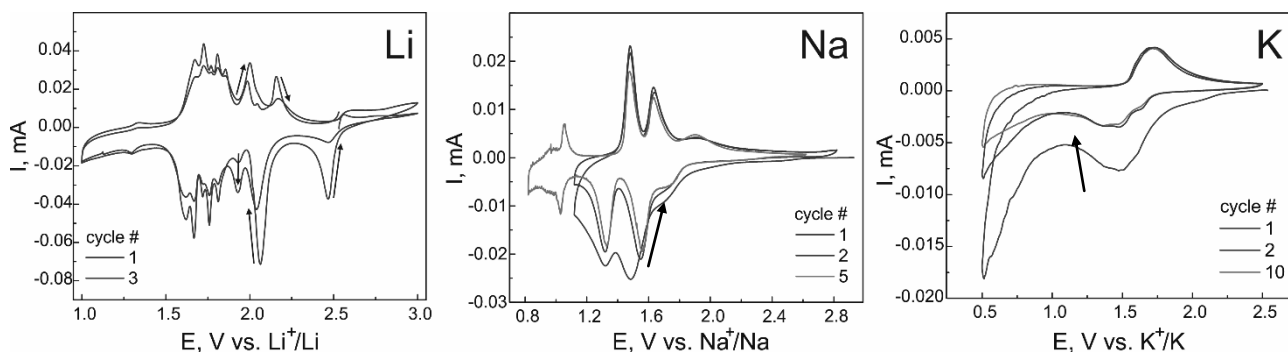


Рисунок 1. Кривые циклической вольтамперометрии αVPO_4 в 1M LiPF_6 , 1M NaPF_6 и 0.5M KPF_6 при скорости циклирования 0.1 мВ/с . Стрелками показаны переходы от первого к третьему циклу.

Соединения в системе RE-Ru-In (RE – Dy, Ho, Er, Tm, Lu) со структурой
производной от CsCl

Седельников Д.В.

Студент, 5 курс специалитета

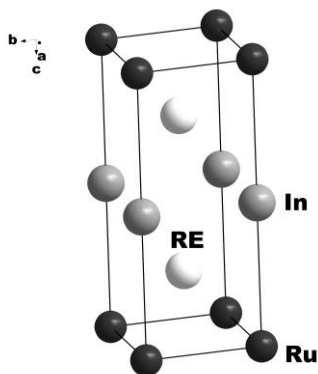
МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru

Среди алюминидов, галлидов и германидов рутения и редкоземельных элементов начала ряда (в основном Ce) известны соединения состава RE₂RuX (X – Al, Ge, Ga) или близкого к нему [1-3]. Они не образуют изоструктурных рядов, а кристаллизуются в новых структурных типах, проявляют интересные магнитные и электропроводящие свойства при низких температурах. В литературе описаны интерметаллиды с магнием в качестве р-элемента RE₂RuMg (RE=Sc, Y, Er, Tm, Lu) со структурой производной от CsCl [4]. Напротив, индиды со стехиометрическим соотношением компонентов RE₂RuIn ранее не были обнаружены с RE начала ряда.

Интерметаллиды RE₂RuIn 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 700 °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.

Полученные соединения RE₂RuIn кристаллизуются в тетрагональной ячейке, пространственная группа P4/mmm, производной от CsCl в результате удвоения параметра *c*.



RE	<i>a</i> Å	<i>c</i> Å	<i>V</i> Å ³
Dy	3.4616(8)	7.596(3)	91.02(2)
Ho	3.4550(16)	7.561(8)	90.25(6)
Er	3.4474(19)	7.504(4)	89.18(6)
Tm	3.4261(11)	7.402(5)	86.88(6)
Lu	3.4219(3)	7.411(1)	86.77(1)

Параметры и объемы элементарных ячеек уменьшаются в ряду от Dy к Lu вследствие лантаноидного сжатия. Удвоение параметра *c* вызвано упорядоченным расположением атомов Ru и In в позициях Cs. Позиции Cl занимают атомы RE. Из-за большого различия в размерах Ru (*r*_{ат}=1.60 Å) и In (*r*_{ат}=1.34 Å), эти атомы располагаются не статистически, а каждый в своей позиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 19-03-00135).

1. E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Tursina, E. Marushina, A. Yaroslavtsev, D. Leshchev, Y. Seropegin, D. Kaczorowski Novel ternary compound Ce₂RuAl: Synthesis, crystal structure, magnetic and electrical properties//J. Alloys and Compd. 580 (2013) 55–60.

2. K. Shablinskaya, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Y. Seropegin, D. Kaczorowski Intermetallic compounds Ce₄Ru₃Ga₃ and La₃Ru₂Ga₂ with crystal structures of new types //J. Alloys and Compd. 575 (2013) 183–189.

3. E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Griбанov, D. Kaczorowski Novel cerium germanide Ce₂RuGe: synthesis, crystal structure, physical properties// The 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18) Vienna Austria, March 25-29 (2018) 20.

4. M. Kersting, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen The magnesium intermetallics RE₂RuMg (RE = Sc, Y, Er, Tm, Lu) – i2 superstructures of the CuAu type//Z. Kristallogr. 230(3) (2015) 151-155.

Синтез и мёссбауэровское исследование железосодержащих сверхпроводников 122- и 1111-типа

Силкин И.Г., Морозов И.В., Пресняков И.А., Соболев А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ilya.silkin2011@gmail.com

Высокий интерес к изучению железосодержащих сверхпроводников связан с изучением механизма сверхпроводимости и определением взаимосвязи между структурными и магнитными переходами в соединениях такого типа. Наиболее важными являются семейства 122 (AFe_2As_2) и 1111 ($LnFeAsO$ или $AFeAsX$, $X = H, F$). Их кристаллическая структура представляет собой последовательность чередующихся слоёв $[FeAs]^-$ и слоёв AE^{2+} , $[LnO]^+$ или $[AEX]^+$. Для соединений 122-типа структурный переход I рода из тетрагональной в орторомбическую модификацию и магнитный переход из парамагнитного в AFM состояние происходят одновременно при $T > 100$ К. Однако для соединений 1111-типа наблюдают переход II рода и $T_s > T_N$ [1].

Сверхпроводимость появляется, когда AFM-состояние частично или полностью исчезает при внедрении легирующих примесей, структурных переходов под воздействием давления или химического давления при изовалентном замещении. При изовалентном катионном замещении можно напрямую вносить дополнительные электроны в систему, например при замещении $Fe^{2+}(3d^6)$ на $Co^{2+}(3d^7)$, при анионном замещении As^{3-} на P^{3-} изменяется локально геометрия около атома Fe, что приводит к подавлению AFM состояния, что, по-видимому, позволяет переход в СП состояние [2].

В данной работе исследовалось влияние частичного замещения As на P на структурные и магнитные свойства в соединениях $LaFeAsO$ и $BaFe_2As_2$ с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, для определения возможности перехода в СП состояние получена T-зависимость магнитной восприимчивости в переменном поле.

Определены оптимальные условия (исходные реагенты, количество стадий, температура) синтеза поликристаллических образцов $LaFeAs_{1-x}P_xO$ ($x=0,15-0,4$) и $BaFe_2As_{2-x}P_x$ ($x=0,05-0,6$). Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА и РСМА при комнатной температуре, подтверждено получение необходимых соединений, уточнён уровень замещения As на P, небольшое количество магнитных примесей может влиять на магнитные измерения, но не на переход в СП состояние.

Соединения $LaFeAs_{1-x}P_xO$ ($x=0,12-0,3$) не демонстрируют перехода в СП состояние, были получены спектры ЯМР на ядрах ^{31}P и мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe в парамагнитном и AFM состояниях, обнаружено, что не происходит полного подавления AFM состояния. Изучена зависимость параметров ядерного магнитного резонанса, химического сдвига и сверхтонкого расщепления от уровня замещения As на P.

Для соединений $BaFe_2As_{2-x}P_x$ ($x=0,06-0,6$) продемонстрировано наличие СП состояния, неоднородного распределения P по образцу, для гомогенизации проведено повторное нагревание образцов. Получены мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe в парамагнитном и AFM состояниях, продемонстрировано одновременное существование магнетизма и сверхпроводимости, изучена зависимость параметров химического сдвига и сверхтонкого расщепления от уровня замещения As на P.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 18-33-01282.

Литература

1. Yoshinori Muraba, Phase transition in $CaFeAsH$: bridging 1111 and 122 iron-based superconductors // Dalton Trans., 2018, 47, 12964.
2. Hideo Hosono, Recent advances in iron-based superconductors toward applications // Materials Today, V 21, N 3, p. 283.

**Синтез гидридов на основе высокоэнтропийных сплавов
со структурой гексагональных фаз Лавеса C14**

Собко М.А.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: sobkomaria11@gmail.com

Для нужд водородной энергетики одним из перспективных методов безопасного хранения водорода является хранение его в виде гидридов металлов. Большое значение при выборе гидрида для хранения водорода имеет количество запасаемого водорода, отнесенное к единице объема материала и к единице веса. В настоящей работе проводили синтез гидридных фаз на основе высокоэнтропийных соединений со структурой фаз Лавеса C14, включающих (Ti, Zr, V, Fe, Ni, Ta, Cr, Cu, W, Mo).

Методом РФА, микроскопического анализа и нейтронной дифракции исследована структура исходных соединений и синтезированных гидридов. По данным рентгенофазового анализа установлено, что образующиеся гидридные фазы являются кристаллическими и частично аморфизированными. Установлена зависимость, что кристаллические гидриды образуются, когда в состав сплава входят элементы, образующие нестабильные бинарные гидриды (Mo, W, Cr, Cu, Fe, Ni). Элементы, которые образуют стабильные гидриды (Ta, Nb), приводят к образованию частично аморфизированных гидридных фаз.

Новые электродные материалы симметричного твердооксидного топливного элемента на основе допированных кобальтом перовскитов (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ}
Стребков Д.А.¹, Истомин С.Я.², Морозов А.В.¹

Студент, 2 курс бакалавриата

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

E-mail: diman1670@mail.ru

Топливные элементы (далее ТЭ) – это электрохимические устройства, которые непосредственно преобразуют энергию химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую. В результате КПД подобных устройств достигает >70%, что значительно выше, чем у «традиционных» источников энергии. Коммерциализации ТЭ мешает как дороговизна производства, связанная с использованием сложных, высокотехнологичных способов нанесения их функциональных слоев, так и ограниченный временной ресурс из-за несовершенства используемых в настоящий момент материалов их компонентов.

Одним из видов ТЭ являются симметричные твердооксидные топливные элементы (СТОТЭ), в которых электролитом служит твердый оксид, проводящий ионы O²⁻, а материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. Использование симметричных электродов позволяет решить проблему отравления анода серой и углеродом путем переключения потоков газов. Однако и требования к подобным электродным материалам выше, так как они должны удовлетворять одновременно требованиям к катодному и анодному материалам.

Ранее в нашей научной группе были синтезированы соединения состава (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ} с ромбической структурой перовскита и показана перспективность их использования в качестве электродного материала СТОТЭ [1]. С целью повысить электропроводность этих материалов, а также уменьшить их поляризационное сопротивление на воздухе, представляет интерес частичное замещение Fe на Co.

Составы La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-δ} и La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-δ} (x=0.0, 0.05 и 0.10) синтезировали золь-гель методом, что позволило получить однофазные образцы с небольшим размером частиц. Данные рентгенофазового анализа (РФА) после отжига составов в Ar/H₂ (10%) при 1173 К в течении 24 часов продемонстрировали устойчивость перовскитов в этих условиях. Было исследовано высокотемпературное термическое расширение образцов на воздухе. Для всех составов дилатометрические кривые практически линейны и КТР составляют 12,1 – 13,1 ppm K⁻¹, что близко к КТР одного из наиболее популярных оксидных электролитов GDC. Величины электропроводности керамических образцов Co-содержащих перовскитов на воздухе и в восстановительной атмосфере при 1173К сравнимы или даже меньше, чем для недопированных составов. Однако Co-содержащие составы показывают в два раза большую каталитическую активность на воздухе в катодной реакции восстановления кислорода, о чем свидетельствуют результаты исследования методом импедансной спектроскопии пористых электродов на их основе, нанесенных на твердый электролит GDC.

Литература

1. S.Ya. Istomin, A.V. Morozov, M.M. Abdullayev, M. Batuk, J. Hadermann, S.M. Kazakov, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, E.V. Antipov, High-temperature properties of (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ} perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC// Solid State Chemistry 258 (2018), p. 1-10.

Синтез и изучение циклометаллированных комплексов иридия (III) с фенантроимидазолами и β-дикетонами

Татарин С.В.¹, Билялова А.А.^{1,2}, Смирнов Д.Е.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

Студент, 2 курс специалитета

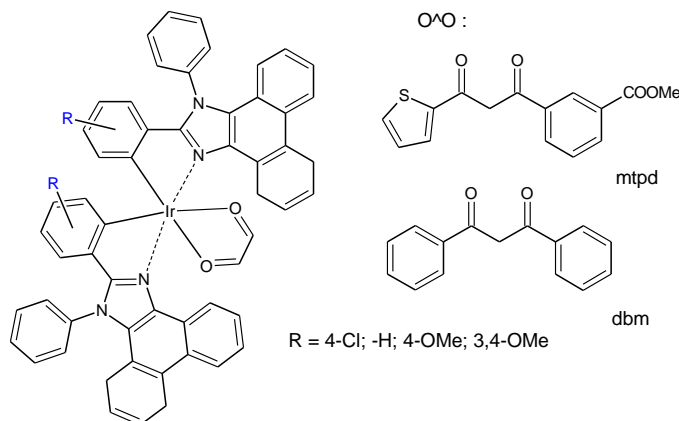
¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

E-mail: tatarin.sergei@yandex.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако по сравнению с уже изученными в этом аспекте комплексами рутения (II) они обладают низкими молярными коэффициентами поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра, а также слишком высоким окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП).

Ранее в нашей лаборатории уже были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенил-фенантроимидазолами и было показано, что данные соединения могут быть использованы как фотосенсибилизаторы. В ходе исследования выяснили, что расширение сопряженной системы «донорных» (ответственных за поглощение



солнечного света) лигандов приводит к увеличению МКП в видимой области спектра, а также к батохромному сдвигу максимумов поглощения. Помимо этого, замена дополнительного лиганда с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина на различные β-дикетоны привела к понижению ОВП комплексов.

В ходе исследования была предпринята попытка объединить преимущества предыдущих серий,

поэтому целью настоящей работы является синтез и изучение комплексов иридия (III) с замещенными 1-фенил-2-(R-фенил)-фенантроимидазолами (R = H; 4-Cl; 4-O-CH₃; 3,4-O-CH₃) и β-дикетонами: дибензоилметаном (dbm) и 1-(3-метоксикарбонилфенил)-3-тиофенпропан-1,3-дион (mtpd).

Практическая часть выполнялась в три этапа. На первом были синтезированы и охарактеризованы «донорные» лиганды (L). Затем из IrCl₃ получали димерные нейтральные комплексы [Ir(L)₂Cl]₂, из которых синтезировали восемь новых ЦМК иридия (III) состава [Ir(L)₂(O^O)] (O^O = dbm, mtpd).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (ЯМР, масс-спектрометрия, ЦВА, ЭСП, люминесцентный анализ), для некоторых получены кристаллы, пригодные для РСА.

В ходе работы выявлено [1], что введение в «донорный» лиганд хлора в качестве заместителя повышает молярный коэффициент поглощения комплекса, а введение двух метокси-групп приводит к незначительному батохромному сдвигу максимума поглощения. При этом для комплексов с mtpd батохромный сдвиг достигает максимальных значений. Все комплексы с β-дикетонами демонстрируют ОВП примерно на 0,5 В ниже аналогов с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином.

Литература

1. A.A. Bilyalova, S.V. Tatarin, P. Kalle, D.E. Smirnov, I.S. Zharinova, Yu.M. Kiselev, V.D. Dolzhenko, and S.I. Bezzubov "Synthesis, Structure, Optical and Electrochemical Properties of Iridium(III) Complex with 2-Arhyphenantroimidazoles and Dibenzoylmethane," Russian Journal of Inorganic Chemistry, 64 (2), 207-216 (2019).

Продукты термических превращений комплекса осмия(IV) $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$

Терёшина Т.А.

Студентка, 2 курс магистратуры

РУДН, кафедра неорганической химии, Москва, Россия

E-mail: tereshina-ta@rudn.ru

Ранее было показано, что термическим превращениям может подвергаться не только внешнесферный, но и внутрисферный ДМСО. Так при термоллизе соединений $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (**1**) и $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsCl}_5(\text{dms})]$ основным продуктом является комплекс осмия(IV) состава $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$, который невозможно получить прямым взаимодействием ДМС с гексагалогенокомплексами осмия [1,2].

В результате проведенных исследований из соединения **1** были получены два новых соединения осмия(IV): $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ (**2**) и $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), которые были исследованы методами: ИК, ЭСП, ЯМР и РСА (НИЦ «Курчатовский институт») (рисунок).

Соединение **2** выделено из второй фракции, полученной после хроматографического разделения на колонке с SiO_2 продуктов термоллиза **1** при 90-135°C. Особенностью строения **2** является нелинейная связь $\text{Os}(1)\text{-O-Os}(2)$ (угол 164-174°).

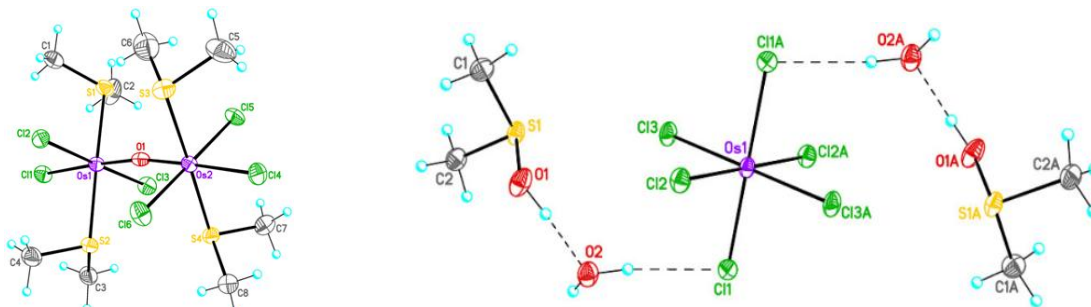
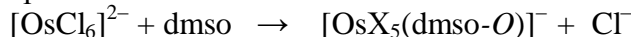


Рисунок 1. Строение комплексов **2** и **3**

Соединение **3** получено кипячением **1** в концентрированной соляной кислоте. Полноту прохождения реакции контролировали с помощью ИК спектров. Во времени широкая полоса поглощения $[\text{H}(\text{dms})_2]^+$ с максимумом при 811 см^{-1} исходного соединения **1** [3] постепенно уменьшалась и появлялась значительно более узкая полоса при 878 см^{-1} , отнесенная к катиону $[\text{H}(\text{dms})]^+$. До настоящего времени были известны только два комплекса $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-MCl}_4(\text{dms})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ru}$) [4,5]. В спектре ЯМР ^1H в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ присутствуют сигналы 3.45 и 4.03 м.д., отнесенные к $[\text{H}(\text{dms})_2]^+$ и *O*-координированному ДМСО, соответственно. Замещение во внутренней сфере комплекса происходит при растворении:



Литература

- Кукушкин Ю.Н., Крылов В.К., Ларионова Ю.Е. и др. Термические превращения комплексов платины(IV), осмия(IV), родия(III), содержащих протон, сольватированный Me_2SO // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 6. С. 881-883.
- Терёшина Т.А., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Рудницкая О.В., Хрусталева В.Н. Исследование комплексов осмия(IV): $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsX}_6]$ и $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsX}_5(\text{dms})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) различными физико-химическими методами // ИНЭОС OPEN CUP (SELECT). Сборник тезисов докладов, Москва, 2018, С. 304-305.
- Рудницкая О.В., Буслаева Т.М., Лялина Н.М. Диметилсульфоксидные комплексы осмия(IV) // Журн. неорган. химии. 1994 Т. 39 № 6 С. 922-924.
- Рудницкая О.В., Мирошниченко И.В., Сташ А.И., Сеницын Н.М. Синтез и строение *trans*- $[(\text{DMSO})\text{H}][\text{Ru}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$ // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. №. 7. С. 1187-1190.
- Кукушкин Ю.Н., Ларионова Ю.Е. Превращения $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3]$ при взаимодействии с хлороводородной кислотой // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 12. С. 1937-1939.

Синтез и исследование сложных фосфатов натрия-ванадия в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов

Тертов И.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: mr.tertov@gmail.com

Катодные материалы на основе фосфатов натрия-ванадия являются перспективными для натрий-ионных аккумуляторов благодаря своей термической устойчивости и высокому рабочему потенциалу, связанного с индуктивным эффектом фосфатной группы [1]. С другой стороны, имеются существенные ограничения для их применения. Так, данные соединения из-за низких величин электропроводности (а зачастую - и ионной проводимости) требуют наличия специального проводящего покрытия и наноразмерной морфологии [2]. Основными методами синтеза данных соединений являются твердофазный и золь – гель методы. Эти методы позволяют ограниченно контролировать микроструктуру получаемых веществ и затрудняют масштабирование процесса производства. Более перспективным методом синтеза является гидро- и сольвотермальный. Он позволяет масштабировать производство и контролировать фазовый состав, размер частиц и морфологию образцов с помощью изменения большого числа параметров, такие как температура, рН, концентрация, перемешивание, присутствие органических растворителей, и т.д. [3].

Целью данной работы является синтез фосфатов натрия – ванадия различного состава с помощью гидротермального метода синтеза, исследование их физико-химических и электрохимических свойств. В результате работы была получена фаза состава $\text{Na}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4$. Данное соединение обладает слоистой структурой: между слоями, которые образованы из октаэдров ванадия и тетраэдров фосфора, располагаются ионы натрия. В совокупности с высоким индуктивным эффектом фосфат-аниона это обеспечивает высокий рабочий потенциал работы, который на данный момент является наивысшим среди сложных фосфатов ванадия – натрия (Рисунок 1). Полученное вещество было исследовано методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и электрохимическими методами исследования в натрий-ионных аккумуляторах.

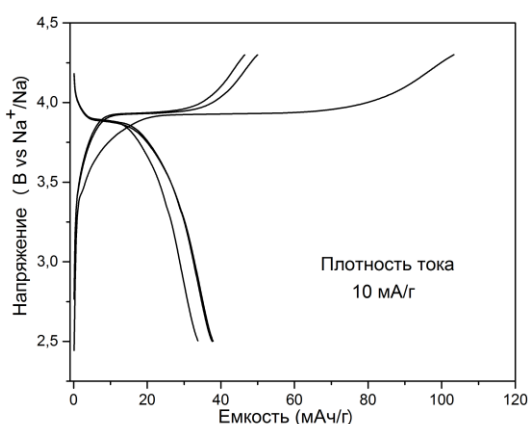


Рисунок 1. Гальваностатическое циклирование полученного $\text{Na}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4$.

Литература

1. P. Barpanda, L. Lander, S. Nishimura // *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1703055
2. V. Palomares, P. Serras, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5884
3. Sharikov, F.Y., Drozhzhin, O.A., Sumanov, V.D., Baranov, A.N., Abakumov, A.M., Antipov, E.V // *Crystal Growth and Design* 2018, 18 2, pp. 879-882

**Исследование кристаллографической и магнитной структур манганита ScMnO₃:
зондовая мессбауэровская диагностика**
Шандалова С., Глазкова Я.С.

Студентка, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: simasandalova@gmail.com

Изучение мультиферроиков – материалов, в которых сосуществуют электрическая поляризация и магнетизм, представляет научный интерес из-за их возможного применения в спинтронике. Среди таких соединений с мультиферроэлектрическими свойствами можно выделить семейство манганитов состава $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{PЗЭ}$). Для оксидов, содержащих катионы РЗЭ больших размеров ($\text{La} - \text{Dy}$), характерна орторомбическая перовскитная структура, в то время как манганиты с небольшими катионами R ($\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) имеют гексагональную структуру типа YAlO_3 .

Исследуемый в данной работе манганит скандия обладает необычно высокой температурой Нееля ($T_N \approx 129 \text{ K}$) по сравнению с другими гексагональными манганитами. Ниже T_N магнитные моменты катионов Mn^{3+} , образующих треугольную сеть в плоскости ab , формируют так называемую 120° -ную структуру и не имеют проекции вдоль гексагональной оси. Согласно данным нейтронографических исследований при повышении температуры до 40 K в этом манганите наблюдается постепенная переориентация магнитных моментов вплоть до температуры 80 K [1].

В данной работе представлены результаты зондового мессбауэровского исследования манганита ScMnO_3 . В качестве объектов исследования было синтезировано несколько составов допированных зондовыми атомами ^{57}Fe образцов $\text{ScMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \approx 0.004 \div 0.030$). Результаты мессбауэровских измерений всех образцов выше температуры магнитного упорядочения показали, что примесные катионы $^{57}\text{Fe}^{3+}$ стабилизированы в трех неэквивалентных кристаллографических позициях структуры ScMnO_3 . Предложенная кристаллохимическая идентификация была подтверждена проведенными полуэмпирическими расчетами тензора градиента электрического поля (ГЭП), возникающего на ядрах ^{57}Fe .

Анализ спектров при низких температурах ($T < T_N$) показал, что поведение сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe оказывается “чувствительным” к особенностям изменения магнитной структуры манганита скандия. На основании полученных результатов предполагается, что выше 80 K магнитная структура ScMnO_3 может содержать топологические дефекты – вихри и антивихри, характерные для некоторых двумерных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20214.

Литература

1. Bieringer, M.; Greedan, J.E. Magnetic Structure and Spin Reorientation Transition in ScMnO_3 // J. Solid State Chem. 1999, V. 143, p. 132-139.

Изучение Льюисовской кислотности на примере донорно-акцепторных комплексов $E(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$ ($E=B, Al, Ga$)
Щербина Н.А., Казаков И.В., Лисовенко А.С., Сулонов В.В., Тимошкин А.Ю.

*Студент, 3 курс бакалавриата
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sherbina.nadezhda2017@yandex.ru*

Изучение Льюисовской кислотности представляет как научный, так и практический интерес. Трис(пентафторфенил)боран $B(C_6F_5)_3$ является кислотой Льюиса, которая используется в качестве активатора катализаторов Циглера-Натты и катализатора во многих органических реакциях [1]. Одним из перспективных методов оценки кислотности по Льюису является сопоставление значений энтальпии диссоциации донорно-акцепторных (ДА) комплексов в газовой фазе, которые можно определить с помощью расчетных методов и экспериментальных данных [2]. В настоящей работе изучено взаимодействие ряда кислот Льюиса $E(C_6F_5)_3$ ($E=B, Al, Ga$) с пиридином. Показано, что при взаимодействии с избыточным количеством пиридина в растворе бензола образуются комплексы состава 1:1. Впервые получены и структурно охарактеризованы методом РСА монокристаллов комплексы $Al(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$ и $Ga(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$. Для комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$ [3] установлено существование новой полиморфной модификации. Все комплексы охарактеризованы методами ЯМР и масс-спектрометрии. Для нахождения энтальпии диссоциации комплексов в газовой фазе проведены квантово-химические расчеты методами B3LYP и M06-2X с базисными наборами def2-SVP, def2-TZVP, 6-311G++(2d,p), которые показали, что наибольшее значение энергии ДА связи наблюдается в комплексе $Al(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$, а наименьшее – в комплексе $B(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$.

С целью экспериментального определения термодинамических характеристик комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$ был проведен опыт с помощью статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром, который является уникальным методом, непосредственно измеряющим давление в закрытой системе и позволяющим изучать гомогенные и гетерогенные равновесия в широком интервале температур (-195 — +1000 °C) [4,5]. При исследовании системы установлено, что в конденсированной фазе в избытке пиридина комплекс $B(C_6F_5)_3 \cdot C_5H_5N$ устойчив до 220 °C. При повышении температуры до 230 °C комплекс претерпевает необратимое термическое разложение с выделением пентафторбензола и полимеризацией пиридина.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-13-00196).

Литература

1. Erker G. // Dalton Trans. 2005. p. 1883-1890.
2. Berezovskaya E.A., Timoshkin A.Y., Sevastianova T.N., Misharev A.D., Suvorov A.V. // J. Phys. Chem. B, 2004, 108 (28), p. 9561-9563.
3. Focante F., Mercandelli P., Sironi A., Resconi L. // Coord. Chem. Rev. 2006, 250, pp. 170-188.
4. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // Coord. Chem. Rev. 2010, 254, pp. 2031-2077.
5. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния, Л.: «Химия», 1970.

Влияние сольватации на структуру ацетилацетоната марганца(III)

Эшмаков Р.С.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: rudzil@yandex.ru

Ацетилацетонат марганца(III) ($Mn(acac)_3$) – важное исходное вещество для получения различных полупроводниковых материалов. Для управления их свойствами важны особенности структуры $Mn(acac)_3$. В настоящей работе изучено влияние состава растворителя на структуру и морфологию кристаллов $Mn(acac)_3$. Вещество получали двумя способами: реакцией $Mn(II)$ и $Mn(VII)$ (метод I) [1], восстановлением $Mn(VII)$ ацетилацетоном (метод II) [2]. Для уточнения влияния растворителя при перекристаллизации на структуру вещества использовали три типа растворителей: $CHCl_3$ (I), C_6H_6 + петролейный эфир (II) в соотношении ~1:3, $CHCl_3$ + петролейный эфир (III) в соотношении ~1:3.

Диагностика полученных образцов проводилась методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа, Фурье ИК спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и масс-спектрометрии (МС). Рентгенограммы порошка кристаллов оказались малоинформативными из-за текстурирования. Анализ монокристаллов (III) показал принадлежность их δ -форме, описанной в [1]. При хранении кристаллов (I), наблюдали их разрушение и уширение пиков на рентгенограмме. ИК-спектры в КВг для продуктов (I)-(III) оказались идентичными. Спектры продукта (I) и его раствора в хлороформе также практически идентичны. ТГА образцов, полученных способом (I) (свежих и хранившихся более 6 месяцев) показал, что разложение обоих образцов происходит в 2 стадии. Согласно результатам МС, для обоих этих образцов наблюдается образование частиц CO^+ , CO_2^+ , Cl^+ , CCl_2^+ и др. Таким образом, ТГА свидетельствует об образовании сольватов с хлороформом. Следует отметить, что добавление петролейного эфира к хлороформу при проведении перекристаллизации увеличивает устойчивость получаемых кристаллов и влияет на морфологию, но не изменяет структуру.

Литература

1. Geremia S., Demitri N.// Journal of Chemical Education. 2005. Vol. 82, No. 3, pp. 460-465.
2. Bhattacharjee, M. N., Direct Synthesis of Tris(acetylacetonato)manganese(III) // J. of the Chemical Soc. 1982, issue 3, p. 669.

Solvent-free synthesis of MCl_3 ($M=Al, Ga$) complexes based on flexible ligand 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: stoichiometry-dependent structures

Gugin N.Y., Davydova E.I.

Student, 1 master degree course

Saint-Petersburg State University,

Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: nikita.gugin@yandex.ru

Group 13th metal–organic frameworks (13-MOFs) are prospective materials for chemistry and technology due to their use in sorption, separations, heterogeneous catalysis, sensing etc. Moreover, because of their high carbon contents MOFs could be excellent precursors for nanostructured porous carbon materials [1]. It was claimed that incorporation of nitrogen atoms into the carbon structure can enhance a vast variety of properties, including mechanical and energy-storage characteristics [1], but most of 13-MOFs described are built using polycarboxylate linkers. Thereby synthesis and characterization of new Al- and Ga-MOFs built up with N-donors are important tasks.

In contrast to conventional solvothermal synthesis of MOFs, a solvent-free melt method was performed in this work. Because of the moisture and air sensitivity of group 13 element halides and of the reaction products, all synthetic operations were carried out in whole glass apparatuses under vacuum. Solid state structures of four new complexes of MCl_3 ($M=Al, Ga$) with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa) were established by single crystal X-ray analysis. The presence of twofold excess of MCl_3 provides isolation of isostructural adducts $(MCl_3)_2 \cdot bpa$ (Fig.1) analogous to the complexes of group 13 halides with pyrazine [2], 4,4'-bipyridine [3] and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. The reaction between MCl_3 ($M=Al, Ga$) and bpa with a 1:1 ratio leads to the formation of isostructural 1D coordination polymers (CPs) $\infty^1 [MCl_2(bpa)_2]^+ [MCl_4]^-$ ($M=Al, Ga$) (Fig.1). It is worth noting that CPs obtained belong to new structural type of group 13 metal halides complexes with bifunctional N-donors.

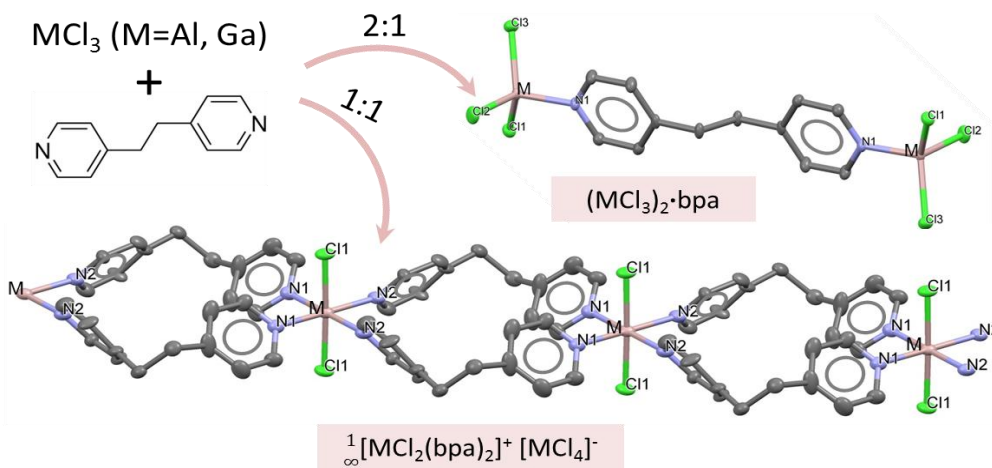


Fig.1. Molecular structures of complexes $\infty^1 [MCl_2(bpa)_2]^+ [MCl_4]^-$ and $(MCl_3)_2 \cdot bpa$ ($M=Al, Ga$). For better clarity, the $[MCl_4]^-$ anions and hydrogens are omitted.

We are grateful to M. Bodensteiner, A.V. Virovets and E.V. Peresyphkina (University of Regensburg) for the X-ray structure determination.

References

1. Jiang H. –L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011, №133, p. 11854–11857.
2. Sevastianova T.N. et al. // Dalton Trans. 2013, №42. p. 11589-11599.
3. Sevastianova T.N. et al. // Dalton Trans. 2015, №44, p. 20648-20658.

Study of complex formation between ionic oxophosphonium Lewis acid and pyridine by a static tensimetric method with a membrane null-manometer

Parfenyuk T.N.¹, Kazakov I.V.², Timoshkin A.Y.³

Student, 3 bachelor degree course

¹Saint-Petersburg state university, institute of chemistry, Saint-Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg state university, Saint-Petersburg, Russia

³Saint-Petersburg state university, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: parfenyuk.t.n@gmail.com

Lewis acids are widely used in organic catalysis to activate electron-excess molecules, but species with bulky substituents are of particular interest, since they can form frustrated Lewis pairs in combination with Lewis bases [1].

Static tensimetric method allows to investigate the equilibrium between the gas and condensed phase in closed systems, thus it is possible to determine the composition of both the gas and condensed phases [2].

In this work we examined a system consisting of ionic oxophosphonium Lewis acid $[(C_3H_2(NDipp)_2N)_2PO]^+[B(Ar(CF_3)_2)_4]^-$ (LA, the structural formula is presented in the Fig. 1, Dipp = 2,6-diisopropylphenyl) [3] and pyridine (Py). A series of heatings and coolings of the LA-Py system was carried out and vapor pressure - temperature dependence was determined. From the data obtained, the gas- and condensed-phase composition was calculated at different temperatures; it is shown that the acid forms a 1:1 complex resistant to dissociation. However, at 515 K irreversible pyrolysis of complex began, after which three more experiments of heating the system were carried out under identical conditions, and it was found out that in subsequent experiments the amount of substance released into the gas phase during pyrolysis increases, which is typically for autocatalytic process.

In conclusion, LA forms with Py complex of 1:1 composition, which is stable towards dissociation up to 515 K. Above 515 K complex pyrolysis and this process is autocatalytic.

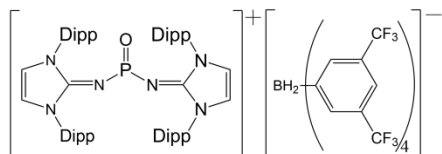


Figure 1. Molecular structure of LA

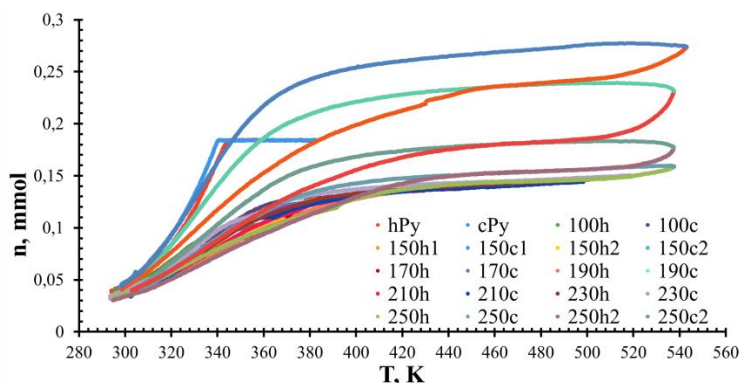


Figure 2. The amount of substance in a gas phase – temperature dependence of LA-Py system

This work was carried out in framework of RSF grant (grant № 18-13-00196). We thank Pawel Lowe (University of Munster, Germany) for the sample of LA.

References

- [1] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6400–6441.
- [2] D.A. Doinikov, I.V. Kazakov, I.S. Krasnova, A.Y. Timoshkin, *Russ. J. Phys. Chem.* 2017, 8, 1603–1608.
- [3] M. A. Wünsche, T. Witteler, F. Dielmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Accepted article, DOI: 10.1002/anie.201802900

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II (АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ)

Жюри:

д.х.н., доц. Морозов Игорь Викторович (председатель)

асп. Кожевникова Владислава Юрьевна (секретарь)

д.х.н., в.н.с. Кузнецов Алексей Николаевич

к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич

к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич

к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович

к.х.н., доц. Фёдорова Анна Александровна

к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович

к.х.н., с.н.с. Миронов Андрей Вениаминович

к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович

к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич

Синтез и высокотемпературные свойства новых перовскитов



Абдуллаев М.М.

Аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mirza.abdullayev@hotmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это тип электрохимических устройств, преобразующих химическую энергию непосредственно в электрическую. Они считаются экологически безопасными и обладают высокой эффективностью. В последнее время симметричные ТОТЭ (СТОТЭ), где анод и катод имеют одинаковый химический состав, привлекли повышенный интерес из-за того, что такая симметричная конфигурация может существенно упростить процесс производства ТОТЭ [1,2].

Серия образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CoFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x \leq 0.4$) была синтезирована золь-гель методом при конечном отжиге при 1373-1473К на воздухе и/или в атмосфере Ar. Условия отжига варьировались в зависимости от содержания железа в образце. Однофазные образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, $x \leq 0.4$, содержащие фазу со структурой перовскита, были получены на воздухе при отжиге на 1373К в течении 5 часов. Образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CoFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, $x \leq 0.4$ были получены в атмосфере Ar при 1473К в течении 72 часов и содержали фазу со структурой ромбически искаженного перовскита. Установлено, что полученные фазы устойчивы при отжиге в восстановительной атмосфере Ar/H₂ 8% при 750°C в течении 24 часов.

В докладе обсуждается высокотемпературная электропроводность и термическое расширение новых перовскитов на воздухе, а также в атмосфере Ar/H₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10327).

Литература

- [1] Bastidas, D. M., Tao, S., and Irvine, J.T.S. // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 1603
- [2] Ruiz-Morales, C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T.S. // RSC Adv. 2011. Vol. 1. P. 1403

Особенности структуры кристаллов селенсодержащих соединений лантанидов

Албакаджажи М.

Аспирант

Самарский национальный исследовательский университет имени академика

С.П. Королева, химический факультет, г. Самара, Самарская область, Россия

E-mail: meder.bak33@gmail.com

Селенсодержащие соединения лантанидов (Ln) активно изучаются в последние десятилетия из-за практически важных особенностей их магнитных, оптических, электрофизических и некоторых других свойств. Наличие взаимодействий Se-Se в некоторых случаях затрудняет определение валентного состояния атомов Ln. Результаты [1,3] позволяют предположить, что валентное состояние атомов в селенидах Ln может быть установлено на основании характеристики полиэдров Вороного-Дирихле (ВД). Экспериментальная проверка указанного предположения явилась основной целью работы.

С помощью полиэдров (ВД) проведен анализ строения 420 соединений, содержащих в структурах кристаллов 646 координационных полиэдров LnSe_n . Установлено, что в селенидах содержатся атомы Ln(II) и Ln(III), связывающие от 4 до 10 атомов селена.

В селенидах, как и в теллуридах [1], для атомов Ln наиболее характерно КЧ 6 и КП LnX_6 (X=Se или Te) в виде октаэдра. Как уже отмечалось [1,3], надежным дескриптором валентного состояния лантанида может служить радиус сферического домена (R_{sd}). Наглядным свидетельством является рис.1, на котором сплошная кривая (а) показывает зависимость R_{sd} атомов Ln с КЧ 6 от атомного номера лантанида изоструктурных кристаллах LnSe . Согласно [2,4] некоторые из них являются полупроводниками $\text{Ln}^{\text{II}}\text{Se}$, тогда как остальные представляют собой $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Se}(e^-)$ и поэтому обладают металлической проводимостью. С учетом [1,3], скачкообразный рост R_{sd} атомов Ln на кривой (а) рисунка 1 именно в моноселенидах Sm, Eu, или Yb в согласии с данным [2] позволяет считать их соединениями Ln^{II} . В то же время все остальные «металлоподобные» LnSe несомненно являются соединениями Ln^{III} , поскольку для них значения $R_{sd}(\text{Ln})$ практически совпадают с указанной на рис. 1 пунктирной кривой (б), которая характеризует зависимость $R_{sd} = f(Z)$ для атомов Ln(III) с КЧ 6 в структурах всех остальных селенидов. Для сравнения на рис.1 показана зависимость $R_{sd} = f(Z)$ для атомов Ln с КЧ 6 в изоструктурных монотеллуридах LnTe [1] (в), которая практически совпадает по форме с кривой (а).

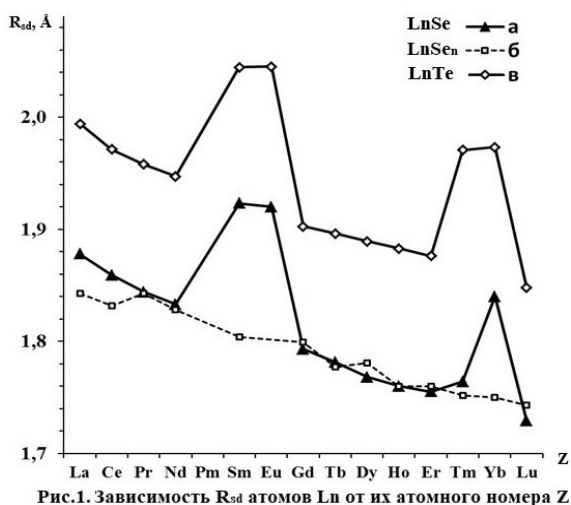


Рис.1. Зависимость R_{sd} атомов Ln от их атомного номера Z

Литература

- [1] Сerezкин В.Н., Албакаджажи М., Сerezкина Л.Б. // Журн. Физич. Химии. 2019. Т.93. № 2. С. 244-252.
- [2] Rogers E., Dorenbos P., Van der Kolk E. // New J. Phys. 2011. V.13. P.093038.
- [3] Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Acta Cryst. 2006. V. B62. № 5. P. 754-760.
- [4] Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. 5th ed., Oxford University Press. New York: Clarendon Press (1984).

Молекулярные магнетики на основе комплексов тиоцианата диспрозия с
s-триазином

**Бабешкин К.А.¹, Петросянц С.П.¹, Илюхин А.Б.¹, Белова Е.В.², Гавриков А.В.¹,
Ефимов Н.Н.¹**

Аспирант

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bkonstantan@yandex.ru

Наиболее перспективными для создания эффективных молекулярных магнетиков (SMM) являются комплексы *f*-элементов. Уникальность магнитных свойств ионов лантанидов, обусловленная внутренней природой *f*-орбиталей [1], определяет перспективы их использования в направленном конструировании систем с интересными магнитными свойствами. В свою очередь, известная бистабильность основного состояния Dy³⁺ (4f⁹) в сочетании со значительной магнитной анизотропией этого иона обуславливают наиболее вероятное (среди всех Ln³⁺) проявление свойств SMM координационными соединениями именно этого лантанида. В настоящей работе изучено взаимодействие Dy(NCS)₃·6H₂O с 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазином (Tptz) в MeOH, MeCN, H₂O, которое приводит к образованию мооядерных нейтральных и ионных тиоцианатных комплексов с тридентатным лигандом Tptz - [Dy(H₂O)(MeOH)(Tptz)(NCS)₃]·Tptz (**1**), [Dy(Tptz)₂(NCS)₃]·MeCN (**2**) и [Dy(H₂O)₃(Tptz)(NCS)₂]·NCS·Tptz·1.5H₂O·1.25MeOH (**3**), соответственно. Структурные особенности полученных соединений определены с привлечением данных РФА, ИК спектроскопии и термоаналитических методов (ТГ и ДСК). С целью установления наличия у полученных комплексов свойств SMM, было проведено исследование магнитного поведения **2** и **3** в переменных магнитных полях. Для минимизации влияния эффекта квантового туннелирования, и, соответственно, увеличения времени релаксации, были получены зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от температуры в оптимальном внешнем магнитном поле H_{DC} = 1000 Э комплексов **2** и **3**. Для определения параметров релаксационных процессов в комплексах **2** и **3** проводили аппроксимацию зависимости времени релаксации от обратной температуры τ(T⁻¹). Наилучшее приближение экспериментальных данных теоретической кривой во всем температурном интервале были получены для суммы прямого механизма релаксации и механизма релаксации Орбаха. Таким образом, комплексы **2** и **3** демонстрируют медленную релаксацию намагниченности при приложении постоянных магнитных полей. Кроме того, известные результаты исследования подобных комплексов как SMM свидетельствуют об отрицательном влиянии увеличения дентатности добавочного лиганда на параметры соответствующих процесса медленной магнитной релаксации.

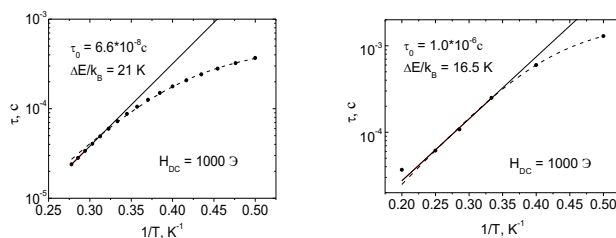


Рис. 1. Зависимости времени релаксации комплексов **2** (слева) и **3** (справа) в магнитном поле напряженностью H = 1000 Э от обратной температуры. Сплошная линия – аппроксимация высокотемпературного участка уравнением з. Аррениуса; пунктирная линия – аппроксимация с использованием суммы прямого и орбаховского механизмов релаксации.

[1] Huang Ch. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications, Singapore, John Wiley & Sons. 2010.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10407).

**Электрические сверхтонкие взаимодействия примесных атомов ^{57}Fe в
перовскитоподобных хромитах $A\text{CrO}_3$ ($A = \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{In}$)**

Боков А. В.

Аспирант

Московский государственный университет М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: av.bokov@yandex.ru

Перовскитоподобные хромиты $A\text{CrO}_3$ ($A = \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{In}$) являются перспективными для использования в качестве веществ, обладающих мультиферроидными свойствами. В отличие от изоструктурных хромитов $R\text{CrO}_3$ редкоземельных элементов ($R = \text{PЗЭ}$), многие необычные свойства $A\text{CrO}_3$ связаны со спецификой электронного строения и кристаллохимии катионов A^{3+} , влияющих на локальную симметрию и параметры химических связей Cr-O в полиэдрах (Cr^{3+}O_6). Целью настоящей работы является исследование характера влияния катионов A^{3+} на электрические сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe зондовых атомов железа, введенных в микроколичествах (~5 ат.%) в структуру рассматриваемых хромитов. Полученные данные сопоставляются с результатами аналогичных исследований хромитов $R\text{CrO}_3:^{57}\text{Fe}$ ($R = \text{PЗЭ}$).

Было установлено, что, как и в случае хромитов $R\text{CrO}_3$, число парциальных компонент - квадрупольных дублетов (КД) в мессбауэровских спектрах образцов $\text{TlCr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (1 КД) и $\text{BiCr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (2 КД) соответствует числу кристаллографических позиций в подрешетке хрома. В случае же хромитов $A\text{Cr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($A = \text{Sc}, \text{In}$) катионы Fe^{3+} , кроме катионов Cr^{3+} , частично замещают катионы Sc^{3+} и In^{3+} в виду небольшого размера последних. В работе приводятся данные расчетов параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в различных позициях хромитов $A\text{CrO}_3$. Расчеты проводились в рамках ионной модели с учетом монополярных и дипольных вкладов ионов, а также в рамках теории функционала плотности (DFT). В случае BiCrO_3 для согласования экспериментальных и теоретических величин параметров ГЭП, помимо дипольного вклада от анионов O^{2-} , также был теоретически рассчитан и учтён дипольный вклад от катионов Bi^{3+} , связанный с их стереохимически-активной неподеленной $6s$ -электронной парой.

Самосборка молекулярных кластеров лантанидов в условиях контролируемого
гидролиза

Гребенюк Д.И.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dimitrygrebenyuk@gmail.com

В настоящее время карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются для синтеза материалов на основе оксидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора (MOCS, Metal Organic Chemical Solution Deposition). Разработка новых прекурсоров вместе с изучением процессов комплексообразования в их растворах оказываются важными этапами на пути к получению желаемого функционального материала. Отдельный интерес представляют полиядерные комплексы на основе карбоксилатов РЗЭ в контексте их использования в качестве прекурсоров для синтеза лантанид-содержащих металл-органических каркасов.

Объектом данного исследования стали пивалаты и гидроксопивалаты лантанидов $\text{Ln}(\text{piv})_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) и $\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{Hpiv})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($\text{Ln} = \text{La-Er}$) соответственно ($\text{piv}^- = \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$) и их разнолигандные комплексы с диэтиленetriамином (deta).

Пивалаты РЗЭ в присутствии диэтиленetriамина образуют молекулярные разнолигандные комплексы $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{deta})_n$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Dy, Tm, Yb}$; $n = 2$. $\text{Ln} = \text{Lu, Y}$; $n = 1$) и частично гидролизованные кластеры $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$, $\text{Pr}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4$, $\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, смешаннометаллический Eu, Tb) с октаэдрическим ядром $\{\text{Ln}_6(\text{OH})_8\}$, предсказанные квантовохимическими DFT расчетами. Было показано, что вклад в стабилизацию октаэдрического ядра вносят гидрофобные взаимодействия между почти сферическими молекулами комплексов, окруженными объемными трет-бутильными заместителями пивалат-аниона и система водородных связей между лигандами: пивалат-анионами и молекулами диэтиленetriамина.

Исходные гидроксопивалаты $\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{Hpiv})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($\text{Ln} = \text{La-Er}$) удалось выделить либо в виде порошков, либо в виде тонких анизотропных игольчатых монокристаллов, что затрудняет установление их структуры традиционными методами рентгеновской дифракции. В работе мы использовали метод функции парного распределения (Pair Distribution Function, PDF) для подтверждения наличия в гидроксопивалатах октаэдрических структурных фрагментов $\{\text{Ln}_6(\text{OH})_8\}$.

Обнаруженные полиядерные комплексы лантанидов могут, с одной стороны, пролить свет на процесс образования оксидов и фторидов РЗЭ из раствора соответствующего прекурсора, а с другой, служить вторичными строительными блоками для конструирования лантанид-содержащих металл-органических каркасов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Сложные оксиды титана как анодные материалы для металл-ионных аккумуляторов

Григорьев В.В.

Аспирант

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

119991, Москва, Россия

E-mail: vlad.alhimik@yandex.ru

До сих пор литий-ионные аккумуляторы являются наиболее изученными в области металл-ионных аккумуляторов, они широко используются в портативных электронных устройствах и являются лучшим выбором для (гибридных) электромобилей. Такой спрос на литий-ионные аккумуляторы вызывает озабоченность по поводу возможного дефицита ресурсов лития в земной коре. Поэтому создание альтернативы литий-ионным аккумуляторам, в качестве натриевых и калий-ионных аккумуляторов вновь вызывает большой интерес, особенно для крупных стационарных хранилищ энергии из-за огромных запасов натрия и калия и их низкой стоимости [1].

Материалы на основе Ti интенсивно изучались как важные анодные материалы для металл-ионных аккумуляторов из-за их надежности и циклируемости. В настоящей работе были рассмотрены последние достижения в области создания анодных материалов на базе соединений на основе Ti, таких как $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{TiO}_2\text{-В}$ и $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$. Большой потенциал представлен структурой $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (рис. 1), она имеет протяженные каналы размером 2×2 и 1×1 . В работах известны различные составы $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ($x = 0,02\text{-}2$). [2] Также рассмотрена возможность получения чистого оксида титана со структурой голландита и сравнение его свойств с соединением содержащим калий.

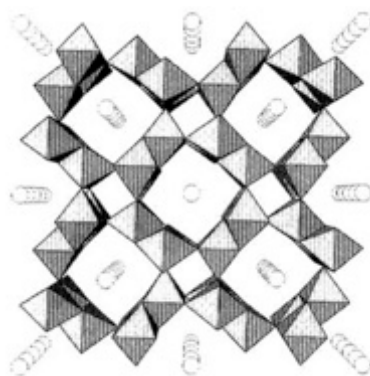


Рисунок 1. Структура голландита $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-30006.

Литература

- [1] Huilin P., Yong-Sheng H., Liquan C. // Energy Envirion.Sci., 2010, v. 6, p. 2338.
- [2] Guan-Nan Z., Yong-Gang W.,Yong-Yao X. // Energy Envirion., 2012, т. 5, с. 6652

Координационные полимеры лантаноидов с транс-1,4-циклогександикарбоновой кислотой: структурное многообразие, эффекты дыхания и функциональные свойства

Демаков П.А.^{1,2}

¹Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева, Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный Университет, Факультет Естественных наук,

Новосибирск, Россия

E-mail: demakov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе алифатических лигандов обладают рядом свойств, существенно отличающих их от аналогов с ароматическими составляющими. Пористые каркасы, содержащие конформационно лабильные алифатические фрагменты, часто проявляют обратимое изменение структуры (т. н. «дыхание») при обмене и удалении гостевых молекул, что делает их важными объектами для исследования селективной сорбции молекул различной природы, размера и формы [1].

Координационные полимеры лантаноидов, в свою очередь, имеют большой потенциал в получении разнообразных функциональных материалов благодаря уникальным свойствам металлоцентров – сильной люминесценции, магнетизму; относительной химической и термической стабильности. Комбинирование функционального металлоцентра с подвижным мостиковым лигандом в пористом каркасе позволяет привязать наблюдаемый «сигнал» от металлоцентра к дыханию каркаса и, соответственно, использовать это дыхание для различного рода сенсорных приложений.

Путем варьирования растворителей, температур и других синтетических условий получены несколько серий координационных полимеров на основе неароматической транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты с трехзарядными ионами лантаноидов и иттрия. Внутри серий выявлены закономерные зависимости свойств и структурных особенностей МОКП от ионного радиуса металлоцентра. Получены новые соединения с высокими (до 60%) значениями квантового выхода люминесценции, каркасы с высокой удельной пористостью и селективными сорбционными свойствами. Структурный анализ проводился в том числе с использованием высокочувствительных методов парамагнитного резонанса и синхротронного излучения.

Литература

[1] Niekief F., Lannoeye J., Reinsch H., Munn A.S., Heerwi A., Zizak I., Kaskel S., Walton R. I., Vos D., Llewellyn P., Lieb A., Maurin G., Stock N. Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)] // *Inorg. Chem.* 2014. Т. 53. № 9 С. 4610-4620.

Синтез и исследование Mn^{3+} содержащих соединений, как потенциальных катализаторов реакции восстановления кислорода.

Досаев К.А., Никитина В.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dosaev.kirill@gmail.com

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) являются одним из наиболее перспективных решений преобразования химической энергии в электрическую. Однако на сегодняшний день существуют некоторые проблемы, препятствующие их широкому распространению, одна из которых – использование платины в составе катализатора катода, что значительно повышает стоимость установки. Было показано, что в ЩТЭ возможно использование оксидных соединений переходных металлов вместо платины. Ранее было установлено, что высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода в щелочной среде обладают оксиды, содержащие в своем составе катионы Mn^{3+} [1]. В частности, показано, что наибольшую каталитическую активность, которая всего в 4 раза ниже, чем у металлической Pt, демонстрирует $\alpha-Mn_2O_3$ со структурой биксбиита [2]. Поэтому актуальным является поиск и исследование электрокаталитических свойств оксидов, имеющих в своем составе катионы Mn^{3+} . В качестве объектов исследования в работе нами были выбраны соединения Mn_7SiO_{12} и $Mn_8Cl_3O_{10}$.

Синтез осуществляли различными химическими методами, позволяющими получать порошки с высокой площадью поверхности. В результате подбора условий синтеза было показано, что Mn_7SiO_{12} в наиболее “мягких” условиях удается получить при отжиге при $900^\circ C$ в течение 5 часов продуктов гидролиза ацетата марганца $Mn(CH_3COO)_2$ и TEOS в смеси водного аммиака и спирта. В случае $Mn_8Cl_3O_{10}$ оптимальным оказывается синтез при отжиге смеси $MnCl_2$ и MnO_2 в токе Ag при температуре $600^\circ C$ в течение 8 ч. Площади поверхности порошков Mn_7SiO_{12} и $Mn_8Cl_3O_{10}$ были определены методом БЭТ и составили 23 и 3 m^2/g соответственно. Было проведено частичное замещение Mn^{2+} в структуре $Mn_8Cl_3O_{10}$ на Mg^{2+} . Полученное новое соединение $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$, состав был подтвержден методами уточнения кристаллической структуры и локальным рентгеноспектральным микроанализом. Методом просвечивающей электронной микроскопии после длительной обработки (30 дней) образцов водным раствором 1 М щелочи установлено, что на поверхности частичек $Mn_8Cl_3O_{10}$ происходит образование новой обедненной хлором фазы, что свидетельствует о деградации образцов. Mn_7SiO_{12} в тех же условиях, а также при электрохимическом циклировании в широком диапазоне потенциалов, не проявляет признаков деградации (образование новой фазы, изменение параметров элементарной ячейки, стабильность электрохимических данных).

В ходе проделанной работы было установлено, что в интервале потенциалов 0.85 – 0.9 В активность убывает в ряду $Mn_2O_3 \gg Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10} \approx Mn_8Cl_3O_{10} > MnOOH > Mn_7SiO_{12}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-12064\18).

[1] K. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn. *ACS Catalysis*, (2015), 1-39.

[2] A. Ryabova, F. Napolskiy, T. Poux, S. Istomin, A. Bonnefont, D. Antipin, A. Baranchikov, E. Levina, A. Abakumov, G. Kéranguéven, E. Antipov, G. Tsirlina, Elena R. Savinova *Electrochimica Acta*, 187 (2016) 161-172.

Изучение влияния условий синтеза на размер частиц гидроксидов и оксидов хрома

Жиренкина Н.В., Машковцев М.А., Обабков Н.В., Курасова Ю.Д.

Аспирант

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Физико-технологический институт, г. Екатеринбург

nina_zhirenkina@mail.ru

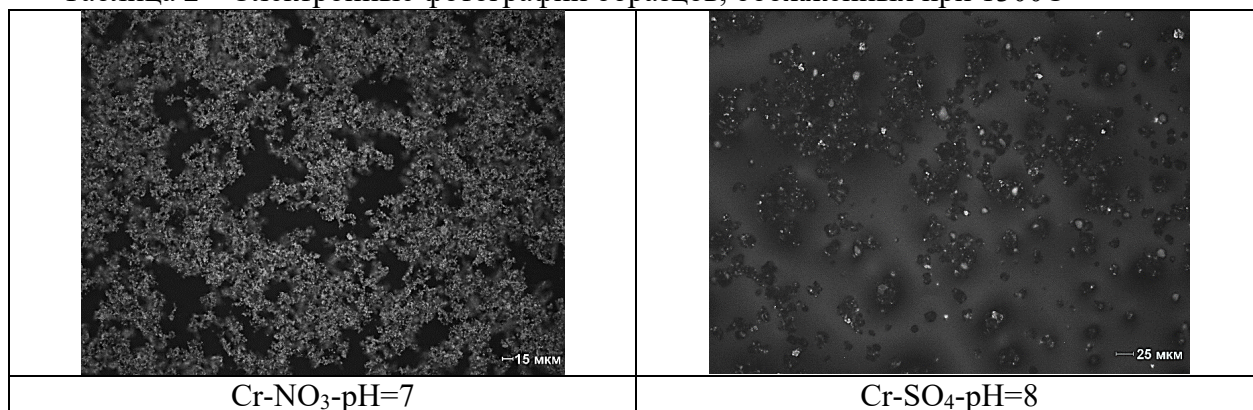
Покрyтия из оксида хрома широко используются в промышленности для защиты деталей трения, благодаря твердости, износостойкости, коррозионностойкости, химической инертности по отношению к кислотам и органическим растворителям. Основным методом формирования таких покрытий является газотермическое напыление, материалы для которого должны обладать высокой текучестью, размером частиц в диапазоне 20-60 мкм, а также правильной формой частиц, близкой к сферической. Существует проблема получения материалов, обладающих такими свойствами. Целью работы было изучить влияние условий синтеза и природы аниона на размеры частиц гидроксидов и оксидов хрома 3+.

Гидроксид хрома получали методом осаждения, для этого использовали раствор сульфатов или нитратов металла и водный раствор аммиака. Осаждение вели путем одновременного дозирования кислого раствора металлов и водного раствора аммиака в общий объем реактора при постоянном значении pH. Затем проводили фильтрацию полученной суспензии, сушку при 80°C и обжиг при различных температурах. В таблицах 1 и 2 приведены результаты гранулометрического состава от температуры обжига образцов (где Span – дисперсия размеров) и электронные фотографии образцов соответственно. В ходе осаждения наблюдался рост частиц со временем осаждения. В процессе обжига происходило разложение гидроксидов, с повышением температуры до 1300°C – рекристаллизация. Стоит отметить, что сульфат-ионы способствовали спеканию частиц, вследствие адсорбции сульфат-ионов на поверхности частиц, либо встраивании в структуру, при повышении температуры происходило разложение, и, в результате взаимодействия с другими кристаллитами происходило образование прочных связей, тем самым компенсируя избыточную энергию.

Таблица 1 – Результаты гранулометрического состава от температуры обжига

Образец	Суспензия		Сушка 80С		Обжиг 800С		Обжиг 1000С		Обжиг 1300С	
	D[4:3], мкм	Span	D[4:3], мкм	Span	D[4:3], мкм	Span	D[4:3], мкм	Span	D[4:3], мкм	Span
Cr-NO ₃ -pH=7	17,9	1,29	11,1	2,02	4,5	2,43	3,4	3,48	7,6	2,65
Cr-SO ₄ -pH=8	22,9	1,57	18,5	5,81	4,6	3,26	1,8	3,03	30,3	1,67

Таблица 2 – Электронные фотографии образцов, обожженных при 1300С



Расширение пределов обратимой (де)интеркаляции натрия в катодных материалах для натрий-ионных аккумуляторов со структурой NASICON

Захаркин М.В.^{1,2}

Аспирант

¹ Московский Государственный Университет, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: maksim.zakharkin@skolkovotech.ru

Одним из перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, демонстрирующий обратимую ёмкость более 110 мАч/г на высоких токах заряда и разряда в течение десятков тысяч циклов с малой потерей ёмкости [1], а также двухфазное плато на 3.4 В отн. Na/Na^+ , соответствующее редокс-переходу $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ между $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. При замещении V^{3+} на более дешёвый Mn^{2+} возрастает рабочее напряжение и удельная ёмкость. В данной работе были изучены фазовые превращения катодного материала $\text{Na}_4\text{Mn}^{2+}\text{V}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ во время заряда и разряда при разных отсечках по напряжению.

В случае гальваностатического циклирования в пределах потенциалов 2.5 – 3.8 В отн. Na/Na^+ при заряде и разряде наблюдаются две хорошо различимые ступени [2]. Повышение верхнего предела потенциала до 4.0 В приводит к изменению электрохимического поведения на разряде, а именно наблюдается наклонная гальваностатическая кривая без признаков фазового перехода 1 рода [3, 4].

С помощью *operando* дифракции синхротронного излучения было обнаружено, что сразу после начала электрохимической деинтеркаляции натрия происходит понижение сингонии с гексагональной до моноклинной и обратный переход в ромбоэдрическую фазу при 3.8 В [4]. (Де)интеркаляция натрия в окне потенциалов 2.5 – 3.8 В происходит по твёрдорастворному ($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Na}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$) и двухфазному ($\text{Na}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$) механизмам и соответствует извлечению 2 катионов Na^+ . Дополнительная ступень напряжения на ~3.8-4.0 В отн. Na/Na^+ связана с перераспределением катионов Na^+ по доступным кристаллографическим позициям с активацией позиции Na1 в ромбоэдрической фазе и извлечением более 2 катионов Na^+ . Обратное внедрение катионов Na^+ протекает полностью по твёрдорастворному механизму.

Таким образом, повышение верхнего предела потенциала при заряде $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ увеличивает экспериментально наблюдаемую ёмкость на $\approx 14\%$ и позволяет обратимо циклировать более двух катионов Na^+ .

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 17-7330006).

Литература

- [1] K. Saravanan, C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, // *Advanced Energy Materials*. 2013, 3, p. 444–450.
- [2] W. Zhou, L. Xue, X. Lü, H. Gao, Y. Li, S. Xin, G. Fu, Z. Cui, Y. Zhu, J. B. Goodenough// *Nano Letters*. 2016, 16 (12), p. 7836-7841
- [3] Chen F., Kovrugin, V. M., David, R., Mentré, O., Fauth, F., Chotard, J.-N., Masquelier, C. A // *Small Methods*. 2018, 2, p. 1800218
- [4] Zakharkin M V., Drozhzhin O A., Tereshchenko I V., Chernyshov D, Abakumov A M.,
- [5] Antipov E V., Stevenson K J. // *ACS Applied Energy Materials*. 2018, 11 (1), p. 5842-5846

Различные методы синтеза оксида меди (I) для фотокаталитического разложения воды

Зимбовский Д.С.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ZimbovskiyDS@gmail.com

Фотокаталитическое разложение воды – метод получения водорода, основанный на окислительно-восстановительных процессах в воде на поверхности полупроводниковых фотокатализаторов под действием внешнего излучения. К фотокатализаторам предъявляют следующие требования: оптимальная зонная структура, стабильность в водных растворах, нетоксичность. Оксид меди (I) соответствует большинству требуемых параметров и рассматривается в качестве перспективного материала для фоторазложения воды под действием солнечного света [1].

В данной работе фотокатализаторы оксида меди (I) получены из медной фольги методами 1) анодного и 2) химического окисления с последующим термическим восстановлением, 3) гидротермальной обработкой медной фольги в щелочных растворах и 4) электроосаждением из медно-лактатного раствора.

При анодном окислении медной подложки с термическим восстановлением получают микростержни состава Cu_2O длиной 5–7 мкм и диаметром 300–500 нм. Образец, полученный данным методом, демонстрирует высокое значение плотности фототока -1.6 mA/cm^2 , что соответствует квантовой эффективности 2.0%. Высокое значение плотности фототока связано с развитой поверхностью светопоглощающего слоя, а также с хорошим омическим контактом, так как пленка выращена непосредственно на медной фольге. Электроны в оксиде меди (I) имеют низкое значение длины свободного пробега (несколько сотен нанометров), поэтому относительно небольшой диаметр образующихся стержней повышает вероятность достижения зарядами поверхности фотокатализатора и возможность вступить во взаимодействие с молекулами воды. Образование стержней также наблюдается в процессе окисления меди в щелочном растворе персульфата аммония и последующим восстановительным отжигом. В данном случае наблюдается агломерация образующихся стержней, что уменьшает активную поверхность фотокатализатора и приводит к уменьшению величины фототока до -1.4 mA/cm^2 (квантовая эффективность 1.7%). В результате гидротермальной обработки медной фольги происходит одностадийное образование фазы Cu_2O на поверхности за счет 1) окисления меди растворенным кислородом, 2) окислительно-восстановительных реакций с участием гидроксид-анионов. Снижение удельной площади поверхности по сравнению с образцом, полученным анодным окислением, приводит к снижению величины плотности фототока до -0.7 mA/cm^2 и квантовой эффективности 0.9%. Электроосаждение Cu_2O на поверхности FTO позволяет получать пленки на прозрачной проводящей подложке, но значения плотности фототока при этом не превышают -0.4 mA/cm^2 (квантовая эффективность 0.5%). Таким образом сравнение фотокаталитической активности материалов, полученных различными методами, показало, что максимальная фотокаталитическая эффективность в реакции разложения воды соответствует материалу, полученному методом анодного окисления с термическим восстановлением. Высокая эффективность данного материала связана с развитой поверхностью светопоглощающего слоя, а также с хорошим омическим контактом между материалом и медной подложкой.

Литература

[1] Chen Z., Dinh H.N., Miller E. Photoelectrochemical Water Splitting - Standards, Experimental Methods, and Protocols // Springer Briefs in Energy. 2013. 130 p.

**Экспериментальное исследование процесса взаимодействия гексафторида урана
с водородом и кислородом в режиме горения**

Зимин А. Р.

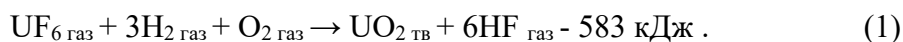
Аспирант

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, институт
прикладной математики и механики, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: ars.zimin@mail.ru

Гексафторид урана (ГФУ) UF_6 используют при изотопном обогащении урана в ядерном топливном цикле. В этом процессе в качестве побочного продукта образуется гексафторид урана, обеднённого по изотопу ^{235}U (ОГФУ). Гексафторид урана является веществом первого класса опасности, поэтому его накопление и хранение представляет собой экологическую угрозу. Существующие методы переработки ОГФУ не позволяют получить из него безводный фтористый водород и замкнуть ядерный топливный цикл по фтору.

Было предложено проводить процесс регенерации фтора из ОГФУ в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя, например:



Для реализации процесса (1) на АО «Сибирский химический комбинат» была создана пилотная установка. Полученные экспериментальные данные показывают, что:

1) трёхкомпонентный факел $UF_6 - 3H_2 - O_2$ надёжно формируется и стабильно горит при иницировании самовоспламеняющейся парой фтор-аммиак при расходе фтора в 15-35 раз ниже расхода гексафторида урана;

2) основным урансодержащим продуктом этого процесса является смесь триоксида урана, октаоксида триурана и диоксида урана;

3) основным фторсодержащим продуктом процесса является плавиковая кислота с содержанием фторида водорода выше 90%;

4) ковалентно связанного фтора с ураном, который мог образоваться в ходе опыта, не обнаружено;

5) результаты экспериментальных исследований хорошо коррелируют с результатами расчёта термодинамически равновесного состава продуктов при температуре 1500 К;

6) получение фторида водорода из ОГФУ в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя можно рассматривать как основу промышленного конкурентоспособного метода производства безводного фтористого водорода.

Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 2-(1Н-тетразол-1-ил)пиридином

Иванова А. Д.

Аспирант

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,

Новосибирск, Россия

E-mail: ivanova@niic.nsc.ru

Поиск новых типов магнитно-активных координационных соединений является актуальной задачей как для развития фундаментальной координационной химии, так и для создания новых материалов. Полиазотсодержащие гетероциклические лиганды, в частности, производные тетразола, перспективны для синтеза координационных соединений, обладающих нетривиальными магнитными свойствами.

Получен ряд новых соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 2-(1Н-тетразол-1-ил)пиридином (L) состава CuL_2Cl_2 , $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$, $\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$.

Проведена идентификация комплексов методами CHN-анализа, ИК-спектроскопии, РФА. Данные РФА показали, что все соединения кристаллические. Выращены монокристаллы соединений CuL_2Cl_2 , $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$, методом РСА определены их кристаллические структуры (рис. 1).

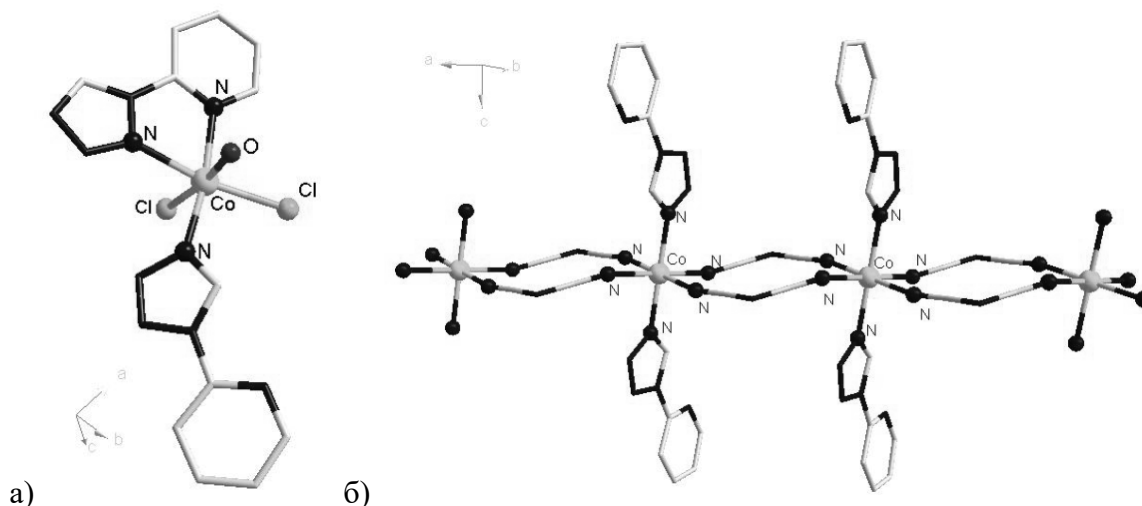


Рис. 1. Различие в строении комплексов $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{CoL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$ (б).

Методом статической магнитной восприимчивости изучена зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса меди(II) с 2-(1Н-тетразол-1-ил)пиридином. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 1.78 μB и хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 1.73 μB . При понижении температуры до 70 К $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняется, затем уменьшается до 1.29 μB при 5 К. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры указывает на проявление обменных взаимодействий между ионами меди(II) антиферромагнитного характера.

Работа частично поддержана РФФИ (проект № 18-53-00006 Бел_a)

Биметаллические соединения лантанидов для люминесцентной термометрии

Кожевникова В. Ю.

Аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о

материалах, Москва, Россия

E-mail: vladislava.kh@list.ru

Люминесцентные материалы в последнее время привлекают все большее внимание из-за возможности их применения в качестве меток для люминесцентной биовизуализации и медицинской диагностики. Более того, наличие сенсорных свойств у таких меток позволяет использовать их при проведении терапии, в том числе и гипертермии рака. Этот метод основан на разогреве тканей до температуры около 42°C, при которой раковые клетки, в отличие от здоровых, погибают. Однако успешная реализация этого метода требует высокой чувствительности и бесконтактной термометрии с высоким разрешением.

Одним из перспективных классов материалов для создания биометок с сенсорными свойствами материалов являются соединения лантанидов, которые обладают уникальными оптическими свойствами, в том числе большими временами жизни возбужденного состояния и большим стоксовым сдвигом. Измерение температуры с использованием таких соединений может быть основано на температурной зависимости различных свойств, например, интенсивности люминесценции или характерного времени жизни. Однако наибольшей чувствительностью обладают материалы, спектр люминесценции которых изменяется с температурой. Так, для биметаллических соединений тербия-европия с изменением температуры меняется и скорость процесса переноса энергии Tb→Eu, что приводит к изменению соотношения полос люминесценции двух ионов. В частности, использование материалов с зависящим от температуры соотношением полос люминесценции позволяет устранить необходимость калибровки: измерение не абсолютной интенсивности, а соотношения интенсивностей приводит к проявлению эффекта «внутреннего стандарта». При проведении люминесцентных измерений в любых условиях заданное соотношение интенсивностей всегда будет соответствовать одной и той же температуре. Однако, полученные на данный момент чувствительности таких термометров составляют около 1% °C⁻¹ в диапазоне температур 35-45°C.

Мы предположили, что это может быть связано с отсутствием вовлечения лиганда в температурно-зависимые процессы люминесценции. В данной работе была исследована возможность повышения чувствительности за счет вовлечения лиганда в температурно-зависимые процессы, а именно за счет обратного переноса энергии с металла на лиганд при повышении температуры. В качестве объектов исследования были выбраны два класса соединений: поверхностно модифицированные биметаллические фториды $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$ ($x=0.001\dots 0.01$), которые уже зарекомендовали себя как эффективные нетоксичные биометки [1] и координационные соединения тербия и европия $Eu_xTb_{1-x}(L)_3(H_2O)_2$ ($x=0.01\dots 0.1$). В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- (bz^-), феноксибензоат- ($probz^-$) и терефталат-анионы ($1/2tph^{2-}$).

Данный подход был также апробирован для получения температурно-зависимой люминесценции в ИК диапазоне, где наблюдается минимальное рассеяние живых тканей при проведении оптической визуализации. В качестве модельного объекта были выбраны терефталаты самария-диспрозия, которые обладают люминесценцией как в видимом, так и в ИК диапазоне.

**Влияние галогенидов меди и серебра на структуру,
форму и оптические свойства квантовых точек CdSe**

Котин П. А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kotin-pa@mail.ru

Коллоидные квантовые точки известны уже почти 40 лет [1], однако только сейчас ученые научились воспроизводимо получать наночастицы с заданными параметрами: размером, формой, структурой и квантовым выходом люминесценции [3]. Легирование, применяющееся для изменения свойств объемных полупроводников, является для наночастиц чуть ли не основным методом достижения некоторых полупроводниковых характеристик [4]. Разработанные методики для легирования квантовых точек позволили вводить примесь в процессе роста нанокристалла [5], начиная с самого его зарождения или с какой-либо стадии роста, кроме того, был освоен метод катионного обмена [6], позволяющий проводить модификацию уже полученных наночастиц.

Серебро и медь являются известными примесями для объемного CdSe, которые, совместно с галогенидами, являются активаторами люминесценции, создающими дополнительные широкие полосы в низкоэнергетической области спектра [6]. В работе было установлено, что введение галогенидов в квантовые точки также приводит к возникновению анизотропии формы наночастиц. Введение серебра – к необычному механизму роста, а меди к крайне высокому квантовому выходу полученных квантовых точек. В докладе подробно рассмотрен каждый из этих аспектов – его причины, способ управления, а также разнообразие полученных результатов.

Литература

- [1] Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Solid State Commun., 1985, 56, 921-924.
- [2] Pang Q., Zhao L., Cai Y., Nguyen D.P., Regnault N., Wang N., Yang S., Ge W., Ferreira R., Bastard G., Wang J. Chem. Mater., 2005, 17, 5263-5267
- [3] Erwin S.C., Zu L., Haftel M.I., Efros A.L., Kennedy T.A., Norris D.J. Nat. let., 2005, 436, 91-94.
- [4] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, X. Peng. J. of the Am. Chem. Soc., 2005, 127 (50), 17586-17587
- [5] Sahu A., Kang M.S., Kompch A., Notthoff C., Wills A.W., Deng D., Winterer M., Frisbie C.D., Norris D.J. Nano Lett., 2012, 12, 2587-2594.

Реакционная способность ионных жидкостей по отношению к элементной сере

Кривобородов Е.Г., Шеленкова Е.П.

Аспирант

*Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, кафедра
ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития», Москва, Россия*

E-mail: vv1992@yandex.ru

В настоящее время использование ионных жидкостей (ИЖ) признается альтернативой традиционным растворителям. Считается, что ИЖ инертны, что соответствует главному требованию растворителей. В тоже время одним из перспективных направлений применения ИЖ является уменьшение содержания серы в дизельном топливе, что указывает на их активность по отношению к элементной сере. В работе были проведены исследования по характеру взаимодействия ионных жидкостей с элементной серой, для определения их реакционной способности и дальнейшего их практического применения.

Результаты исследований (табл. 1) демонстрируют, что из десяти ионных жидкостей, используемых в работе, восемь не проявляют какой-либо химической активности по отношению к элементной сере. ИЖ, в состав которых входит диметилфосфат-анион проявляют реакционную способность по отношению к элементной сере, предположительно, с образованием комплексных соединений.

Таблица 1.

Результаты исследования реакционной способности ИЖ по отношению к элементной сере.

Название ионных жидкостей	Химическая реакция взаимодействия ионной жидкости с элементной серой
1- <i>n</i> -бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат	$[n\text{-BuMeIm}]\text{PF}_6 + \text{S}_8 \neq$
1- <i>n</i> -бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат	$[n\text{-BuMeIm}]\text{SO}_3\text{CF}_3 + \text{S}_8 \neq$
1- <i>n</i> -бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат	$[n\text{-BuMeIm}]\text{BF}_4 + \text{S}_8 \neq$
диметилфосфат 1,3 – диметилимидазолия	$[1,3\text{-Me}_2\text{Im}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4 + \text{S}_8 = [\text{Me}_2\text{Im}(\text{S}_8)(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]$
три- <i>n</i> -бутилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид	$[n\text{-Bu}_3\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{S}_8 \neq$
три- <i>n</i> -бутилодецилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид	$[n\text{-Bu}_3\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{S}_8 \neq$
3- <i>n</i> -бутилметилфосфония бис(трифторметил-сульфонил)имид	$[n\text{-Bu}_3\text{MeP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{S}_8 \neq$
три- <i>n</i> -этилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид	$[n\text{-Et}_3\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{S}_8 \neq$
три- <i>n</i> -этилодецилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид	$[n\text{-Et}_3\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{S}_8 \neq$
Диметилфосфат 3- <i>n</i> -бутилметилфосфония	$[n\text{-Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4 + \text{S}_8 = (\text{PO}_4\text{CH}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{P})\text{S}_8$

Система Re-Ga-Ge: новые соединения и их свойства

Лиханов М.С.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: likhanov@inorg.chem.msu.ru

Интерметаллические соединения, образованные элементами переходного ряда и металлами или полуметаллами *p*-блока Периодической системы химических элементов, являются уникальным химическим классом с разнообразием кристаллического и электронного строения, а также проявляемыми функциональными свойствами, такими как термоэлектрическая активность, сверхпроводимость, магнетизм и пр. До сих пор нет ясных универсальных концепций или правил в химии интерметаллидов, способных в полной мере объяснить проявление тех или иных свойств, образование нового или уже известного структурного типа, и, тем более, обладающих предсказательной силой. Поэтому открытие новых соединений с требуемыми свойствами зачастую происходит из исследовательского опыта и поискового синтеза, которые, в свою очередь, являются хорошим фундаментом для построения новых концепций и правил.

В данной работе путем сочетания рения с двумя *p*-элементами – галлием и германием было синтезировано четыре новых соединения, три из которых обладают уникальным кристаллическим строением. ReGa_2Ge и ReGaGe_2 являются расширением класса полупроводниковых интерметаллидов, $\text{ReGa}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ – редким примером интерметаллических фаз с сильным ковалентным характером одно- и многоцентровых связей Re-Re, Re-E, E-E (E = Ga, Ge), $\text{ReGa}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}$ – обладателем собственного структурного типа, построенного сочетанием полиэдров из галлия, центрированных атомами рения и германия.

Детали синтеза, особенности протяженной и локальной кристаллической структуры, электронного строения, а также свойства новых соединений будут детально обсуждены в докладе.

Работа поддержана Российский Научным Фондом, грант № 17-13-01033

Способ извлечения золота из пиритового сырья

Медведев Р. О., Орлов В. В.

Аспирант

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

Проблема утилизации отходов является для России крайне острой и затрагивает практически все ее регионы [1]. Исследуемые нами образцы техногенного сырья представляют собой пирит с установленным содержанием золота на уровне 1,15 г/т. В тоже время сырье отличается повышенной упорностью при переработке по классической цианидной технологии [2-3].

В данной работе рассмотрен сульфат-сульфитный гидрометаллургический способ переработки пиритового сырья. Суть метода заключается в извлечении золота при помощи соединений: сульфата натрия (Na_2SO_4) и сульфит натрия (Na_2SO_3); сульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и сульфит натрия (Na_2SO_3). Процесс осуществляли в агитаторах. В ходе проведения экспериментов исследовалось влияние концентрации компонентов на степень извлечения золота. Концентрации компонентов варьировались от 5 г/л до 25 г/л. Время выщелачивание составляло 5 ч. Проводились исследования фазового и элементного состава образцов.

По данным анализов в системе, состоящей из сульфата и сульфита натрия, наибольшая степень извлечения золота составляет 43,45 % при концентрации $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5$ г/л и $C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 15$ г/л. Для системы, состоящей из сульфата аммония и сульфита натрия наибольшая степень извлечение золота составляет 44,35 % при концентрации $C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 5$ г/л и $C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 15$ г/л.

Таким образом, представлен способ переработки упорного пиритового сырья. Перспективы дальнейшего исследования мы видим в изучении кинетики процесса выщелачивания.

Литература

[1] Гильмутдинов Р.А., Мичурин С.В., Ковтуненко С.В., Елизарьева Е.Н. К вопросу об использовании и переработке отходов горно-обогатительных комбинатов Южного Урала // Успехи современного естествознания, Пенза: Академия Естествознания, 2017, №2, 68-73.

[2] Жучков И.А., Бубеев П.П. Исследование кинетики растворения золота в кислых тиосульфатных растворах // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1992. - №5. - С. 85-91.

**Прогнозирование фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$ на уровне
четырёхкомпонентного состава методом трансляции**

Набиев А.А.¹, Солиев Л.², Борисов И.М.¹

Аспирант

¹ *Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,*

Кафедра химии, Уфа, Россия

² *Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни*

Кафедра общей и неорганической химии, Душанбе, Таджикистан

E-mail: Azamjon.94@inbox.ru

Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$ при 25⁰С. Установлено, что для данного водно-этанольного раствора солей характерно наличие 5 нонвариантных точек, 11 моновариантных кривых и 7 дивариантных полей. Построена замкнутая фазовая диаграмма исследованной системы.

Для построения диаграммы фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$ при 25⁰С были использованы диаграммы фазовых равновесий в соответствующих трехкомпонентных системах. При этом использован метод трансляции, основанный на принципе совместимости. Метод трансляции вытекает из принципа совместимости элементов строения систем из n компонентов с элементами строения системы из n+1 компонентов в одной диаграмме. Для выявления равновесных состояний в исследуемой четырехкомпонентной системе найдены нонвариантные точки в трехкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Эти результаты приведены на таблице.

Таблица 1. Равновесные твердые фазы нонвариантных точек системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$ при 25⁰С на уровне трёхкомпонентных составов

Трёхкомпонентная система	Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$	E_1^3	Te + S
	E_2^3	Me + Te
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$	E_3^3	S + C
	E_4^3	C + C·10
	E_5^3	C·1 + C·7
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_6^3	C·7 + C·10
	E_7^3	Me + C·10

Где Me – Мирабилит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Te – Тенардит, Na_2SO_4 S – Не определенная форма кристаллов, C - Na_2CO_3 , C1 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, C7 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C10 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Здесь и далее E обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы), и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. По данным табл.1. можно построить диаграмму фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O- C}_2\text{H}_6\text{O}$, на уровне трехкомпонентного состава, в виде "Развертки" призмы. На рисунке четко будет видно, как точки от уровня трехкомпонентного состава транслируются на уровень четырехкомпонентного состава. На этом примере проявляется преимущество метода трансляции над другими известными методами при изучении и прогнозировании фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых и водно-спиртово-солевых системах.

Спин-переходные комплексы на основе бис(пиразол-3-ил)пиридина

Никовский И.А.¹, Сафиуллина Э.С.,² Павлов А.А.,¹ Алешин Д.А.²

Аспирант

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: igornikovskiy@mail.ru

Спин-кроссовером называют переход вещества из одного спинового состояния в другое сопровождающееся изменением магнитного момента. Такой переход может сопровождаться изменением цвета, электрического сопротивления и других свойств [1]. С учетом такого уникального спектра свойств спин-переходные материалы могут быть использованы для создания датчиков и переключателей, на основе жидких кристаллов или тонких пленок. Наиболее простым примером спин-переходных соединений являются октаэдрические комплексы металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$. Однако, направленный дизайн таких комплексов не представляется возможным в силу неясности влияния строения лигандов и структуры комплекса на параметры спинового перехода. Одной из наиболее изученных систем являются комплексы Fe(II) с замещенными бис(пиразол-1-ил)пиридинами (1-bpp). Для них установлена зависимость температуры спинового перехода от природы заместителей в лиганде. Тем не менее уже при переходе к близкородственному лиганду бис(пиразол-3-ил)пиридину (3-bpp) наблюдаются совершенно другие закономерности, за счет влияния межмолекулярных водородных связей. В данной работе мы представляем синтез серии новых лигандов на основе 3-bpp, их комплексов с Fe(II) с целью получения новых спин-переходных соединений и установления зависимости параметров спинового перехода от строения лиганда. Лиганды ряда LR (R=Me, Et, ⁱPr) были синтезированы конденсацией соответствующих фенилгидразинов с кетоэфиром **1** (Схема 1а).

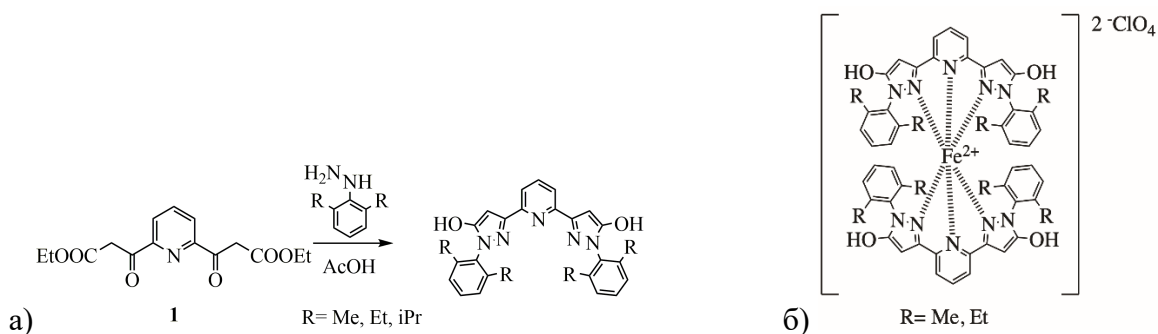


Схема 1. а) Реакция образования лиганда, б) Структура полученных комплексов.

Спиновые переходы полученных комплексов (схема 1б) были исследованы в растворе методом Эванса. Спиновое состояние и наличие спин-кроссовера в твердой фазе изучались с помощью спектрофотометрии в тонких пленках, SQUID-магнетометрии и рентгеноструктурного анализа.

Литература

[1] Halcrow M. A. Iron (II) complexes of 2, 6-di (pyrazol-1-yl) pyridines—A versatile system for spin-crossover research //Coordination Chemistry Reviews. – 2009. – V. 253. – №. 21-22. – p. 2493-2514.

Высокотемпературные резистивные газовые сенсоры на основе нанокompозитов ZnO/SiC

Платонов В.Б.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: agnes1992@yandex.ru

Возрастающие требования к охране окружающей среды приводят к необходимости разработки систем контроля выхлопных газов при высоких температурах 300 - 800 °С. Высокотемпературные газовые датчики требуют создания новых материалов, устойчивых в условиях 300 - 600 °С, обладающих газовой чувствительностью в условиях высокой влажности и недостатка кислорода. Наноструктурированные полупроводниковые оксиды SnO₂, ZnO, WO₃, In₂O₃ не могут быть использованы для таких устройств из-за дрейфа параметров сенсора при температурах выше 500 °С, возникающего вследствие изменения микроструктуры чувствительного материала. Стабильность наноструктурированных полупроводниковых оксидов при высокой температуре может быть улучшена путем создания композитных наноматериалов с использованием высокодисперсного карбида кремния SiC. Уникальные физические и химические свойства SiC: высокая теплопроводность и подвижность носителей заряда в сочетании с низкой реакционной способностью по отношению к кислороду и парам воды, обеспечивают стабильность таких композиционных материалов к температурным, радиационным, химическим и механическим воздействиям.

Нановолокна ZnO и SiC были синтезированы путем электроспиннинга растворов полимеров. Нанокompозиты ZnO/SiC (15 - 45 мол.% SiC) были получены смешением компонентов в одной однородной пасте с последующим термическим отжигом. Состав и микроструктуру материалов характеризовали методами XRD, SEM, FTIR, XPS. Электрофизические и сенсорные свойства материалов были исследованы методом *in situ* измерения электропроводности в присутствии газов-восстановителей CO и NH₃ (20 ppm) в сухих условиях (относительная влажность при 25 °С RH₂₅ = 0%) и во влажном воздухе (RH₂₅ = 30%) в диапазоне температур 400 - 550 °С. Было обнаружено, что введение SiC приводит к увеличению чувствительности нановолокон из оксида цинка к газам-восстановителям CO и NH₃ в диапазоне температур 400 - 550 °С.

Увеличение сенсорной чувствительности нановолокон ZnO при детектировании CO и NH₃ обусловлено формированием на границе раздела ZnO/SiC образуется гетероконтактная структура *n* - *n* гетероконтакта. Дно зоны проводимости *n*-ZnO лежит на 0.4 эВ ниже, чем в случае у *n*-SiC. Интерфейс *n* - *n*-перехода обеспечивает перенос электрона в зону проводимости с более низкой энергией. Увеличение концентрации носителей заряда стимулирует адсорбцию кислорода на обогащенной электронами поверхности ZnO, что приводит к усилению сенсорного отклика композитных материалов. Снижение сенсорного сигнала, наблюдаемое для всех образцов с увеличением концентрации водяного пара в газовой фазе, может быть связано с конкуренцией молекул кислорода и воды за одни и те же центры адсорбции на поверхности ZnO.

Синтез биметаллических галогенацетатов меди-неодима

Пушихина О.С.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pushikhina_chem@mail.ru

Магнитные свойства различных веществ и материалов привлекают к себе внимание не одно десятилетие. Магнетизм соединений с пониженной размерностью спиновой подсистемы является одним из наиболее интересных и быстро развивающихся направлений. Как известно, обменные взаимодействия могут осуществляться не только по кратчайшим каналам М-Э-М, но и через короткие сопряженные связи М-О-Э-О-М. Примерами могут служить соединения, где такой тип связи реализуется через нитрат/карбонат/фосфат/ванадат-ионы, а также трифлаты и различные карбоксилаты металлов [1].

На данный момент для карбоксилатных систем получено большое количество соединений, проявляющих магнитные свойства: биядерных, трехъядерных (треугольников и цепочки), четырехъядерных (тетраэдры и цепочки), а также более длинные пятиядерные (Cu-Y-Cu-Y-Cu) и шестиядерные (Cu-Eu-Eu-Eu-Eu-Cu) – внутри них сохраняется прямая последовательность мостиковых сопряжений.

Несмотря на большое количество известных соединений с олигометаллическими структурными фрагментами, данные по соединениям с протяженными 1D/2D структурами, реализуемыми через O-C-O карбоксильный мостик карбоновой кислоты (рис.1), практически отсутствуют [2,3]. В связи с этим возникает вопрос о возможности направленного дизайна протяженных структур путем введения дополнительных магнитоактивных ионов.

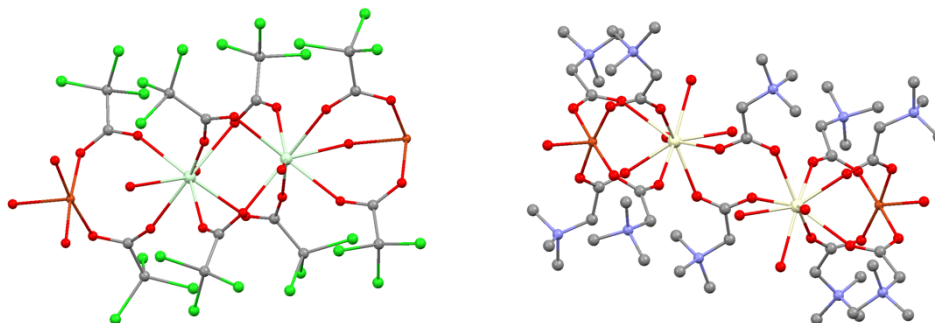


Рисунок 1. Фрагменты структуры соединений: $[CuNd_2(CCl_3COO)_8(H_2O)_4]_n$ (слева) и $[MCu(C_3H_5COO)_4(H_2O)_4]_n \cdot n(C_3H_5COO)$, где M= La, Ce, Eu, Gd (справа).

В данной работе рассмотрен способ получения биметаллических галогенацетатов меди-неодима из соответствующей кислоты и оксидов металлов. Полученные вещества идентифицированы и охарактеризованы дифракционными методами анализа в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при поддержке программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

- [1] Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2018
- [2] Chen, F., Lu, W., Zhu, Y., Wu, B., & Zheng, X. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of RE(III)-Cu(II) heteronuclear complexes with α -methylacrylic acid // Journal of Coordination Chemistry. 2010, №63(20). p. 3599–3609.
- [3] Kutlu, I., Meyer, G., Oczko, G., Legendziewicz J. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997, №34, p. 231.

Влияние лигандного фона на полупроводниковые свойства химически осажденных пленок сульфида свинца

Сарыева Р.Х.

Аспирант

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: ragneta@rambler.ru

Базовым полупроводниковым материалом для регистрации видимого и инфракрасного излучения в диапазоне 0.4–3.0 мкм является тонкопленочный PbS. Сульфид свинца относится к узкозонным полупроводникам типа A^{IV}B^{VI} с шириной запрещенной зоны ~ 0.41 эВ. Кроме того, он применяется в инжекционных лазерах, в сенсорах для определения ионов свинца в водных растворах, биосенсорах, датчиках контроля влажности, температуры и выбросов токсичных газов. Высокое значение коэффициента поглощения (~10⁵ см⁻¹) позволяет использовать сульфид свинца для изготовления солнечных элементов.

В процессе полтора часового химического синтеза, протекающего при 298 К в гидроксидной и при 353 К в гидроксидно-цитратной и этилендиамин-цитратной системах, были получены ровные блестящие слои сульфида свинца с хорошей адгезией к ситалловой подложке. Средние толщины пленок составили 390 нм для гидроксидной, 270 нм для гидроксидно-цитратной и 540 нм для этилендиамин-цитратной систем.

Основными элементами в составе пленок PbS являются свинец и сера. Наиболее близким к стехиометрическому соотношению основных элементов Pb:S является слой, полученный из гидроксидно-цитратной (0.97) системы. Во всех синтезированных пленках наблюдается незначительный избыток серы, наиболее существенный для пленок из этилендиамин-цитратной и гидроксидной систем.

Оптическая ширина запрещенной зоны определялась путем экстраполяции линейного участка зависимости квадрата произведения коэффициента поглощения на энергию фотона $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ на ось абсцисс (рис. 1).

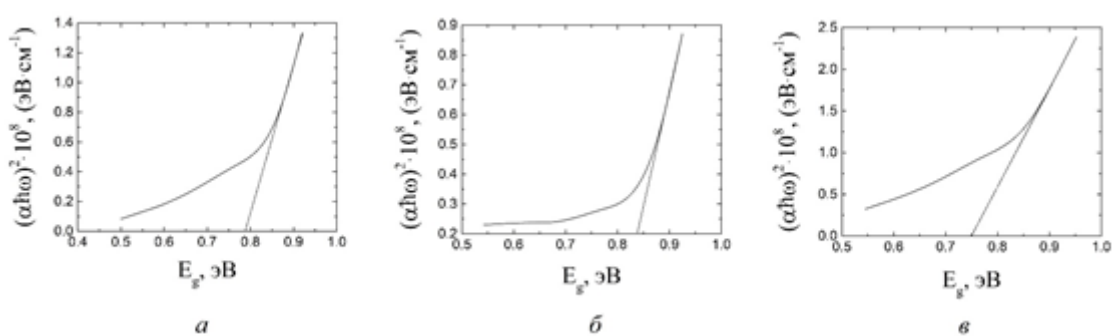


Рис. 1. Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны пленок PbS, осажденных из растворов “Pb(CH₃COO)₂-NaOH-H₂O-N₂H₄CS” (а), “Pb(CH₃COO)₂-Na₃C₆H₅O₇-NaOH-H₂O-N₂H₄CS” (б) и “Pb(CH₃COO)₂-Na₃C₆H₅O₇-C₂H₈N₂-H₂O-N₂H₄CS” (в).

Найденная оптическая ширина запрещенной зоны E_g для пленок сульфида свинца, полученных в гидроксидной системе, составила 0.79 эВ, для слоев из гидроксидно-цитратной и этилендиамин-цитратной систем 0.84 эВ и 0.75 эВ соответственно.

Увеличение E_g по сравнению со справочными значениями может быть связано с повышением содержания кислородсодержащих фаз в пленках и уменьшением среднего размера кристаллитов до 60–80 нм.

Смешанные халькогениды на основе интерметаллических фрагментов: синтез с
«минерализующим» агентом как путь к новым структурам

Строганова Е.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: stroganova_ea@mail.ru

Ранее было открыто семейство смешанных халькогенидов никеля – *p*-металлов со стехиометрией $Ni_{7-x}MCh_2$ и $Ni_{10-x}M_2Ch_2$, содержащие двумерно-бесконечные гетерометаллические блоки со структурой типа Cu_3Au , где $M = p$ -металл 13 – 15 группы, а $Ch = S, Se$ и Te . Главными особенностями строения блочных соединений является чередование гетерометаллических блоков Ni_3M с никель-халькогенидными Ni_3Ch_2 по высоте (однослойные и двухслойные фазы), а также возможность варьирования геометрии Ni_3Ch_2 : $Cu_2Sb/NaCl$ или Li_2O . На данный момент наименее изученными являются соединения с *p*-металлами 13 группы, поскольку стандартные методики твердофазного синтеза редко приводят к получению однофазных образцов. Однако с помощью высокотемпературного синтеза с использованием малых количеств йода в качестве «минерализующего» агента нами впервые были получены однофазные образцы соединений состава $Ni_{5.88}GaTe_2$ и $Ni_{9.39}Ga_2S_2$. При этом последнее соединение вообще не может быть получено при помощи стандартного твердофазного синтеза.

Кристаллические структуры $Ni_{5.88}GaTe_2$ и $Ni_{9.39}Ga_2S_2$ (рис.1) были уточнены полнопрофильным методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. При описании профиля $Ni_{10-x}Ga_2S_2$ в тетрагональной сингонии ($a = 3.5685(5)$, $c = 25.1838(4)$, $V = 320.702(1)$ Å³, $R_p/R_w/R_{Bragg} = 0.030/0.041/0.015$) было установлено, что в структуре присутствует никель-сульфидный блок только одного типа – $Cu_2Sb/NaCl$. Профиль теллурида никеля-галлия также может быть описан в тетрагональной сингонии в рамках модели остальных $Ni_{7-x}MTe_2$ ($R_p/R_w/R_{Bragg} = 0.0304/0.0408/0.030$), но детальный анализ указывает на небольшое ромбическое искажение ($a = 3.7087(4)$ Å, $b = 3.6995(4)$ Å, $c = 19.1148(1)$ Å, $V = 262.259(5)$ Å³), что не влияет принципиальным образом на описание, но все же является первым примером отклонения от тетрагональной структуры среди всех известных блочных соединений данного типа. Стоит отметить также то, что двухслойный сульфид никеля-галлия можно стабилизировать не только использованием йода, но и небольшим замещением никеля на железо. Для $Ni_{9.39}Ga_2S_2$ и $Ni_{5.88}GaTe_2$ также охарактеризованы электронное строение и магнитные свойства.

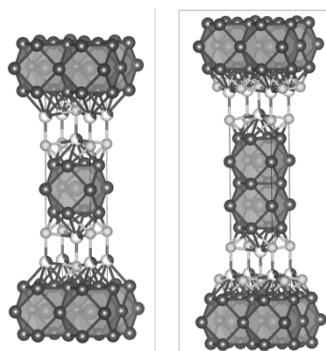


Рис. 1. Кристаллические структуры $Ni_{5.88}GaTe_2$ (модель) и $Ni_{9.39}Ga_2S_2$ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-06459) и Программы Президиума РАН (П35.2.3).

**Исследование каталитической активности оксида алюминия, полученного методом
растворного горения**

Субботин Д.И.^{1,2}, Азарцова В.В.^{1,2}, Набатова А.С.¹, Павлова Е.А.¹

Ассистент, научный сотрудник

¹ Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический
Университет), Факультет химии и материалов, С-Петербург, Россия

² Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Электрофизики
и Электроэнергетики Российской Академии Наук, С-Петербург, Россия

E-mail: subbotin1987@mail.ru

Химическая природа поверхности оксида алюминия, под которой понимают состояние и строение гидратного покрова, концентрацию и распределение по силе кислотно-основных центров, определяет, с одной стороны, адсорбционные и каталитические свойства оксида, а с другой – позволяет контролировать реакционную способность поверхности в твердофазных реакция. Указанные характеристики во многом определяются степенью гидратации поверхности и зависят от природы и текстуры исходных веществ, способа получения и кристаллографической структуры оксида алюминия.

Методом растворного горения были получены два образца оксида алюминия, где в качестве топлива использовались мочевины (U) и глицин (G), соответственно. Для определения кислотно-основных свойств, полученные образцы пропитывали нитратом никеля. Синтезированный продукт контролировали с помощью РФА. Установлено, что если при синтезе методом растворного горения использовали глицин, то получали рентгеноаморфные образцы, а в случае применения в качестве топлива мочевины – нанокристаллический Al_2O_3 .

Природа влияния оксида никеля на носитель оксида алюминия изучались с помощью следующих физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ИК-спектроскопия. Также были определены функции Гаммета и удельная поверхность образцов.

Методом рН-метрии определяли преобладающий тип кислотно-основных центров поверхности: кислоты и основания Льюиса (Me^+ , MeO^-) и Бренстеда – В-центры ($MeO-H^+$, $Me-OH^-$). Сила «закрепленных» кислот и оснований зафиксирована с помощью адсорбции молекул и выражена через их интегральную кислотность (функцию Гаммета – H_0). Функция Гаммета была оценена с помощью метода рН-метрии, измерения проводили в водной среде, имеющей рН (H_2O) = 6.4, данные представлены в таблице 1.

Измерение рН позволили установить тип кислотно-основных центров на поверхности образцов: до пропитки оксидом никеля на поверхности оксида алюминия преобладают кислотные центры, а после пропитки – основные. Методом тепловой десорбции азота была определена удельная поверхность полученных материалов (табл.1).

Таблица 1 Удельная поверхность синтезированного оксида алюминия до и после модификации

Образец	Al_2O_3 (U)	Al_2O_3 (G)	Al_2O_3 (U)+ NiO	Al_2O_3 (G) + NiO
$S_{уд.}, м^2/г$	6,4	16,5	10,4	336,6
H_0	6,6	6,4	10,6	10,7

Монокристаллы ZnO, легированные Sb, для получения р-типа проводимости

Тайбарей Н.О.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический

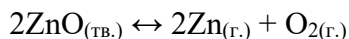
факультет, Москва, Россия

E-mail: renoa@inbox.ru

В работе предложен новый способ допирования монокристаллического ZnO сурьмой для получения полупроводниковых материалов на основе ZnO, обладающих как n-, так и р-типом проводимости.

ZnO относится к классу II-VI полупроводников. Он обладает n-типом проводимости, шириной запрещенной зоны 3,37 эВ и высокой энергией связывания экситона 60 мэВ. Такие характеристики делают его одним из лучших кандидатов на роль материала для производства светодиодов как альтернативу широко используемому GaN, что, однако, требует получения р-n перехода на ZnO. Ранее теоретическими методами [3] был рассчитан комплекс дефектов (As, Sb) $P_{Zn}-2V_{Zn}$ с сильным несоответствием допанта по ионному радиусу, ответственный за р-тип проводимости в ZnO. Такие комплексы обладают меньшей энергией образования, чем P_O , Sb_O и As_O и меньшей энергией ионизации [2], что позволяет рассчитывать на их активацию как акцепторов.

С этой целью монокристаллические пластины ZnO были отожжены в парах Sb в запаянных ампулах при различных температурах. При высоких температурах устанавливается равновесие [1]:



Свободный кислород окисляет металлическую Sb, диффундирующую в приповерхностные слои на глубину до 3 мкм, до Sb(V).

Измерения эффекта Холла позволили определить тип проводимости и концентрацию носителя в зависимости от концентрации допанта. Для всех образцов наблюдалась уменьшение концентрации носителей до значений от $1 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ по сравнению с недопированным ZnO, отожженным при тех же температурах, где концентрация носителей находится на уровне $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Изучение зависимости концентраций и подвижностей носителей от содержания Sb, установленного методом масс-спектрометрии, позволило показать акцепторный эффект Sb в ZnO, что находится в согласии с результатами, полученными теоретически. Данные РФЭС позволили определить валентное состояние Sb в образцах. Было показано, что в условиях обработки действительно образуется Sb(V), необходимая для создания акцепторного комплекса. Методом ВИМС были получены профили распределения Sb по глубине в зависимости от температуры отжига. Наблюдается корреляция между концентрацией и глубиной проникновения Sb и концентрацией основных носителей заряда от естественных доноров.

Литература

- [1] Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М., 2008.
- [2] K.M. Johansen et al., Phys. Rev. B, 84, 115203-1–115203-5 (2011).
- [3] S. Limpijumnong et al., Phys. Rev. Lett., 92, 155504-1–155504-3 (2004).

Получение тонких пленок сульфида и селенида индия методом гидрохимического осаждения

Туленин С.С., Баранова К.А., Бунаков В.В., Роговой М.С.

Молодой ученый

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: stast1989@mail.ru

Сульфид и селенид индия(III) нашли широкое применение в опто- и микроэлектронике, как соединения, обладающие рядом уникальных электрофизических свойств и выступающие в качестве основы для формирования халькопиритных соединений сложного состава $M^I M^{II} X_2$ (где M^I – Cu, Ag, M^{II} – In, Ga, Fe, X – S, Se, Te) – перспективных материалов солнечных преобразователей второго поколения.

В настоящее время существуют различные физические и химические методы получения как халькогенидов индия, так и полупроводниковых материалов в системе $Cu_2X-In_2X_3$. Одним из наиболее привлекательных является метод химического осаждения из водных растворов. Метод технологически прост, не требует наличия вакуума и высоких температур и в ряде случаев позволяет получить пересыщенные твердые растворы чего добиться другими методами практически невозможно [1, 2]. Поэтому целью данной работы являлось получение тонких пленок халькогенидов индия(III) методом гидрохимического осаждения и их исследование.

В ходе работы пленки сульфида и селенида индия(III) осаждали на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1-1, которые закрепляли во фторопластовых держателях и погружали в ректоры из молибденового стекла с реакционной смесью содержащей соль металла $In(NO_3)_3$, винную кислоту $C_4H_6O_6$, халькогенизатор, тио- или селеноамид, и ускоряющие добавки. Синтез проводили в термостатируемых условиях в течение 30-120 мин при температурах 333-368 К. В результате были получены пленки сульфида индия желто-красного цвета толщиной от 100 до 4200 нм и светло-красные пленки селенида индия толщиной от 50 до 300 нм.

По данным рентгенофазового анализа набор дифракционных отражений и соответствующих им межплоскостных расстояний свидетельствует о тетрагональной и гексагональной кристаллической структуре полученных сульфида и селенида индия, соответственно. Найденные значения постоянных кристаллической решетки для сульфида составили $a = 0.7640$ нм и $c = 3.2300$ нм, что близко для монокристалла $\beta-In_2S_3$ ($a = 0.7618$ нм, $c = 3.2295$ нм), для селенида – $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм [3, 4]. Также подтверждают образование халькогенидов индия(III) данные EDX-микроанализа, РФЭС и ПЭМ. Основными элементами являются индий и халькоген. Их содержание в исследуемых слоях соответствует формульному составу In_2S_3 и In_2Se_3 с небольшим дефицитом по халькогену. Наряду с основными элементами в образцах присутствует кислород, наличие которого связано с материалом подложки и поверхностными загрязнениями.

Литература

[1] Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Туленин С.С., Форостяная Н.А.. Екатеринбург: Урал. ун-т. 2017.

[2] Forostyanaya N.A., Maskaeva L.N., Smirnova Z.I., Santra S., Zyryanov G.V., Markov V.F., Kuznetsov M.V. // Thin Solid Films. 2018, V.657. p. 101–109.

[3] Tulenin S.S., Maraeva E.V., Maskaeva L.N., Markov V.F. // Asian Journal of Chemistry. V.29, №5. p. 995–998.

[4] Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. // ЖНХ. 2016, Т.61, №4.

Особенности структурных превращений соединений T_6E_5 на примере $Fe_{6-x}Cr_xGe_5$ и $Fe_6Ge_{5-y}Ga_y$

Халания Р.А., Зонов Е.М.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Соединения со стехиометрией T_6E_5 , где T – d -элемент, а E – p -элемент, встречаются среди интерметаллидов достаточно редко. Большинство соединений T_6E_5 кристаллизуется в структурных типах α - и β - Ti_6Sn_5 и V_6Si_5 . Также существуют соединения Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 , кристаллизующиеся в структурном типе Fe_6Ge_5 , и Cu_6Sn_5 , имеющее собственный структурный тип. Перечисленные структурные типы являются родственными, а соединения могут переходить из одного структурного типа в другой при изменении состава или температуры, как в случае с Ti_6Sn_5 .

Для выявления влияния природы замещающего элемента на кристаллическую структуру соединений T_6E_5 в данной работе исследованы два способа уменьшения общего числа валентных электронов в системе: замещение d - или p -элемента на примере замещения Fe на Cr и Ge на Ga соответственно в соединении Fe_6Ge_5 .

Образцы получали по стандартной ампульной методике из простых веществ. Первый отжиг проводили в течение 48 часов при температуре $1000^\circ C$, а второй – в течение 7 суток при $650^\circ C$. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал, что на разрезах $Fe_{6-x}Cr_xGe_5$ и $Fe_6Ge_{5-y}Ga_y$ образуются три новые фазы, имеющие стехиометрию T_6E_5 . Разрезы не являются квазибинарными, так как на них присутствуют фазы, имеющие стехиометрию, отличную от T_6E_5 .

Твердый раствор на основе фазы Fe_6Ge_5 имеет различную протяженность при замещении на Cr и Ga. В случае хрома он ограничен составом $Fe_4Cr_2Ge_5$, а растворимость Ga в Fe_6Ge_5 незначительна, несмотря на то, что соединение Fe_6Ga_5 формально изоструктурно Fe_6Ge_5 . При увеличении содержания Cr и Ga образуются фазы, имеющую кристаллическую структуру, промежуточную между Fe_6Ge_5 и α - Ti_6Sn_5 . В случае Ga область гомогенности такой фазы ограничена $2 < x < 3$, тогда как в случае Cr она ограничена $2 < y < 4$, однако в полученных образцах данного состава присутствует также $Cr_{1-x}Fe_xGe$, что говорит о возможном отклонении состава данной фазы от стехиометрии T_6E_5 . При дальнейшем увеличении содержания Ga образуется фаза, кристаллизующаяся уже в неискаженном типе α - Ti_6Sn_5 , при этом аналогичная фаза на разрезе $Fe_{6-x}Cr_xGe_5$ отсутствует.

Изменение кристаллической структуры связано с изменением вида фрагментов цепи $(E)_n$ ($n = 2 - \infty$) из атомов p -элемента. В Fe_6Ge_5 атомы Ge обособлены друг от друга. Уменьшение числа валентных электронов за счет замещения на Ga и Cr приводит вначале к образованию неупорядоченных фрагментов цепочек E_n , затем – к бесконечным линейным цепям E_n и при полном замещении Ge на Ga к отдельным гантелям E_2 (Ga_2). Соединение Cr_6Ge_5 при этом неизвестно, однако, существует близкое по составу родственное соединение $Cr_{11}Ge_8$, которое имеет линейные цепочки Ge_∞ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-13-01033.

**Рост монокристаллов смешанного фосфида-арсенида железа $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ методом
иодидного газового транспорта.**

Чернявский И.О.¹, Журенко С.В.²

Молодой ученый

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический
факультет, Москва, Россия*

e-mail: ivan-cher-87@mail.ru

Пниктиды железа FeAs и FeP кристаллизуются в структурном типе MnP (пр.гр. Pnma). Несмотря на простой состав, эти соединения демонстрируют интересные магнитными свойствами: антиферромагнитное упорядочение с образованием сдвоенной несоразмерной геликоидальной магнитной структуры (ГМС), особенности формирования которой до настоящего времени остаются неизученными. Интерес к детальному изучению магнитного поведения этих соединений, а также смешанного арсенида-фосфида $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ значительно усилился после того, как у двух изоструктурных аналогов MnP и CrAs, обладающих ГМС, был обнаружен переход в состояние сверхпроводимости под давлением. Для более глубокого понимания наблюдаемых явлений большой интерес представляет проведение измерений на крупных монокристаллах с использованием таких методов, как твердотельный ЯМР на ядрах ^{31}P и неупругое рассеяние нейтронов.

Для получения крупных монокристаллов методом газового иодидного транспорта была проведена серия экспериментов, в которых варьировали такие параметры, как температуры зоны испарения и роста, размер ампулы, количества транспортного агента и транспортируемого вещества. В результате были подобраны условия, позволяющие воспроизводимо получать монокристаллы FeP с размерами до 1 см и массой до 0.5 г. Для смешанного арсенида-фосфида $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($0 < x < 1$) впервые удалось получить кристаллы с размерами $3 \times 3 \times 2$ мм³. Полученные образцы были охарактеризованы методами XRD и EDX, монокристалличность наиболее крупных образцов FeP была подтверждена с помощью нейтронной дифракции. Наличие ГМС было продемонстрировано методом нейтронной дифракции при температуре съемки ниже $T_N = 120\text{K}$. Измерение магнитных и транспортных свойств показало хорошее соответствие литературным данным. Изучение монокристалла FeP методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{31}P позволило получить новую информацию об особенностях магнитной геликоидальной структуры этого соединения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 18-33-01282 и 17-52-80036.

Сенсорные свойства LaCoO_3 , модифицированного наночастицами Ag

Чумакова В.Т.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: valentina.chum@yandex.ru

В последнее время в качестве газовых сенсоров интерес привлекают сложные оксиды со структурой типа перовскита ABO_3 . Механизм действия таких сенсоров заключается в изменении проводимости в результате адсорбции и химических реакций на поверхности материалов. Преимущества сложных оксидов состоят в том, что сенсорные свойства можно контролировать путем частичного замещения в катионных позициях, что позволяет регулировать состав, структуру и реакционную способность нанокристаллических материалов. Цель работы – исследование влияния наночастиц Ag на электрофизические и сенсорные свойства нанокристаллического LaCoO_3 .

Нанокристаллический LaCoO_3 синтезировали золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали нитраты $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в качестве комплексообразователя – этилендиамин. Модификацию LaCoO_3 наночастицами Ag проводили методом пропитки из раствора AgNO_3 . Средний размер частиц LaCoO_3 – 60-75 нм. Площадь образцов составила 5-10 $\text{m}^2/\text{г}$. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образец LaCoO_3 был однофазным и полностью соответствовал целевой фазе со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. В образцах Ag- LaCoO_3 присутствовали две фазы – LaCoO_3 со структурой перовскита и металлическое Ag. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) Ag преимущественно находится в металлическом состоянии, но также присутствует Ag^+ из-за формирования Ag_2O на поверхности.

Исследования электрофизических свойств проводили на микроэлектронных чипах в интервале температур 50-500°C. Сопротивление LaCoO_3 составило порядка 10^6 Ом при 50°C. С повышением температуры сопротивление закономерно уменьшается. На температурных зависимостях сопротивления присутствует излом вблизи 275°C, что соответствует переходу в высокотемпературную модификацию. При модификации наночастицами Ag сопротивление LaCoO_3 увеличивается, что связано с возникновением барьера Шоттки на гетерогранице Ag/ LaCoO_3 . Сенсорные свойства LaCoO_3 и Ag- LaCoO_3 исследовали по отношению к различным газам: CO (20 ppm), NH_3 (20 ppm) и H_2S (2 ppm). Для всех образцов введение детектируемых газов в воздухе приводит к увеличению сопротивления, что характерно для p – типа проводимости. Максимальный сенсорный сигнал наблюдается при 100°C для CO, 150°C для NH_3 и 200°C для H_2S . Во всех случаях наблюдается линейная зависимость сенсорного сигнала от концентрации газов. При введении наночастиц Ag у LaCoO_3 наблюдается селективное повышение чувствительности к H_2S . Наибольшей чувствительностью обладает образец с массовой долей Ag 2%.

Взаимодействие образцов с H_2S исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (DRIFT) с помощью спектрометра с высокотемпературной камерой. На спектрах образцов в H_2S (50 ppm) при 200°C присутствуют полосы, соответствующие колебаниям связей в адсорбированном H_2S и SO_2 , образующемся в результате окисления H_2S . Для Ag- LaCoO_3 с массовой долей Ag 2% на спектрах наблюдаются наиболее интенсивные полосы 1120 (SO_2), 1340 (H_2S) и 1568 (H_2S) cm^{-1} . Это означает, что в этом случае сильнее проявляются процессы адсорбции и окисления H_2S . На спектрах Ag- LaCoO_3 присутствуют полосы Ag_2S . Формирование Ag_2S приводит к снижению барьера Шоттки на границе металл/полупроводник, что возможно объясняет причину селективности к H_2S образцов Ag- LaCoO_3 .

Влияние модификаторов PdO_x на сенсорные свойства нанокристаллического WO₃ при детектировании летучих органических соединений

Ян Л.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: yanglitsh@yandex.ru

Оксид вольфрама (WO₃) широко используется как материал для газовых сенсоров для обнаружения H₂, NO₂, NO, и летучих органических соединений (VOCs) благодаря своей стабильности и электрофизическими свойствам. Однако, сенсоры на основе WO₃ используются ограниченно, главным образом из-за невысокой селективности, сенсорного отклика и высокой рабочей температуры. В настоящей работе для улучшения сенсорных свойств WO₃ проведена оптимизация синтеза и модифицирование поверхности кластерами PdO_x – для повышения чувствительности к органическим газам.

Нанокристаллический WO₃ синтезировали путём смешения раствора (NH₄)₁₀W₂₁O₄₁·5H₂O и раствора азотной кислоты при 80°C. Осажденный гидрогель H₂WO₄ высушивали и отжигали при температурах: 300, 450, 600, 800°C. Химическое модифицирование поверхности полученных матриц WO₃ добавками Pd (1 вес. %) проводили методом пропитки. По данным рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота все образцы содержат моноклинную фазу WO₃; с увеличением температуры отжига возрастает размер области когерентного рассеяния (ОКР) и уменьшается удельная площадь поверхности материалов. Модифицирование WO₃ добавками PdO_x не влияет на фазовый состав. Состав и химическое состояние элементов исследовали методом РФЭС. Активные центры на поверхности материалов, обладающие окислительными свойствами, исследовали методом ТПВ-H₂, температура максимума поглощения H₂ (T_{max}) коррелирует с температурой отжига матрицы и присутствием модификатора: с увеличением размера частиц и степени кристалличности WO₃ T_{max} возрастает, введение PdO_x приводит к уменьшению T_{max}. Активные центры на поверхности материалов, обладающие кислотными свойствами, исследовали методом ТПД-NH₃. Общая концентрация кислотных центров снижается с увеличением размера частиц. Исследование сенсорных свойств полученных образцов проведено методом *in situ* изменения электропроводности в присутствии VOCs: ацетона (2 ppm), бензола (2.2 ppm), формальдегида (0.4 ppm). Наибольший сенсорный сигнал демонстрирует WO₃, полученный при низких температурах отжига 300°C и 450°C. Установлено, что введение PdO_x приводит к увеличению сенсорного отклика по отношению к ацетону и бензолу в 5 и 10 раз при 200°C, к формальдегиду в 10 раз при 150°C (рис. 1).

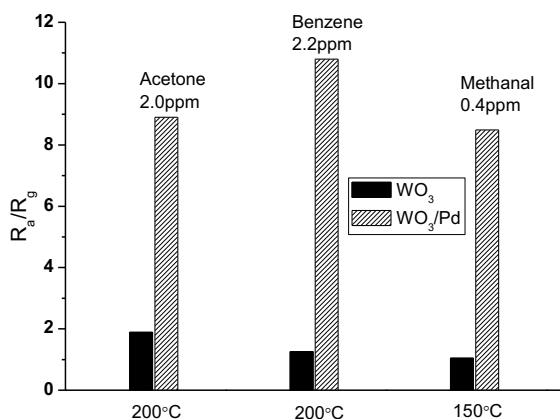


Рис. 1 Сенсорный сигнал WO₃ и WO₃/Pd по отношению к ацетону (2 ppm), бензолу (2.2 ppm), формальдегиду (0.4 ppm) при 200°C и 150°C.

The electrospun deposition of cathode for lithium-ion batteries

Kaparova B.T.¹, Erdauletov M.S.².

PhD student of specialty chemistry

¹*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²*Dubna State University, Dubna, Russia*

e-mail: balkenkaparova@mail.ru

Lithium ion batteries are the most wide-spread rechargeable battery type as they have high energy density and a low self-discharge. Electrolyte, separator and electrode components contribute to the battery performance. However, the electrodes play a key role for the cell characteristics and performance being influenced by the selection of the electrode material as well as the electrode formulation, design, and engineering. From design point of view, a desirable microstructure should provide large surface area, better contact between active material and conductive additives; at the same time proper pore architecture enhances the electrolyte penetration into the electrode improving ionic conductivity. One of the methods, which helps in fabricating the desirable and controllable porous structure, is electrospinning. It allows to deposit a sample in form of nano-fibers and nano-particles on a substrate by use of the electrostatic force.

Some authors applied the electrospinning to create nanofibers for solar and fuel cells, batteries and supercapacitors¹. The fibrous cathode have been prepared using this method as well²⁻⁵. In this work we fabricated cathode based on LiFePO₄/carbon C45 compound by electrospinning. The choice of LiFePO₄ as active material could explained as it has a low cost and non-toxicity as well as good chemical and temperature stability⁶. To overcome its inherent poor electronic conductivity, carbon C45 was utilized as conducting agent⁷. Carbon C45 seemed to be the most suitable agent due its large surface area, nano-particles size and appropriate shapes. The optimal condition for obtaining electrospun cathode was found out to be 10% polymer solution with 3 and 5% carbon additive in the composition. The selection the parameters of electrospinning also has a great influence on nonwoven mat fabrication. Thus, the process can be effective when the values of voltage and flow rate 15 kV and 0.008ml/min respectively. The distance from the needle to current collector is 15 cm while the humidity of the environment is not allowed to be more than 50% for prevention the needle clogging. The fabricated electrodes with areal capacities of up to 2 mAh/cm² were tested at the current densities from 10 to 500 mA/g in coin cells using lithium titanate as a counter electrode. The SEM-images present that LFP/C45 matrix well incorporate with PVDF fibrils. The cathode with 5% weight fraction of carbon C45 exhibit the best result with specific capacity per gram of LFP 145 mA/g at C/10 while the analogical characteristic of cathode with 3% carbon additive is 120 mA/g.

References

- [1] Liu Q., Zhu J., Zhang L., Qiu Y. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. 81(2), p. 1825–1858
- [2] Wu M. Ch., Chou H. M. // Composites Science and Technology. 2016. 127, p. 127-133
- [3] Zhou H., Ding X., Liu G. at.al. // Electrochimica Acta. 2015. 152, p. 274–279
- [4] Zhang Ch., Liang Y., at.al. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. 627, p. 91-100.
- [5] Toprakci O., Toprakci A.K.Hatice. // American Chemical Society. 2012. 4, p. 1273–1280
- [6] Bachtin K., Kaus M. at.al. // Materials Science and Engineering:B. 2016. 213, p. 98104.
- [7] Kim Ch., Kang S.H. at.al. // Journal of Electroceramics. 2013. 31 (1-2), p. 204-209.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жюри:

д.х.н., проф. Белоглазкина Елена Кимовна (председатель)

к.х.н., н.с. Дубинина Татьяна Валентиновна (секретарь)

д.х.н., проф. Вацадзе Сергей Зурабович

д.х.н., в.н.с. Аверин Алексей Дмитриевич

д.х.н., в.н.с. Ивченко Павел Васильевич

д.х.н., в.н.с. Нечаев Михаил Сергеевич

д.х.н., доц. Аверина Елена Борисовна

к.х.н., в.н.с. Латышев Геннадий Владимирович

к.х.н., доц. Антипин Роман Львович

к.х.н., доц. Сазонов Пётр Кириллович

к.х.н., с.н.с. Седенкова Ксения Николаевна

к.х.н., с.н.с., Лавров Мстислав Игоревич

к.х.н., асс. Левицкий Олег Александрович

Электрофильное йодирование 2-аминопиридинов

Агаева К.И.

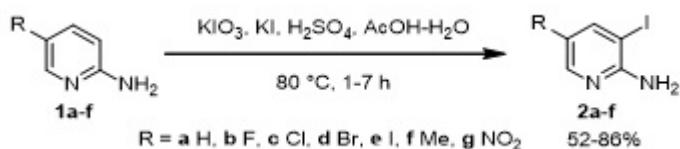
магистрант 1 г/о

Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку,
химический факультет, Баку, Азербайджан
E-mail: molniya1212@mail.ru

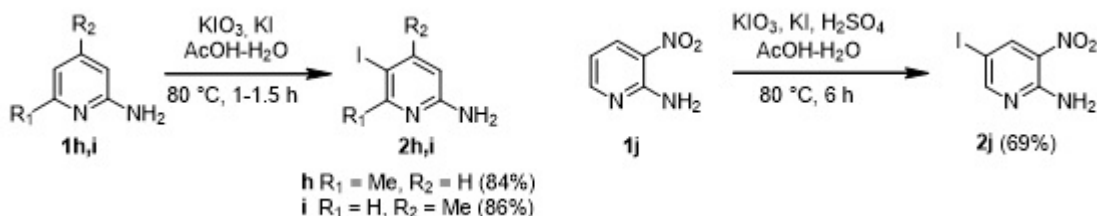
Ароматические иодпроизводные находят широкое применение в катализируемых переходными металлами реакциях кросс-сочетания для формирования C–C, C–S, C–O и C–N-связей. Также они могут быть использованы в качестве исходных субстратов для синтеза биологически активных молекул. Применение недорогих и экологически чистых неорганических реагентов делает процесс йодирования более привлекательным.

Использование NaIO_4 и NaIO_3 в качестве основных йодирующих агентов оказалось весьма эффективным в случае ряда деактивированных аренов (включая нитробензол и бензойную кислоту) [1].

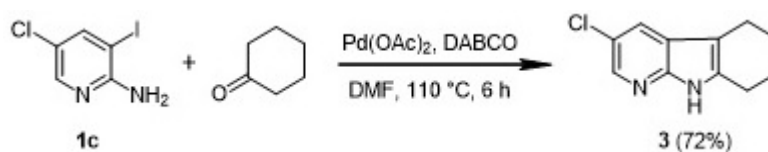
Для проведения йодирования 2-аминозамещённых пиридинов **1a-1j** нами была предложена система $\text{KIO}_3/\text{KI}/\text{AcOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$, с помощью которой были получены 10 иодзамещённых продуктов **2a-j** с очень хорошими выходами (52-86%).



В случае 4-метил- и 6-метилзамещённых 2-аминопиридинов **1h** и **1i** NH_2 - и CH_3 -группы оказывают согласованное ориентирующее влияние, что приводит к образованию иодпроизводных **2h,i** при отсутствии H_2SO_4 . Для нитропроизводных **1g,j** выходы продуктов йодирования **2g,j** оказались несколько ниже (58% и 69% соответственно).



Также была показана возможность использования Pd-катализируемой внутримолекулярной реакции Хека для синтеза 3-хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо[2,3-b]индола (**3**) из 2-амино-3-иод-5-хлорпиридина (**1c**) с выходом 72%.



Литература

1. Kraszkievicz L., Sosnowski M., Skulski L. Oxidative Iodination of Deactivated Arenes in Concentrated Sulfuric Acid with I_2/NaIO_4 and KI/NaIO_4 Iodinating Systems // *Synthesis*. **2006**. №7. P.1195–1199.

Выражаю огромную благодарность своим научным руководителям:
с.н.с., к.х.н. Алексееву Р.С. и проф., д.х.н. Теренину В.И.

Циклопропильные производные α -аминокислот в составе Шиффовых комплексов Ni(II): синтез и электрохимическое раскрытие цикла
Агламазова О.И., Левицкий О.А., Магдесиева Т.В.

Студент, 6 курс специалитета

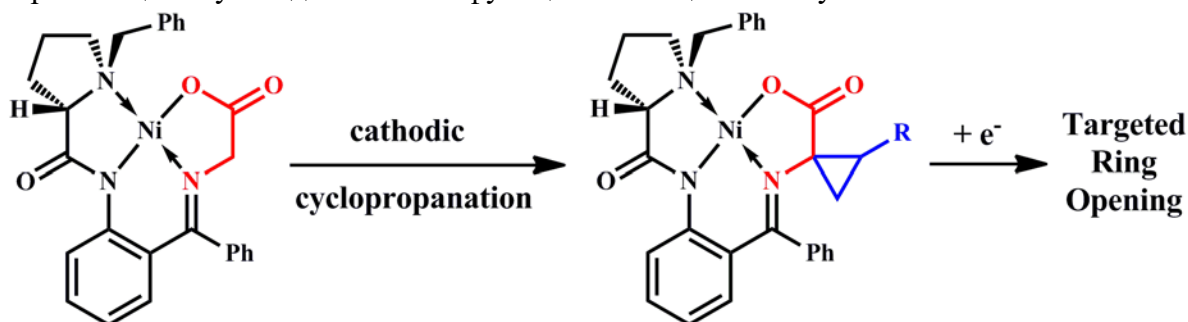
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aglamazova.olya@gmail.com

Функционализация аминокислот в координационной сфере хиральных комплексов Ni(II) – это удобный путь к получению широкого спектра ранее неизвестных аминокислот, которые находят широкое применение в биологии, медицине, фармацевтической промышленности и т.п. Введение циклопропильного фрагмента в аминокислоты представляет особый интерес, поскольку, с одной стороны, соединения этого типа входят в состав многих лекарственных препаратов (например, *hepatitis C virus NS3/4A protease inhibitors*). С другой стороны, наличие α -циклопропильного фрагмента – это путь к дальнейшей функционализации, открывающей новые синтетические возможности. К настоящему времени описан стереоселективный синтез только двух кислот этого типа: 1-амино-2-винилциклопропанкарбоновой и 1-амино-2-карбозоксициклопропанкарбоновой кислоты в составе хирального основания Шиффа, координированного с Ni(II).

В рамках представленной работы предложены новые синтетические подходы к α,α -циклопропанированию аминокислоты в составе Шиффовых комплексов Ni(II), как химические, так и электрохимические. Это позволило получить непосредственные прекурсоры ранее неизвестных циклопропил-содержащих аминокислот в виде индивидуальных диастереомеров.

Электрохимическая анодная или катодная активация реагентов существенно расширяет синтетические возможности химика-органика. Сочетание стереонаведения с редокс-активностью делает Шиффовы комплексы Ni(II) подходящими объектами для реализации стереоселективных превращений, активируемых переносом электрона [1-3]. В работе исследованы электрохимические свойства циклопропил-содержащих Шиффовых комплексов Ni(II) и впервые показана возможность стереоселективного электрохимического восстановительного раскрытия циклопропильного кольца, открывающего путь к дальнейшей функционализации молекулы.



Литература

- [1] T. Magdesieva, O. Levitskiy et al, *Organometallics* 33 (2014) 4629–4654
- [2] O. Levitskiy, Yu.Grishin, T. Magdesieva, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 2704–2708
- [3] O. Levitskiy, Yu.Grishin, T. Magdesieva, *Tetrahedron Letters* 59 (2018) 2831–2834

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-03-00322\18)

Нуклеофильное раскрытие спиро[оксиндол-3,1'-циклопропанов] аминами: Новая стратегия синтеза спиро[оксиндол-3,2'-пирролидонов]

Акаев А.А.

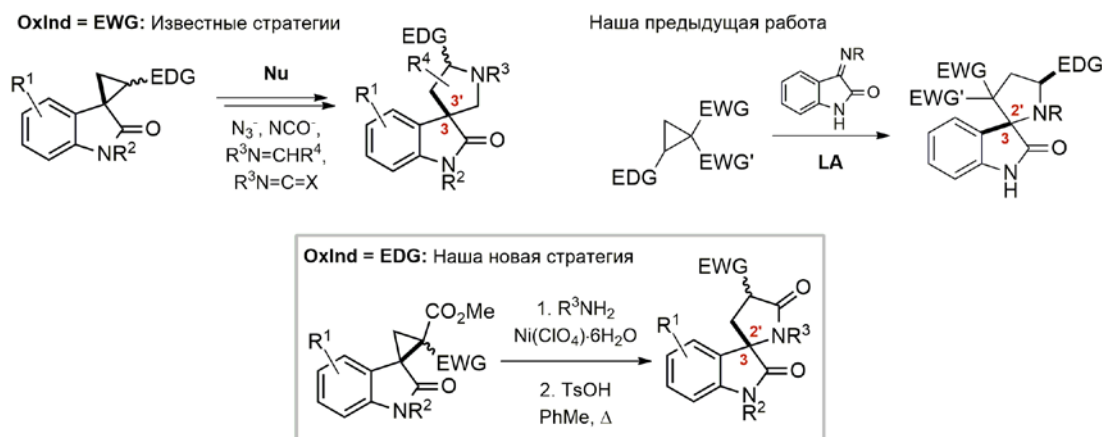
Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: aikai93@mail.ru

Спиро[оксиндолпирролидины] являются одними из наиболее изученных соединений семейства спирооксиндолов благодаря своей способности ингибировать взаимодействие белков p53 и MDM2, что приводит к регрессии раковых клеток [1–3]. Это делает актуальным поиск новых синтетических подходов к таким структурам. При этом, наиболее интенсивно разрабатываются методы синтеза спиро[оксиндол-3,3'-пирролидинов], поскольку к данному подклассу относятся природные соединения. Однако было показано, что изомерные им спиро[оксиндол-3,2'-пирролидины] также проявляют биологическую активность, в том числе противораковую.

Одними из возможных предшественников спиро[оксиндолпирролидинов] являются донорно-акцепторные спиро[оксиндолциклопропаны]. На сегодняшний день известен ряд синтетических стратегий, основанных на трансформациях таких циклопропанов, содержащих оксиндольный фрагмент в качестве акцепторной группы, в спиро[оксиндол-3,3'-пирролидины] [4–6]. Недавно в нашей научной группе был разработан подход к спиро[оксиндол-3,2'-пирролидинам] на основе [3+2]-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих различные активирующие заместители, к иминооксиндолам [7]. В настоящей работе был предложен новый метод синтеза спиро[оксиндол-3,2'-пирролидонов], основанный на реакции нуклеофильного раскрытия аминами донорно-акцепторных циклопропанов, содержащий оксиндольный фрагмент в качестве донорной группы.



Литература

1. Yu, B.; Yu, D. B.; Liu, H. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 673–698.
2. Yujun, Z.; Aguilar, A.; Bernard, D.; Wang, S. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1038–1052.
3. Ribeiro, C. J. A.; Rodrigues, C. M. P.; Moreira, R.; Santos, M. M. M. *Pharmaceuticals* **2016**, *9*, 25–57.
4. Akaev, A. A.; Villemson, E. V.; Vorobyeva, N. S.; Majouga, A. G.; Budynina, E. M.; Melnikov, M. Ya. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5689–5701.
5. Zaytsev, S. V.; Ivanov, K. L.; Skvortsov, D. A.; Bezzubov, S. I.; Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8695–8709.
6. Marti, C.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11505–11515.
7. Akaev, A. A.; Bezzubov, S. I.; Desyatkin, V. G.; Vorobyeva, N. S.; Majouga, A. G.; Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M. *J. Org. Chem.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.joc.8b03208.

Синтез η^6 -аренхромтрикарбонильных производных 1,3-оксазолидины и 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов

Аксенова Н.А., Тимофеева А.А.

Аспирант, студент

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

ohmyglobnat@gmail.com

Синтез комплексов переходных металлов, содержащих в своей координационной сфере N, O – гетероциклические лиганды, такие как 1,3-оксазолидины и 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазины, является интересной исследовательской задачей. Изучается возможность их практического применения в качестве уникальных катализаторов, органических полупроводников, линкерных соединений, а также материалов для нелинейной оптики. Наиболее перспективным методом синтеза такого рода π -комплексов является прямая реакция ароматических производных вышеупомянутых гетероциклических соединений с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или его производными, например, $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, которая проходит в соответствии со схемой 1 (в случае 1,3-оксазолидинов) и со схемой 2 (в случае 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов):

Схема 1

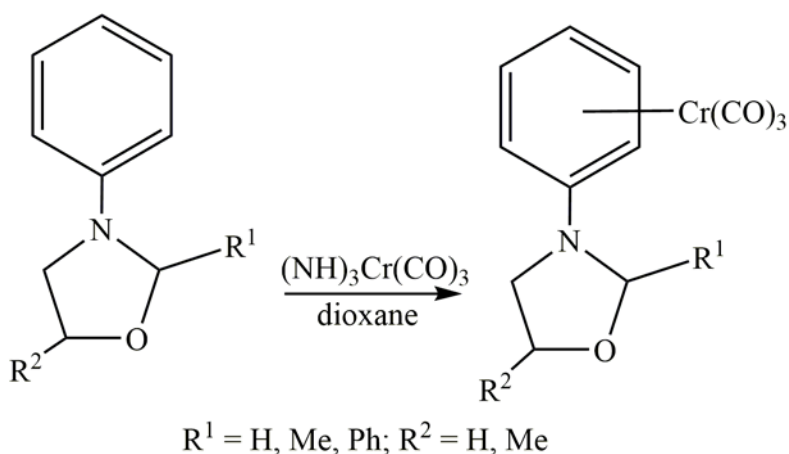
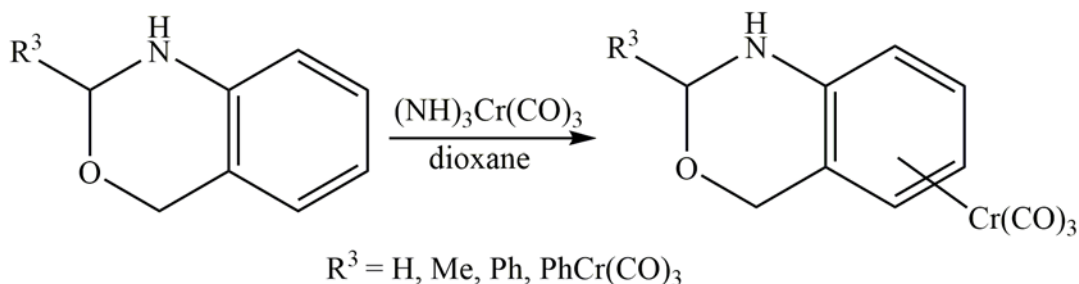


Схема 2



Полученные продукты выделены методом колоночной хроматографии, очищены перекристаллизацией из смеси гексан-этилацетат и охарактеризованы с помощью ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР ^1H - спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Краунсодержащие непредельные соединения: синтез и комплексообразующие свойства

Александрова Н. А.

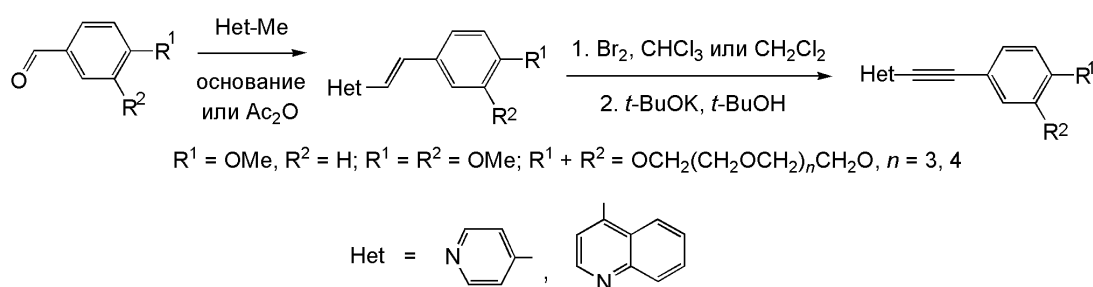
Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,

Российская Федерация

Младший научный сотрудник

E-mail: Naha11@rambler.ru

Краунсодержащие и метоксипроизводные гетарилфенилэтиленов получены конденсацией метилгетероциклов с бензальдегидами в присутствии основания. Разработан новый метод синтеза 18-краун-6-содержащего стирилпиридина конденсацией реагентов в среде уксусного ангидрида [1].



Мы разработали также простой и эффективный синтез краунсодержащих и метоксипроизводных гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина. Целевые соединения получены последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования соответствующих гетарилфенилэтиленов [2].

Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с кавитандами – β -циклодекстринами, кукурбит[7]урилом и катионами металлов исследовали методами электронной и ЯМР ^1H -спектроскопии в водно-органических смесях. Были изучены спектральные свойства и определена устойчивость образующихся комплексов. Для комплексов включения типа «гость–хозяин» с кавитандами установлено псевдоротацановое строение [3].

Литература

1. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Н. А. Александрова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 2459-2472.
2. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Н. А. Александрова, С. К. Сазонов, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 146-155.
3. Л. С. Атабекян, Н. А. Александрова, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. П. Громов, А. К. Чибисов *Химия высоких энергий*, 2017, 51, 204-209.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00020), РФФИ (проект № 18-03-00214).

Супрамолекулярные полимеры на основе новых деказамещенных производных пиллар[5]арена, содержащих пиридиновые фрагменты: синтез и сорбционные свойства

Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Стойков И.И.

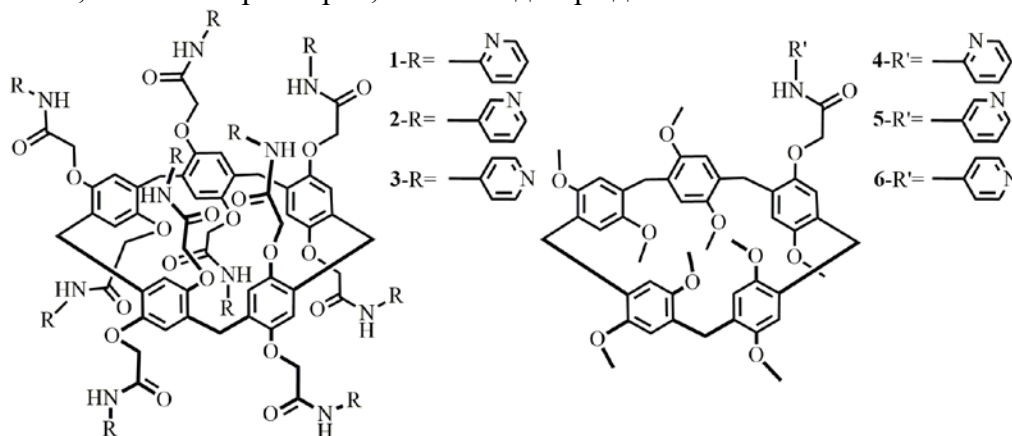
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: a.julia.1996@mail.ru

В настоящее время супрамолекулярные полимеры являются перспективными кандидатами для создания новых материалов, сочетающих в себе уникальные свойства супрамолекулярных и макромолекулярных систем. Наличие металла в структуре полимера может способствовать формированию сложной пространственной координации и организации полимерной структуры и, как следствие, может привести к проявлению им магнитных, окислительно-восстановительных, фотофизических свойств.

В данной работе были синтезированы новые моно- и деказамещенные производные пиллар[5]арена **1-6**, содержащие пиридиновые фрагменты. Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физических методов: ЯМР H^1 , C^{13} , ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, состав подтверждён элементным анализом.



Также были изучены комплексообразующие свойства макроциклов **1-6** по отношению к катионам d-металлов (Cu^{2+} , Pd^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}). Методом электронной спектроскопии поглощения были установлены количественные характеристики образующихся комплексов. Константы устойчивости комплексов были определены методом УФ-титрования, а стехиометрия - методом изомольных серий (Job's method). На основе макроцикла **3** с катионами Cu^{2+} , Pd^{2+} были получены металл-координационные супрамолекулярные полимеры, которые проявили себя в качестве адсорбентов для ряда нитрофенолов в воде. Структура и состав полимеров была подтверждена методами термогравиметрического анализа, элементного анализа, рентгено-фазового анализа, а морфология установлена методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ).

Таким образом, введение пиридиновых фрагментов в структуру пиллар[5]арена позволило впервые получить супрамолекулярный металлоорганический полимер на основе деказамещенного производного пиллар[5]арена **3**. Данные полимеры продемонстрировали селективную сорбционную способность по отношению к ряду нитрофенолов, что может найти применение в разработке новых адсорбентов для извлечения нитрофенолов из сточных вод, так как нитрофенолы относятся к высокотоксичным гидрофильным органическим поллютантам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№18-73-00201).

Синтез конъюгатов на основе ингибитора простатического специфического мембранного антигена (ПСМА) с повышенной водорастворимостью для адресной доставки диагностических агентов

Алили Г.Р.¹, Петров С.А.²

Студент

¹*Филиал Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова в г. Баку, Химический факультет, Баку, Азербайджан*

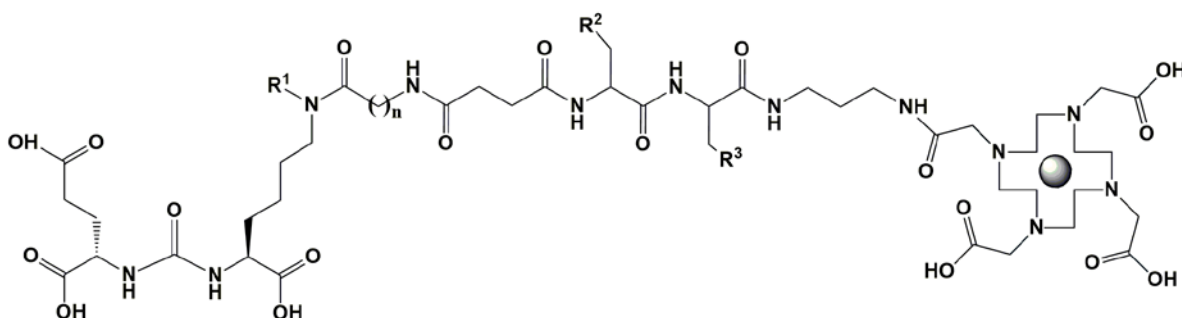
guseinalili@gmail.com

²*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

Рак предстательной железы относится к наиболее широко распространенным злокачественным новообразованиям, являющимся вторым по смертности онкологическим заболеванием среди мужчин в мире [1].

В последние годы все большее внимание исследователей и врачей привлекает адресная доставка диагностических агентов, при которой в качестве перспективной биологической мишени (маркер рака) рассматривается простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) [2]. Данный белок локализован на поверхности клеток простаты, для которого характерна суперэкспрессия в опухолевых клетках, что позволяет использовать его в качестве мишени для адресной доставки диагностических агентов в раковые клетки [3].

В рамках данной работы исследуются синтетические подходы к созданию конъюгатов на основе мочевины для адресной доставки диагностических агентов. Внедрение хелатного комплекса с радиоизотопом (⁶⁸Ga) в концевую часть конъюгата делает возможным визуализацию злокачественных образований у пациентов.



Литература

1. Siegel R, Ma J, Zou Z, Jemal A. Cancer statistics, 2014. CA Cancer J Clin 2014; 64:9–29;
2. Hudson DL. Epithelial stem cells in human prostate growth and disease. Prostate Cancer Prostatic Dis 2004; 7:188–94;
3. Schmittgen TD, Teske S, Vessella RL, et al. Expression of prostate specific membrane antigen and three alternatively spliced variants of PSMA in prostate cancer patients. Int J Cancer 2003; 107:323–9.

Изучение взаимодействия дифенилфосфита с гексакарбонилметаллами группы хрома в присутствии бидентатных азотсодержащих лигандов

Андреева М.А., Галимуллин Р.Н., Колпакова Е.В., Курамшин А.И.

Студент, 5 курс специалитета

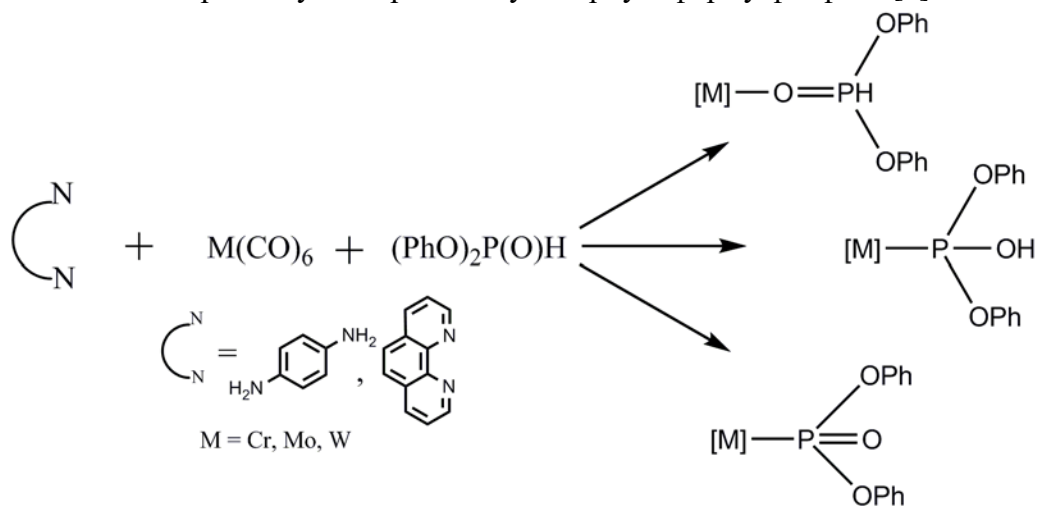
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

maruhauhuk20@gmail.com

Фосфорорганические соединения используются в органическом синтезе, фармацевтике и материаловедении, наиболее притягательными для практического применения являются соединения с фрагментом C–P(=O).

В последние десятилетия появилось значительное количество работ, посвященных образованию связи P–C путем взаимодействия гидрофосфорильных соединений с бидентатными азотсодержащими лигандами. Реакции подобного типа нередко ускоряются комплексами платины и палладия, однако перспективной кажется замена комплексов этих металлов на производные других, более дешёвых и менее токсичных, проявляющих меньшую опасность для организма переходных металлов, к которым, например, могут относиться металлы группы хрома.

Мы исследовали взаимодействие дифенилфосфита с гексакарбонильными комплексами металлов группы хрома в присутствии таких азотсодержащих лигандов, как 1,10-фенантролин и 1,4-диаминобензол. Ранее было показано, что диалкилфосфиты взаимодействуют с $M(CO)_6$ с образованием фосфаметаллоорганической частицы, содержащей стабилизированную гидрокситаутомерную форму фосфита [1].



Исследования показали, что в реакционных смесях, содержащих эквимольные количества комплексов металла и лигандов, реакция диалкилфосфитов с металлокомплексами меняет свое направление. В докладе будут обсуждены особенности взаимодействия систем, изученных с помощью ЯМР и ИК спектроскопии, а также квантовохимическими методами.

Литература

1. Plotnikova A.V, Kuramshin A.I, Galkin V.I. The acidity of the hydroxy-tautomeric form of dimethylphosphite stabilized with chromium group metals // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2016, Vol.191, Is.11-12, P. 1568-1569.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00445

Реакция гидразинов с донорно-акцепторными циклопропанами: синтез производных гексагидропиридазинов и дигидроиндено[1,2-с]пиридазинов

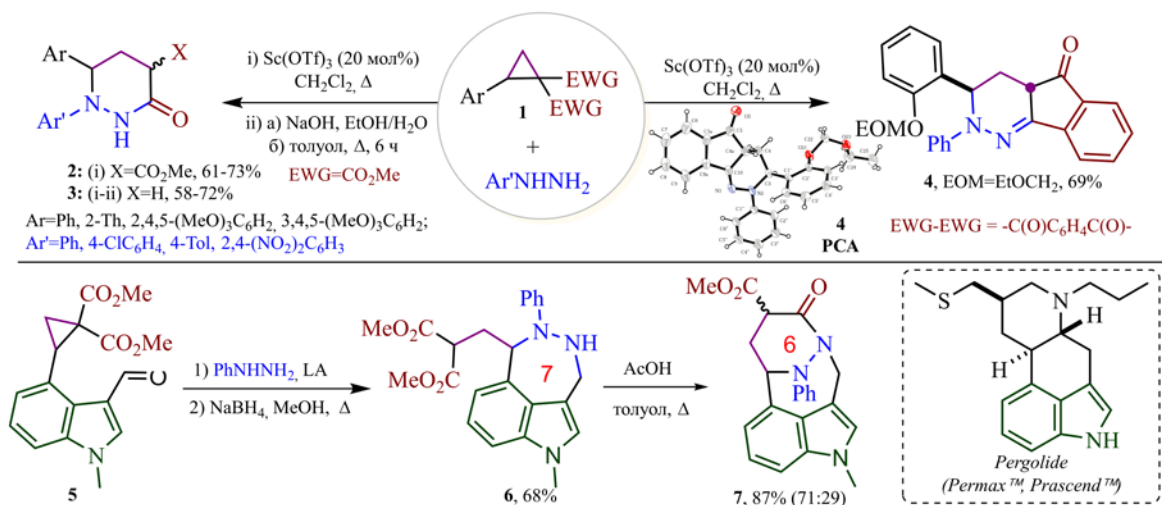
Анисович К.В.

Студент 3 курса

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

E-mail: anisovich9@gmail.com

Реакции раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) различными азотсодержащими нуклеофилами положены в основу методов синтеза широко спектра гетероциклических систем, в том числе природных и синтетических биоактивных соединений. К настоящему времени систематически изучены реакции ДАЦ с аминами, амидами, нитрометаном, азид-ионом, однако взаимодействие с гидразинами до сих пор является почти неизученной областью [1]. Интригу взаимодействия и сложность в достижении селективности в этом процессе определяют как амбидентный характер бинуклеофильных агентов – гидразинов, – так и присутствие в молекулах ДАЦ нескольких электрофильных центров. Данная работа посвящена изучению катализируемого кислотами Льюиса взаимодействия ДАЦ **1** с арилгидразинами. Было показано, что при кипячении циклопропанов **1** в хлористом метиле в присутствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ единственным типом продуктов являются соединения **2,4**, содержащие пиридазиновый фрагмент. Последующее омыление и декарбоксилирование **2** приводит к получению 1,6-диарилтетрагидропиридазинов **3**. Кроме того, найдено, что взаимодействие 2-(3-формилиндолил)циклопропана **5** с гидразинами с последующим восстановлением циклического имина и вторичной циклизацией открывает простой путь к синтезу тетрациклических систем **7**, являющихся аза-аналогами эргот-алкалоидов.



Работа поддержана РФФИ (грант 18-03-00954).

[1]. Chagarovskiy, A. O.; Ivanova, O. A.; Shumsky, A. N.; Trushkov, I. V. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2017**, 53, 1220–1227.

Синтез и исследование свойств конъюгата цианинового красителя и порфирина

Антипина А.Л.

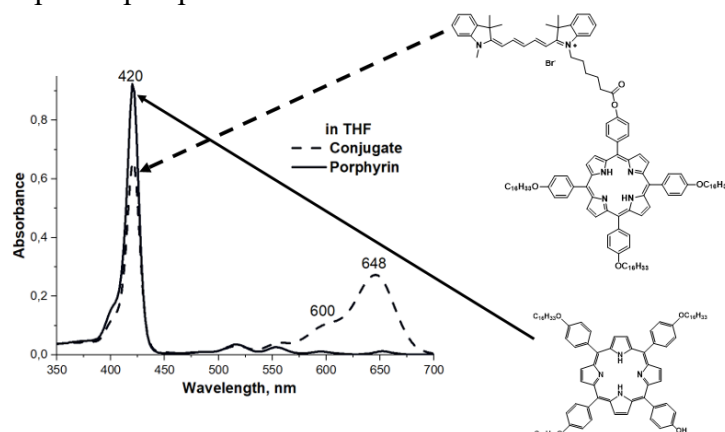
студент

МИРЭА-Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, естественно-научный факультет, Москва, Россия

antipina.anyu2010@yandex.ru

Использование порфиринов и их производных в медицине в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в фотодинамической терапии (ФДТ) рака представляет особый интерес, так как в настоящее время онкологические заболевания являются одной из главных причин смертности по всему миру [1]. В связи с этим в последние годы активно изучаются гибридные порфириновые системы, обладающие уникальными физическими, химическими и спектроскопическими свойствами [2]. Среди них особое место занимают конъюгаты тетрапиррольных и цианиновых красителей, поскольку данные соединения могут служить агентами для визуализации и терапии злокачественных опухолей головного мозга и других новообразований [3].

В работе был получен конъюгат Су5-карбоновой кислоты и мезо-арилзамещенного порфирина, а также были изучены спектральные, флуоресцентные свойства конъюгата, составляющих его отдельных компонентов в водно-органической системе и мицеллярных водных растворах различных ПАВ.



Цитотоксичность исходных соединений и полученного конъюгата (МТТ-тест) проверяли на клеточной линии НЕК 293. Были определены пороговые концентрации, которые составили для исходного порфирина $0,14 \cdot 10^{-6} \text{M}$, цианина $0,17 \cdot 10^{-6} \text{M}$ и конъюгата $0,12 \cdot 10^{-6} \text{M}$.

Литература

1. Миронов А.Ф. Фотодинамическая терапия рака – новый эффективный метод диагностики и лечения злокачественных опухолей // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 8. – С. 32-40.
2. Rostami M., Rafiee L., Hassanzadeh F., Dadrass A.R., Khodarahmi G.A. Synthesis of some new porphyrins and their metalloderivatives as potential sensitizers in photodynamic therapy // Research in Pharmaceutical Sciences. – 2015. – V. 10(6). – P. 504-535.
3. James N.S., Joshi P., Ohulchanskyy T.Y., Chen Y., Tabaczynski W., Durrani F., Shibata M., Pandey R.K. Photosensitizer (PS)-cyanine dye (CD) conjugates: impact of the linkers joining the PS and CD moieties and their orientation in tumor-uptake and photodynamic therapy (PDT) // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2016. V. 122. – P. 770-785.

**Новые тандемные реакции
ацилирования-перегруппировки нитросоединений
как путь к синтезу функционализированных оксимов**

Антонова Ю. А.

Студентка 2 курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: julantonova24@gmail.com

Гетероатомные [3,3]-сигматропные перегруппировки, промотируемые разрывом слабых связей N–N/N–O с образованием более сильных связей C–N/C–O, позволяют направленно модифицировать углеродный скелет молекулы. Нитроалканы являются удобными предшественниками соединений, содержащих оксиенаминовый фрагмент C=C–N–O [1]. Мы предположили, что ацилирование нитроалканов приведет к реакционноспособным *N*-ацилокси-*N*-оксиенаминам, которые вследствие наличия 1,5-диеновой системы будут претерпевать [3,3]-сигматропную перегруппировку.

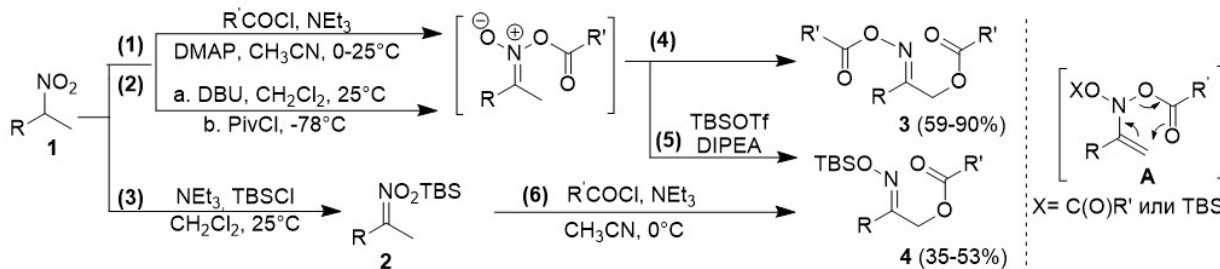
В результате проведенных исследований были разработаны новые методики синтеза различных производных α -ацилоксиоксимов путем [3,3]-сигматропной перегруппировки *in situ* сгенерированных *N*-ацилокси-*N*-оксиенаминов **A**. Особое внимание уделено получению бисацилированных гидроксиоксимов **3** (путь (1)+(4)). Установлены оптимальные условия реакции и важность использования CH₃CN и каталитических количеств DMAP.

Изучено влияние стерических факторов на региоселективность реакции для несимметрично замещенных субстратов. Обнаружено, что реакция региоселективна при наличии в молекуле нитросоединения **1** третичного β -углеродного атома. Исследована область применения реакции ацилирования нитроалканов и показано, что данная методика позволяет получать α -ацилоксиоксимы, содержащие различные функциональные группы (карбоксильную, ацетальную, TBS-защищенную спиртовую) с хорошими выходами.

Предложено два подхода к синтезу силиловых эфиров α -ацилоксиоксимов **4** из нитросоединений **1** (путь (2)+(5)) и силилнитронатов **2** (путь (3)+(6)) и разработаны методики для их реализации. Установлено, что в молекуле *N*-ацилокси-*N*-силилоксиенаминов (**A**, X=TBS) происходит селективная миграция карбоксильной группы.

Все полученные продукты охарактеризованы методами одномерной и в ряде случаев двумерной ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-13-01411).



Литература:

1. Tabolin A.A., Ioffe S.L. Rearrangement of *N*-oxyenamines and related reactions //Chem. Rev, 2014. С. 5426–5476.

Амфифильные самособирающиеся терпеноидные структуры на платформе тиакаликс[4]арена

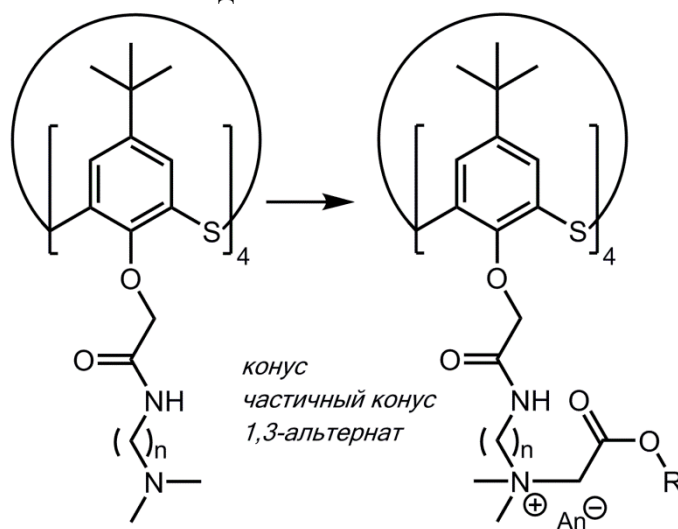
Ахмедов А.А., Шурник Д.Н., Падня П.Л.

Аспирант

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

E-mail: naive2294@gmail.com

Одной из важных проблем фармацевтической и супрамолекулярной химии является дизайн новых, нетоксичных макроциклических структур для стабилизации и пролонгации действия белков с противоопухолевой активностью. В качестве систем инкапсуляции могут выступать водорастворимые амфифильные наноконтейнеры (капсулы) нового поколения. Использование амфифильных макроциклов, способных к формированию самоассоциатов, будет способствовать инкапсуляции, компактизации и дозированному высвобождению лекарственного препарата, что значительно снизит его токсичность, а также приведёт к пролонгированности действия терапевтического агента вследствие замедления его высвобождения.



Целью исследования является синтез и изучение свойств амфифильных тиакаликс[4]аренов, содержащих фрагменты гераниола и фарнезола. Введение в структуру макроциклов терпеноидных фрагментов позволит увеличить биосовместимость и повысить эффективность взаимодействия с клетками опухолей. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов – ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопией, масс-спектрометрией, индивидуальность подтверждена ТСХ, а состав – элементным анализом. Способность полученных соединений образовывать самоассоциаты была изучена методом динамического светорассеяния. Было показано, что полученные соединения в воде образуют наноразмерные агрегаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20148).

Синтез и свойства оснований Манниха полученных взаимодействием 2-(метилциклоалкил)крезолов аминоктилонилимидазолином

Н.А.Бабаева, З.З.Агамалиев

Докторант, к.т.н.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

E-mail: nazrin.babayeva95@gmail.com

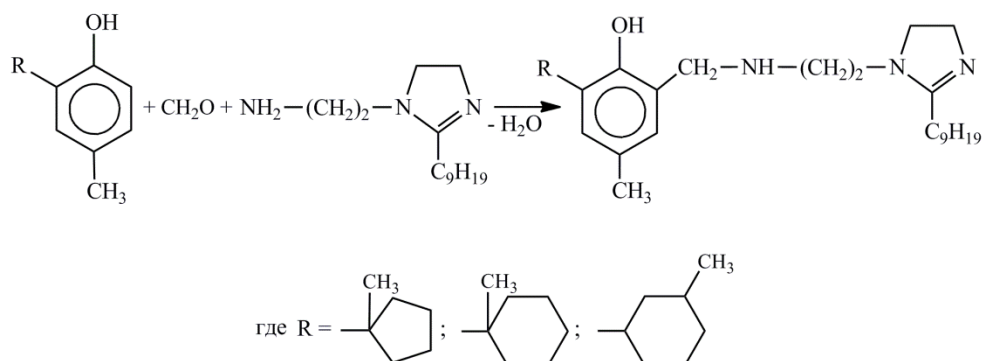
Алкилфенолы, имеющие в структуре аминные фрагменты в значительной степени усиливают действия антиоксидантов фенольного типа [1,2].

Представленная работа посвящена синтезу 2-циклоалкил-4-метилфенолов, получению на их основе аминокетилированных производных оснований Манниха и испытания их в качестве антиоксиданта моторного масла М-8 при высокой температуре (200°C).

Синтез имидазолиновых производных осуществляли в две стадии.

I стадия – циклоалкилирование п-крезола 1(3)-метилциклоалкенами в присутствии цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислоты на лабораторной установке периодического действия. С целью нахождения оптимальных условий процесса циклоалкилирования изучены влияния температуры реакции, времени реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора на выход и селективность. 2[1(3)-метилциклоалкил]-4-метилфенолы были получены с выходом 72.5-76.7% от теории на взятый п-крезол; с селективностью 92.6-95.4% по целевому продукту.

II стадия – аминокетилирование 2-циклоалкил-4-метилфенолов с формальдегидом и аминоктилонилимидазолином осуществляли по схеме:



Реакцию осуществляли при температуре 80°C в течение 2 ч в присутствии растворителя (бензол).

Целевые продукты – 2-гидрокси-3[1(3)-метилциклоалкил]-5-метилбензиламиноэтил-онилимидазолины получили с выходом 71.7-79.3% от теории.

Синтезированные имидазолины были испытаны в качестве антиоксидантов к моторному маслу М-8 по ГОСТ-у 11063-77.

Количество добавляемых в масло антиоксидантов составляет 0.5%. Испытания дали положительные результаты.

Литература

1. Чукичева И.Ю., Стерихин Л.В., Кучин А.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилировании фенола камфеном. ЖОХ. 2008. Т.44. №1. С.69-73.
2. Сардарова С.А., Агамалиева М.М., Пашаджанов А.М. О реакционной способности 2-гидроксиацетофенонов при аминокетилировании по Манниху // Химические проблемы, 2017, №3, с.304-307

Восстановление 2,4,5-триарилимидазолинов металлическим натрием

Базанов Даниил Романович

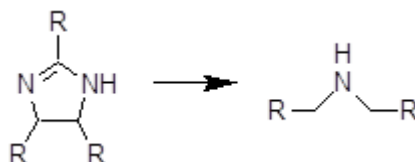
Аспирант 4 курса

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

E-mail: daniil_bazanov@mail.ru

Восстановление имидазолинов является интересной задачей, так как продукты реакции восстановления имидазолинового кольца (имидазолидины) при гидролизе в кислой среде приводят к образованию 1,2-диаминов, которые в случае цис-конфигурации заместителей в положении 4,5 имидазолинового кольца являются строго эритро-изомерами. Один из способов восстановления с получением 1,2-диаминов - действие амальгамы алюминия на раствор соответствующего имидазолина в тетрагидрофуране [1]. С другой стороны, интересно изучить другие способы восстановления.

В данной работе представлен способ восстановления 2,4,5-триарилимидазолинов металлическим натрием в тетрагидрофуране в присутствии изопропилового спирта. Реакция восстановления приводит к образованию вторичного амина симметричного строения с выходом до 80%. Реакция проведена для трех производных имидазолинов, продукты охарактеризованы спектрами ЯМР, т.пл., масс-спектрами высокого разрешения. Экспериментальные данные соответствуют литературным



Условия: Na, ТГФ, изопропиловый спирт. R = Ph, 4-MeOPh, 4-MePh.

Литература

1. I. V. Bessonov, N. A. Lozinskaya, V. R. Katashova, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, Stereoselective synthesis of 1,2-diamino-1,2-diarylethane derivatives, Russian Chemical Bulletin, <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0238-z>

Новый подход к созданию высокофлуоресцентных аналогов хромофора GFP

Балева Н.С.

Научный сотрудник

Институт биоорганической химии

им. академиков М.М. Шемкина и Ю.А. Овчинникова РАН (ИБХ), Москва, Россия

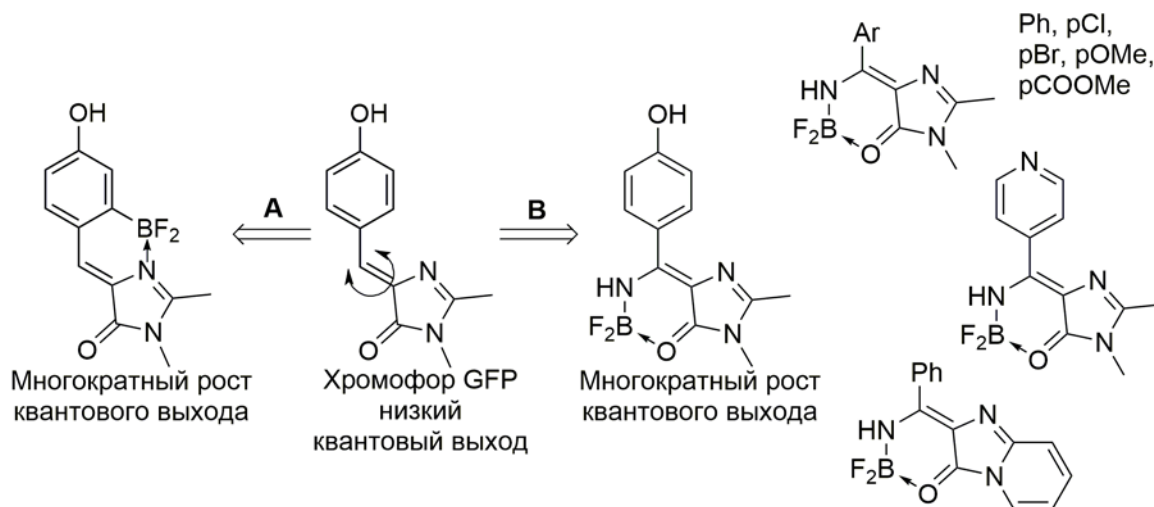
E-mail: nsbaleeva@gmail.com

Явление флуоресценции находит широкое применение в различных областях науки и техники. Особенно важную роль флуоресценция сыграла в развитии биологических исследований. Поскольку большая часть соединений в клетке бесцветна, наблюдение за ними невозможно без предварительного введения каких-либо меток. На сегодняшний день разработано немало методов маркирования и типов меток, но флуоресцентные маркеры являются самыми популярными.

Потенциальными претендентами на роль флуоресцентных красителей являются хромофоры флуоресцентных белков. Эти соединения имеют самые различные цвета, небольшой размер и высокую степень гидрофильности. Однако они обладают крайне низкой флуоресценцией (квантовый выход меньше 0,01 %).

Ранее нами было установлено, что ключевую роль в поведении этих соединений играет подвижность бензилиденового фрагмента – введение фиксирующей группы приводит к многократному увеличению квантового выхода флуоресценции (Метод А).

Целью настоящей работы стала разработка нового подхода фиксации молекулы хромофора. Мы синтезировали ряд производных хромофора GFP, содержащих аминокгруппу при экзоциклической двойной связи. Наличие этого заместителя позволило зафиксировать конформацию молекулы с помощью введения дифторборильной группы между атомами азота и кислорода (Метод В).



Применение нового типа модификации привело к заметному изменению флуоресцентных свойств. Фиксированные производные отличались не только высоким квантовым выходом, но и батохромным сдвигом максимумов абсорбции и эмиссии в сравнении со своими предшественниками (до 100 нм).

Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность разработанного нами подхода для создания флуоресцентных маркеров на основе хромофоров флуоресцентных белков.

Введение (трифтор)ацильного фрагмента в бензопирролимидазолы

Барабанов Н.А.,¹ Гринев В.С.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавра

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени
Н.Г.Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,

Саратов, Россия

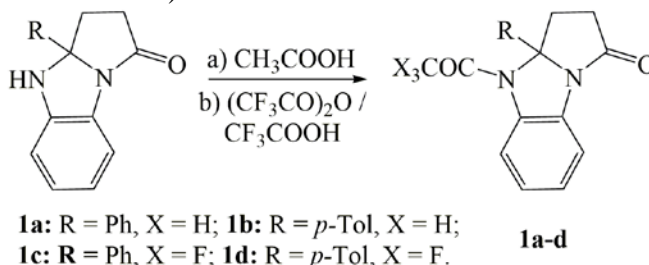
E-mail: nek_bar@hotmail.com

Реакции ацилирования ароматических аминов нередко используется для защиты аминогруппы [1,2]. Введение (трифтор)ацетильного фрагмента в различные гетероциклические системы позволяет варьировать их физико-химическими свойствами с целью, в том числе, увеличения биодоступности для различных организмов [3,4], а также проводить дальнейшие химические модификации [5].

Реакции (трифтор)ацетилирования нами проведены как в классических условиях, при нагревании в соответствующей кислоте, так и в реакторе в герметичном сосуде.

Ацилирующими агентами служили ледяная уксусная кислота, либо трифторуксусный ангидрид. После проведения синтеза, реакционную смесь нейтрализовали насыщенным раствором соды, в результате были выделены кристаллические вещества светлой окраски, которые по совокупности данных элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии были охарактеризованы как 4-ацетил- (1a,b) и 4-(2,2,2-трифторацетил)-3a-арил-2,3,3a,4-тетрагидро-1H-бензо[d]пирроло[1,2-a]имидазол-1-оны (1c,d)

Следует отметить, что строение получаемых продуктов 1a-d не зависело от способа синтеза, что подтверждалось идентичностью их физико-химических и спектральных характеристик. Тем не менее, способ синтеза с применением техники герметичных сосудов позволяет получать продукты за более короткое время, с меньшим расходом растворителей и с несколько более высоким выходом (67–75% в классических условиях и 73–82% в реакторе Monowave 50).



Реакции в условиях герметичных сосудов проводились в реакторе Monowave 50 (Anton Paar, Австрия). Элементный анализ проводился на CHNS-анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). ИК спектры снимали на ИК фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (100 МГц) регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian, США) в CDCl₃ или DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Однородность соединений подтверждали методом ТСХ на пластинках Alugram® Sil G UV254 (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия), элюент – этилацетат–гексан–хлороформ (2:2:1); проявляли в УФ свете (длина волны 254 нм)

Литература

1. Lopez S.E., Perez Y., Retrepo J., Salazar J., Charris J. J. Fluor. Chem. 2007, 128, 566.
2. Kim J.-G., Jang D.O. Tetrahedron Letters, 2010, 51, 683.
3. Mphahlele M.J., Maluleka M.M. J. Fluor. Chem. 2016, 189, 88.
4. Bassetto M., Ferla S., Pertusati F. Future Med. Chem. 2015, 7, 527.
5. Usachev B.I. J. Fluor. Chem. 2016, 185, 118.

Трехкомпонентная конденсация в синтезе геминальных алкокси-пероксидов

Барсегян Я.А., Виль В.А., Терентьев А.О.

Аспирант

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

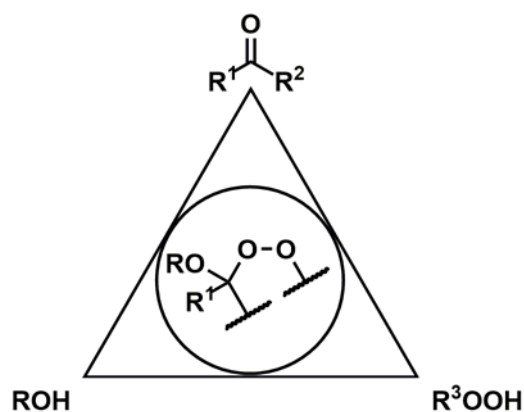
E-mail: yana-barsegyan@mail.ru

Возрастающий интерес к разработке методов синтеза органических пероксидов в последние несколько десятилетий связан с открытием у данного класса соединений широкого спектра биологической активности, в первую очередь, противомаларийной, антигельминтной и фунгицидной.

Основным подходом к синтезу органических пероксидов в настоящее время служит реакция кетонов/альдегидов с перекисью водорода или гидропероксидами. Этот подход успешно используется в реакциях пероксида водорода с монокетонами, тогда как переход к дикарбонильным соединениям осложняется риском протекания побочных процессов, приводящих к существенному снижению селективности реакции. Несмотря на то, что эта проблема частично решена в нескольких работах [1], селективное пероксидирование дикарбонильных соединений до сих пор остается трудной задачей.

Большинство известных методов синтеза органических пероксидов основано на двухкомпонентных реакциях. Применение трехкомпонентных реакций карбонильных соединений с пероксидом водорода или гидропероксидами и нуклеофилом ограничено редкими примерами.

Многокомпонентный *one-pot* процесс



Обнаружено, что многокомпонентная *one-pot* конденсация дикарбонильных соединений, пероксида водорода и спиртов приводит к геминальным алкокси-пероксидам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-73-00315).

Литература

1. Terent'ev, A. O., Borisov, D. A., Vil, V. A., Dembitsky, V. M. Synthesis of five- and six-membered cyclic organic peroxides: Key transformations into peroxide ring-retaining products. *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2014. – Т.10. – №.1. – С.34-114.

Пиррол-2-карбальдегид в синтезе производных халькогенакриламидов

Барышев Б.Н., Дяченко В.Д.

Студент, 2 курс магистратуры

Луганский Национальный Университет имени Тараса Шевченко, Луганск

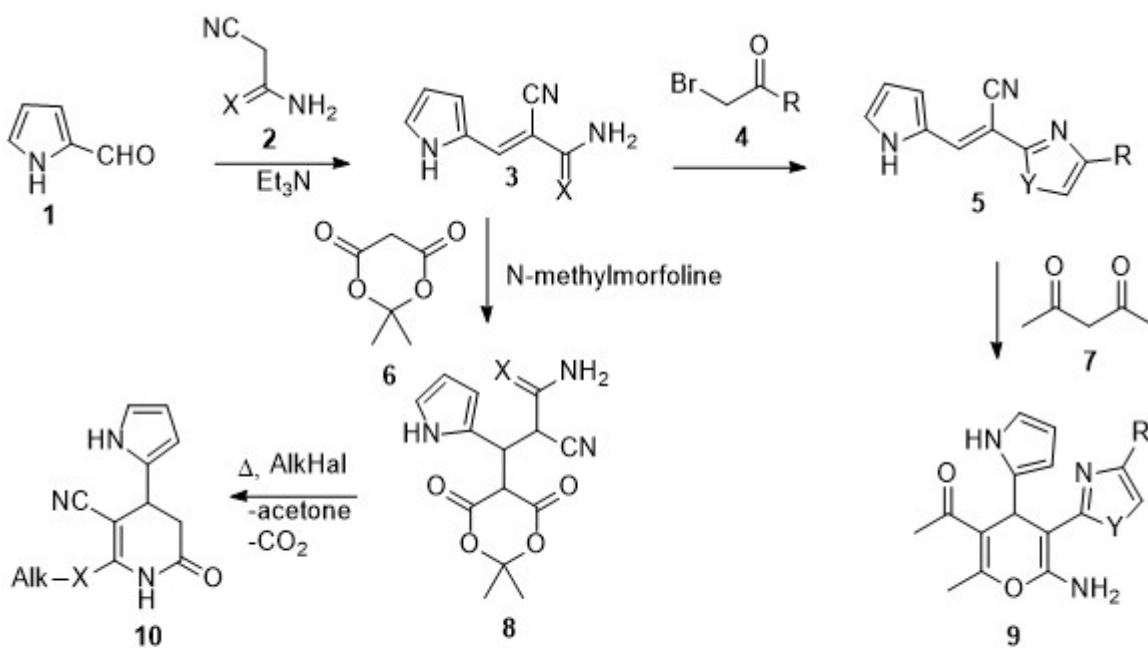
frg9@rambler.ru

Соединения пиррола обладают широким спектром практического применения. В частности, возможно их использование как перспективных противораковых препаратов. Механизм действия пиррольных алкалоидов основан на подавлении множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) у раковых клеток различных линий [1]. Возможности синтетического применения соединений пиррола постоянно расширяются.

Показано, что взаимодействие пиррол-2-карбальдегида (**1**) с цианхалькогенамидами (**2**) приводит к соответствующим алкенам (**3**). Обработка последних α -галогенкетонами (**4**) приводила к образованию халькогеназолов Ганча (**5**). Присоединение СН-кислот (**6**) и (**7**) к кратной связи алкенов (**3**) и (**5**) в этиловом спирте и катализе процесса аминами заканчивается образованием аддукта Михаэля (**8**) и замещенного пирана (**9**). Алкилирование продукта (**8**) протекает региоселективно с образованием халькогеноэфиров (**10**).

Строение синтезированных веществ подтверждено комплексом спектральных методов анализа: ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C .

Расчёт биологических свойств полученных соединений при помощи системы PASS Online показал, что они могут являться ингибиторами тирозиновых киназ и проявлять антипсориатическое действие.



X = O, S, Se. Y = S, Se.

R = 4-Cl-C₆H₄-, 4-Br-C₆H₄-, 2-oxo-2H-chromen-3-yl-.

Литература

1. Huang X. C., Xiao X., Zhang Y.-K., Talele T. T., Salim A. A., Chen Z.-S., Capon R. J. Lamellarin O, a Pyrrole Alkaloid from an Australian Marine Sponge, *Ianthella* sp., Reverses BCRP Mediated Drug Resistance in Cancer Cells // *Marine Drugs*. – 2014. – Vol. 12. – P. 3818 – 3837.

Разработка новых высокоэффективных комплексонов для радиофармпрепаратов

Бахарева А.А.¹, Зубенко А.Д.²

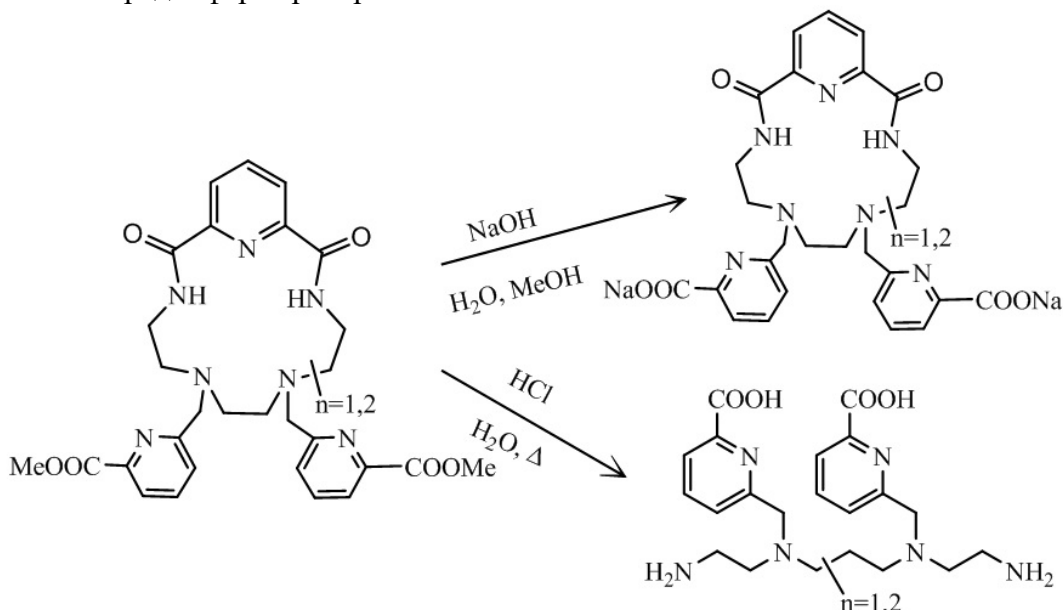
Студент

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева¹,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук, Москва, России²

E-mail: annbakhareva@yandex.ru

Применяемые для диагностики и лечения радиофармпрепараты состоят из активного радионуклида, связывающего его комплексона и транспортной биомолекулы, соединяющейся с ним ковалентной связью через функциональную группу. Основным компонентом фармацевтических препаратов на основе радиоактивных металлов является комплексон, который связывает ион металла в устойчивый координационный комплекс, так что он может быть доставлен к желаемой молекулярной мишени в организме [1].

В рамках данной работы была поставлена цель синтезировать два типа лигандов (макроциклических и ациклических) для дальнейшего исследования влияния их структурных особенностей на комплексообразующие свойства. Полученные результаты позволят выявить наиболее эффективный комплексон, который может быть применен как компонент радиофармпрепаратов.



Для достижения поставленной цели были синтезированы 15- и 18-членные пиридинсодержащие азакраун-соединения, которые были модифицированы введением метилпиколинатных групп. Далее при различных условиях гидролиза из них получали два типа комплексонов – макроциклические и ациклические.

Таким образом, были получены новые хелаторы двух типов. Структура соединений была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В дальнейшем планируется изучение их комплексообразующих свойств для оценки возможности применения в радиофармпрепаратах.

Литература

1. Jamous M., Haberkorn U., Mier W. Synthesis of Peptide Radiopharmaceuticals for the Therapy and Diagnosis of Tumor Diseases// Molecules. - 2013. № 18. – P.3379-3409.

Синтез и исследование *бис*-арильных производных 1,2,4-тиадиазолов в качестве агонистов рецептора GPR40

Бахолдина А.Г.

Аспирант

МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
Москва, Россия

Email: bahushaaa@mail.ru

Рецептор свободных жирных кислот 1, также известный как GPR40 был открыт в 2001 году, нарушение работы которого влечет за собой такие заболевания как сахарный диабет 2 типа, болезнь Альцгеймера и болезнь Паркинсона. Лечение данных заболеваний основывается лишь на поддерживающей терапии, поэтому поиск новых лекарственных средств для данных болезней является актуальной задачей на сегодняшний день. Одним из подходов для решения данной проблемы является поиск новых агонистов для активации рецептора GPR40.

Предшествующие исследования показали, что соединения содержащие в качестве фармакофора фрагмент пропановой кислоты являются агонистами рецептора GPR40 [1]. Поэтому мы продолжили исследование данного фрагмента на агонистическую способность к рецептору свободных жирных кислот 1. В данной работе показан синтез *бис*-арильных производных 1,2,4-тиадиазола (рис. 1).

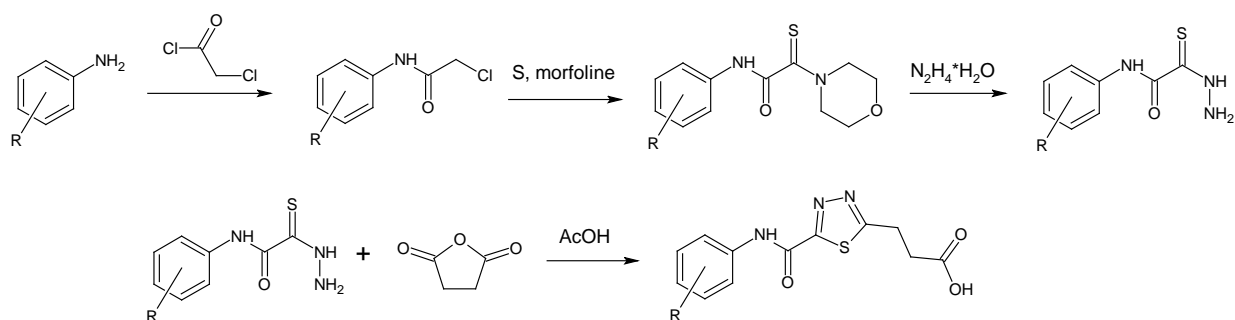


Рис. 1. Общая схема синтеза

Структуры всех полученных соединений подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Данные соединения тестировали на активацию FFA1, используя анализ потока кальция на клетках яичника китайского хомячка (CHO), сконструированных для стабильной экспрессии человеческого FFA1, а также измерены EC₅₀ для наиболее активных соединений. Следует отметить, что введение *бис*-арильного фрагмента позволило увеличить агонистическую активность с 6% до 76% у некоторых соединений.

Литература

1. M. Krasavin, A. Lukin, N. Zhurilo, A. Kovalenko, I. Zahanich, S. Zozulya. J. Enz. Inh.Med. Chem. 31 (2016) 1404-1410.

**Синтез и цитотоксичность азотсодержащих производных бетулоновой,
олеаноловой и урсоловой кислот**

Баширова Г.М.,¹ Хуснутдинова Э.Ф.²

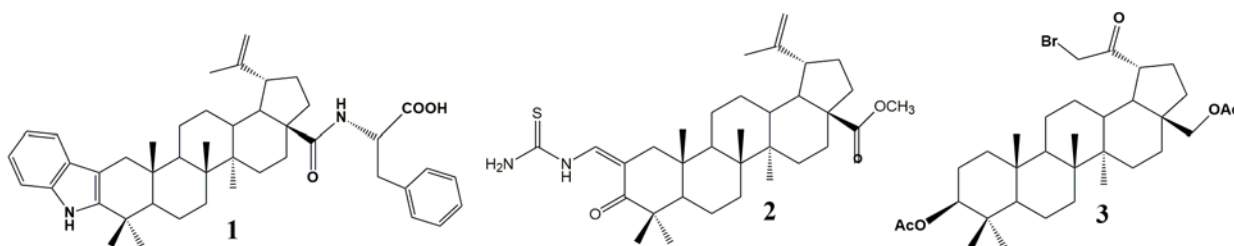
Студент, 4 курс бакалавра

¹Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: bashirova-1998@mail.ru

Разработка фармакологических агентов на основе доступных тритерпеноидов, активных по отношению к широкому спектру опухолевых клеточных линий, является актуальным направлением. В данной работе нами была изучена цитотоксичность новых и синтезированных ранее азотсодержащих тритерпеноидов ряда лупана, олеанана и урсана, включающие в себя индоло-, амидо-, оксо-, бромопроизводные, в отношении некоторых клеточных линий.



Исследование цитотоксичности было изучено в РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН с использованием МТТ-теста. Наиболее выраженную цитотоксичность проявили 2,3-индоло-фенилаланинамид бетулиновой кислоты **1** в отношении клеточных линий Jurkat и MCF-7 со значением ИК₅₀ 19.2 μ M и 16.5 μ M, метиловый эфир метиледено-уреид-бетулоновой кислоты **2** со значением ИК₅₀ 5.3 μ M (ИК₅₀<10 на 1 клеточной линии), что говорит о самой высокой (среди изученных в данной работе соединений) противоопухолевой активности *in vitro*. Несмотря на то, что 3,28-диацетокси-20-оксо-30-дро-бетулин **3** имеет ИК₅₀ равный 9,8 μ M на клеточной линии Jurkat, однако на максимальной концентрации приводит к гибели меньше 75% опухолевых клеток (при первичном скрининге), что не позволяет отнести его к соединениям с высокой противоопухолевой активностью.

Синтез 3-замещенных производных 2-оксиндола и их использование в качестве
новых ингибиторов гликоген синтазы киназы 3β

Безсонова Е.Н., Ефремов А.М., Цымляков М.Д.

Студенты 4 курса

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Москва, Россия
E-mail: zetsu45999@mail.ru

Были синтезированы новые активные ингибиторы гликоген синтазы киназы 3β (GSK-3β) на базе структуры 3-арилиден-2-оксиндола. Было показано, что соединение **1** ингибирует GSK-3β с IC₅₀ 4,19 нМ и обладает низкой цитотоксичностью. Вещество **1** было исследовано *in vivo* в глюкозотолерантном тесте на лабораторных крысах с сахарным диабетом 2-го типа и продемонстрировало значительный антидиабетический эффект. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования **1** в качестве соединения-лидера при поиске терапевтического агента для лечения диабета [1, 2].

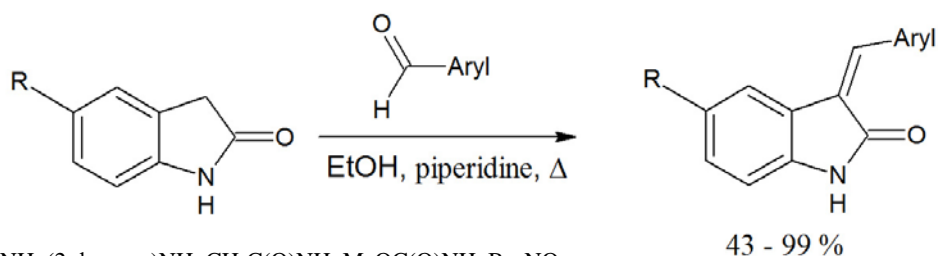


Таблица 1. Биологические характеристики наиболее активных соединений

Соединение	R	Aryl	Выход %	% Ингибирования, 10 мМ	IC ₅₀ (мМ)
1	H	2-pyridyl	79	95.70	0.00419
2	BzNH	4-OH-Ph	99	58.94	4.343
3	CH ₃ C(O)NH	3,4,5-tri-MeO-Ph	43	84.16	0.2329
4	MeOC(O)NH	4-OH-Ph	44	91.82	0.1554
5	MeOC(O)NH	4-NO ₂ -Ph	49	69.29	0.3479

Литература

1. Takahashi-Yanaga F. Activator or inhibitor? GSK-3 as a new drug target // *Biochem Pharmacol*, 2013. Vol. 86. No. 2. P. 191-199.

2. Cline GW, Johnson K, Regittnig W, et al. Effects of a novel glycogen synthase kinase-3 inhibitor on insulin-stimulated glucose metabolism in Zucker diabetic fatty (falfa) rats // *Diabetes*, 2002. Vol. 51. No. 10. P. 2903-2910.

Синтез и фотофизические свойства эмиттеров на основе дифенилантрацена и силоксановых матриц для новых органических ап-конверсионных систем
Белова А.С.¹, Кононевич Ю.Н.¹, Сажников В.А.², Музафаров А.М.^{1,3}

Аспирант, 1 год обучения

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

²*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия*

³*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: belova.asya@gmail.com

Ап-конверсионные процессы являются одним из типов люминесценции с анти-Стоксовым сдвигом. В таких процессах длинноволновое возбуждение преобразуется в коротковолновое излучение, что является уникальным свойством, позволяющим использовать ап-конверсионные материалы в солнечных батареях для повышения их эффективности за счёт расширения диапазона поглощаемого излучения в ИК-область, а также для различных биомедицинских применений. Одним из подходов для получения ап-конверсионной люминесценции является создание молекулярных систем с излучением на основе триплет-триплетной аннигиляции (ТТА-УС). Такие системы обычно содержат два типа молекул – сенсibilизатор и эмиттер (аннигилятор). Сенсibilизатор поглощает и переносит энергию к молекуле-эмиттеру, в результате чего эмиттер переходит в возбужденное триплетное состояние. При взаимодействии двух молекул эмиттера в триплетном состоянии в системе происходит процесс ТТА с образованием одной невозбуждённой молекулы эмиттера и другой молекулы эмиттера в возбуждённом синглетном состоянии, которая флуоресцирует в более коротковолновой области. Производные антрацена, тетрацена, пирена и перилена успешно используются в качестве эффективных эмиттеров. Одним из способов увеличения вероятности взаимодействия молекул эмиттера в возбужденном состоянии с последующей триплет-триплетной аннигиляцией является фиксация хромофоров в одной молекуле на близком расстоянии. Удобными матрицами для данной цели являются линейные и стереорегулярные циклические силоксаны, позволяющие расположить несколько молекул эмиттера на близком расстоянии, способствуя их взаимодействию.

В данной работе нами были получены потенциальные эмиттеры для ап-конверсионных систем на основе функционального производного дифенилантрацена и силоксанов линейного и циклического строения (Рисунок 1).

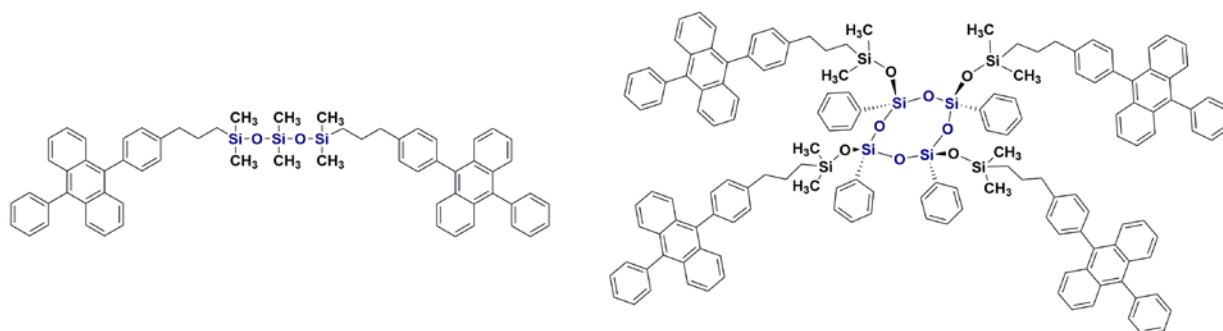


Рисунок 1.

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), а также были изучены их фотофизические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10152).

Фенилзамещенные моно, ди и трифталоцианинаты тербия (III): синтез и изучение физико-химических свойств

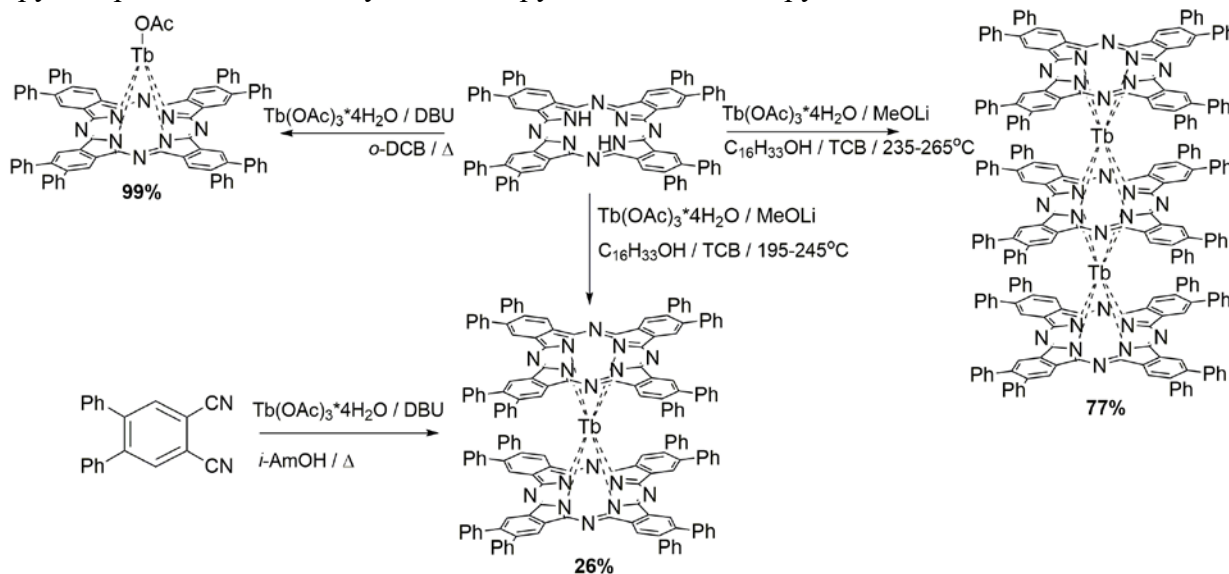
Белоусов М.С.

Студент 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
e-mail: mikbelousov99@gmail.com

Интерес к комплексам фталоцианинов с РЗЭ обусловлен широкими возможностями модификации их структуры. Варьирование центрального иона и введение периферических заместителей ведет к значительному изменению свойств соответствующих комплексов, что делает эти вещества перспективными при создании на их основе органических полупроводниковых материалов, оптических ограничителей, ИК меток. Использование в качестве иона-комплексобразователя парамагнитных лантанид-ионов, в особенности Tb^{3+} , позволяет получать мономолекулярные магниты, используемые в устройствах записи информации.

В ходе данной работы осуществлён направленный синтез фенилзамещенных моно-, ди- и три-фталоцианинатов тербия (III) с высокими выходами. При этом использованы два подхода: темплатный метод, на основе 4,5-дифенилфтalonитрила, и подход с использованием свободного фталоцианинового лиганда. Для исходного нитрила, синтезированного по реакции Сузуки, получен монокристалл и показано, что фенильные группы расположены под углом 64° друг относительно друга.



При попытке темплатного синтеза монофталоцианина зафиксировано преимущественное образование комплекса сэндвичевого строения, что связано с большим ионным радиусом Tb^{3+} . Селективное получение двух и трехпалубных комплексов удалось реализовать исходя из свободного лиганда, при этом показано, что трифталоциан образуется при более высоких температурах. Все целевые соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК и ЯМР спектроскопии.

Для дифталоцианинового комплекса показано наличие поглощения в ближней ИК области при 921 нм (*red valence*) и 1433 нм (*inter valence*), а также проводимости ($\sigma = 5 \times 10^{-10}$ См/см). Отдельно отметим, способность трехпалубного комплекса образовывать упорядоченные агрегаты в форме колец, состоящих из гранул. Диаметр колец составил – 400 нм, диаметр гранул – 40 нм. Данное явление обнаружено методом атомной силовой микроскопии, воспроизводимость проверена на нескольких типах подложек.

Синтез аналогов природных ингибиторов ДПП-4

Блохин М. Е.^{1,2}

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

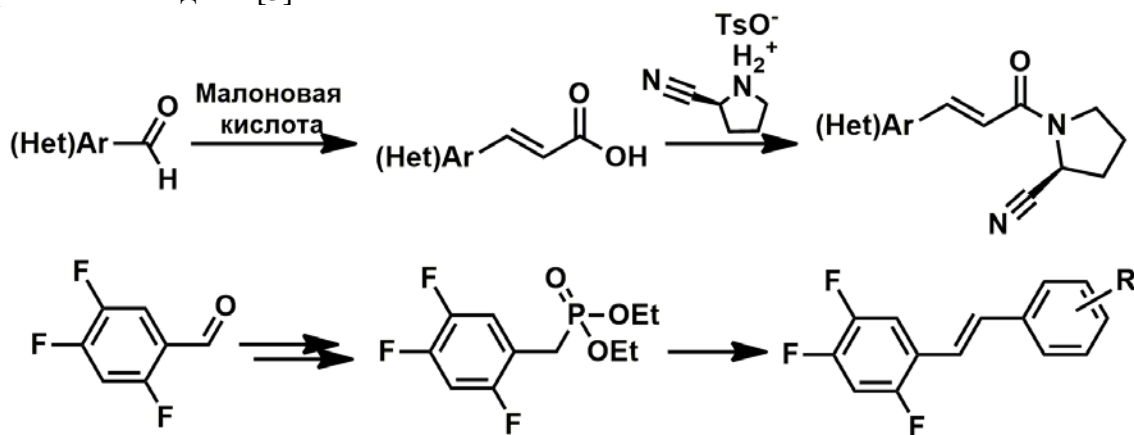
E-mail: mblokhin@nioch.nsc.ru

Сахарный диабет 2-го типа (СД-2) – метаболическое заболевание, характеризующееся нарушенным контролем уровня глюкозы в крови. Среди современных пероральных препаратов, используемых в терапии СД-2, существенную долю современного рынка занимают препараты, ингибирующие ДПП-4 (глиптины). Ингибиторы ДПП-4 – это относительно новый класс сахаропонижающих препаратов, преимуществом которых является то, что они не вызывают гипогликемии, так как перестают действовать при нормализации уровня глюкозы в крови.

Нами были синтезированы соединения, содержащие 3-арил-пропеновый фрагмент, являющийся общим для природных ингибиторов ДПП-4 (ресвератрол и коричные кислоты), со структурными блоками коммерчески доступных глиптинов, специфично связывающимися с активным сайтом фермента: цианопирролидиновым вилдаглиптина или 2,4,5-трифторфенильным ситаглиптина.[1]

Для синтеза замещенных 3-арил(гетарил)пропеноил-пирролидин-2(S)-карбонитрилов тозилную соль пирролидин-2-карбонитрила получали из доступного L-пролина, а замещенный 3-арил(гетарил)-пропеновый фрагмент синтезировали из ароматических и гетероароматических альдегидов.[2]

Исходя из коммерчески доступного 2,4,5-трифторбензальдегида и различных ароматических альдегидов был разработан метод синтеза 2,4,5-трифторстильбеноидов с хорошими выходами.[3]



Литература

1. Е.А. Шестакова, Г.Р. Галстян. Проблемы эндокринологии, 1, 2012
2. С.О. Куранов, Н.Ф. Салахутдинов, Синтез соединений, содержащих цианопирролидиновый фрагмент как потенциальных сахаропонижающих агентов.
3. Horner, L.; Hoffmann, H. M. R.; Wippel, H. G. *Chem. Ber.* 1958, 91, 61-63 (b)
Wadsworth, W. S., Jr.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1733.

Синтез полиоксигенированных тетрагидродибензо[с,е]пирроло[1,2-а]азепинов

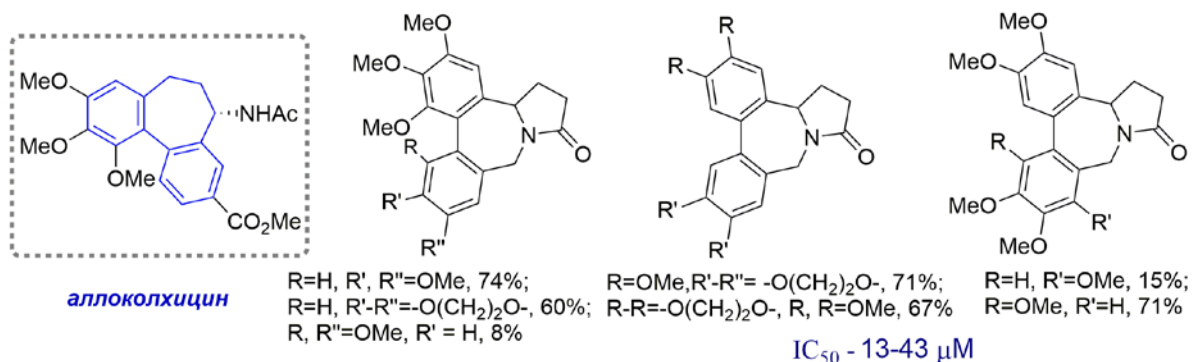
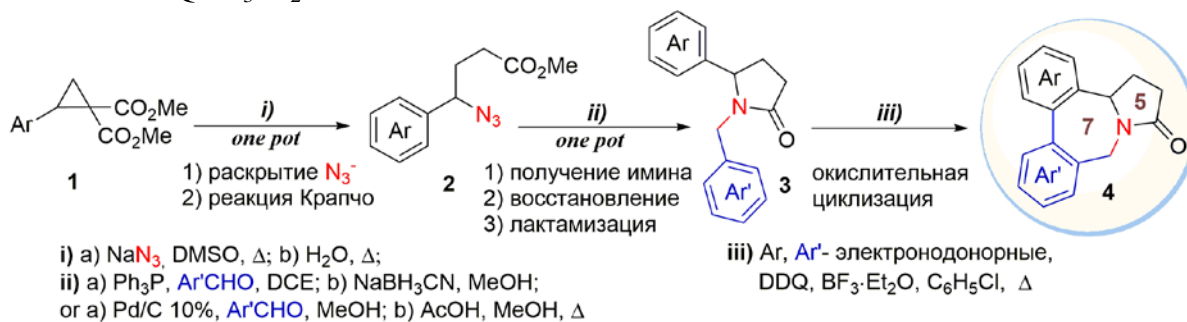
Бойченко М.А.

Студент 5 курса

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

dioptase.96@gmail.com

Разработка новых простых и эффективных подходов к получению биоактивных азагетероциклов со сложной топологией аннелирования циклов является одной из ключевых проблем органической химии. В данной работе предложен метод синтеза производных ранее неизученной системы тетрагидродибензо[с,е]пирроло[1,2-а]азепина **4** на основе простой последовательности стадий, включающей: 1) раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов **1** азид-ионом и *one pot* деалкоксихарбонилирование по Крапчо, 2) генерацию имида из азидов **2** и ароматического альдегида и *one pot* восстановительную циклизацию образовавшегося имида в пирролидон **3**; 3) образование связи C(Ar)–C(Ar') с формированием азепинового фрагмента. На последней стадии циклизацию пирролидонов **3**, обладающих двумя электронообогащенными арильными заместителями, проводили с использованием окислительного сдвигания под действием системы DDQ/BF₃·Et₂O.



Особое внимание уделено синтезу аналогов колхициновых алкалоидов, используемых как антираковые агенты, а также для лечения подагры и ряда других болезней благодаря способности ингибировать полимеризацию/деполимеризацию тубулина. Показано, что полученные соединения демонстрируют умеренную цитотоксичность по отношению к клеточным линиям НЕК-293, МСF-7, А549, РС3 и VА13 [1].

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 17-73-10404).

[1] М. А. Boichenko, О. А. Ivanova, I. А. Andreev, А. О. Chagarovskiy, I. I. Levina, V. B. Rybakov, D. А. Skvortsov, I. V. Trushkov *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 2829–2834.

Катализируемое электроном внутримолекулярное образование связи С–N

в синтезе индолов

Бугаенко Д.И., Дубровина А.А.

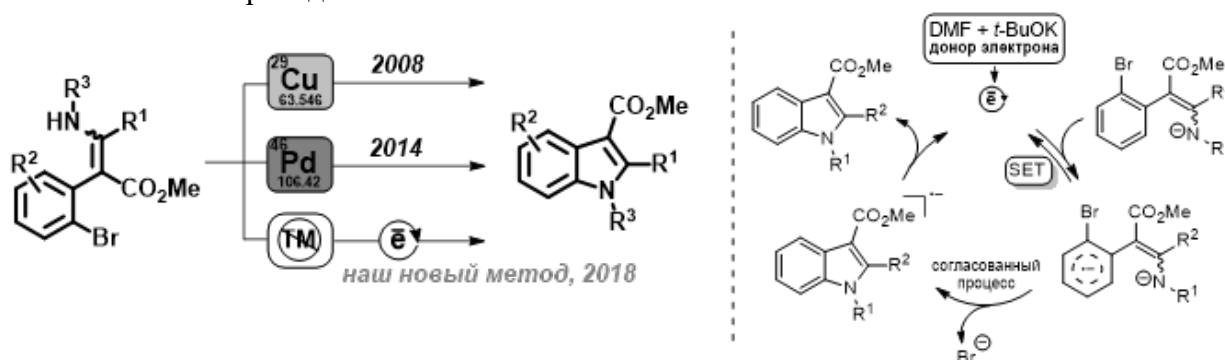
Аспирант 2 г/о, аспирант 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bugaenko@org.chem.msu.ru

Катализ реакций переходными металлами представляет собой мощную методологию создания связей С–С и С–гетероатом. Эта методология, в том числе, широко применима в синтезе различных гетероциклических соединений, которые распространены среди лекарственных препаратов и функциональных материалов. Вместе с тем, применение катализаторов на основе переходных металлов сопряжено с рядом существенных недостатков, такие катализаторы обладают высокой стоимостью, значительной токсичностью и обнаруживаются в качестве микропримесей в продуктах реакции, что создает дополнительные проблемы для фармацевтической отрасли и органической электроники. Актуальна и проблема частичного дегалогенирования в случае использования полигалогенированных субстратов. Все эти недостатки стимулируют поиск эффективных методологий создания связей С–С и С–гетероатом без использования переходных металлов.



Реакции, катализируемые переходными металлами широко распространены и в синтезе индолов. В частности, были разработаны эффективные методы синтеза производных индола с применением Cu [1] и Pd [2] - катализируемого внутримолекулярного образования связи С–N. Мы разработали альтернативный эффективный метод циклизации без применения каких-либо переходных металлов исключительно с использованием легкодоступного и нетоксичного *t*-BuOK в качестве инициатора процесса циклизации [3]. Метод применим к синтезу замещенных индолов, содержащих различные функциональные группы. Проведенные нами специальные эксперименты позволили классифицировать ключевую стадию процесса как катализируемое электроном образование связи С–N [4].

1. Melkonyan F. S., Karchava A. V., Yurovskaya M. A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4275-4278
2. Vaswani R. G., Albrecht B. K., Audia J. E., Cote A., Dakin L. A., Duplessis M., Gehling V. S., Harmange J.-C., Hewitt M. C., Leblanc Y., Nasveschuk C. G., Taylor A. M. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4114-4117.
3. Bugaenko D.I., Dubrovina A.A., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 7358-7362
4. Studer A., Curran D. P. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 765–773.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-01100)

Окислительная функционализация пиразолин-5-онов с участием радикалов с фрагментом N-O

Будников А.С.¹, Ибатов Я.А.¹, Ластовко А.В.²

Студент (специалист)

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

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

alsbudnikov@gmail.com

В настоящей работе 4-Нитропиразолин-5-оны были синтезированы нитрованием соответствующих пиразолин-5-онов с использованием системы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{NaNO}_2$. Использование в качестве добавки нитрита натрия позволяет проводить селективное нитрование по 4 положению цикла пиразолин-5-онов при комнатной температуре. Данная система толерантна к функциональным группам, таким как аллильная, нитрильная и бензильная группы; при этом не происходит гидроксирования или окислительной димеризации, свойственных для данного ряда соединений [1].

Было показано, что в качестве системы для нитрования эффективны и другие системы на основе Fe(III)/нитрит, а именно комбинации $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{NaNO}_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/t\text{-BuONO}$ и $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/t\text{-BuONO}$. Предположительно, ионы Fe(III) окисляют нитрит (NaNO_2 или $t\text{-BuONO}$) с образованием свободного радикала NO_2 , который в свою очередь является активным нитрующим агентом по отношению к пиразолин-5-онам.

Синтезированные 4-нитропиразолин-5-оны были открыты в качестве нового класса фунгицидных веществ. Их *in vitro* фунгицидная активность по отношению к фитопатогенным грибам (*Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Sclerotinia sclerotiorum*) сопоставляет или превосходит фунгицидную активность коммерческих фунгицидов (флуконазол, клотримазол, триадимефон, крезоксим-метил)

Работа ведется при поддержке гранта РФФ 17-73-10405.

Литература:

1. T. X. Sheng, J. Zhang, H. Yang, G. Jiang, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 2618–2621

Синтез и исследование спектральных свойств тетра-аллилоксизамещенного фталоцианина Pd(II)

Бурцев И.Д., Платонова Я.Б.

Студент 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

e-mail: brownspray@yandex.ru

Фталоцианины и их аналоги перспективны в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии рака (ФДТ). В последнее время активно развивается таргетная терапия, в связи с чем возникает необходимость введения во фталоцианины линкеров, обеспечивающих адресную доставку ФС за счет образования конъюгатов, в частности с сахарами, широко используемых в последнее время в терапии.

Выбор Pd(II) в качестве центрального иона металла обусловлен потенциальной возможностью эффективного использования полученного комплекса в ФДТ за счет высокоэффективной генерации синглетного кислорода. На первом этапе был получен 3-аллилоксифталонитрил, на основе которого были разработаны оптимальные условия получения неопisanного комплекса палладия: путем темплатного синтеза и через стадию образования лиганда с его последующим металлизированием. В ходе исследования изучалось влияние природы основания, соли металла, растворителя, температуры и продолжительности реакции.

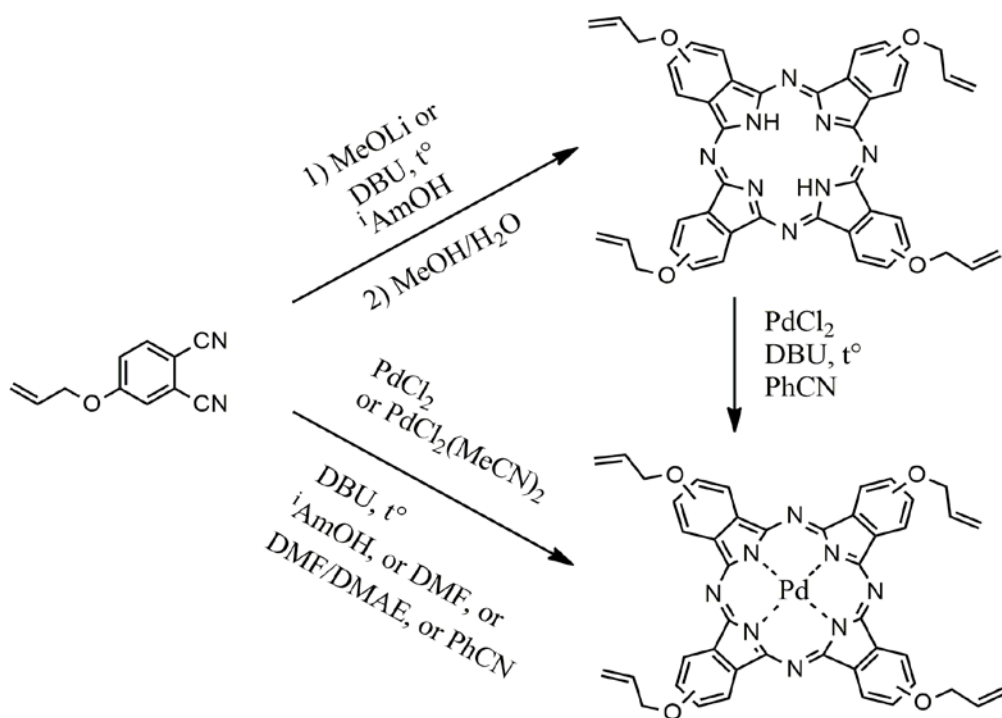


Схема 1. Синтез тетра-аллилоксизамещенного фталоцианина палладия(II).

Строение полученного комплекса было доказано методами ЯМР, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии (MALDI-TOF). В электронном спектре наблюдаются характерные для фталоцианинов полосы поглощения: полоса Soret и Q-полоса ($\lambda_{\max} = 330$ и 667 нм соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 18-73-00216 и 17-13-01197).

Синтез комплексов 5-(диэтоксифосфорил)этинил-10,15,20-тримезитилпорфирина с In(III) и Mn(III)

Бычкова В.А., Митрофанов А.Ю.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: polyanin_a@inbox.ru

В последние десятилетия металлопорфирины показали высокую активность в катализе ряда процессов (гидроксилирование, сульфоксидирование, карбонилирование и др.). Преимущество использования этих соединений состоит в том, что они позволяют провести реакцию в более мягких условиях, с участием биоразлагаемых реагентов, регио- и стереоселективно [1]. Отдельно стоит упомянуть, что благодаря способности преобразовывать световую энергию в энергию электронного возбуждения синглетного кислорода металлопорфирины могут выступать в роли фотосенсибилизаторов в фотокаталитических процессах [1,2]. Имобилизация порфирина или металлопорфирина на твёрдый носитель обеспечивает возможность повторного использования катализатора, делая процесс более выгодным.

Ранее нами был разработан метод получения различных (диэтоксифосфорилэтинил)замещенных порфиринов цинка [3]. В данной работе был синтезирован новый свободный 5-(диэтоксифосфорил)этинил-10,15,20-тримезитилпорфирин (выбор структуры обусловлен необходимостью защитить мезоположения порфирина и 2,6-положения арильных заместителей, особенно чувствительные к окислению) из соответствующего бромпорфирина и диэтилэтинилфосфоната в условиях Pd/Cu сокатализа.

Металлирование полученного свободного порфирина соответствующими хлоридами позволило получить комплексы Mn(III) и In(III) с хорошими выходами, пригодные для иммобилизации на твёрдую подложку и последующего использования полученных материалов в катализе (Рисунок 1).

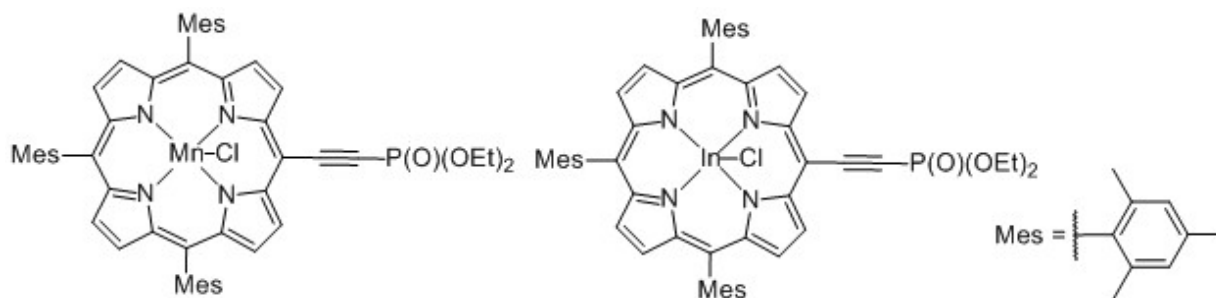


Рисунок 1.

Литература

1. Barona-Castaño, J.C., Carmona-Vargas, C.C., Brocksom, T.J., De Oliveira, K.T. Porphyrin as Catalysts in Scalable Organic Reactions // *Molecules*. 2016. V.21. № 3. P. 310-337.
2. Wahlen, J., De Vos, D.E., Jacobs, P.A., Alsters, P.L. Solid Materials as Sources for Synthetically Useful Singlet Oxygen // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V. 346. P. 152-164.
3. Mitrofanov, A.Yu., Rousselin, Y., Khrustalev, V. N., Cheprakov, A.V., Bessmertnykh-Lemeune, A., Beletskaya, I.P. Facile Synthesis and Self-assembly of Zinc (2-Diethoxyphosphoryl ethynyl)porphyrins // *European Journal of Inorganic Chemistry* (Accepted Article).

Синтез бистриазольных азотсодержащих лигандов с биспидинтетраоновым каркасом

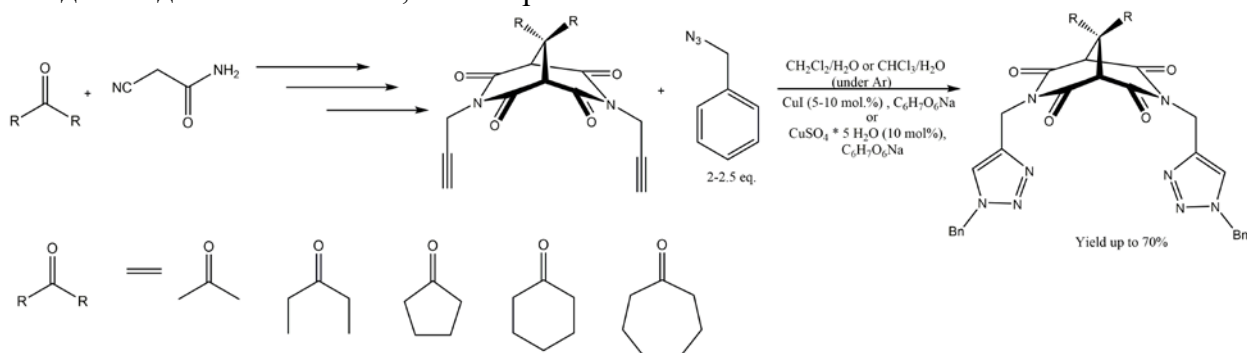
Васильев Е.В.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: pale.peiru.sky@gmail.com

2,4,6,8-Тетраоксобиспидины (биспидинтетраоны) – перспективный класс конформационно жестких гетероциклов, позволяющий получать на их основе азотсодержащие лиганды при сохранении возможности их дальнейшей функционализации. Это может найти применение в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) - неинвазивном методе биовизуализации, позволяющем отслеживать метаболизм различных молекул в теле человека путем введения метки-радионуклида. Этой радиоактивной меткой как правило выступают биологически важные ультракороткоживущие и короткоживущие позитрон-излучающие радионуклиды, такие как ^{18}F [1], однако, в последние годы стали применять «альтернативные» позитронные излучатели, в том числе с более длительными периодами полураспада, что позволяет диагностировать процессы с медленной фармакокинетикой. В качестве таких радионуклидов могут выступать ^{68}Ga , ^{89}Zr и ^{86}Y , а также ^{64}Cu [2-4]. Таким образом, синтезируя на основе биспидинтетраонов бидентатные хелатирующие лиганды для связывания меди, мы можем получать молекулы-линкеры, открывающие возможности как для их диагностического, так и терапевтического использования.



В данной работе обсуждается синтез биспидинтетраонового каркаса, получение триазольных циклов (в том числе оптимизация условий азид-алкинового циклоприсоединения) и перспективы дальнейшей функционализации, прежде всего, комплексообразование с ионами металлов.

Работа поддержана грантом РФФ 16-13-00114.

Литература

1. Vatsadze S.Z., Eremina O.E., Veselova I.A., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. ^{18}F -Labelled catecholamine type radiopharmaceuticals in the diagnosis of neurodegenerative diseases and neuroendocrine tumours: approaches to synthesis and development prospects // RUSS CHEM REV. 2018, 87 (4). p. 350–373.
2. Zeglis B.M., Lewis J.S. A practical guide to the construction of radiometallated bioconjugates for positron emission tomography // Dalton Transactions. 2011, 40(23). p. 6168.
3. Soderlund A.T., Chaal J., Tjio G., Totman J.J., Conti M., Townsend D.W. Beyond ^{18}F -FDG: Characterization of PET/CT and PET/MR Scanners for a Comprehensive Set of Positron Emitters of Growing Application-- ^{18}F , ^{11}C , ^{89}Zr , ^{124}I , ^{68}Ga , and ^{90}Y . // Journal of Nuclear Medicine. 2015, 56(8). p. 1285-1291.
4. Krasikova R.N., Aliev R.A., Kalmykov S.N. The next generation of positron emission tomography radiopharmaceuticals labeled with non-conventional radionuclides //Mendeleev Communications. 2016, 26 (2). p. 85-94.

Синтез 4-азидо-6-галогенциннолинов и изучение их реакций с алкинами

Васильева А. А., Бухтиярова Н. С., Ляпунова А. Г.

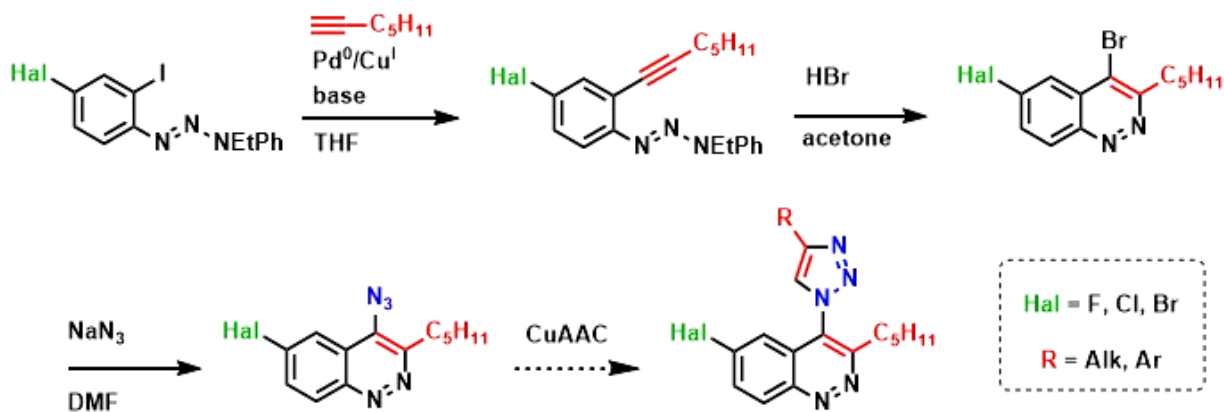
Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vasilyeva1510@gmail.com

Разработка подходов к синтезу новых азидосодержащих азотистых гетероциклических соединений и изучение их свойств является актуальной задачей как для органической химии, так и для биологических дисциплин [1]. Органические азиды могут выступать в качестве флуоресцентных / флуорогенных меток за счет способности азидной группы вступать в 1,3-диполярное циклоприсоединение с алкинами с образованием 1,2,3- триазолов, обладающих флуоресцентными свойствами [2].

Нами был разработан подход к синтезу 4-азидо-6-галогенциннолинов, основанный на циклизации Рихтера 4-этиларилтриазенов с образованием 4-бром-6-галогенциннолинов и селективном нуклеофильном замещении атома брома в положении 4 циннолинового цикла на азидную группу. На сегодняшний день изучается реакционная способность азидоциннолинов в реакциях медь(I)-катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения с терминальными алкинами (CuAAC), а также оптические свойства азидоциннолинов и триазолилциннолинов.



Работа выполнена с использованием оборудования РЦ СПбГУ (Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Образовательный ресурсный центр по направлению химия) и при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01265 мол_а.

Литература:

1. L. J. O'Connor et al. CYP450 Enzymes Effect Oxygen-Dependent Reduction of Azide-Based Fluorogenic Dyes // ACS Cent. Sci. 2017, 3(1), 20-30.
2. G. E. Girona, I. Nikic, E. A. Lemke. New Generation of Bioorthogonally Applicable Fluorogenic Dyes with Visible Excitations and Large Stokes Shifts // Bioconjugate Chem. 2014, 25 (7), 1370-1374.

Синтез трис-(1,2,3-триазол)-1,3,5-триазинов и продуктов их N-алкилирования метилиодидом.

Вашуркин Д.В.^{1,2}, Широкова Е.С.^{1,2}

Студенты

1 – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

2 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

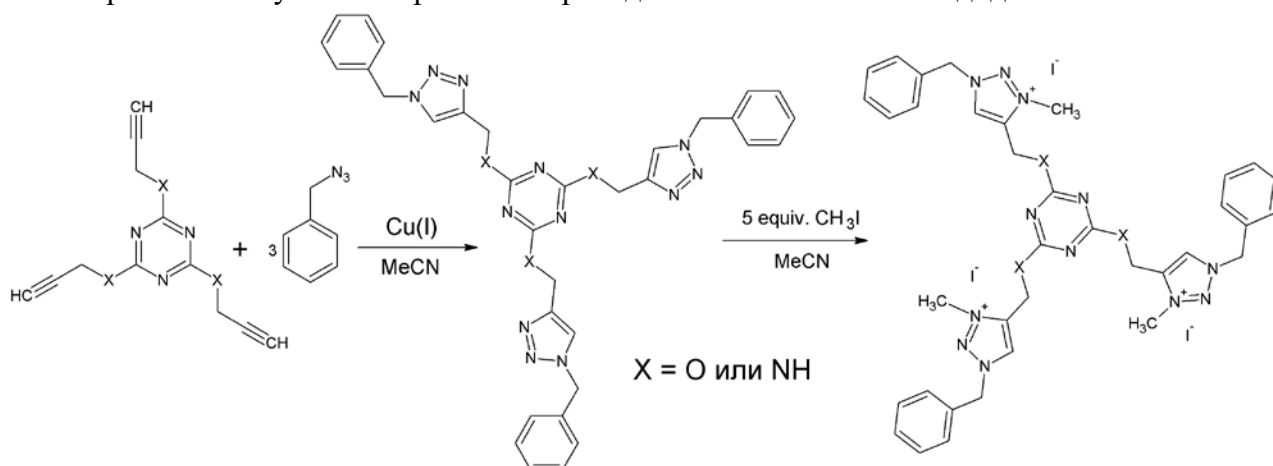
E-mail: mr.Cosmonavt@mail.ru

В последние годы значительное внимание уделяется синтезу, изучению свойств и поиску путей применения сверхразветвленных полимеров (СРП). Это связано с тем, что СРП обладают рядом уникальных свойств по сравнению с их линейными или сшитыми аналогами. В частности, они имеют низкую вязкость растворов и расплавов, хорошую растворимость, высокую сорбционную способность и др.

Одним из перспективных направлений в области разветвленных полимеров является получение СРП с большим количеством гетероциклов. В частности вызывают интерес сверхразветвленные поли(триазин-триазолы) [1], содержащие большое количество энергоемких циклов и потенциально обладающие биологической активностью.

Известно, что 1,2,3-триазолы легко вступают в реакции N-алкилирования, многие соли триазолов обладают характеристиками ионных жидкостей. В зависимости от природы противоиона их свойства могут изменяться в широких пределах: кислотно-основные, вязкость, ионная проводимость, способность выступать в роли растворителя. Поэтому можно ожидать, что характеристики поли(триазин-триазолов) могут быть существенно изменены алкилированием по атому азота триазольного цикла.

Для разработки методики модифицирования поли(триазин-триазолов) реакция алкилирования была отработана на модельных соединениях. Для этого использовали специально синтезированные бензил-1Н-1,2,3-триазолы на основе 2,4,6-трипропаргилокси-1,3,5-триазина и 2,4,6-трипропаргиламино-1,3,5-триазина. N-алкилирование полученных триазолов проводили в избытке метилиодида:



Полученные соединения были охарактеризованы методами УФ-, ИК-, ¹H-, ¹³C-ЯМР спектроскопии, ДСК, ЭА.

Авторы выражают свою признательность за помощь в работе к.х.н. Г.В. Малкову и к.х.н. С.В. Карпову

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-01076 оф_и_м.

1. Malkov G.V., Shastin A.V., Estrin Y.I., Badamshina E.R., Mikhailov Y.M. Synthesis and characterization of the nitrogen-rich hyperbranched polymers – poly([1,2,3]-triazole-[1,3,5]-triazine)s. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2008. V. 33. № 6. pp. 431-436.

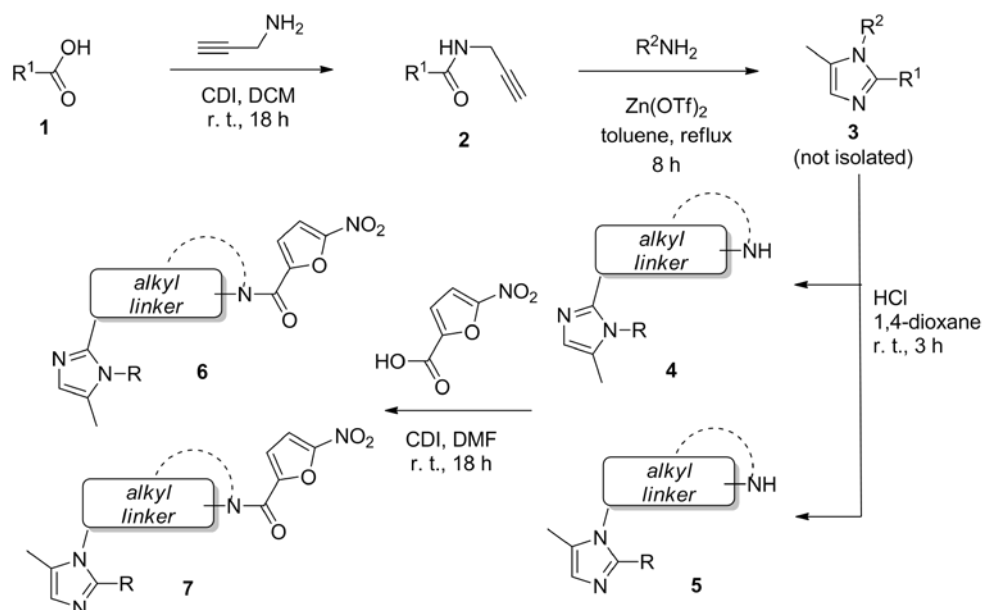
Синтез новых 5-нитрофурановых производных в структуре аминоалкилимидазолов, проявляющих противотуберкулезную активность Ведехина Т.С.

Сотрудник, лаборант

МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: taveda@gmail.com

Производные нитрофуранового ряда обладают широким спектром биологической активности, однако их внедрение в арсенал новых противотуберкулезных препаратов сдерживалось токсичностью нитрофуранового фрагмента и трудностью нахождения соединений, селективно подавляющих микобактерии. Продуктивным подходом является разработка эффективных методов синтеза нитрофурановых производных с высоким структурным разнообразием. Недавние исследования показали, что соединения, в состав которых входит имидазольный фрагмент, проявили противотуберкулезную активность [1].



В этой работе мы исследовали подход в отношении объединения в пределах одной молекулы 5-нитрофуран-2-овой части и замещенного имидазольного фрагмента, связанных вместе разнообразным набором аминоалкильных линкеров. Синтез соединений **6-7** осуществляли через катализируемую цинком реакцию аминирования-циклизации пропаргиламидов с последующим введением 5-нитрофуран-2-ового фрагмента.

Антимикобактериальная оценка против чувствительного к лекарственным средствам штамма *M. tuberculosis H37Rv* выявила пять активных лекарственно-подобных соединений, которые были дополнительно профилированы штаммами *M. tuberculosis*, полученными из организма пациента *in vitro*. Одно из соединений проявило хорошую активность (MIC 0,8 мкг/мл) против одного из штаммов, резистентного к таким препаратам первого и второго ряда терапии ТБ. Было показано, что соединение обладает низкой токсичностью для мышей (LD50 = 900,0 ± 83,96 мг/кг) и является эффективным при лечении на мышинной модели туберкулеза [2].

Литература

1. Fan Y. L. et al. Recent advances of imidazole-containing derivatives as anti-tubercular agents // European journal of medicinal chemistry. – 2018. – V. 150. – P. 347-365;
2. Krasavin M. et al. Conjugation of a 5-nitrofurans moiety to aminoalkylimidazoles produces non-toxic nitrofurans that are efficacious *in vitro* and *in vivo* against multidrug-resistant *Mycobacterium tuberculosis* // European journal of medicinal chemistry. – 2018. – V. 157. – P. 1115-1126.

Разработка метода синтеза флуоресцентных производных гликопептидного антибиотика эремомицина

Верютин Д.А.^{1,2}, Алферова В.А.¹, Шувалов М.В.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

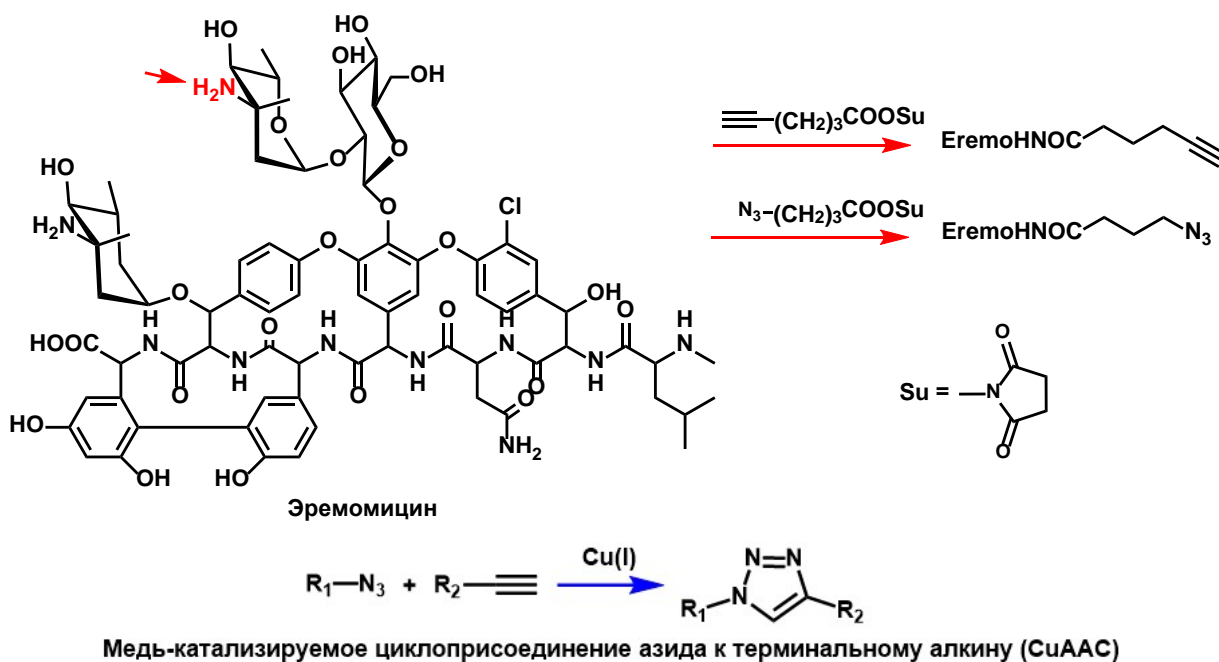
1-Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

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

E-mail: dverutin@gmail.com

Существует коммерчески доступный препарат Van FL¹, представляющий собой антибиотик ванкомицин, модифицированный флуоресцентным красителем BODIPY FL. Применение этого конъюгата в качестве инструмента в клеточной биологии позволило получить ряд ценных сведений о механизме действия ванкомицина³ и о причинах возникновения резистентности к нему у патогенных микроорганизмов². Высокая информативность флуоресцентных техник в клеточном имиджинге говорит о перспективности расширения арсенала конъюгатов антибиотиков с флуоресцентными красителями.

С этой целью был разработан подход к модификации гликопептидного антибиотика эремомицина, основанный на реакции медь-катализируемого циклоприсоединения азидной группы к терминальной тройной связи (CuAAC). Преимуществом данного метода является возможность введения широкого спектра заместителей и подбора оптимальных линкеров для сохранения биологической активности и спектральных параметров синтезируемых конъюгатов.



Литература

1. Gilbert, Y., Deghorain M. et al. Single-Molecule Force Spectroscopy and Imaging of the Vancomycin/D-Ala-D-Ala Interaction // Nano Lett. – 2007. Vol 3. № 7. – P. 796-801.
2. Lemaire S., Kosowska-Shick K.M. et al. Activities of antistaphylococcal antibiotics towards the extracellular and intraphagocytic forms of Staphylococcus aureus isolates from a patient with persistent bacteraemia and endocarditis // Clin. Microbiol. Infect. – 2008. Vol. 14. № 8. – P. 766-777.
3. Pereira P.M., Filipe S.R. et al. Fluorescence Ratio Imaging Microscopy Shows Decreased Access of Vancomycin to Cell Wall Synthetic Sites in Vancomycin-Resistant Staphylococcus aureus // Antimicrob Agents Chemother. – 2007. Vol. 51. № 10. – P. 3627-3633.

Синтез и полимеризация замещенных 5,6-норборнендикарбоксимидов, 5,6-норборнендикарбоксиэфиров

Назаров И.В.,^{1,2} Алентьев Д.А.,² Бермешев М.В.,² Финкельштейн Е.Ш.,² Демьянович В.М.,¹ Шишкина И.Н.¹

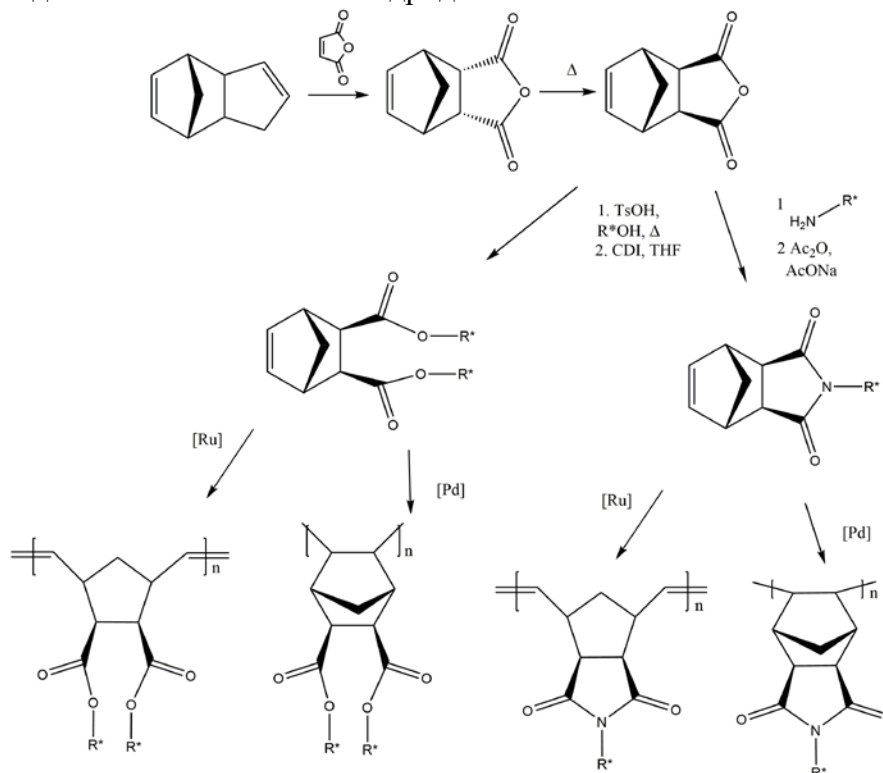
Студент, 6 курс специалитета

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: nazarov@ipc.ac.ru

Норборнен и его производные являются привлекательными соединениями для тонкого органического синтеза, нефтехимии и получения новых полимерных материалов с заданными свойствами. Ранее нам удалось показать, что аддитивные и метатезисные полинорборнены обладают интересными газоразделительными свойствами и представляют интерес для разделения смесей углеводородов [1,2], выделения CO₂ из промышленных газовых потоков [1] и др. В данной работе мы предлагаем создание на основе мономеров данного типа новых полимеров - потенциальных мембранных материалов для разделения (выделения) оптически чистых энантиомеров из их рацемических смесей. Основной идеей, заложенной в направленный синтез таких материалов, является введение в симметричное производное норборнена оптически-активной группы и последующая полимеризация полученных мономеров, с сохранением стереохимии оптически-активного центра. В качестве основного исходного соединения для получения таких мономеров был выбран ангидрид – *экзо*-5-норборнен-2,3-дикарбоксиангидрид, получаемый из доступных промышленных соединений дициклопентадиена и малеинового ангидрида.



1. Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. // Успехи химии, 2011, Т.80, №4, с.362-383.

2. D. A. Alentiev, E. S. Egorova, M. V. Bermeshev, L. E. Starannikova, M. A. Topchiy, A. F. Asachenko, P.S. Griбанov, M. S. Nechaev, Y. P. Yampolskii, E. S. Finkelshtein, Journal of Materials Chemistry A 2018, DOI: 10.1039/C8TA06034G

Иницируемое видимым светом арилирование третичных фосфинов

диарилиодониевыми солями

Волков А.А., Бугаенко Д.И.

Студент, 5 курс специалитета

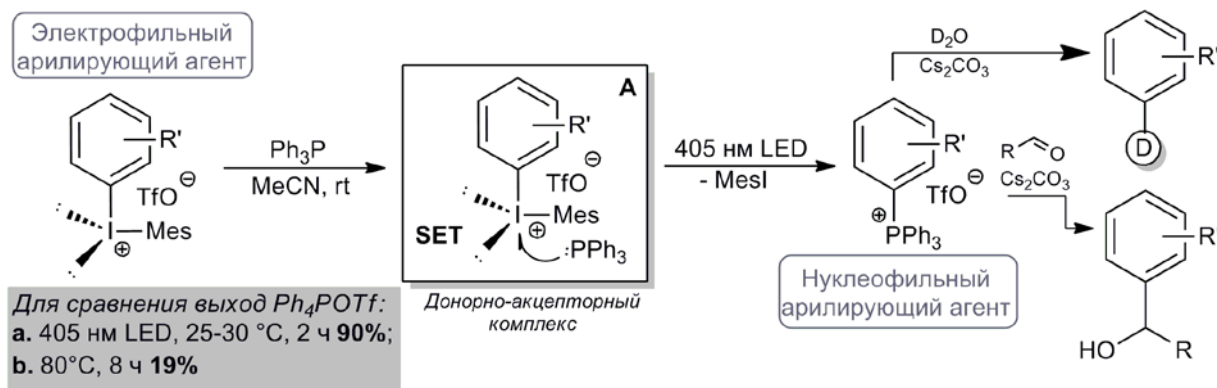
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия

E-mail: volkov.aa@mail.ru

Четвертичные фосфониевые соли широко применяются в различных областях химии. В частности, в качестве высокотемпературных ионных жидкостей, которые, благодаря своим свойствам, служат "зелеными" растворителями; как эффективные межфазные переносчики. За счет свойственной им липофильности фосфониевые катионы способны переносить различные биологически активные молекулы внутрь митохондрий клеток, что позволяет использовать их для адресной доставки лекарств, митохондриальных трассеров, нуклеиновых кислот.

Методы арилирования третичных фосфинов основаны на использовании катализаторов на основе переходных металлов: Pd, Ni, Cu. Токсичность этих металлов ограничивает возможность использовать полученные с их помощью соединения, особенно в биомедицинских целях. По этой причине поиск альтернативных методологий без использования переходных металлов представляет собой актуальную задачу.

Мы разработали высокоэффективный метод синтеза четвертичных фосфониевых солей, основанный на фотоиндуцируемом арилировании третичных фосфинов диарилиодониевыми солями. Процесс легко осуществим при комнатной температуре, отличается исключительной селективностью переноса арильной группы и не требует применения экзогенного фотосенсибилизатора. Основываясь на результатах специальных экспериментов, мы предполагаем, что фотоактивация первоначально образующегося донорно-акцепторного комплекса **A** провоцирует одноэлектронный перенос от молекулы фосфина к молекуле иодониевой соли, что служит ключевой стадией образования новой связи C–P. Метод применим для как для алкил-, так и для арилфосфинов, и позволяет получать четвертичные арилфосфониевые соли введением арильных заместителей с электронодонорными и электроноакцепторными группами с высоким выходом. Примечательно, что переход от иодониевых солей к фосфониевым солям можно рассматривать как обращение полярности арильного заместителя: иодониевые соли традиционно используются в качестве электрофильных арилирующих агентов, в то время как фосфониевые соли в определенных условиях могут быть использованы как нуклеофильные арилирующие агенты. Обращение полярности арильного заместителя расширяет синтетическое использование иодониевых солей через их промежуточное превращение в фосфониевые соли и их реакции с электрофилами.



Синтез бензоимидазолакриловой и тетрагидрохиноксалин уксусной кислот на
основе взаимодействия малеинового ангидрида с 1,2-фенилендиамином

Волкова А.В.,¹ Линькова Е.И.¹

Студентка, 4 курс бакалавриата

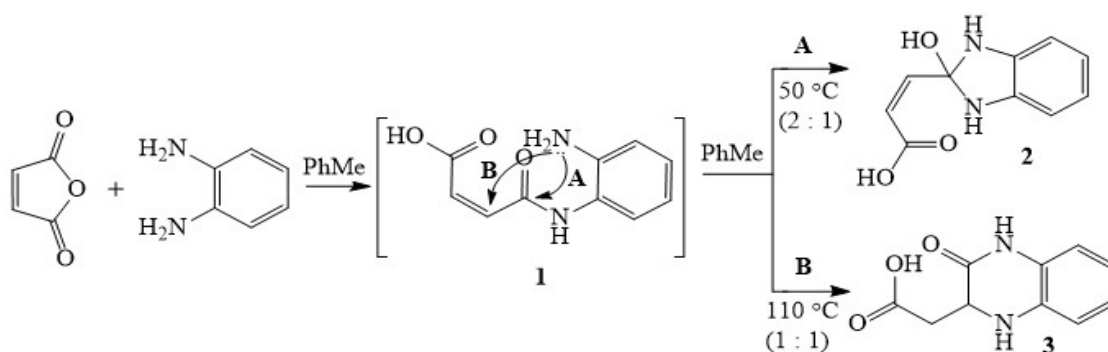
¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: ms.asagi@mail.ru

Реакции гетероциклизации малеинового ангидрида с бинуклеофилами представляют значительный интерес вследствие высокой реакционной способности первого, наличия у него нескольких электрофильных центров. Образующиеся продукты обладают значительным синтетическим потенциалом и выраженной биологической активностью [1-3]

Реакцию проводили в среде апротонных растворителей при различных температурных режимах и соотношениях реагентов. Взаимодействие малеинового ангидрида с 1,2-фенилендиамином в толуоле при комнатной температуре первоначально приводит к 4-((2-аминофенил)амино)-4-оксобут-2-еновой кислоте (1), дальнейшая гетероциклизация которой может протекать по нескольким направлениям. 3-(2-гидрокси-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)акриловая кислота (2) была получена при увеличении температуры процесса до 50 °С (путь А). Ужесточение условий процесса – нагревание до 110 – приводит к образованию 2-(3-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-ил)уксусной кислоты (3), что стало возможным за счёт нуклеофильной атаки свободной первичной аминогруппы по электронодефицитному атому углерода двойной С=С связи (путь В).

Двойной гетероциклизации с образованием конденсированных трициклических продуктов в изученных условиях не наблюдается.



Структуры полученных соединений доказаны с помощью совокупности данных ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, а также двумерных экспериментов ЯМР гетероядерной корреляции HSQC и HMBC.

Литература

1. Dawood K.M., Elwan N.M., Abdel-Wahab B.F. Recent advances on the synthesis of azoles, azines and azepines fused to benzimidazole // *Arkivoc*. 2011(i). P. 111-195. DOI: 10.3998/ark.5550190.0012.102.
2. Okafor C.O., Akpuaka M.U. New synthesis of pyrrolobenzothiazine and pyrrolobenzoxazine ring systems // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*. 1993. P. 159-161. DOI: 10.1039/P19930000159.
3. Watson W.H., Wu G., Richmond M.G. Sequential reaction of p-toluidine with 2,3-dichloromaleic anhydride: Synthesis and molecular structure of 2-chloro-3-p-toluidino-N-p-tolylmaleimide // *J. Chem. Cryst*. 2003. Vol. 33, No. 12. P. 983-988. DOI: 10.1023/A:1027498202694.

Каскадные трансформации *o*-(иодтриазолил)бензойных кислот

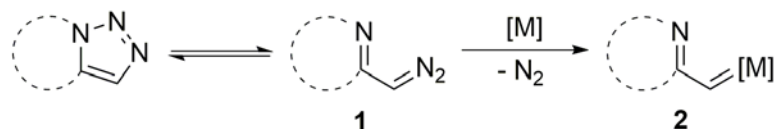
Волошкин В.А.

Студент

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

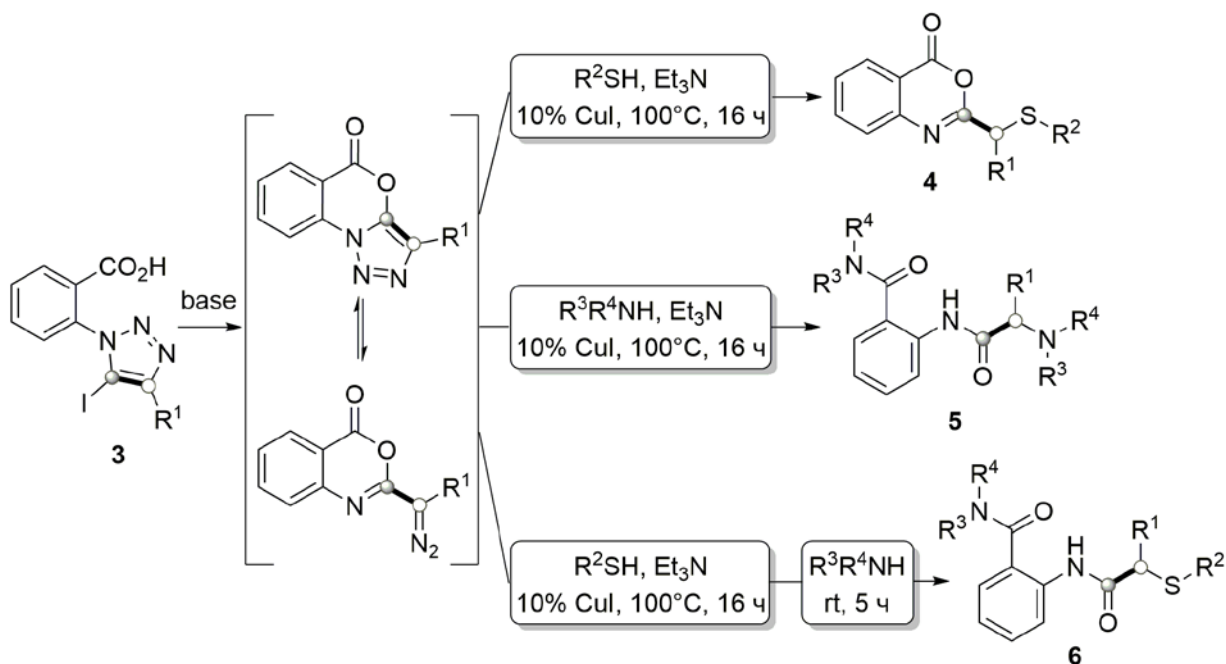
vladvolsh@gmail.com

Способность аннелированных 1,2,3-триазолов таутомеризоваться в диазоимин **1** используется в органическом синтезе, в частности благодаря возможности его перехвата некоторыми переходными металлами с образованием карбеноида **2**. Однако исследования в этой области в основном ограничиваются триазолопиридинами [1].



Ранее нашей группой был предложен новый подход к синтезу бензоксазолов, основанный на циклизации *o*-(иодтриазолил)фенолов. Промежуточно образующийся аннелированный триазол переходит в диазоиминную форму, которую можно перехватывать *in situ* [2].

В данной работе этот подход был распространён на *o*-(5-иод-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)бензойные кислоты **3**. При использовании различных тиолов в медь-катализируемом варианте перехвата диазоиминной формы реакция останавливается на соответствующем бензоксазине **4**. Использование аминов помимо перехвата приводит к раскрытию оксазинонового цикла с образованием диамидов **5**.



Различие в реакционной способности тиолов и аминов в этой реакции можно использовать для последовательного перехвата диазоиминной формы тиолом и раскрытия получившегося бензоксазина амином. Данный подход позволяет осуществлять двойную функционализацию *in one pot* и получать соединения **6**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00774).

Литература

1. Jones G., Abarca B. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2010**, 100, 195–252.
2. Kotovshchikov Y.N., Latyshev G.V., Navasardyan M.A., Erzunov D.A., Beletskaya I.P., Lukashov N.V. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 4467–4470.

Синтез, структура и антиоксидантная активность N, S гетероциклических производных, содержащих фрагмент 2,6-ди-*tert*-бутилфенола

Воробьев Мстислав Алексеевич

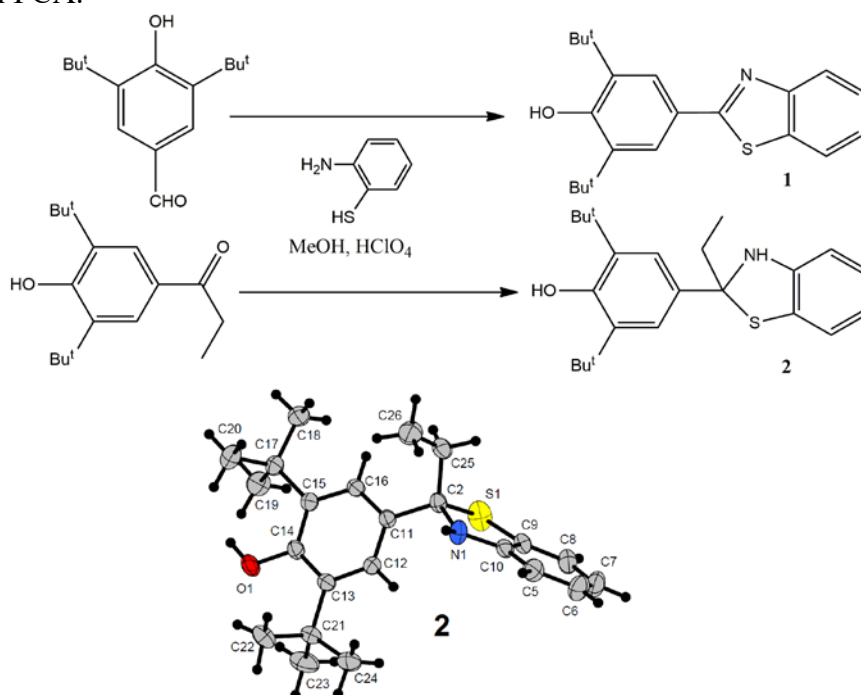
Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mslavavo@gmail.com

2,6-Диалкилфенолы моделируют природные системы, в частности, токоферолы (например, витамин Е), тирозин или тироксин. Природные соединения класса фенолов входят в состав антиоксидантной защитной системы организма. Ключевыми интермедиатами, ответственными за антиоксидантное действие подобных соединений, способных взаимодействовать с активными свободными радикалами, являются соответствующие феноксильные радикалы.

Одним из подходов к созданию физиологически активных веществ является конструирование полифункциональных соединений, сочетающих различные фармакофоры. Введение в молекулу фрагмента 2,6-ди-*tert*-бутилфенола способствует повышению антиоксидантной активности. Производные бензотиазолина обладают широким спектром применения в медицине как противотуберкулёзные средства, депрессанты ЦНС и др.

Целью настоящей работы являлся синтез новых соединений путем взаимодействия 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензальдегида и 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензилпропан-1-она и изучение их антиоксидантных свойств. Состав и чистота соединений установлены методом ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии и элементного анализа. Структура соединения **2** определена также методом РСА.



Антиоксидантную активность оценивали по способности исследуемых соединений восстанавливать стабильный радикал 2,2-дифенил-1-прикрилгидразил (ДФПГ). Обнаружена высокая антиоксидантная активность соединений.

Таким образом, политоппные системы, объединяющие в одной молекуле антиоксидантный фрагмент, активный сайт комплекса металла, открывают возможность для поиска новых типов физиологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 18-03-00203).

Разработка эффективного метода синтеза набора изомеров производных пирролидон-3-карбоновой кислоты

Ворона С.В., Новикова Д.С.

Младший научный сотрудник

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

E-mail: s.vorona@bk.ru

В лаборатории молекулярной фармакологии СПбГТИ(ТУ) в рамках поиска новых ингибиторов MDM2 был изучен ряд производных кислот Кастаньоли-Кушмана, содержащих в своей основе различные лактамы. Наиболее высокая проапоптотическая активность характерна для соединений хемотипа пирролидин-2-она [1].

Одним из основных преимуществ предлагаемого класса соединений является относительная синтетическая доступность, а именно возможность их получения в три стадии: синтез оснований Шиффа с необходимыми галогеновыми заместителями в фенильных кольцах, циклизация с янтарным ангидридом с образованием кислот Кастаньоли-Кушмана [2] и получение амидов указанных кислот с целью введения в структуру молекулы различных азотсодержащих гетероциклов (рисунок 1):

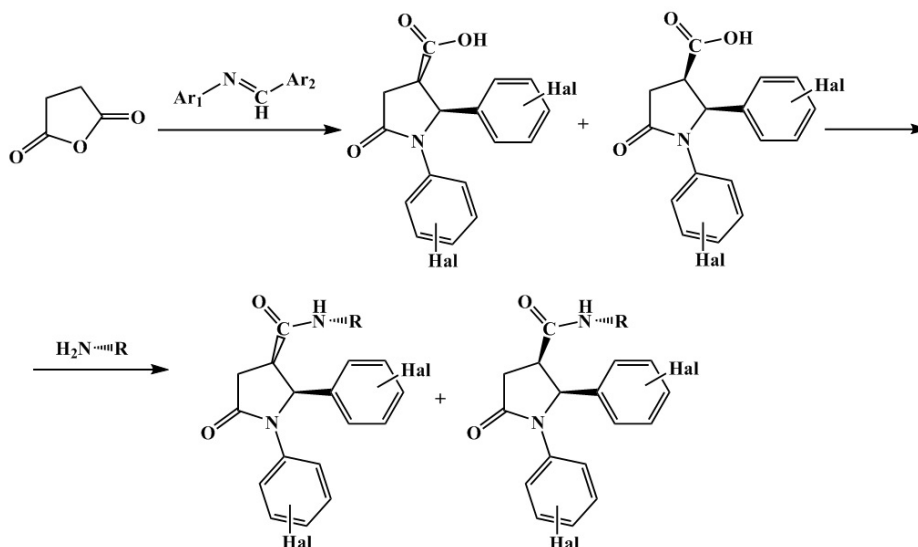


Рисунок 1

Характерной особенностью кислот Кастаньоли-Кушмана в данном случае является наличие как цис-/транс-, так и оптической изомерии. При использовании для амидирования хиральных аминов можно получить смесь диастереомеров, пригодную для выделения индивидуальных соединений. Целью настоящей работы является получение широкого ряда производных пирролидон-3-карбоновой кислоты с учетом их пространственной и оптической изомерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10358).

Литература

1. Krasavin M., Gureyev M. A., Dar'in D., Bakulina O., Chizhova M., Lepikhina A., Novikova D., Grigoreva T., Ivanov G., Zhumagalieva A., Garabadzhiu A. V., Tribulovich V. G. Design, *in silico* prioritization and biological profiling of apoptosis-inducing lactams amenable by the Castagnoli-Cushman reaction // *Bioorg. Med. Chem.* 2018, 26(9), p. 2651-2673.
2. Cushman M., Castagnoli N. Synthesis of pharmacologically active nitrogen analogs of the tetrahydrocannabinols // *JOC.* 1974, 39(11), p. 1546-1550.

Медь-катализируемое кросс-сочетание C–Se, с использованием арилиодидов в производных 2-селеноксо-имидазолидин-4-она

Выговский А.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vuhovskiy@gmail.com

В течении последней декады реакции кросс-сочетания стали неотъемлемой составляющей рядового органического синтеза. Наряду со сложными каталитическими системами, содержащими палладий, особого внимания заслуживают более доступные медь-катализируемые подходы к образованию связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. В рамках данной работы был разработан эффективный метод создания связи C–Se на базе давно известной реакции Ульмана [1]. В качестве исходных субстратов использовались 5-арилиден-3-арил-2-селеноксо-имидазолидин-4-оны, структурное ядро которых схоже с широко применяемым в терапии рака предстательной железы нестероидным антиандрогеном – энзалутамидом (Xtandi) [2]. В конечном итоге, используя простую модельную каталитическую систему (CuI/1,10-phen) нами была получена обширная библиотека соединений типа (2), со средним выходом 82%, который оказался крайне чувствительным к заместителям в используемых арилиодидах.

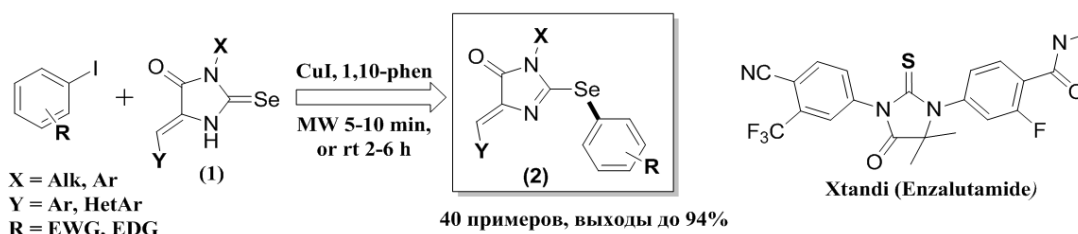


Рисунок 1. Энзалутамид (Xtandi) и объект исследования.

Исследование биологической активности целевых соединений производилось посредством классического МТТ-теста, который для ряда веществ показал наличие общей неспецифичной цитотоксичности, близкой к популярным противораковым препаратам Энзалутамиду и Доксорубину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 17-74-10065).

Литература

- [1] Beletskaya, I. P. Cheprakov, A. V. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 2004, №248. p. 2337-2364.
- [2] Корман Д. Б. Мишени и механизмы действия противоопухолевых препаратов. М.: Практическая медицина. 2014.

Влияние среды на синтез γ -карболинов циклоприсоединением нитрилов к бутадиенолятам лития

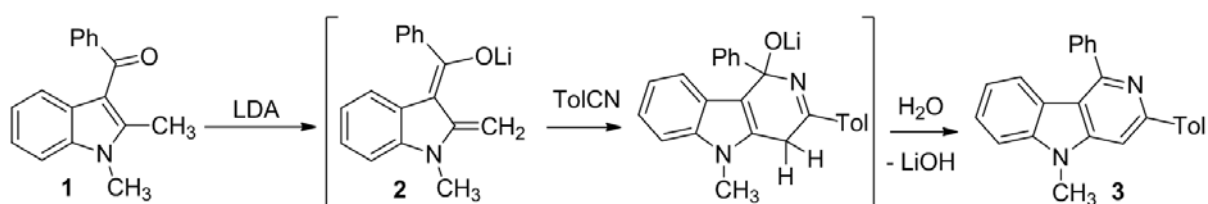
Вялых Ю.В.

Аспирант

Южный федеральный университет,
химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: julia.moscowchenko@yandex.ru

1,2-Диметил-3-бензоиндол **1** в присутствии диизопропиламида лития (LDA) вступает в реакцию циклоприсоединения с *n*-толунитрилом, приводя к γ -карболину **3**:



Установлено, что в среде тетрагидрофурана (ТГФ) карболин **3** образуется с выходом 58 %. С целью повышения выхода было предложено проводить реакцию в присутствии электронодонорных добавок, которые дополнительно сольватируют литий, увеличивая эффективную основность бутадиенолята лития **2**: гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) или тетраметилэтендиамин (ТМЭДА). Однако в этих экспериментах выход продукта **3** уменьшился. Тогда как при использовании бензола, не способного сольватировать литий, напротив, наблюдается увеличение выхода карболина **3** до 78 %.

№	Среда	Температура (°C)	Выход (%)
1	ТГФ	-78	58
2	ТГФ+ГМФТА	-78	<1
3	ТГФ+ТМЭДА	-78	44
4	Бензол	+20	78

Результаты эксперимента согласуются с DFT-расчетами в базе B3LYP/6-311++G**, которые показывают, что образование карболина **3** протекает через переходные состояния, включающие атом лития. Очевидно, что сольватация лития нарушает формирование переходных состояний, препятствуя протеканию реакции.

Таким образом, реакция циклоприсоединения нитрилов к бутадиенолятам лития **2** наиболее эффективно протекает в неполярных апротонных растворителях.

Исследование проведено в рамках внутреннего гранта Южного федерального университета ВнГр-07/2017-11.

Синтез *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины (II)

Галатынюк А.С., Платонова Я.Б.

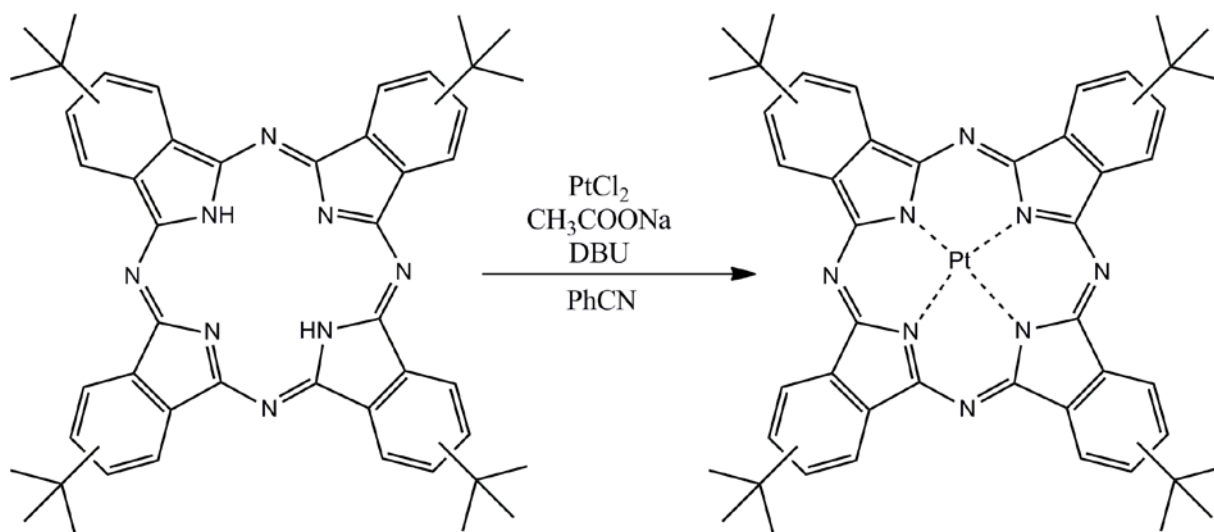
Студент 1-го курса

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

E-mail: galatynyukn45@gmail.com

Фталоцианины и их металлокомплексы нашли применения в качестве химических и биохимических сенсоров, катализаторов различных процессов, компонентов полупроводников, солнечных батарей и жидких кристаллов, в молекулярной электронике и фотодинамической терапии рака (ФДТ). В последнее время металлокомплексы фталоцианинов используются в качестве фотосенсибилизаторов (ФС). Особый интерес в качестве сенсибилизаторов для применения в ФДТ представляют комплексы платины (II) с различными тетрапиррольными макроциклическими лигандами, поскольку они обладают большими временами жизни триплетного состояния и эффективно генерируют синглетный кислород, что является необходимым условием для достижения цитотоксического эффекта.

В соответствии с этим актуальной задачей было получение нового *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины (II) как перспективного фотосенсибилизатора для возможного применения в ФДТ. Для его получения был разработан метод, основанный на прямом металлизировании лиганда при кипячении в бензонитриле с использованием хлорида платины(II). Реакцию проводили до полного исчезновения свободного лиганда, при этом выход целевого соединения практически количественный



Показано, что при добавлении ацетата натрия в качестве дополнительного основания время протекания реакции сокращается в 2 раза. По окончании реакции комплекс платины (II) очищали от неорганических примесей с помощью флэш хроматографии. Строение и чистоту полученного комплекса доказали методами ЯМР, ИК, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии (MALDI-TOF).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-73-00216).

Новые инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров на основе металлов 13-й группы.

Гасанова Л.Ф.

магистрант 2 г/о

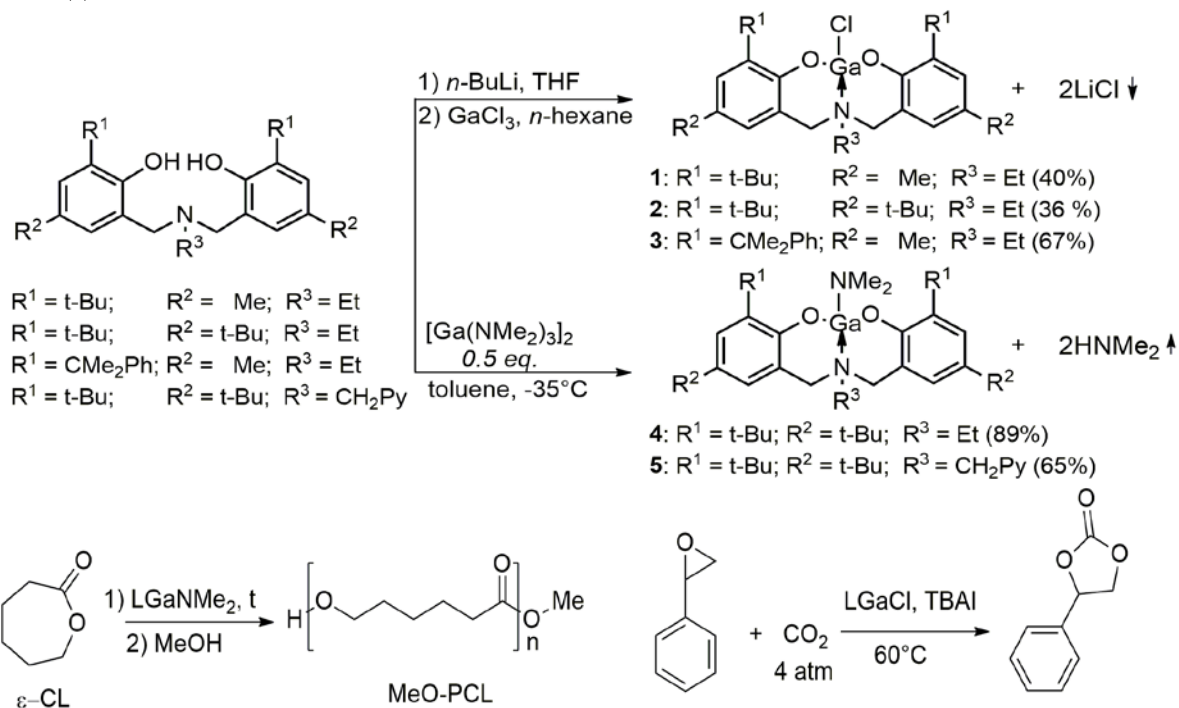
Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в Баку, химический факультет, Баку, Азербайджан

E-mail: leylahasanova77@gmail.com

Интерес к комплексам непереходных элементов обусловлен их активным исследованием в качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров. Получающиеся в ходе этого процесса полимеры относятся к типу биоразлагаемых полимеров, которые уже сейчас находят широкое применение в медицине (хирургии, фармацевтике), в производстве экологически чистой тары, упаковки и т. д. [1]

Возможная токсичность солей Sn, наряду с их умеренной каталитической активностью в реакции полимеризации с раскрытием цикла, способствуют исследованию альтернативных инициаторов на основе металлов, предпочтительно обладающих нетоксичными свойствами, таких как элементы 13-й группы Ga (III) и In (III). Более того, соли Ga (III) и In (III) обладают низким профилем токсичности, поскольку они не метаболизируются живыми организмами при проглатывании или вдыхании. [2]

В ходе настоящего исследования был получен ряд неописанных ранее соединений галлия **1-5**. Строение соединений подтверждено методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C . Структура комплекса **3** исследована методом РСА. Также была исследована каталитическая активность комплексов в реакции полимеризации с раскрытием цикла циклического сложного эфира и в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам.



Литература

1. Basiak D., Dobrzycki Ł., Patryk S. Aminophenolates of aluminium, gallium and zinc: Synthesis, characterization and polymerization activity // Appl Organometal Chem. 2017. Vol. 31. P. 1-11.
2. Schnee G. et al. Group 13 metal (Al, Ga, In) alkyls supported by N-heterocyclic carbenes for use in lactide ring-opening polymerization catalysis // Catal. Today. Elsevier B.V., 2016. Vol. 289. P. 204-210.

Новый эффективный подход к *N*-пиридинилмочевинам с фармацевтически важным оксадиазольным заместителем.

Гейль К.К., Байков С.В., Боярский В.П.

Студент, 3 курс бакалавриата

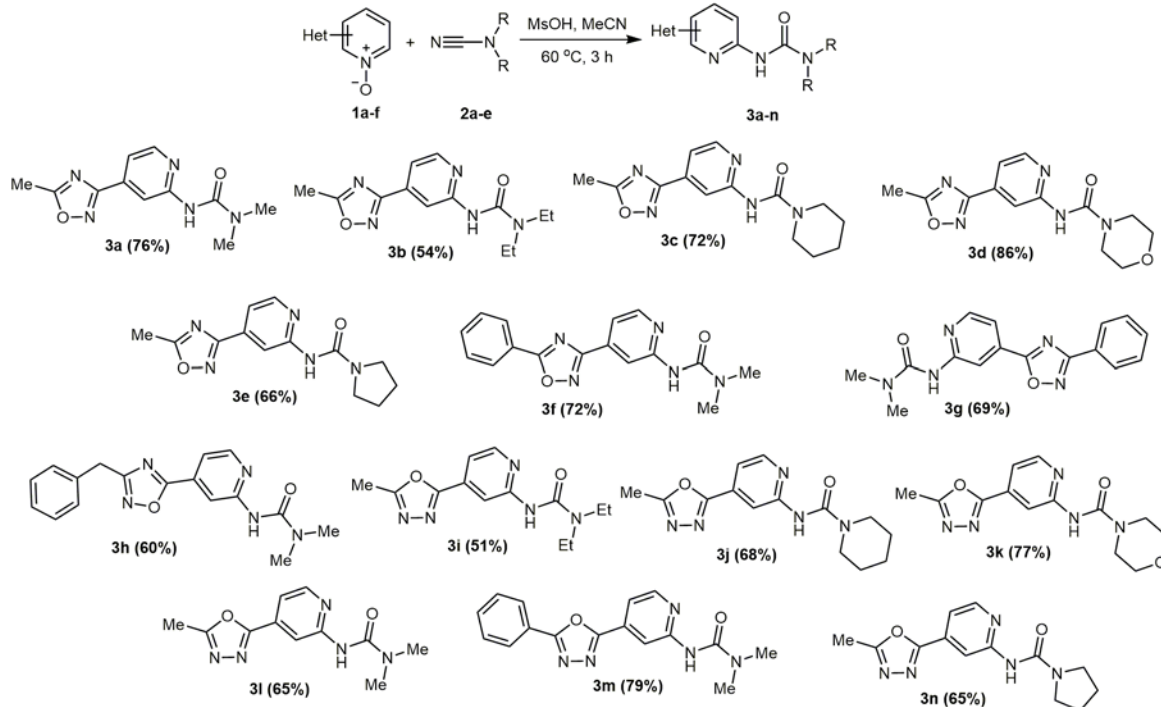
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kirillgeyl@outlook.com

Способность *N*-пиридинилмочевин посредством нековалентных взаимодействий связываться с активным центром фермента делает их привлекательным объектом для фармацевтических разработок. Этот фрагмент содержится в лекарствах, связанных с лечением социально значимых болезней, таких как онкология или нарушения метаболизма, включая диабет 2-го типа.

К сожалению, большинство прямых путей получения таких мочевины включает реакцию аминов с токсичными реагентами, такими как фосген или изоцианаты, а также приводит к образованию вредных галогенсодержащих отходов. Дополнительные сложности появляются при синтезе сложных многоядерных структур.

Одним из методов получения таких мочевины стала кислотокатализируемая реакция пиридин-*N*-оксидов с диалкилцианамидами [1]. В настоящей работе описано дальнейшее развитие данной реакции. В качестве субстратов были использованы пиридин-*N*-оксиды, содержащие гетероциклические заместители, а именно 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолы. Такой выбор обусловлен привлекательностью оксадиазольного цикла для медицинской химии.



В результате нами с удовлетворительными выходами был получен ряд *N*-пиридинилмочевин, содержащих оксадиазольный фрагмент.

Коллектив благодарит РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» научного парка СПбГУ за проведение физико-химических исследований.

Литература

1. Rassadin, V.A. Solvent- and halide-free synthesis of pyridine-2-yl substituted ureas through facile C-H functionalization of pyridine *N*-oxides / Valentin A. Rassadin, Dmitry P. Zimin, Gulnara Z. Raskil'dina, Alexander Yu. Ivanov, Vadim P. Boyarskiy, Semen S. Zlotskii and Vadim Yu. Kukushkin // Green Chem., 2016, 18, 6630.

Синтез и биологическая активность эфиров 2-карбомоилоксиэтилоксиаминовых кислот

Герасимова Т.С.¹, Калистратова А.В.²

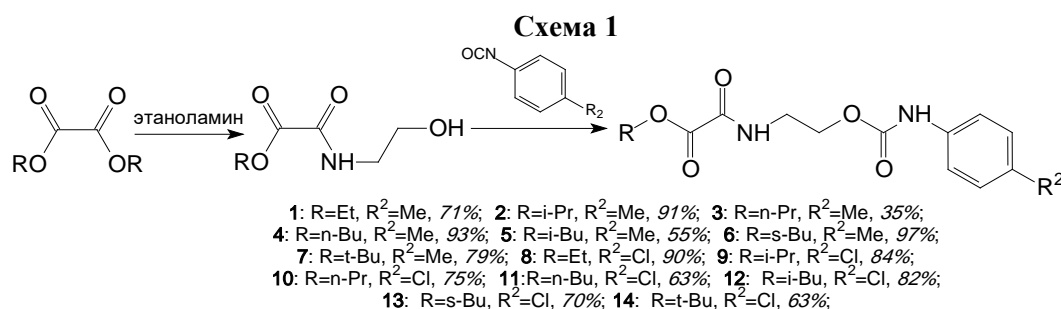
¹ аспирант, ² ассистент, кандидат химических наук

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

E-mail: tgerasimova56@gmail.com

Фитогормоны цитокинины проявляют антиоксидантные свойства в отношении клеток кожи человека, стимулируя антиокислительную активность ферментов, препятствуя снижению уровня глутатиона и перекисного окисления мембран фосфолипидов, и проявляя защитные свойства против образования малонового диальдегида [1]. Можно предположить, что их синтетические аналоги с рострегуляторной активностью могут быть потенциальными средствами для решения проблемы старения на клеточном уровне.

Нами были получены аналоги цитокининподобного регулятора роста растений – картолина-2 в ряду производных щавелевой кислоты [2] по схеме 1, некоторые из которых в опытах на пшенице проявили схожие с ним результаты, а также продемонстрировали антистрессовые свойства, предотвращая полегание пшеницы (без изменения морфологии) в условиях заморозков.



Биологические испытания соединения **8** на модели оксидативного стресса и гипоксии на hTERT иммортализованных фибробластах крайней плоти VJ-5ta показали, что оно не защищает клетки от гипоксии, но обладает потенциалом блокатора перекисного воздействия на клетки млекопитающих.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01128 мол_а.

Список использованной литературы

1. Jabłońska-Trypuć A., Matejczyk M., Czerpak R. N6-benzyladenine and kinetin influence antioxidative stress parameters in human skin fibroblasts // Mol. Cell. Biochem. – 2016. – Vol. 413, № 1-2. – P. 97–107.

2. Коваленко Л. В., Калистратова А. В., Ощепков М. С., Глухоедова Е. А., Соловьева И. Н., Воробьев М. М., Кочетков К. А., Каракотов С. Д. Синтез новых N-алкоксикарбониламиноэтил-N'-арилмочевин, проявляющих рострегуляторную активность // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.50. – №4. – С.146-152.

Новые аспекты использования биологически активных тиотерпеноидов пинанового ряда

Гильфанов И.Р.,^a Старцева В.А.,^b Киселев С.В.,^c Никитина Л.Е.^c

^aстудент, ^bдоцент, ^cпрофессор

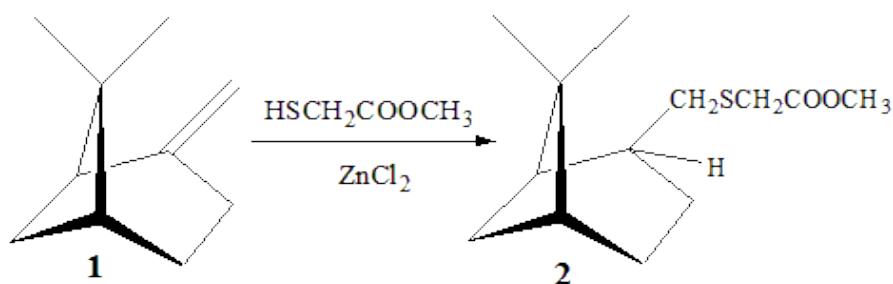
ФГБОУ ВО Казанский государственный медицинский университет,
кафедра общей и органической химии

E-mail: ilmir.gilfanov@gmail.com

Ранее было показано, что синтезированные нами серосодержащие монотерпеноиды обладают высокой противогрибковой, противовоспалительной, антихеликобактерной активностью в сочетании с низкой токсичностью, а также проявляют антиагрегационные и антикоагуляционные свойства [1-3].

В данной работе нами исследовано влияние тиотерпеноида пинанового ряда на систему гемостаза. Сульфид **2** был получен в результате реакции (-) β -пинена **1** с меркаптоацетатом в присутствии каталитических количеств хлористого цинка (Схема 1).

Схема 1



Характерной особенностью данной реакции является высокая регио- и стереоселективность - она протекает с сохранением пинанового скелета молекулы и приводит к образованию продукта против правила Марковникова с *цис*- расположением сульфидной группы по отношению к *гем*-диметильному фрагменту молекулы.

Полученные результаты показали, что сульфид **2**, в отличие от ацетилсалициловой кислоты и клопидогреля, значительно ингибировал рецепторную активность тромбоцитов: полностью подавлял индуцированную адреналином, АДФ, коллагеном, арахидоновой кислотой агрегацию тромбоцитов и снижал воздействие ристоцетина. Результаты определения влияния сульфида **2** на процесс тромбодинамики, также как и поверхностно-зависимые стандартные коагуляционные тесты, свидетельствуют об ингибировании активации коагуляционных факторов. Таким образом, сульфид **2**, способный блокировать и тромбоцитарный, и коагуляционный гемостаз, является перспективным стабилизатором препаратов крови и возможной основой для разработки принципиально новых лекарственных средств, используемых для профилактики тромбофилии.

Литература

1. L. E. Nikitina, V. A. Startseva, L. Yu. Dorofeeva, et al., *Chem. Nat. Comp.*, 46(1), pp. 28-34 (2010).
2. L.E. Nikitina, V.A. Startseva, N. P. Artemova, I. V. Fedyunina, V.V.Klochkov, *Chem. Nat. Comp.*, **53**, 5, 811-819 (2017).
3. L. E. Nikitina, S. V. Kiselev, V. A. Startseva, A. V. Bodrov, Z. R. Azizova, O. T. Shipina, I. V. Fedyunina, S. V. Boichuk, O. A. Lodochnikova, V. V. Klochkov, L. F. Galiullina, A. V. Khaliullina, *Front. Pharmacol.*, 2018, **9**, 116.

Синтез и агрегационные свойства монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих амидные фрагменты

Гилязева А.И., Назарова А.А., Стойков И.И

Студент

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

E-mail: *gilyazeva_96@mail.ru*

В последнее время одним из основных направлений развития супрамолекулярной химии является создание новых функциональных систем и материалов путем самосборки компонентов в супрамолекулярные ансамбли, свойства которых отличны от свойств составляющих их компонентов. Широкое распространение в создании подобных систем и материалов получили макроциклические соединения, для которых характерно образование комплексов типа «гость-хозяин». К типичным представителям таких макроциклов относятся каликс[*n*]арены, кукурбит[*n*]урилы, краун-эфир и циклодекстрины. Кроме того среди парациклофанов стоит отметить новый класс соединений, получивший широкое распространение в последние десять лет - пиллар[*n*]арены. Изучение химии пиллар[5]аренов является комплексной задачей, а ее решение позволит создавать новые материалы с практически полезными физическими и биологическими свойствами, которые не могут быть получены при использовании других макроциклических хозяев. Введение различных функциональных групп в макроциклические платформы существенно расширяет возможности их применения и позволяет использовать в адресной доставке лекарств, создании синтетических рецепторов, которые способны эффективно и селективно связывать субстраты определенного типа.

В рамках проведенной работы была оптимизирована методика получения пиллар[5]аренов, содержащих один амидный фрагмент, а также изучены их агрегационные свойства. Структура полученных макроциклов подтверждена комплексом физических методов - масс-спектрометрией, ЯМР ^1H , ^{13}C и двумерной ЯМР ^1H - ^1H NOESY спектроскопией, ИК-спектроскопией, а состав - элементным анализом. Агрегационные свойства полученных соединений были изучены при помощи анализа траекторий наночастиц, диффузионно-упорядоченной ЯМР-спектроскопии DOSY и просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-33-00276 мол_а, №18-03-00315 а, №18-33-20148 мол_а_вед) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-66.2018.4).

Исследование химических свойств производных 4-гидроксипиррол-3-карбоновых кислот

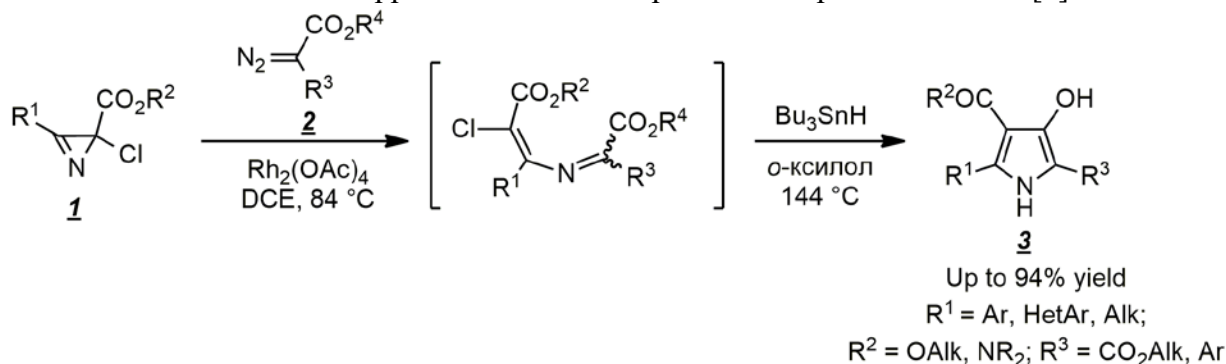
Голубев А.А., Агафонова А.В.

Студент (бакалавриат)

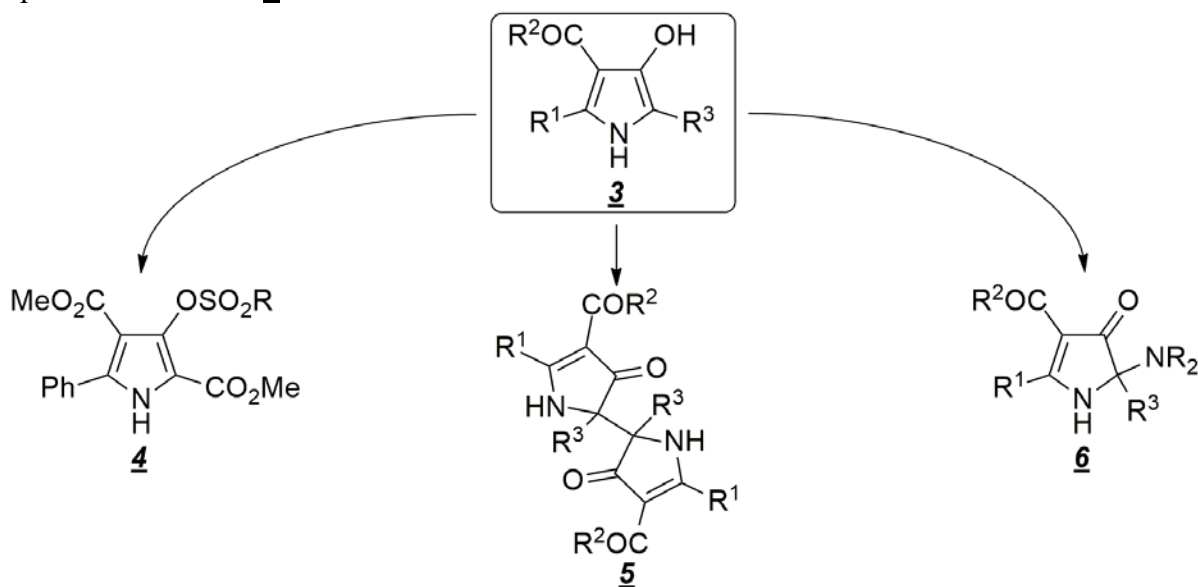
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: argolubev97@yandex.ru

Ранее в нашей лаборатории был разработан удобный метод получения производных 4-гидроксипиррол-3-карбоновых кислот **3**, из азиринов **1** и диазосоединений **2**, позволяющий вводить в пиррольное кольцо широкий спектр заместителей [1]:



Логическим продолжением проекта стало исследование химических свойств этого малодоступного класса соединений. К настоящему моменту удалось показать возможность получения *O*-сульфонилзамещенных производных пиррола **4**, бис-пирролин-3-онов **5** и 2-аминопирролин-3-онов **6** из производных 4-гидроксипиррол-3-карбоновых кислот **3**.



Литература

1. Agafonova, A.; Smetanin, I.; Rostovskii, N.; Khlebnikov, A.; Novikov, M. Expedient synthesis of 3-hydroxypyrroles via Bu₃SnH-triggered ionic 5-exo-trig-cyclization of 5-chloro-3-azamuconate derivatives // *Chem. Front.* – 2018. – Vol. № 5. – p. 3396 – 3401

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01078). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Вычислительный центр СПбГУ» за помощь в выполнении работы.

Dual Hg(II)/ O₂^{•-} - fluorogenic "turn-on" probe based on a fluorogenic bis-phenolic Bodipy dye

Gorbatov S.A.,¹ Volkova Y.A.,¹ Zavarzin I.V.,¹ Romieu A.²

PhD student 3d year

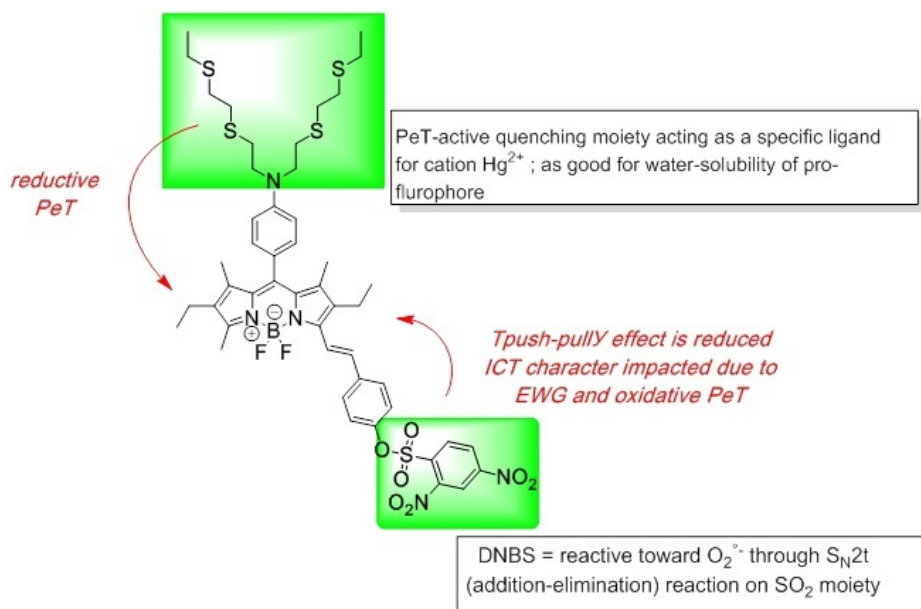
¹N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 47

²Institute of Molecular Chemistry of the University of Burgundy (ICMUB), Université de Bourgogne UFR Sciences et Techniques, 21078, Dijon, 9 avenue Alain Savary, France

e-mail: sergei.gorbatov@inbox.ru

Fluorescent probes for dual- or multi-analyte detection have recently emerged as valuable and powerful analytical tools for (bio)sensing and bioimaging applications [1]. Indeed, they have clear advantages over single-analyte responsive probes used either sequentially or simultaneously, particularly to improve the power of analytic assays but also facilitate their implementation in molecular-scale devices, through atom economy and high-density integration [2,3].

We have developed a novel bimodal BODIPY-based chemosensor, which is promising for detection of the simultaneous presence in the solutions of the cations of mercury and O₂^{•-} anions-radicals.



The synthesis of probe was achieved in 6 steps from commercially available reagents. The BODIPY chromophore was obtained by condensation between aldehyde and kryptopyrrole (3-ethyl-2,4-dimethylpyrrole). Elicitation of this bimodal chemosensor potential as "turn-on" fluorescence probe for the simultaneous detection of mercuric cations and O₂^{•-} anions-radicals is in progress.

The reported study was supported by RFBR, research project № 17-53-16012 НЦНИЛ_a.

References

1. Yu, L.; Wang, S.; Huang, K.; Liu, Z.; Gao, F.; Zeng, W., Fluorescent probes for dual and multi analyte detection. *Tetrahedron* **2015**, 71, 4679-4706.
2. Wu, J.; Kwon, B.; Liu, W.; Anslyn, E. V.; Wang, P.; Kim, J. S., Chromogenic/Fluorogenic Ensemble Chemosensing Systems. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7893-7943.
3. Chen, K.; Shu, Q.; Schmittl, M., Design strategies for lab-on-a-molecule probes and orthogonal sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 136-160.

Окислительное С-О сочетание малонил пероксидов с монокарбонильными соединениями

Горлов Е.С.^{1,2}, Виль В.А.², Терентьев А.О.²

Студент 2 курса магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

grlv.evgeny@gmail.com

Построение химических связей с помощью окислительного кросс-сочетания является перспективным направлением современной органической химии. Образование новой связи происходит с высокой атомной эффективностью и не требует введения дополнительных функциональных групп. В данной работе исследовалось окислительное С-О сочетание, которое является наиболее трудно осуществимым.

Ранее в нашей лаборатории был открыт метод окислительного С-О сочетания малонил пероксидов с 1,3-дикарбонильных и N-гетероциклическими соединениями, в которых один из реагентов, диацилпероксид, выступает как в качестве О-компонента, так и в качестве окислителя. [1-2].

На примере взаимодействия ацетофенона с циклопропил малонил пероксидом было показано, что монокарбонильные соединения не подвергаются окислению в присутствии различных катализаторов, таких как кислоты Бренстеда, различные кислоты Льюиса (FeCl_3 , SnCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, соли Ln^{3+}). Также варьировали растворители, использовались в том числе и фторированные спирты, которые повышают окислительную способность пероксида.

Для осуществления окисления монокарбонильных соединений пероксидами с образованием продукта С-О сочетания требуется их предварительная функционализация. Было обнаружено, что производные кетонов, содержащие двойную связь, окисляются с образованием продукта С-О сочетания (Схема 1).

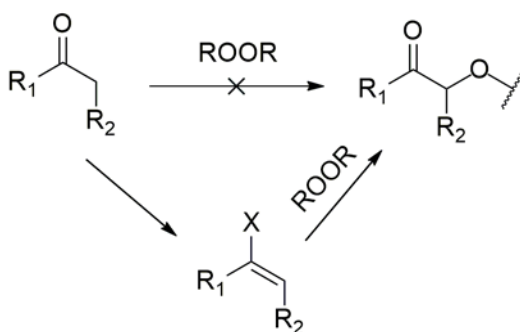


Схема 1. Окислительная функционализация монокарбонильных соединений.

Разработан метод окислительного С-О сочетания монокарбонильных соединений с малонил пероксидами через образование более реакционноспособных производных кетонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00651.

Литература

1. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81. – I. 3 – P. 810–823.
2. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Rusina O. N., Korlyukov A. A., Nikishin G. I., Adam W. // ChemistrySelect. – 2017. – V. 2. – I. 11 – P. 3334–3341.

Хиральные макроциклические производные диаминоантрахинона во флуоресцентном энантиоселективном детектировании

Григорова О.К.

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

E-mail: grigorovao@gmail.com

Введение 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (BINAM) в структуру макроциклических соединений представляет собой удобный способ для создания хиральных макроциклических соединений [1]. С использованием Pd-катализируемого аминирования 1,8- и 1,5-дихлорантрахинонов и ряда оксидиаминов получены C2-хиральные макроциклические соединения (Схема 1), исследованные в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов оптически активных аминоспиртов. Оказалось, что в ряде случаев наблюдается селективное разгорание флуоресценции в присутствии только одного из энантиомеров.

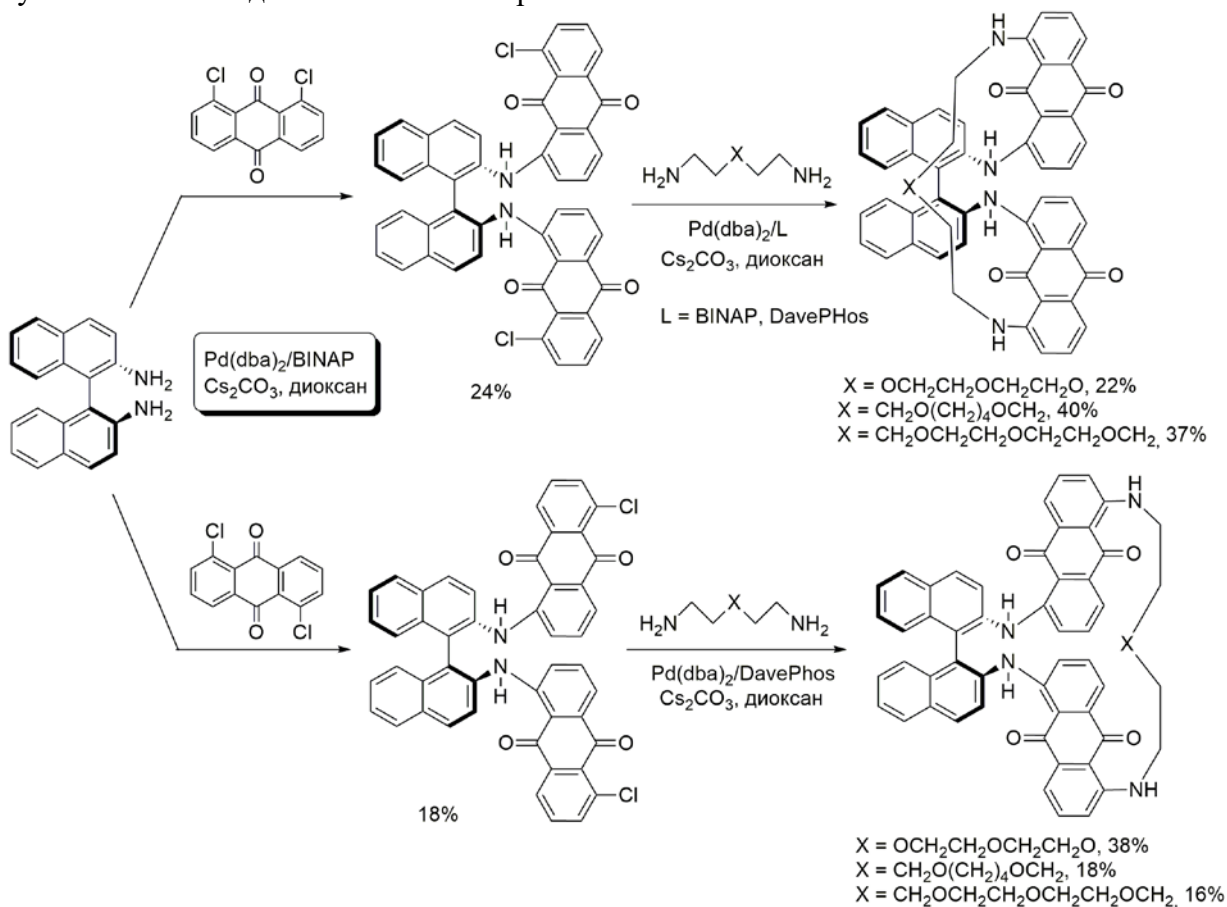


Схема 1.

Литература

1. Grigorova O.K., Averin A.D., Maloshitskaya O.A., Beletskaya I.P. *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 446.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00709)

Внутримолекулярная гетероциклизация *орто*-кетонитрилов в синтезе пирроло[3,4-*c*]пиридиновых систем

Григорьев А.А.

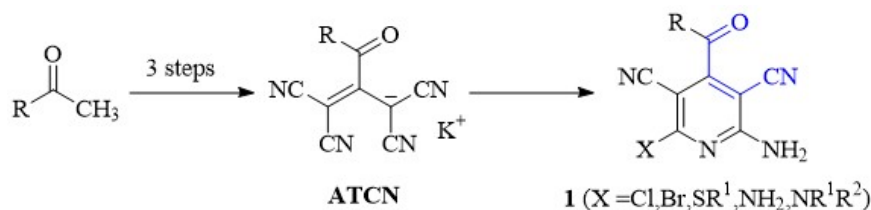
Аспирант

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

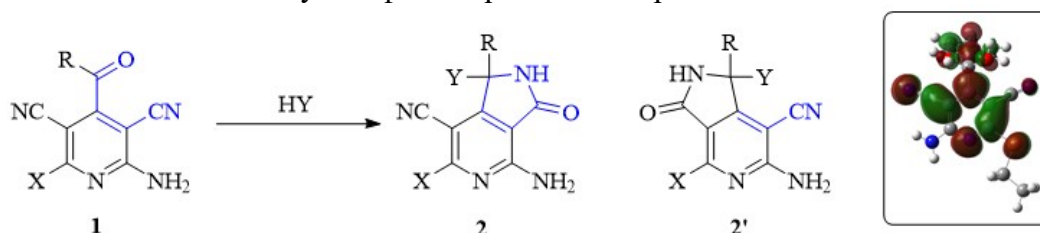
E-mail: grigorev.arth@gmail.com

В современной синтетической практике уделяется большое внимание производным пиридин-3,5-дикарбонитрила. Подтверждением повышенного интереса к данным представителям гетероциклических соединений является наличие большого количества публикаций, посвященных как синтезу, так и исследованию свойств данных производных. Благодаря простым многокомпонентным подходам и насыщенному функциональному окружению пиридин-3,5-дикарбонитрилы находят применение как билдинг-блоки для конденсированных производных. Реакции гетероаннелирования, как правило, реализуются с участием связи [b] или [a]. Задействовать связь [c] в полной мере не удастся, имеются лишь единичные случаи, описывающие такие процессы. Расширение синтетических возможностей, позволяющие “снять” данное ограничение с сохранением имеющихся реакционных свойств является актуальной проблемой химии пиридин-3,5-дикарбонитрилов.

Нашим научным коллективом были разработаны подходы позволяющие вводить в данные соединения *орто*-кетонитрильный фрагмент. Популярными на данный момент многокомпонентными системами основанными на использовании малондинитрила или цианотиоацетамида не позволяют синтезировать пиридины данного строения, поэтому в качестве исходного сырья были использованы 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропеныды (ATCN).



Синтезированные на первом этапе работы пиридин-3,5-дикарбонитрилы **1** были использованы для исследования реакций гетероаннелирования с участием *орто*-кетонитрильного фрагмента. В качестве атакующей частицы, к настоящему моменту, были использованы O и N – нуклеофилы в различных средах.



Было установлено, что в случае пиридинов **1** с X = NR²R³ образуется смесь позиционных изомеров **2** и **2'** с соотношением 1:1 по данным ЯМР. Замена X на галогены и тиолы увеличивает региоселективность взаимодействия и приводит к одному изомеру **3**. Для объяснения подобной селективности проведены расчеты молекулярных орбиталей ключевых интермедиатов превращений. Согласно полученным данным в случае X = Hal, SR¹ нуклеофильной атаке может подвергаться только одна цианогруппа.

Конечной целью данной работы является разработка селективной методологии синтеза пирроло[3,4-*c*]пиридиновых систем, с заместителями различной природы X и Y.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01204 мол_а

Синтез и превращения 2,3-диарилакрилонитрилов

Григорьева А.И., Котов А.Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

Ярославский государственный педагогический университет, Ярославль, Россия

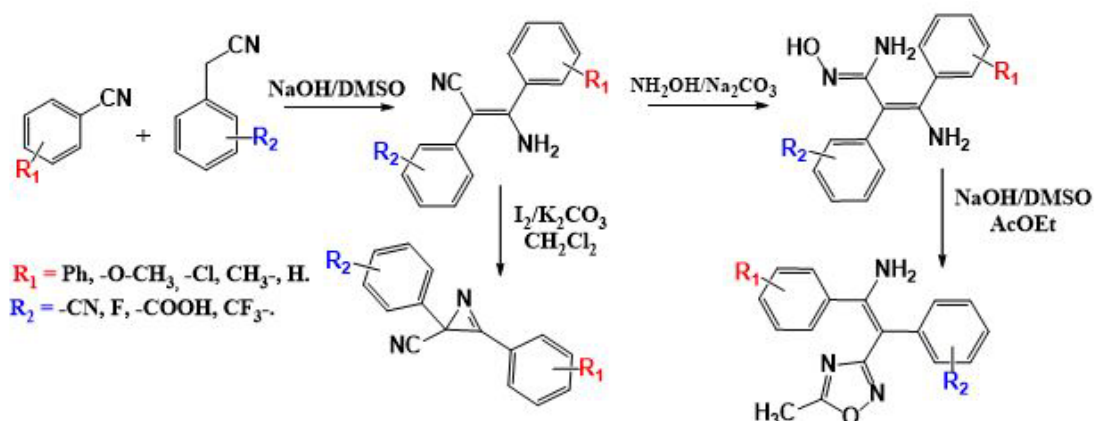
e-mail: Gri.nas27@gmail.com, kotad@mail.ru

Повышенный интерес исследователей к производным акрилонитрилов связан с их доступностью и особенностями строения, а также с тем, что они имеют большое практическое значение.

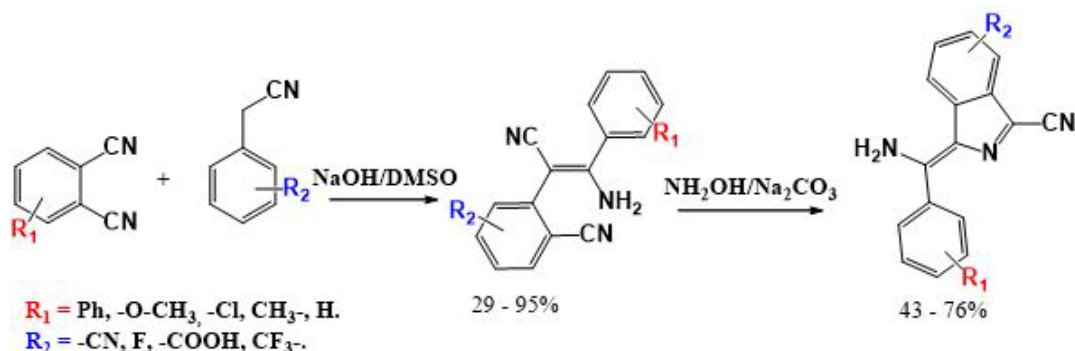
Производные 2,3-диариламиноакрилонитрила обладают противоопухолевой активностью, и следовательно могут применяться в качестве противоракового средства, а именно, в качестве дополнительного терапевтического средства для лечения пациентов с ГЦК (гепатоцеллюлярная карцинома). [1]

Поэтому целями данной работы были разработка метода синтеза 2,3-диариламиноакрилонитрилов взаимодействием арилацетонитрилов с ароматическими нитрилами и исследование возможности их превращений в различные полифункциональные и гетероциклические соединения.

В результате выполненного исследования был получен ряд 2,3-диариламиноакрилонитрилов и предложены пути их модификации в практически ценные соединения.



При использовании в качестве субстратов фталонитрила и его замещенных протекает каскадная реакция, завершающаяся образованием соответствующих производных изоиндола.



Структуры представленных соединений подтверждены данными ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Литература

1. Salimeh Amidi, Zahra Hashemi, Abbasali Motallebi, Melika Nazemi, Hoda Farrokhpayam, Enayatollah Seydi and Jalal Pourahmad, Identification of (Z)-2,3-Diphenylacrylonitrile as Anti-Cancer Molecule in Persian Gulf Sea Cucumber *Holothuria parva* // Mar. Drugs 2017, 15(10). p. 314.

Твёрдые липидные наночастицы на основе монофункционализованного пиллар[5]арена, содержащего фрагмент диэтилентриаммина: синтез и взаимодействие с ДНК из тимуса телёнка

Гуральник Е.Г., Якимова Л.С., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Студент, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.

А.М. Бутлерова, Казань, Республика Татарстан, Россия

E-mail: guralnik1997@mail.ru

Последнее десятилетие особое внимание уделяется проблеме адресной доставки лекарственных препаратов.[1] Современные супрамолекулярные подходы делают возможным создание регулируемых транспортных систем, что позволяет повысить биологическую усвояемость и эффективность препаратов, а также снизить нежелательные побочные эффекты. Решение данной задачи достигается за счет модификации средства доставки терапевтического агента рецепторными фрагментами, способными к молекулярному распознаванию клеток-мишеней. В качестве модифицируемых платформ используются различные классы макроциклов, в том числе и пиллар[5]арены, зарекомендовавшие себя как наиболее перспективный класс макроциклических рецепторов, благодаря лёгкости синтеза, конформационной жесткости, способности к различного рода функционализации и комплексообразованию [2,4]. Особый интерес представляют монофункционализованные пиллар[5]арены, обладающие повышенной реакционной способностью, вследствие чего способны образовывать псевдоротахсановые структуры, ассоциаты, агрегаты, супрамолекулярные ансамбли и полимеры, что позволяет повысить селективность связывания синтезированного рецептора к определенному субстрату [3,5].

Нашей научной группой был синтезирован монофункционализованный пиллар[5]арен, содержащий фрагмент диэтилентриаммина, способный к образованию различных супрамолекулярных систем. На основе выделенного макроцикла методом нанопреципитации были получены твердые липидные наночастицы (ТЛН), обладающие постоянной формой, размером и устойчивостью в воде. Одновременный синтез ТЛН с флуоресцеином позволил создать частицы с люминесцентным маркером, при этом люминесценция наблюдалась только при взаимодействии с биополимером, что позволяет использовать их в качестве люминесцентных датчиков для дальнейшего создания транспортных агентов адресной доставки лекарственных препаратов. Полученные структуры были подтверждены и охарактеризованы при помощи доступных физико-химических методов анализа [6].

Литература

1. Almousallam M. Development of nanostructured lipid carrier for dacarbazine delivery / M. Almousallam, C. Moia, H. Zhu // *Int. Nano Lett*, 2015. V. 5. P. 241 – 248.
2. Gragg P. Pillar[5]arenes: fascinating cyclophanes with a bright future / P. Gragg, K. Sharma // *Chem. Soc. Rev*, 2012. V. 41. P. 597 – 607.
3. Feng W. Supramolecular delivery systems based on pillararenes / W. Feng, M. Jin, K. Yang, Y. Pei, Z. Pei // *Chem. Commun*, 2018. V. 54. P. 13626 – 13640.
4. Ogoshi T. para-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property / T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagasi, Y. Nakamoto // *J. Am. Soc*, 2008. V. 130. P. 5022 – 5023.
5. Shurpik D. N. Supramolecular polymer based on aminated monosubstituted pillar[5]arene / D. N. Shurpik, D. A. Sevastyanov, V. G. EvtugynI. I. Stoikov // *Russian Journal of General Chemistry*, 2016. №. 86. P. 579 – 583.
6. Yakimova L. Fluorescein-loaded Solid Lipid Nanoparticles Based on Monoamine Pillar[5]arene: Synthesis and Interaction with DNA / L. Yakimova, D. Shurpik, E. Guralnik, V. Evtugyn, Y. Osin, I. Stoikov // *ChemNanoMat*, 2018. V. 4. P. 919 – 923.

Алкильные комплексы скандия, содержащие полидентатные лиганды, в полимеризации изопрена и гидрофункционализации алкенов и алкинов

Гурина Г.А.,¹ Кисель А.А.,² Любовь Д.М.,¹ Трифонов А.А.^{1, 2}

Аспирант, 1 год обучения

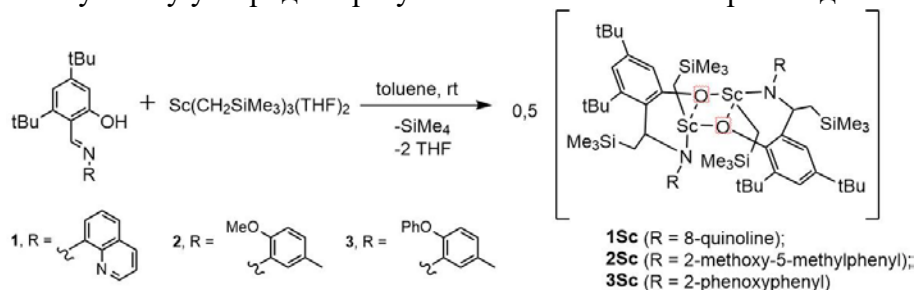
¹Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

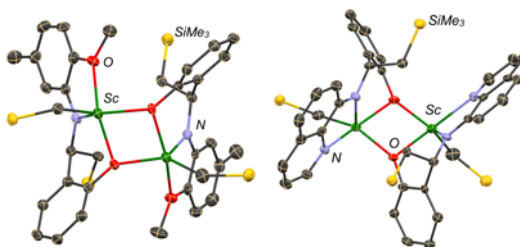
E-mail: live_love_peace@mail.ru

Алкильные производные редкоземельных элементов продемонстрировали высокий потенциал в создании большого числа каталитических систем [1]. В связи с их достаточно низкой устойчивостью, в последние десятилетия отмечается тенденция поиска новых стабилизирующих лигандных систем [2].

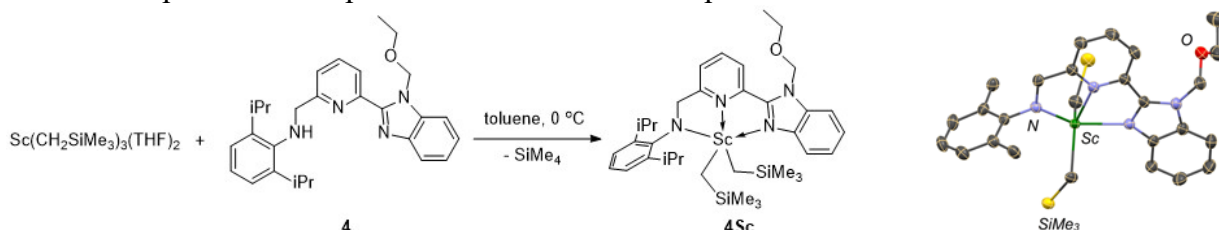
В ходе данного исследования для синтеза алкильных производных скандия впервые были применены тридентатные основания Шиффа **1-3** и аминоквадратный лиганд **4**. При взаимодействии трисалкильного комплекса скандия с прото-формой иминофенола **1-3** за счет протонирования связи металл-углерод и последующей миграции алкильной группы к иминному атому углерода образуются моноалкильные производные **1-3Sc**:



Согласно рентгеноструктурным данным, соединения **1-2Sc** имеют димерное строение:



В процессе взаимодействия трисалкильного комплекса скандия с прото-формой лиганда **4** происходит образование диалкильного производного **4Sc**:



Моно- и диалкильные производные **1-4Sc** проявили выдающуюся активность в полимеризации изопрена и гидрофункционализации алкеновых и алкиновых субстратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-520036 p_a.

Литература

1. Bochkarev, M.N., Zakharov, L.N., Kalinina, G.S. Organoderivatives of Rare Earth Elements. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
2. Edelmann, F.T., Freckmann, D.M.M., Schumann, H. Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes // Chem. Rev. 2002, 102. p. 1851-1896.

Пиразолкарбоновые кислоты как перспективный тип лигандов в люминесцентных комплексах лантанидов

Далингер А.И.

Студент, 6 курс специалитета

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

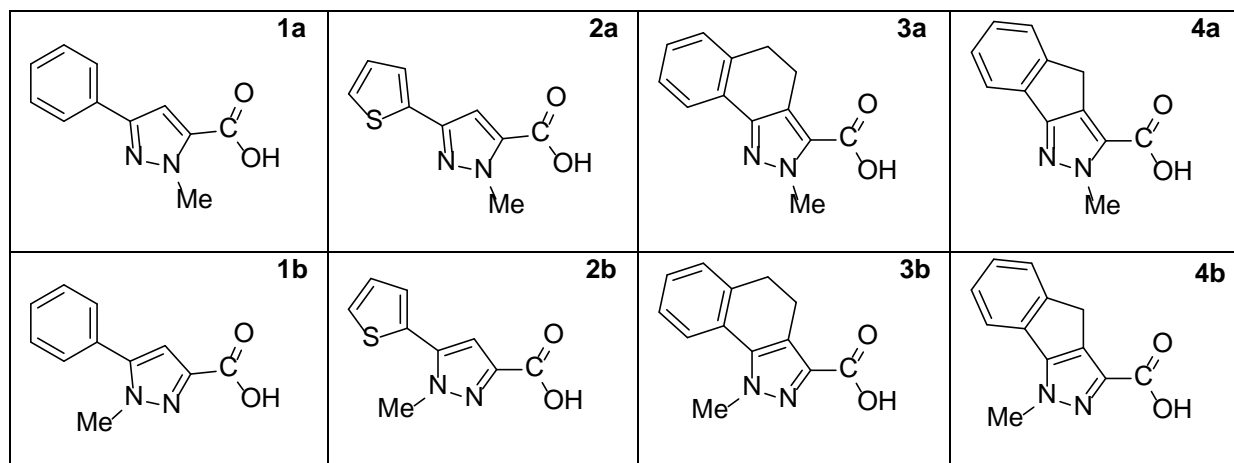
E-mail: dal1995@mail.ru

5-Арил-1*H*-пиразол-3-карбоновые кислоты проявляют биологическую активность как агонисты рецепторов никотиновой кислоты, ингибиторы белок-белковых взаимодействий репликативного белка А, являются фрагментами потенциальных ингибиторов протеиновой тирозинфосфатазы 1В, а также могут играть роль ингибиторов ткане-неспецифичной щелочной фосфатазы [1]. Кроме того, 5-гетарил-1*H*-пиразол-3-карбоновые кислоты изучались как ингибиторы карбоангидразы человека I, II, IX и XII [1].

С целью изучения биологической активности как самих органических соединений, так и их комплексов с лантанидами, нами была синтезирована библиотека изомерных N-замещенных 5(3)-арил(гетарил)-1*H*-пиразол-(5)3-карбоновых кислот (таблица).

Исследование люминесцентных свойств комплексов лантанидов на основе новых лигандов показало, что квантовый выход (QY) фотолюминесценции комплексов Eu(**1b-4b**)₃(H₂O)_x с лигандами группы **b**, способными образовывать хелаты, достигает 100% и превосходит QY комплексов Eu(**1a-4a**)₃(H₂O)_x (0–40%). Также установлено, что QY фото- и электролюминесценции комплексов Ln(**1-4**)₃(H₂O)_x зависят от природы заместителей в 5-м положении гетероцикла [2, 3].

Так как полученные комплексы оказались хорошо растворимыми в воде и органических растворителях, то в сочетании с также высокими QY люминесценции, полученные нами пиразолкарбоновые кислоты, следует рассматривать в качестве перспективных лигандов при создании эмиссионных слоев в OLED и препаратов для биовизуализации на основе комплексов лантанидов.



Литература

1. Cvijetić, I. N.; Drakulić, B. J. et al. 5-Aryl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acids as selective inhibitors of human carbonic anhydrases IX and XII. *Bioorganic Med. Chem.* **2015**, *23*, 4649–4659.
2. Utochnikova, V. V.; Dalinger, A. I.; Vatsadze, S. Z.; Bräse, S. et al. Lanthanide pyrazolecarboxylates for OLEDs and bioimaging. *J. Lumin.* **2018**, *202*.
3. Utochnikova, V. V.; Dalinger, A. I.; Vatsadze, S. Z.; Bräse, S. et al. Brightly luminescent lanthanide pyrazolecarboxylates: Synthesis, luminescent properties and influence of ligand isomerism. *J. Lumin.* **2019**, *205*, 429–439.

Синтез и исследование свойств N-салицилиденанилиновых производных на основе циклогексиламина

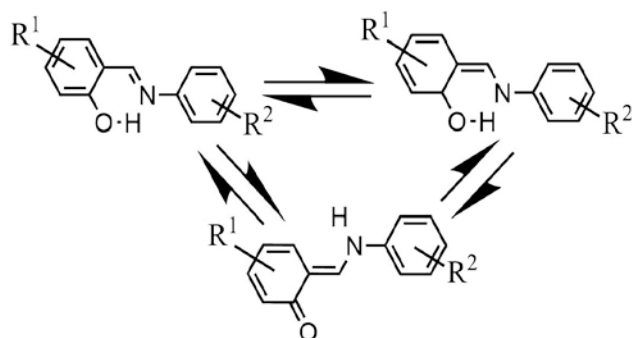
Дектерева А.В.¹, Чичигина Я.М.², Сафин Д.А.³

¹студент, ²аспирант, ³профессор, к.х.н.

Тюменский государственный университет, Институт химии, Тюмень, Россия

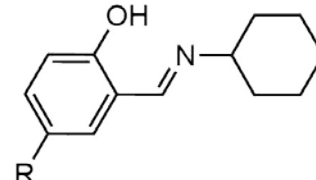
Email: a.v.dektereva@utmn.ru

Явление хромизма в настоящее время вызывает значительный интерес среди ученых, благодаря потенциальной возможности использования его в электронике и современных устройствах. Среди материалов, проявляющих данные свойства, большой интерес для изучения представляют N-салицилиденанилиновые производные (анилы), благодаря возможности образования равновесия между неокрашенной енольной формой, желтой цис-кето формой и красной транс-кето формой[1].



Нами были получены ряд новых анилов на основе циклогексиламина: 2-[(циклогексилимино)метил]фенол, 3-[(циклогексилимино)метил]бифенил-4-ол, 1-[(циклогексилимино)метил]нафтил-2-ол, 2-[(циклогексилимино)метил]-3-

метилфенол. Оптические свойства полученных



R = H, OMe, Ph

соединений были исследованы методами УФ-спектроскопии в различных растворителях, а также были исследованы их люминесцентные свойства.

При исследовании данных соединений методом УФ-спектроскопии было обнаружено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на проявление хромизма (сольватохромизм). При использовании метанола в качестве растворителя наблюдается полоса поглощения в районе 350-450 нм, что свидетельствует о наличии цис-кето формы (рис.1).

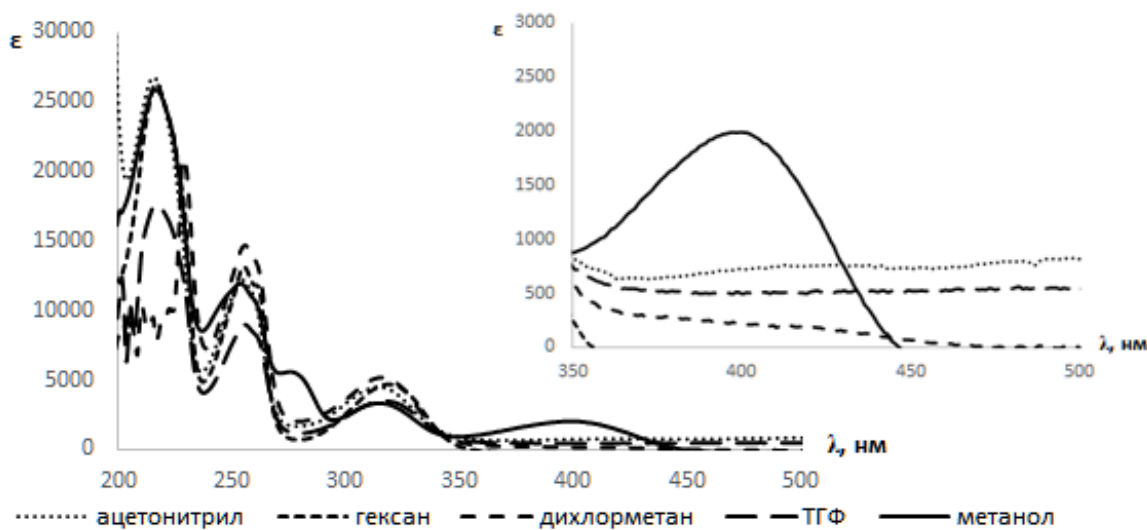


Рис. 1. УФ-спектр (2-[(циклогексилимино)метил]фенол)

Литература

1. Hadjoudis E, Mavridis I M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: Structural aspects. // Chem Soc Rev, 2004, 33: 579–588

Анализ структуры с внутримолекулярным разделением зарядов на основе

13-замещенных берберинов Демёхин О.Д.,¹ Загребаяев А.Д.¹

Аспирант, 1 год

¹Южный федеральный университет,
химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

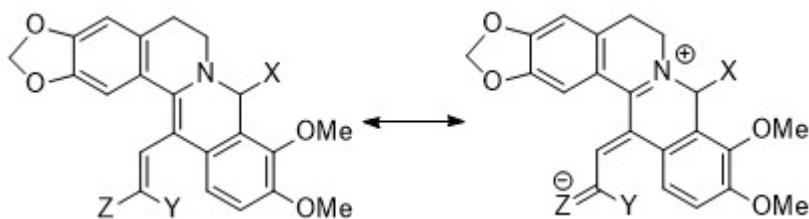
E-mail: oleg-dem@bk.ru

Проблема рака до сих остается актуальной из-за сложностей в установке причин образования раковых клеток и довольно опасных для состояния здоровья принципов лечения. Перед всеми учеными, работающими в этой области, стоит непростая задача в разработке новых лекарств, позволяющих подавлять развитие этих заболеваний. За последнее время накопилось достаточно научных работ, указывающих на важные биомешины в клетке, которые играют ключевую роль в подавлении развития патогенных тканей. Построение высокоточных моделей взаимодействия лекарственного соединения с биомешинью также остается приоритетной задачей. Одним из перспективных направлений в дизайне противораковых средств является химия берберина.

Берберин – изохинолиновый алкалоид, обнаруживающийся в большом количестве в барбарисе обыкновенном и в растениях семейства рутовых. По химическим и физическим свойствам является липофильным катионом. В рамках нашей работы мы попытались синтезировать и исследовать новый класс 13-производных берберина с сопряженными акцепторными фрагментами, а также исследовать возможности полученных соединений оказывать влияние на устранение онкологии путем воздействия на особые неканонические структуры ДНК – G-квадруплексы.

Полученные нами производные являются первым примером стабильных 13-замещенных дигидроберберинов. Описанные ранее в литературе 13-замещенные дигидроберберинов были либо неустойчивыми, либо вообще не выделялись из реакции. Подобную стабилизацию производных можно объяснить наличием сопряжения берберинового остова с электронно-акцепторными группами, введенных в 13-положение этиленов.

В результате значительного переноса электронной плотности с берберинового скелета у подобного типа систем отмечается значительный вклад цвиттер-ионных структур:



Для оценки вклада бетаиновых структур нами методами квантовой химии были рассчитаны в базисе B3LYP/6-31G(d,p) маликеновские заряды на атомах и рассчитан перенос электронной плотности на заместитель в 13-положение. Разделение зарядов нами оценивалось как суммарный заряд на всех атомах в заместителе или, равный ему по модулю, суммарный заряд на всех атомах берберинового скелета.

Расчеты показали, что в восстановленных производных, содержащих в 13 положении заместитель винильного типа, перенос заряда с берберинового фрагмента на заместитель составляет 0,31-0,42 e, причем, направление дипольного момента, в целом, совпадает с направлением связи C₁₃-C_{exo} и лежит в плоскости берберинового остова. Такой тип структур по результатам молекулярного докинга способен селективно связываться с определенными G-квадруплексами, что может быть использовано в противораковой терапии.

**Синтез и противораковая активность цитокининоподобных соединений класса
этилендимочевин**

Демидов Ю.А., Герасимова Т.С., Гамисония А.М., Калистратова А.В.

Студент; аспирант; аспирант; сотрудник, к.х.н.

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

E-mail: demiddinamit@mail.ru

Мочевинные и карбаматные соединения широко используются в сельском хозяйстве в качестве регуляторов роста растений, гербицидов и их антидотов. Среди них можно выделить ряд веществ с двумя карбамидными или карбаматными группами, соединёнными алкиленовым мостиком, например, цитокининоподобный препарат картолин-2 и его мочевинные аналоги [1], повышающие устойчивость зерновых культур к неблагоприятным условиям и N-[2-(2-имидазолидинон-1-ил)этил]-N'-фенилмочевина (EDU), повышающая наращивание массы в листьях табака и снижающая чувствительность растений к озону [2] (рис.1). Учитывая, что у ряда цитокининов обнаруживается противораковая активность [3], можно ожидать, что их синтетические аналоги наряду с рострегуляторными также могут проявлять противораковые свойства.

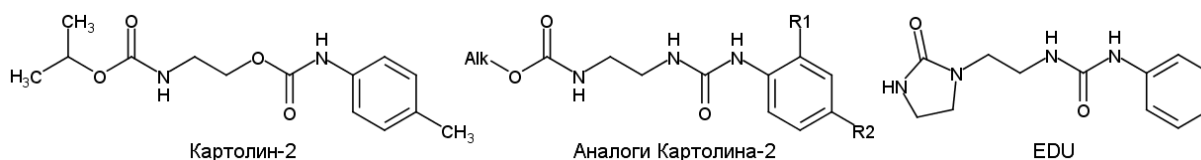
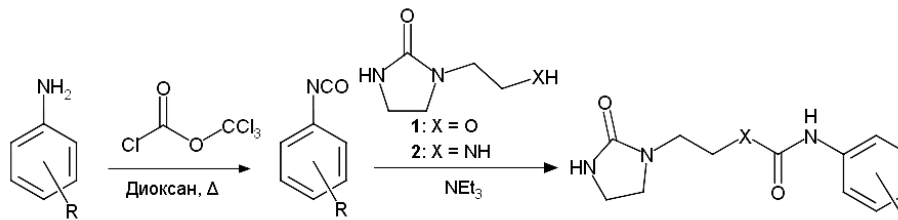


Рисунок 1 – Регуляторы роста растений с карбаматными и мочевинными группами

Таким образом, определённый интерес вызывает исследование противораковой активности EDU и её аналогов – 1-(2-(2-оксо-1-имидазолидинил)этил)-3-арилмочевин и карбаматов. Синтез этих соединений осуществляется по следующей схеме, большим преимуществом которой является простота и технологическая доступность:



X	-NH-	-O-	-NH-	-O-	-NH-	-O-	-O-	-O-
R	—	—	4-Cl	4-Cl	3,4-Cl	3,4-Cl	4-CH ₃	4-COOCH ₃
Выход, %	33	15	68	54	53	39	36	30

У некоторых из полученных по этой схеме соединений изучалась токсичность для клеток человека, стимуляция пролиферации, защита от гипоксии и антиоксидантные свойства. Кроме того, в ходе биологических испытаний для них была обнаружена противоопухолевая активность в отношении нейробластомы и рака молочной железы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01128 мол_а.

Список использованной литературы

1. Пат. 2632466 РФ. N-Алкоксикарбониламиноэтил-N'-арилмочевины, проявляющие рострегулирующую активность. Кочетков К.А., Коваленко Л.В., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Воробьев М.М., Протопопова П.С., дата публ. 5.10.2017
2. Kerr J. S., Boswell G. A. N-(2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl)-N'-phenylurea and analogs as agents for induction of antioxidant enzymes: пат. 5001141 США. – 1991.
3. Voller J. Anticancer activity of cytokinins: structure-activity relationship studies : Ph.D. Thesis. – Olomouc. – 2010.

Однореакторный синтез замещенных три-,тетразологексагидрохиназолинов

Демидова Д.М., Брудник С.В.

Студенты

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

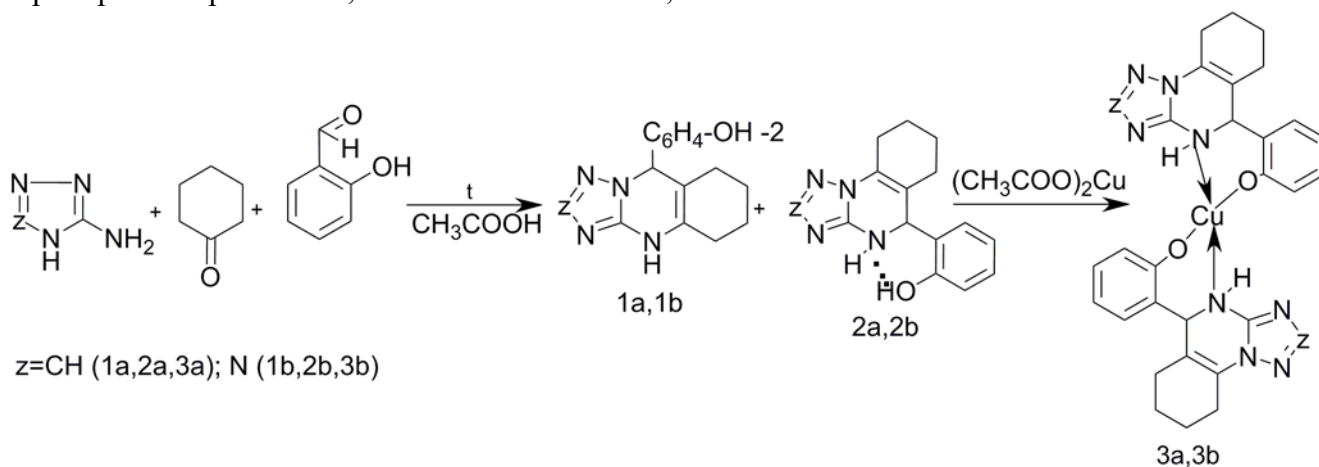
имени Н.Г.Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: annenkova_darya@mail.ru, sbrud@mail.ru

Работа выполнена в области химии азолохиназолинов, структурно близких пуринам, высокая фармакологическая активность которых общеизвестна. Ранее нами было показано, что при трехкомпонентной конденсации С-аминотетразола (3-амино-1,2,4-триазола), циклогексанона и ароматических альдегидов, содержащих в м - или п-положении замещающие группы, селективно образуются арилзамещенные триазоло (тетразоло)гексагидрохиназолины с линейным сочленением колец.

В продолжение и развитие этих исследований нами в качестве альдегидной компоненты был использован салициловый альдегид. Реакция осуществлялась при кипячении реагентов в уксусной кислоте. Введение заместителя в орто-положение бензольного кольца привело к формированию смеси орто-гидроксифенилтриазоло(тетразоло)гексагидрохиназолинов, изомерных по типу сочленения колец 1а,2а и 1б,2б, соотношение которых (по данным ЯМР¹H) определяется типом азольного фрагмента (1а:2а=1:1,1б:2б=1:6). Образованию и стабилизации изомеров углового строения 2а,2б способствует пространственное сближение NH-группы пиримидинового фрагмента и гидроксильной группы бензольного кольца, низкоэнергетические взаимодействия по типу водородного связывания (ЯМР¹H, ИК-спектры).

Химическим подтверждением строения изомеров углового строения 2а,2б является их способность к комплексообразованию. При сливании спиртовых растворов изомерных смесей с 5% водным раствором диацетата меди выделены высокоплавкие кристаллы зеленого цвета гексагидротриазоло(тетразоло)хиназолинов меди 3а,3б, которые формируют устойчивые шестичленные квази-кольца. Последние идентифицированы с помощью ИК-спектров, дифференциальнотермического, термогравиметрического, элементного анализов, ТСХ.



Полученные результаты позволяют прогнозировать выделение таким путем индивидуальных соединений указанного типа, изучение их фармакологической активности и комплексов на их основе.

Новые гелеобразователи - соли тиогликольурилкарбоновых кислот

Демина В.И.^{1,2}

Студент, 3 курс бакалавриата

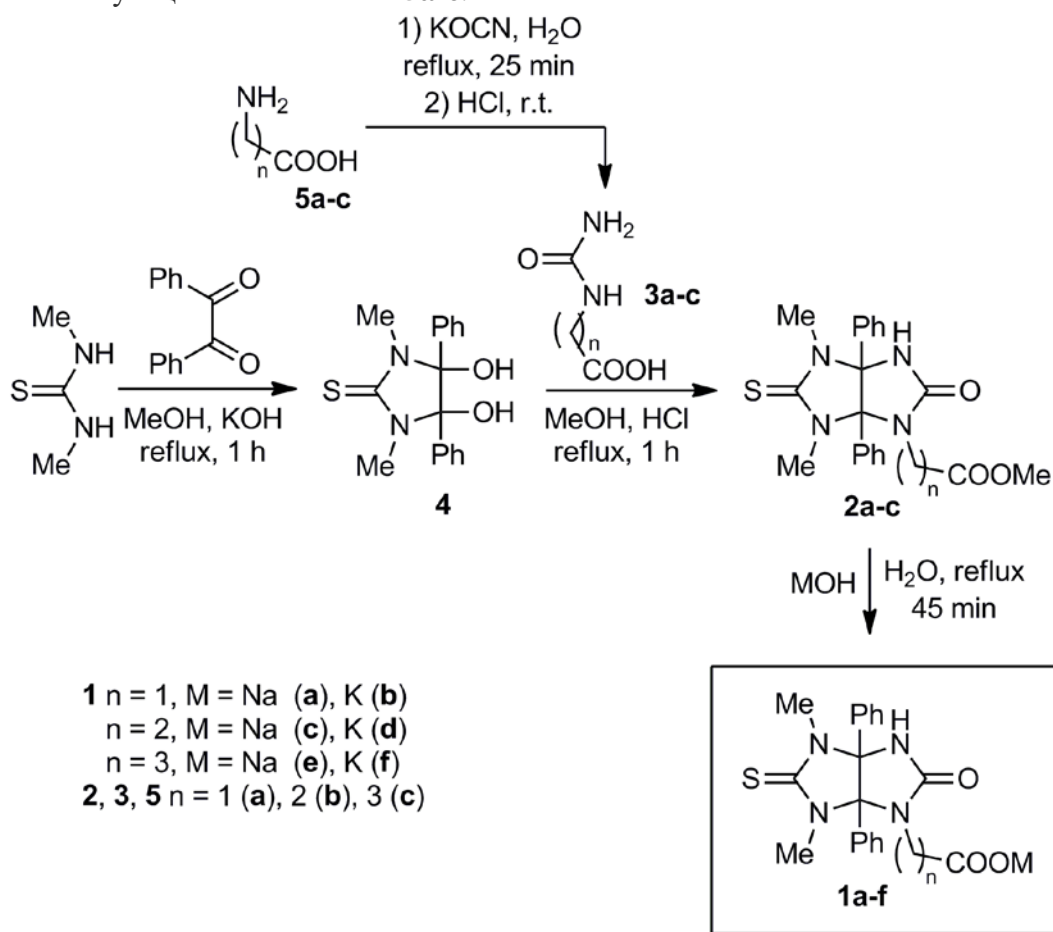
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

E-mail: viktoriya0998@mail.ru

В последние два десятилетия большой интерес вызывают низкомолекулярные органические гелеобразователи, которые способны образовывать гели при низких концентрациях (около 2%). Однако, скудные знания в области механизмов гелеобразования на молекулярном уровне затрудняют направленный дизайн гелеобразователей. Открытие новых гелеобразователей дают нам возможность более основательно изучить механизмы гелеобразования.

Неожиданно было обнаружено, что соли тиогликольурилкарбоновых кислот **1a-f** образуют гидрогели. При изучении кристаллизации солей **1a-f** из различных растворителей (H₂O, MeOH, EtOH, *i*-PrOH, EtOAc, Et₂O, CHCl₃, PhMe, DMSO, DMF) было установлено, что гели образуются только из водных растворов с концентрацией >3%. Морфология полученных гелей была изучена методом оптической микроскопии. Синтез солей осуществлялся щелочным гидролизом метиловых эфиров тиогликольурилкарбоновых кислот **2a-c**, которые, в свою очередь, получали трехкомпонентной конденсацией уреидокислот **3a-c** с 4,5-дигидрокси-4,5-дифенилимидазолидин-2-тионом **4**, который был получен реакцией 1,3-диметилтиомочены с бензилом. Уреидокислоты **3a-c** синтезировали цианатным методом из соответствующих аминокислот **5a-c**.



Строение полученных соединений было подтверждено современными физико-химическими методами (¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ).

Исследование продуктов взаимодействия 3-оксо-2,3-диарилпропаналя с димером малонитрила

Дианов Николай Павлович

Студент

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: nikol.dian17@gmail.com

Донорно-акцепторные хромофору (DAC) и материалы на их основе находят применение в фотовольтаике, молекулярной электронике, нелинейной оптике, фоторефрактивных устройствах, сенсорной технике и многих других областях. Потребность в доступных DAC с улучшенными свойствами в настоящее время высока, так как их использование в указанных областях часто ограничено из-за недостаточных эксплуатационных характеристик известных представителей. Среди DAC с наилучшими свойствами выделяются хромофору с полициансодержащими фрагментами. В свою очередь среди полициансодержащих хромофоров передовые позиции занимают структуры с акцепторным бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрильным (BDTC) фрагментом. Однако, несмотря на проводимые в настоящее время интенсивные исследования DAC с BDTC-фрагментом, потенциал данного направления по-прежнему не раскрыт. Нашим коллективом были начаты исследования в области синтеза пиридинсодержащих DAC с акцепторным BDTC-фрагментом и различными заместителями в пиридиновом цикле [1].

С целью получения соединений с арильными заместителями в положении 5 и 6 было предложено использовать взаимодействие 3-оксо-2,3-диарилпропаналя **1** с димером малонитрила **2** (схема 1). Однако исследование строения полученного соединения методом ЯМР-спектроскопии показало, что основным продуктом реакции является 1,6-нафтиридина **3**. Целевые же пиридины **4** были выделены из фильтрата реакционной массы.

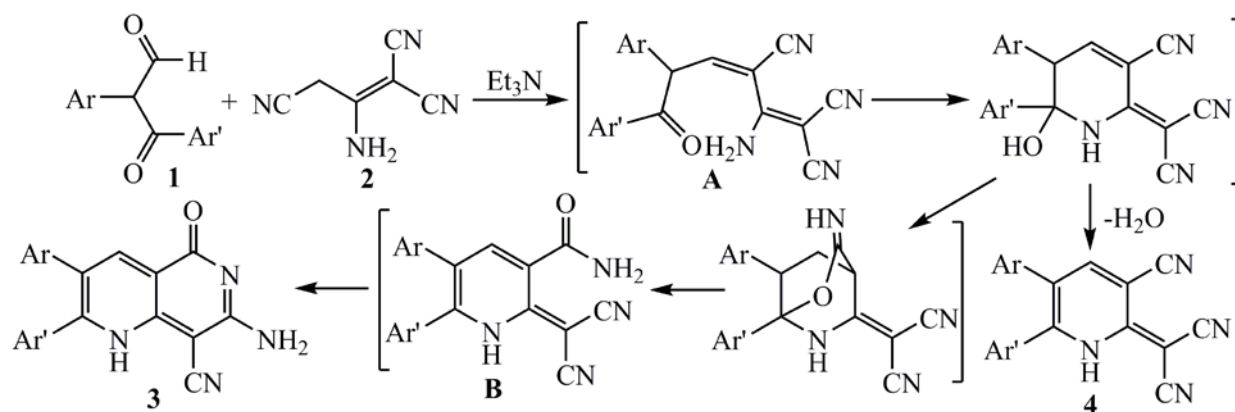


Схема 1 Взаимодействия 3-оксо-2,3-диарилпропаналя с димером малонитрила.

По-видимому, после формирования аддукта **A** и формирования пиридинового кольца, вместо элиминирования воды происходит присоединение гидроксильной группы к пространственно сближенной цианогруппе и дальнейшее образование амида **B**. Внутримолекулярная циклизация с участием амидной и цианогрупп завершает процесс формирования процесса **3**.

Литература

1. Bardasov, I. N.; Alekseeva, A. U.; Chunikhin, S. S.; Tafeenko, V. A.; Ershov, O. V. Three-Component Synthesis and Optical Properties of Triarylpyridines Containing a Buta-1,3-Diene-1,1,3-Tricarbonitrile Fragment. *Tetrahedron Letters* 2017, 58 (41), 3919–3923.

Синтез новых D-π-A хромофоров на основе 6-винилзамещённых пиридинов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент

Дмитриев В.С., Шишликова М.А., Чунихин С.С.

Студент

ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова», химико-фармацевтический факультет,
Чебоксары, Россия

E-mail: vitaliksk99@mail.ru

Хромофоры донорно-акцепторного типа активно используются в науке и технике с целью флуоресцентной визуализации целевых элементов. Поэтому синтез новых структур, обладающих заданными эмиссионными свойствами, является актуальной задачей современной органической химии.

Ранее изученные 2-хлорпиридины **1** (рис. 1) показали наличие флуоресценции, которая смещается в зависимости от функционального обрамления молекулы. Благодаря особенностям строения, данные хлорпиридины могут подвергаться различным модификациям, основанным либо на реакциях замещения хлора на различные метиленактивные соединения, либо на реакциях удлинения цепи сопряжения, посредством Кневенагелевской конденсации по метильной группе пиридина, расположенной в шестом положении цикла.

С целью расширения диапазона флуоресценции данных соединений, а также выявления характерных зависимостей между структурой хромофора и его свойствами, нами была поставлена цель – синтезировать, а также изучить фотофизические характеристики различных производных 6-аминовинилзамещённых пиридинов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент (**4**). Синтез хромофоров **4** осуществляли двумя методами. Первый путь – через промежуточное получение тетрацианопиридинов **2** с их последующей конденсацией с DMF-DMA. Второй путь заключается в первоначальной реакции конденсации хлорпиридинов **1**, с образованием продуктов **3**, которые подвергаются последующей реакции замещения хлора на малононитрил.

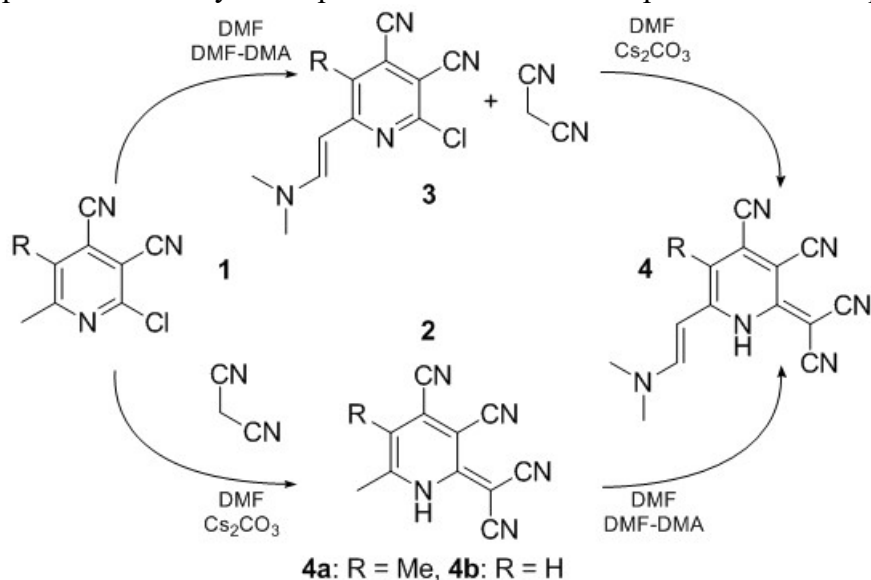


Рис. 1 Синтетический путь к производным 6-винилзамещённых пиридинов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

**Удивительно простой и пугающе эффективный способ введения одной
трифторметильной группы на фуллереновый каркас**

Дмитриева В.А.

Студентка, 3 курс бакалавриата

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, факультет
наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: berounico@gmail.com

Трифторметилфуллерены – структурно наиболее богатый класс охарактеризованных полипроизводных фуллеренов [1]. Разнообразные мотивы расположения CF_3 формируют различные π -сопряженные системы на фуллереновом остове, что открывает возможность настраивать их электронные свойства [2]. Традиционно трифторметилфуллерены получают в гетерогенной реакции между CF_3I и фуллереном при нагревании. Образующаяся сложная смесь производных требует трудоемкой хроматографической очистки, что ограничивает получение индивидуальных соединений в макроколичествах [1]. В настоящей работе предложен альтернативный подход к трифторметилированию фуллеренов.

Известно, что термолит трихлорацетатов щелочных металлов приводит к образованию CCl_3^- карбаниона, который в результате отщепления хлорид-иона превращается в дихлоркарбен. Обе частицы могут вступать в реакцию с фуллереном C_{60} – с образованием $\text{C}_{60}(\text{CCl}_2)$ и $\text{C}_{60}(\text{CCl}_3)^-$, соответственно, причем, при протонировании анионного интермедиата $\text{C}_{60}(\text{CCl}_3)^-$ образуется $\text{C}_{60}(\text{CCl}_3)\text{H}$ [3]. Нами было установлено, что термолит трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллерена C_{60} идет с разной скоростью и приводит к различным продуктам в зависимости природы щелочного металла. В частности, при увеличении размера катиона скорость термолита увеличивается, а состав продуктов сдвигается от исключительного образования $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ в случае лития, к селективному получению аниона $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$, идентифицируемого в растворе по типичному спектру поглощения, характерному для C_{60}R^- , и фиксируемого протонированием в виде $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$, в случае калия и цезия. Последнее было выделено и охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{13}C . Также нами рассмотрены пути потенциального применения этой методики трифторметилирования для получения иных трифторметилфуллеренов и тонкой настройки их свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01192.

Литература

1. Boltalina O. V et al. Perfluoroalkylfullerenes // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 2. P. 1051–1105.
2. Castro K.P. et al. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one CF_3 group matters // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4, № 15. P. 2500–2507.
3. Apenova M.G. et al. Alkali-metal trichloroacetates for dichloromethylenation of fullerenes: Nucleophilic addition-substitution route // Chem. - An Asian J. 2014. Vol. 9, № 3. P. 915–923.

Синтез ряда производных гомоаллиламина и исследование их палладий-катализируемой циклизации в 2-пирролидоны

Дмитриева Е. А.

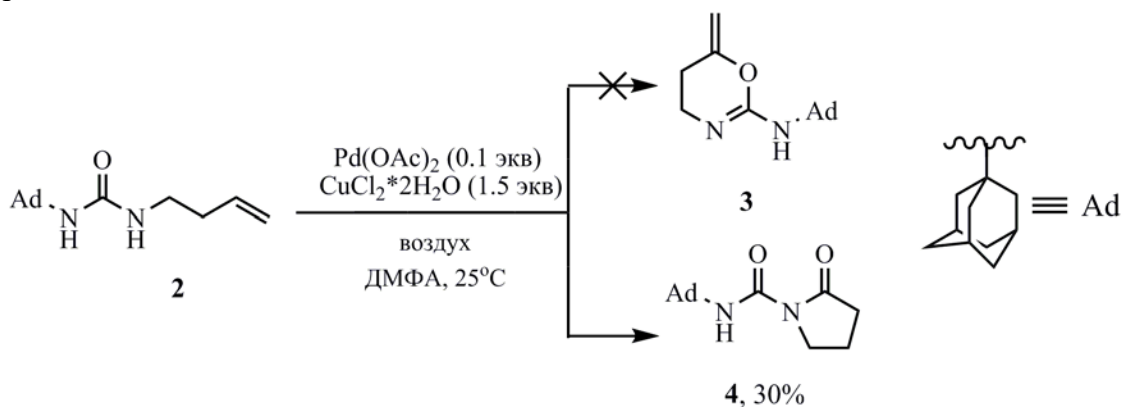
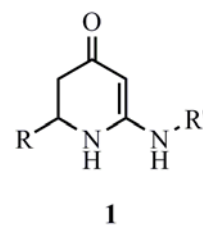
Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: ekaterina.dmitrieva.1996@mail.ru

Пирролидоны – класс гетероциклических соединений, обладающий широким спектром биологической активности. Его структурный фрагмент встречается в большом количестве лекарственных препаратов, а также он используется в качестве строительного блока в синтезе биологически активных молекул, обладающих антибактериальным и противоопухолевым действием [1].

Одной из задач нашей научной группы является изучение енолятных перегруппировок для синтеза производных пиперидин-2,4-дионов **1** [2], являющихся предшественниками широкого круга биологически активных соединений. В ходе разработки более простого подхода к синтезу исходных оксазинов, мы обнаружили, что при попытке циклизовать *N*-(1-адамантил)-*N'*-(3-бутенил)мочевину **2** действием хлорида меди (II) на воздухе в присутствии каталитических количеств ацетата палладия (II), вместо целевого оксазина **3**, образуется пирролидон **4**. В литературе такого типа реакции не описаны, поэтому мы продолжили исследование в этом направлении. Целью нашей работы является разработка нового палладий-катализируемого превращения производных гомоаллиламинов в замещенные пирролидоны.



Выход продукта составил всего 30%, в связи с чем мы осуществили ряд шагов по оптимизации условий реакции: испробованы различные соли меди и палладия, растворители, изучено влияние температуры и количества каждого реагента на выход продукта. Кроме того, был получен ряд гомоаллил-замещенных мочевины и исследованы их палладий-катализируемые превращения в присутствии CuCl_2 .

К настоящему моменту проведена первичная оптимизация условий реакции, но требуется ее дальнейшее изучение. Все полученные в ходе работы соединения охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Литература

1. Endo A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – №. 23. – P. 8298-8299.
2. Kuznetsov N. Y. et al., *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – №. 18. – P. 4283-4298.

Синтез новых фотохромных производных 3-стирилбензо[f]хинолина

Дозморов С.А.^{1,2}, Ли В.М.²

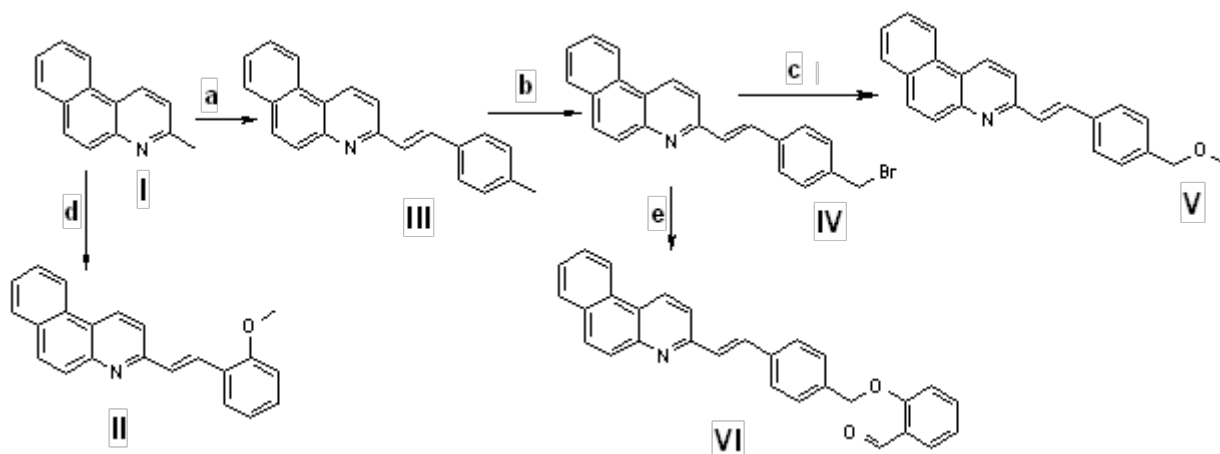
Студент, 3 курс специалитета, инженер.

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: sergey_dozmorov@mail.ru

Производные 3-стирилбензо[f]хинолина, обладающие высокими квантовыми выходами флуоресценции, удобно использовать для синтеза бифотохромных соединений с различными связывающими группами для изучения межхромофорных взаимодействий, приводящих к образованию эксимеров, протеканию конкурентных реакций *транс-цис* фотоизомеризации, фотоциклизации и [2+2]-фотоциклоприсоединения [1]. В данной работе синтезированы новые фотохромные производные 3-стирилбензо[f]хинолина, содержащие заместители в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца (схема 1), которые в дальнейшем будут использованы для синтеза несимметричных бифотохромных диад и в качестве модельных соединений для исследования указанных выше процессов.



a) 4-CH₃C₆H₄CHO, ZnCl₂, MW; b) NBS, (PhCOO)₂, CCl₄, t °C; c) CH₃ONa, CH₃OH, t °C; d) 2-CH₃OC₆H₄CHO, ZnCl₂, MW; e) 2-HOC₆H₄CHO, K₂CO₃, CH₃CN, t °C.

Схема 1. Синтез производных 3-стирилбензо[f]хинолина

Вещества **II** и **III** были синтезированы по реакции конденсации 3-метилбензо[f]хинолина (**I**) с соответствующим ароматическим альдегидом в присутствии хлорида цинка в условиях микроволновой активации. Радикальное бромирование соединения **III** с помощью N-бромсукцинимид в присутствии бензоилпероксида приводило к образованию бромпроизводного **IV**, которое далее вводили в реакции нуклеофильного замещения с метилатом натрия и салициловым альдегидом с образованием соединений **V** и **VI**. Структура всех полученных соединений подтверждена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Литература

1. Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2019, №3, в печати.

Синтез 10-членного оксаендиина, конденсированного с изокумарином

Дьяченко А. С.

Студент, 1 курс магистратуры

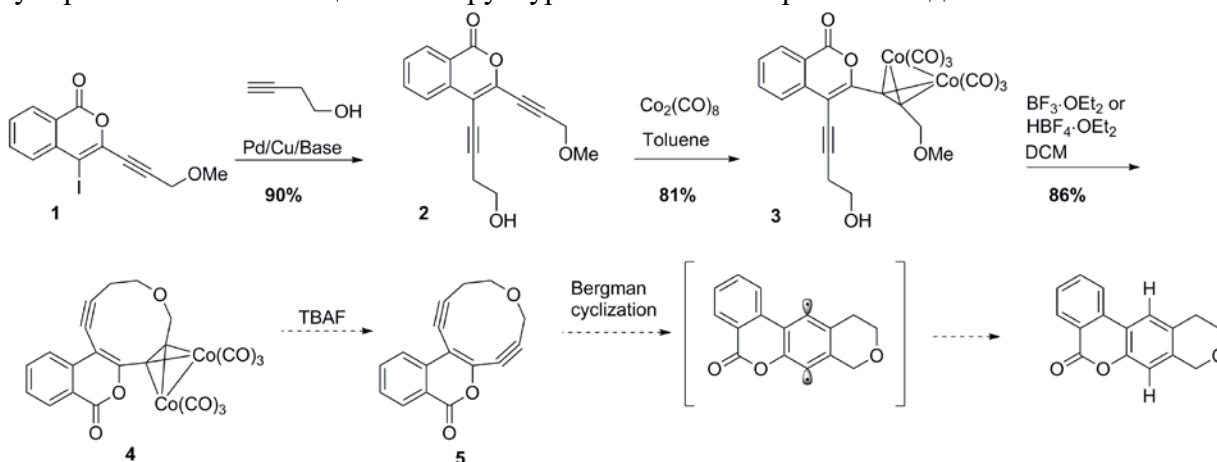
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

dyachenko.alexander.spb@gmail.com

Эндииновы́е антибиоти́ки – природные соединения, вырабатываемые актиномицетами и обладающие противоопухолевой активностью благодаря уникальному строению и механизму действия [1]. Во всех соединениях присутствует (*Z*)-гекса-3-ен-1,5-диеновая система, включенная в 9- или 10-членный цикл, которая даже при 37 °С способна претерпевать циклизацию Бергмана с образованием 1,4-фениленбирадикалов, повреждающих ДНК [2].

Данная работа направлена на получение простого синтетического аналога эндиино́вых антибиоти́ков – 10-членного оксаендиина, конденсированного с изокумарином. В качестве целевой структуры нами был выбран оксаендиин **5**.



Синтетический подход к циклу **5** основан на реакции Соногаширы иодизокумарина **1** с бут-1-ин-3-олом для получения ациклического эндиина **2** и макроциклизации по Николасу $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -комплекса эндиина **3** с последующей декомплексацией.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -комплекс эндиина **3** был получен с хорошими выходами и высокой региоселективностью по тройной связи в положении 2 изокумарина. Макроциклизация по Николасу для оксаендиин Co -комплекса **3** под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ протекала гладко, приводя к 10-членному макроциклу **4** (86%). Стадия декомплексации и свойства целевых 10-членных циклов изучаются.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ (Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Рентгенодифракционные методы исследования и Образовательный ресурсный центр по направлению химия).

Литература

1. P. R. Hamann, J. Upešlacis, D. B. Borders, Enediynes, in: *Anticancer Agents from Natural Products*, 2nd ed. (Eds.: G. M. Cragg, D. G. I. Kingston, D. J. Newman), CRC Press, Boca Raton, FL, 2011, p. 575–621
2. A. G. Lyapunova, N. A. Danilkina, A. M. Rumyantsev, A. F. Khlebnikov, M. V. Chislov, G. L. Starova, E. V. Sambuk, A. I. Govdi, S. Bräse, I. A. Balova. *J. Org. Chem.* 2018, 83, 2788–2801.

Исследование реакций адамантилсодержащих мочевины с дихлорангидридом щавелевой и малоновой кислоты

Дьяченко В.С., Бурмистров В.В.

Аспирант 4 года обучения

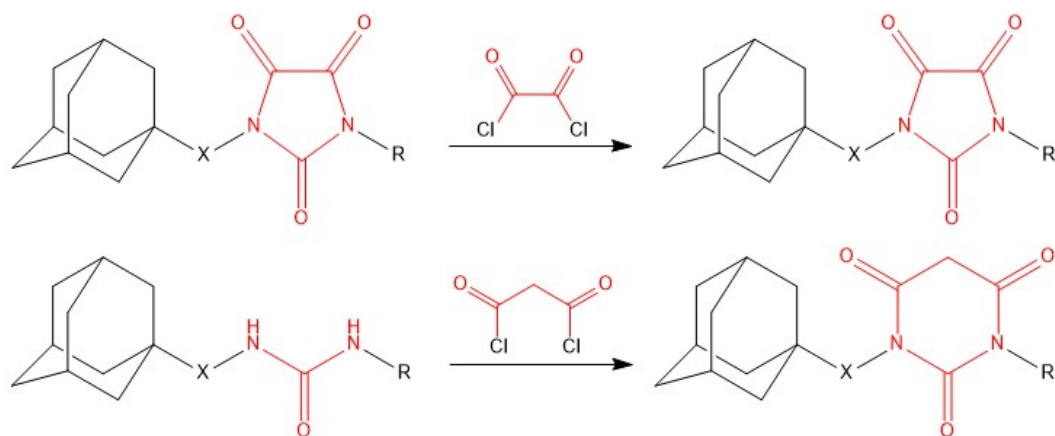
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
автомеханический факультет, г. Волжский, Волгоградская область, Россия

E-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Открытый не так давно фермент, являющийся частью архидонового каскада и вовлеченный в метаболизм эпоксижирных кислот, растворимая эпоксидгидролаза (sEH) человека является ключом к терапии многих заболеваний сердечно-сосудистой системы, воспалительных процессов разной природы, гипертонии, туберкулеза, болезни почек [1]. Ингибирование данного фермента с помощью мишень ориентированных ингибиторов оказывает положительный эффект в лечении социально значимых заболеваний, например некоторых форм рака груди у женщин и рака простаты у мужчин.

Фрагмент ингибитора, включающий адамантильный радикал [2], связанный с уреидной группой, образуют фармакофорный центр, способный образовывать прочные водородные связи с аминокислотными остатками активно центра фермента за счет наличия кислородных и водородных атомов [3, 4]. Однако большинство известных ингибиторов с такой структурой фармакофорного центра – твердые, высокоплавкие вещества, с низкими растворимостью в воде. Все эти недостатки затрудняют их использование *in vivo*, а также приготовление лекарственных форм.

Предлагаемая нами модификация уреидной группы, позволит целенаправленно изменить и изучить свойства ингибитора и создать новую фармакофорную структуру ингибитора sEH. Нами будут изучены реакции по замене уреидного центра на имидазолидин-2,4,5-трионную и пиримидин-2,4,6-трионовые группы. Взаимодействием соответствующих (адамантан-1-ил)содержащих мочевины с дихлорангидридами щавелевой и малоновой кислот, по схеме представленной ниже:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 18-43-343002, р_мол_a).

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н., проф. Бутову Г.М.

Литература

1. Arand, M.; Grant, D. F.; Beetham, J. K.; Friedberg, T.; Oesch, F.; Hammock, B. D. *FEBS Lett.* 1994, 338, 251.
2. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. *Chem. Rev.*, 2013, 113, 3516.
3. Morisseau, C.; Goodrow, M. H.; Dowdy, D.; Zheng, J.; Greene, J. F.; Sanborn, J. R.; Hammock, B. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1999, 96, 8849.
4. Schmelzer, K. R.; Kubala, L.; Newman, J. W.; Kim, I. H.; Eiserich, J. P.; Hammock, B. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2005, 102, 9772.

Синтез нового класса органических пероксидов – β-гидроперокси-β-пероксилактонов

Екимова М.В.,^{1,2} Виль В.А.¹

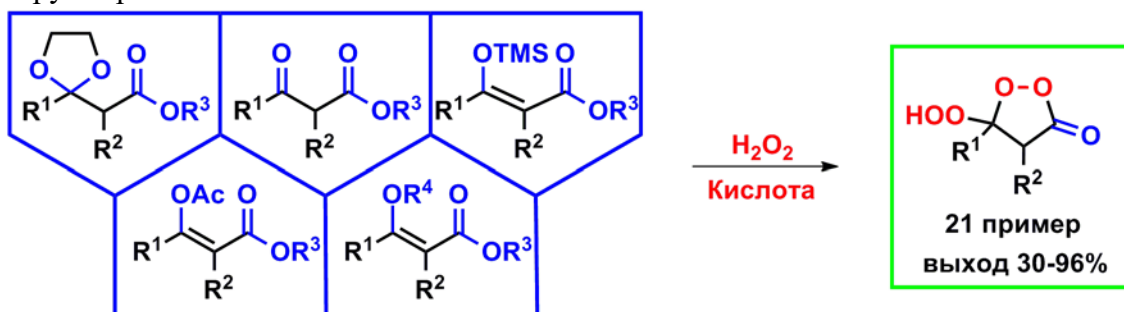
Студент, 4 курс бакалавриата

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

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: maria_ekimova-kiselyova@mail.ru

Органические пероксиды известны с XIX века и применяются в различных сферах деятельности человека. Органические пероксиды известны как взрывчатые вещества, инициаторы радикальной полимеризации и окислители в органическом синтезе. Бурное развитие медицинской химии органических пероксидов связано с открытием в 1973 году артемизинина – природного пероксида, эффективного противомалярийного препарата. Обнаружено, что различные классы органических пероксидов проявляют широкий диапазон биологической активности. Главной проблемой развития методов синтеза пероксидов является образование сложных смесей продуктов окисления и перегруппировок.



В исследовании разработан подход к получению нового класса органических пероксидов – β-гидроперокси-β-пероксилактонам. Главной находкой работы является обнаружение фундаментальной особенности β-кетозэфиров, их енольных производных и кеталей – образование при взаимодействии с пероксидом водорода в кислой среде исключительно β-гидроперокси-β-пероксилактонов. Полученные циклические пероксиды могут быть интересны в качестве лекарственных веществ, так как известно, что многие структурно простые циклические пероксиды проявляют активность против малярии и гельминтозов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 18-13-00027).

Литература

1. Vil' V.A., Gomes G.P., Ekimova M.V., Lyssenko K.A., Syroeshkin M.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. // J. Org. Chem. 2018, №83, p. 13427–13445.

Новые перспективные селективные ингибиторы карбоксилэстеразы в ряду полифторалкил-2-арилгидразоно-3-оксоэфиров

Елькина Н.А.

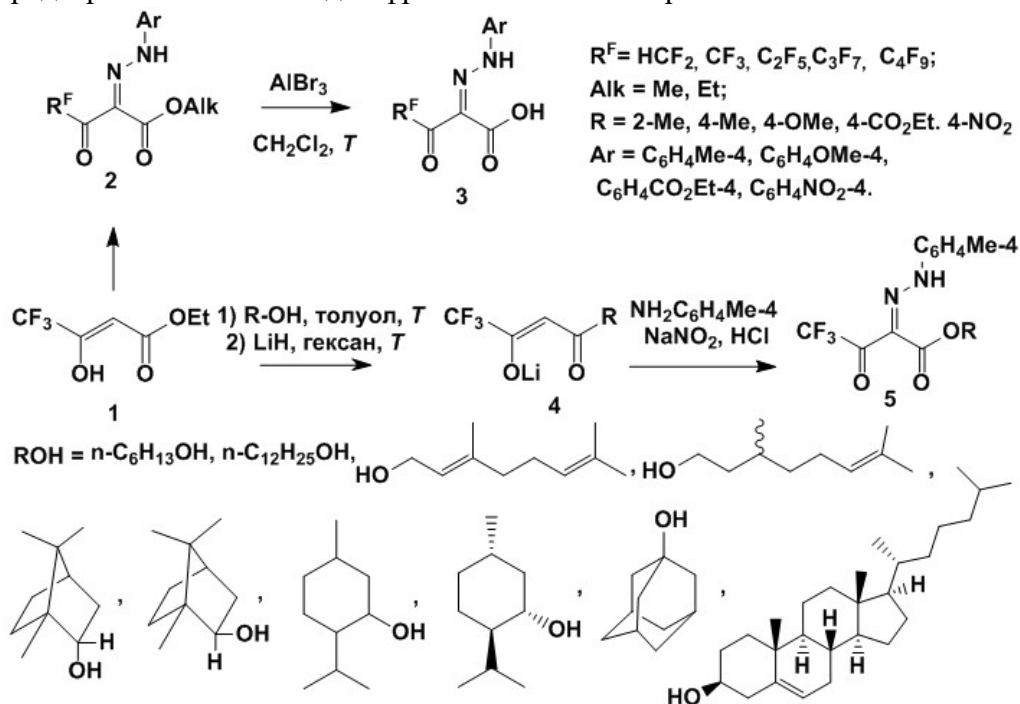
Аспирант, 1 год обучения

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: natali741258@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории было обнаружено новое семейство эффективных и селективных ингибиторов карбоксилэстераз (КЭ), имеющих алкил-2-арилгидразоно-3-полифторалкил-3-оксобутаноатный скаффолд **1** [1]. КЭ является ключевыми ферментами гидролитического метаболизма лекарственных препаратов, содержащих сложноэфирную или амидную группу.

С целью поиска перспективных ингибиторов этого класса нами разработаны методы модификации открыто-цепного остова полифторалкил-2-арилгидразоно-3-оксоэфиров. Так, путем деалкилирования алкиловых эфиров **1** под действием $AlBr_3$ получены 2-арилгидразоно-3-полифторалкил-3-оксобутановые кислоты **2**, которые невозможно было получить в условиях кислотного или основного гидролиза. Разработан метод получения 2-арилгидразоно-4,4,4-трифтор-3-оксобутаноатов **5**, содержащих остаток высшего или природного спирта, через азосочетание солей арилдиазония с оксоэфиратами лития **2**, в которые предварительно был введен фрагмент такого спирта.



Анализ эстеразного профиля показал высокую антикарбоксилэстеразную активность для всех 2-арилгидразоно-3-оксоэфиров **5** (ингибирование КЭ при 20 мкМ до 92.5%), причем введение остатка природного спирта привело к увеличению селективности ингибирования карбоксилэстеразы по сравнению со структурно и функционально близкими ацетил- и бутирилхолинэстеразами. Из 2-арилгидразоно-3-оксокислот **3** наибольшую активность проявила нонафторбутилзамещенная кислота. Кроме того, для этих соединений установлена высокая антирадикальная активность (ТЕАС до 1.97).

Литература

1. Патент РФ на изобретение № 2574291 (2015) Бургарт Я.В., Махаева Г.Ф., Щегольков Е.В. и др.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119011790130-3.

Модификация пентациклических тритерпеноидов ряда лупана и олеанана как направление создания биологически активных соединений

Ерашов И.А.

Студент, 1 курс бакалавриата

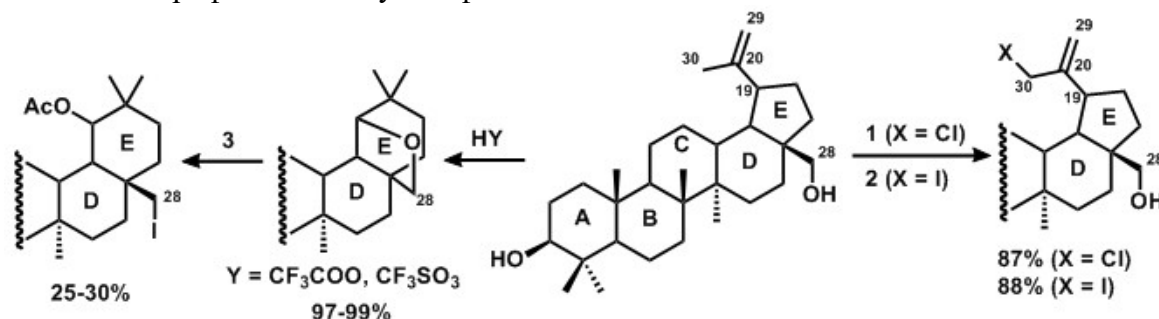
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический Институт имени Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: sherlock.dewitt@gmail.com

Создание новых лекарственных средств неразрывно связано с достижениями химии и фармакологии. Актуальным направлением современной науки является синтез и разработка методов получения биологически активных агентов противоопухолевого назначения на основе природных соединений. Причинами тому являются доступность исходных метаболитов и простота их выделения из природного сырья. [1] Широкое распространение в плане направленной модификации получили пентациклические тритерпеноиды вследствие своей доступности из природных источников и широты биологически значимых свойств. [2] Широко представленными в растительных источниках тритерпеноидами являются бетулин, бетулиновая кислота, олеаноловая кислота и др.

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу функционализированных производных лупановых (олеанановых) тритерпеноидов на основе направленной химической модификации бетулина.

Задачи работы:

1. Выделение и индивидуализация бетулина из сухого экстракта коры березы.
2. Модификация полученного тритерпеноида под действием кислых агентов.
3. Изучение реакционной способности бетулина и его производных в отношении электрофильных и нуклеофильных агентов.



1. Se₂Cl₂, CHCl₃, THF; 2. I₂, DMF; 3. NaI, AcCl

В ходе выполнения исследовательской работы был оптимизирован способ выделения и очистки бетулина. Бетулин введен в реакцию изомеризации в аллобетулин под действием кислых агентов. На основе бетулина и аллобетулина получены функционализированные производные, содержащие галоген в положении C30 (бетулин) и C28 (аллобетулин).

Литература

1. Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстикова А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 1-30.
2. Покровский А.Г., Плясунова О.А., Ильичева Т.Н. и др. Синтез производных растительных тритерпенов и исследование их противовирусной и иммуностимулирующей активности // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т.9. С.485-491.

Экспресс-метод синтеза биологически активных производных 2-оксиндола под действием микроволнового излучения

Ефремов А.М., Цыпляков М.Д., Безсонова Е.Н.

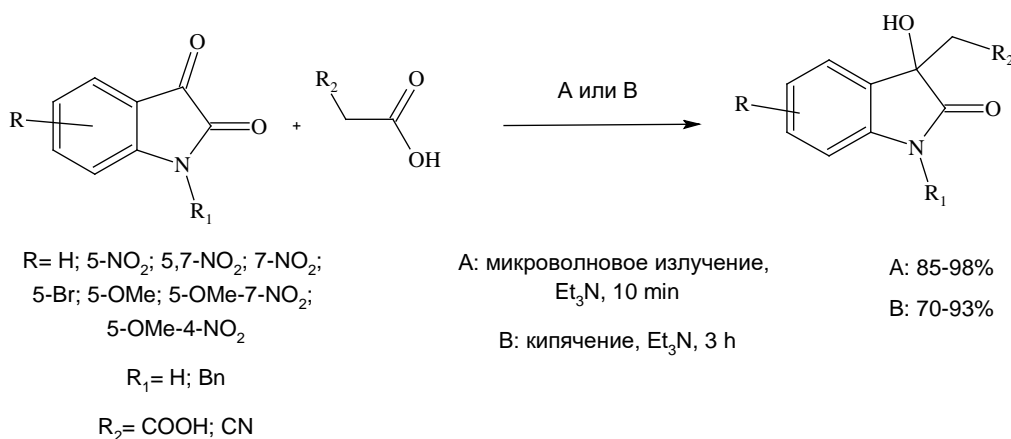
Студенты 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sash-ka.e@yandex.ru

Ранее было показано [1,2], что мелатонин и его аналоги, воздействуя, предположительно, на МТ3-рецепторы (хинонредуктаза II) глаза, понижает внутриглазное давление (ВГД) и может оказывать нейропротекторное и антиоксидантное действие, что позволяет использовать их для терапии глаукомы. С целью синтеза новых аналогов мелатонина нами впервые была проведена конденсация производных изатина с малоновой и циануксусной кислотами с одновременным декарбоксилированием под действием микроволнового излучения, что позволило нам получить производные 3-гидрокси-2-оксиндола с высокими выходами (от 70 до 98%). Влияние новых соединений на ВГД было исследовано на нормотензивных кроликах. Были найдены соединения, которые понижают ВГД на уровне от 2,4 до 5,6 мм. рт. ст., что сравнимо с действием мелатонина (~ 2,7 мм. рт. ст.) и тимолола (лекарство сравнения, ~ 3 мм. рт. ст.). К тому же длительность гипотензивного эффекта полученных соединений превышает аналогичные показатели лекарств сравнения (более 7 часов).



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.
2. Zaryanova E V., Ignatov AA, Lozinskaya NA. Synthesis and reactivity of new amide-substituted oxindole derivatives // *Tetrahedron*. 2017; Vol. 73(49), P:6887-6893.
3. Volkova MS, Jensen KC, Lozinskaya NA, et al. Synthesis of novel MT3 receptor ligands via an unusual Knoevenagel condensation // *Bioorg Med Chem Lett*. 2012; Vol. 22(24), P:7578-7581.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 17-03-01320)

Синтез новых гетероциклических систем с потенциальной биологической активностью и флуоресцентными свойствами на основе пиримидин *N*-оксидов

Жармухамбетова Ж.Т.

Студент 6 курса

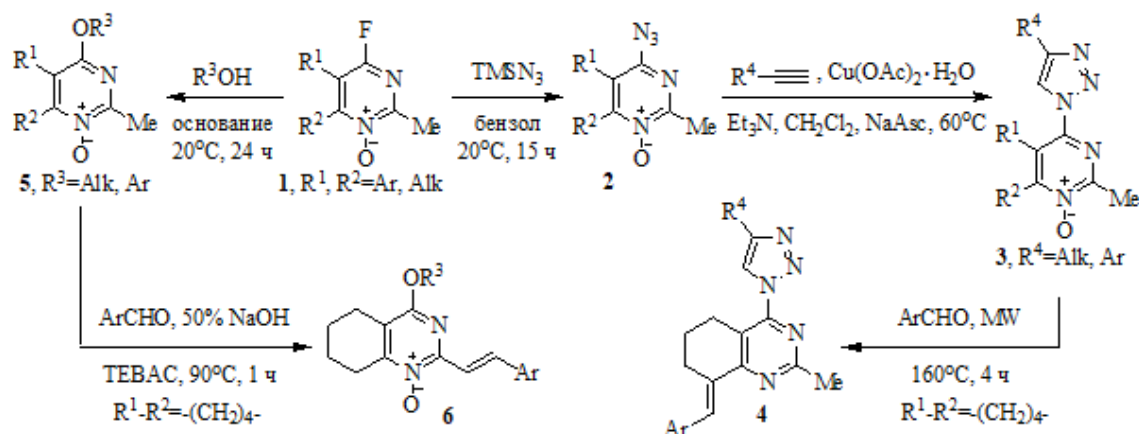
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: zhanar9897@mail.ru

Пиримидин является уникальным гетероциклическим фрагментом, входящим в состав большого числа лекарственных средств, в том числе, с противораковой, противовирусной, антибактериальной и антигипертензивной активностями. Ранее в нашей лаборатории была открыта трехкомпонентная реакция *gem*-бромфторциклопропанов с органическими нитрилами под действием нитрующих реагентов, приводящая к 4-фторпиримидин *N*-оксидам, сделавшая препаративно доступным этот класс соединений [1].

Высокая реакционная способность *N*-оксидов **1** в реакциях S_NAr позволила получить на их основе новые типы гетероциклических структур: 4-азидо и 4-алкокси/арилоксипиримидин *N*-оксиды (**2**, **5**), которые представляют собой перспективные соединения для дальнейшей функционализации.



Были найдены оптимальные условия $CuACC$ -реакции 4-азидопиримидин *N*-оксидов **2** с ацетиленами и получена серия новых 4-триазолилпиримидин *N*-оксидов **3**. Гетероциклы **3** и **5** ($R^1-R^2=-(CH_2)_4-$) были изучены в реакции с ароматическими альдегидами, и показано, что направление конденсации определяется заместителем в положении 4 пиримидина. В случае соединений **3** реакция протекала с участием циклогексанового кольца, сопровождаясь восстановлением. Гетероциклы **5** вступали в конденсацию по метильной группе с сохранением фрагмента *N-O*, образуя стирильные производные **6**, обладающие флуоресцентными свойствами.

В результате работы были разработаны подходы к новым гетероциклическим соединениям на основе пиримидин *N*-оксидов, перспективным для изучения биологической активности и фотофизических свойств.

Литература

1. Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Kutateladze A.G, Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9893-9899.

Синтез двойных NO-доноров, содержащих фуроксанный и азасидноновый циклы Жилин Е.С.

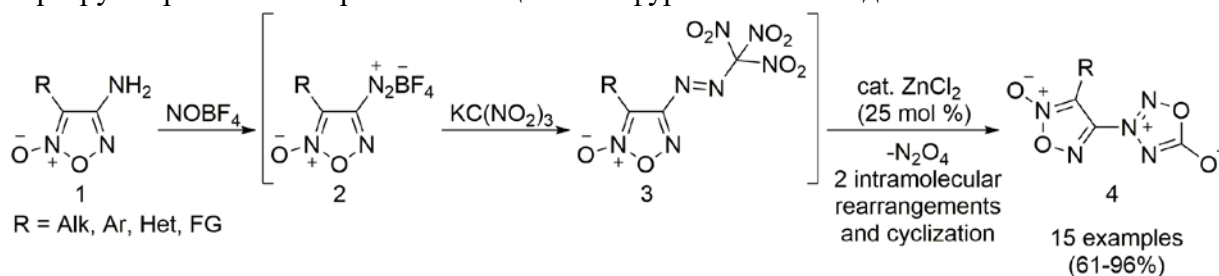
Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: es.zhilin@gmail.com

В последние годы химия азот-кислородных систем переживает бурный рост [1]. Открытие ряда физиологических и патофизиологических процессов, связанных с участием NO, способствовало появлению большого числа фармакологических исследований, направленных на разработку и синтез новых лекарственных препаратов, способных напрямую или косвенно влиять на метаболизм NO [2]. Значительные результаты в этой области были достигнуты для различных классов NO-доноров. На основе гетероциклических N-оксидов (фуроксанов, сиднониминов, азасиднонов) была создана серия новых лекарственных предшественников, полезных в терапии сердечно-сосудистых заболеваний различного генеза (например, молсидомин в ряду сиднониминов) [3]. Некоторые синтезированные в фуроксановом ряду NO-доноры могут составить конкуренцию уже введенным в медицинскую практику препаратам, в первую очередь из-за отсутствия нитратной толерантности, что позволяет рассчитывать на применение производных фуроксана в лечении сердечно-сосудистых заболеваний [4].

В настоящей работе разработан эффективный one-pot метод синтеза тандемных азот-кислородных систем, объединяющих фуроксанный и азасидноновый циклы. Метод основан на каскадных реакциях легкодоступных 4-аминофуроксанов **1** и включает в себя диазотирование исходных субстратов **1**, one-pot азосочетание фуроксанилидазониумных солей **2** с калиевой солью нитроформа и *in situ* деградацию тринитрометилазофуроксанов **3** с последующими внутримолекулярными перегруппировками с образованием целевых фуроксанилазасиднонов **4**.



Для синтезированных фуроксанилазасиднонов **4** была проведена количественная оценка NO-донорной способности *in vitro* с помощью реакции Грисса с использованием спектрофотометрической техники и определены условия генерации NO для каждого из NO-донорных фрагментов (фуроксана и азасиднона).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-20030мол_a_вед.

Литература

1. Zlotin S.G., Churakov A.M., Dalinger I.L., Luk'yanov O.A., Makhova N.N., Sukhorukov A.Yu., Tartakovsky V.A. Recent advances in synthesis of organic nitrogen–oxygen systems for medicine and materials science // *Mendeleev Commun.* 2017, 27, 535-546.
2. Serafim R.A.M., Pernichelle F.G., Ferreira E.I. The latest advances in the discovery of nitric oxide hybrid drug compounds // *Expert Opinion Drug Discov.* 2017, 12, 941-953.
3. Bellisari F.I., Radico F., Muscente F., Horowitz J., De Caterina R. Nitrates and Other Nitric Oxide Donors in Cardiology - Current Positioning and Perspectives // *Cardiovasc. Drugs Ther.* 2012, 26, 55-69.
4. Fershtat L.L., Makhova N.N. Molecular hybridization tools in the development of furoxan-based NO-donor prodrugs // *ChemMedChem* 2017, 12, 622-638.

Получение новых 8-производных берберина, их селективное окисление и замещение

Загребяев А.Д., Романюк М.А., Науменко Д.Ю., Чекунов А.А.

Аспирант 1 года обучения

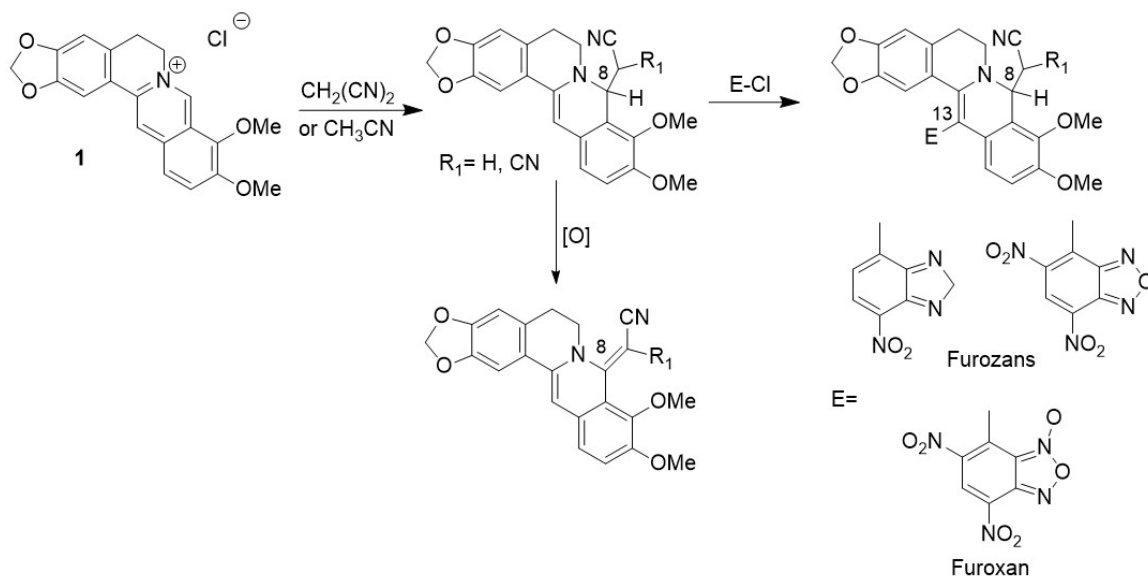
Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону,
Россия,

E-mail: Qv1psdc@mail.ru

Берберин (**1**) — изохинолиновый алкалоид состава $C_{20}H_{17}NO_4$, один из наиболее широко распространённых представителей семейства протобербериновых. Различные виды растений, содержащие протобербериновые алкалоиды, издавна применялись в традиционной медицине, в качестве противомикробных и антибактериальных средств. Многие свойства барбариса, как желчегонное, спазмолитическое и кровоостанавливающее действие, связывают со специфической активностью берберина. Используется при лечении язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, при головной боли, запорах и др.

Сам берберин обладает невысокой активностью в области противомикробных и антибактериальных средств, он является малоэффективным соединением против грамотрицательных бактерий и проявляет не слишком высокую активность по отношению к грамположительным бактериям. Модификации молекулы берберина позволяют получать производные, в которых обнаруживаются ценные фармакологические свойства. 8 и 13 замещенные берберина значительно увеличивают его эффективность, как противомикробного, противобактериального противогрибкового препарата, кроме того подобные соединения обладают гиполипидимической и противоопухолевой активностью, что в свою очередь делает их привлекательным объектом для изучения.

Целью исследования является синтез нитрил-производных берберина, на примере получения монодинитрильного ($R_1=CN$) и ацетонитрильного ($R_2=H$) производных с заместителем в 13-положении, изучение его антибактериальных, противомикробных и других биологических свойств для дальнейшего применения в медицине.



Таким образом нами была получена новая модифицированная структура берберина, которая в дальнейшем может быть использована, как эффективный фармакологический агент, а также в качестве перспективного остова для дальнейшей модификации.

Синтез мультикомпонентных систем для органической фотовольтаики

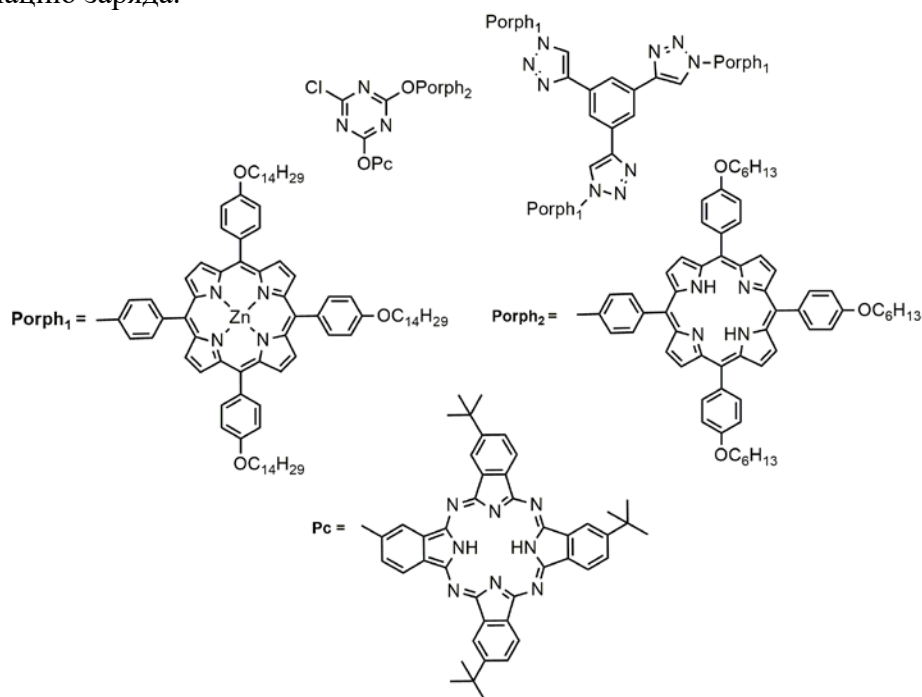
Зайцев А.А.

Студент

МИРЭА – Российский технологический университет,
естественно-научный факультет, Москва, Россия

E-mail: menandrew@mail.ru

Солнечные ячейки, сенсibilизированные красителем (DSSC) находят применение в качестве перспективных фотовольтаических устройств для солнечных батарей [1]. Для таких устройств были разработаны ковалентные мультикомпонентные структуры, состоящие из нескольких молекул порфиринов (а также фталоцианина*), связанных между собой с помощью двух различных линкеров: 1,2,3-триазольного и 1,3,5-триазинового. Наличие углеводородных длинноцепочечных алкоксигрупп у порфириновых «строительных блоков» облегчает поверхностную иммобилизацию на подложках солнечных ячеек и снижает рекомбинацию заряда.



Приведенные выше структуры могут быть получены с использованием двух различных синтетических стратегий. Первая из них основывается на поочередном нуклеофильном замещении атомов хлора в цианурхлориде на остатки предварительно полученных порфирина и фталоцианина, содержащих свободные гидроксильные группы, а вторая – на биполярном циклоприсоединении 1,3,5-триэтинилбензола к азидопорфиру в условиях реакции Хьюсгена-Мельдаля-Шарплесса. Для каждой стратегии показаны преимущества, недостатки, а также стерические ограничения. Синтезированные соединения были подробно охарактеризованы с помощью УФ-спектроскопии и представляют большой практический интерес для использования в фотовольтаических устройствах и дальнейшего изучения.

Литература

1.Ежов А.В., Жданова К.А., Брагина Н.А., Миронов А.Ф. Подходы к увеличению эффективности сенсibilизированных красителем солнечных ячеек // Макрогетероциклы. 2016. №9(4). С.337–352.

* Фталоцианин был предоставлен проф. д.х.н. Томиловой Л.Г., МГУ им. М.В. Ломоносова

Получение новых метилтиовинилимидазолоновых красителей – аналогов хромофора флуоресцентного белка *Kaede*.

Зайцева Э.Р., Смирнов А.Ю.

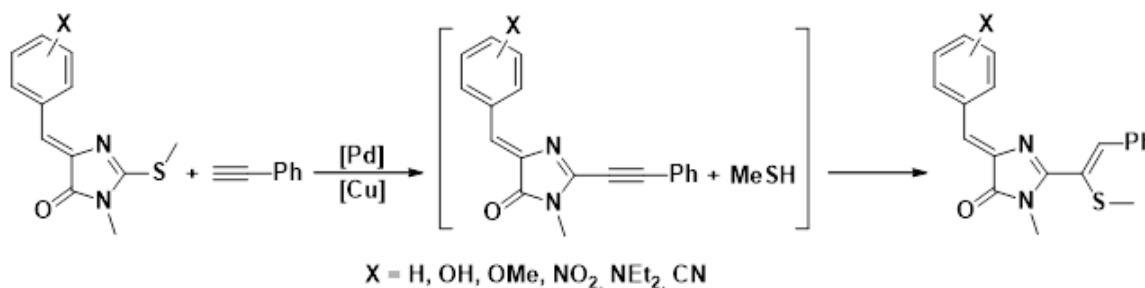
Студентка, 2 курс специалитета

Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

elvira19999@mail.ru

Важнейшим методом изучения происходящих в живых клетках процессов является флуоресцентная микроскопия, которая требует наличия флуоресцентных меток в изучаемом объекте. Одной из перспективных групп последних являются производные хромофоров флуоресцентных белков, имеющие в своей основе 4-арилиден-1Н-имидазол-5(4Н)-он.

В ходе наших исследований мы проводили реакцию кросс-сочетания различных ароматических ацетиленов и 2-метилтиоимидазолонов в условиях реакции Либскайнда-Строгля. Оказалось, что после отщепления метилмеркаптана и образования соответствующего алкина происходит последующее присоединение метилмеркаптана к тройной связи. В результате образуется смесь легко переходящих друг в друга E- и Z-изомеров метилтиовинилимидазолонов – замещенных SMe-группой по двойной связи структурных аналогов хромофора *Kaede*-белка.



В результате нами была синтезирована группа новых ранее неописанных соединений с различными заместителями по малоизученной реакции. Исследование оптических свойств полученных нами веществ показало, максимумы поглощения смещены на 20-30 нм в красную область относительно аналогичных хромофоров *Kaede* белка и на 40-60 нм относительно исходных 2-метилтиоимидазолонов. Проведенные испытания показали, что интенсивность флуоресценции растворов некоторых полученных веществ заметно возрастает в присутствии флуорогенактивирующих белков, например BSA или Y-FAST, таким образом синтезированные нами соединения проявляют флуорогенные свойства. Кроме того, данные вещества могут быть еще дополнительно модифицированы, так как содержат в своем составе активную SMe-группу.

Новые фосфинсульфидные лиганды для разделения ионов f-элементов

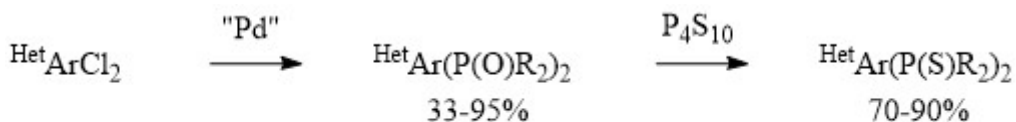
Закирова Г.Г.¹, Матвеев П.И.¹

Аспирант 4-го года

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

E-mail: gladisz@yandex.ru

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является важной научной и практической задачей, один из аспектов которой – разделение и выделение минорных актинидов. Наиболее широко для этого используется метод жидкостной экстракции ионов этих элементов из азотнокислых растворов подходящими органическими лигандами [1,2], однако данная процедура осложняется наличием в ОЯТ лантанидов, которые обладают схожими химическими свойствами. Таким образом, разработка селективных лигандов, способных связывать актиниды в присутствии лантанидов, является важной исследовательской задачей. В рамках работы, проводимой в нашей лаборатории, были предложены структуры новых экстрагентов для разделения 4f- и 5f-элементов на основе азотистых гетероциклов, содержащих донорные фосфиноксидные группы. Так как ионы актинидов являются более мягкими кислотами Льюиса, чем ионы лантанидов, было решено заменить атомы кислорода фосфиноксидных групп на серу, чтобы увеличить мягкость лигандов, тем самым повысив сродство к актинидам. Данное превращение было проведено для серии фосфиноксидных лигандов и позволило получить целевые соединения с хорошими выходами.



R = Alk, Ar; HetAr - пиридин, 2,2'-бипиридин

Однако, экстракционные испытания показали, что серосодержащие лиганды не являются хорошими экстрагентами в сравнении с их кислородными предшественниками. Фактор разделения (SF) для сульфидов оказался ниже, чем для оксидов, а в некоторых случаях наблюдалось даже инверсное поведение (преимущественное связывание с лантанидами в присутствии актинидов). Более того, когда водная фаза была заменена с азотной кислоты на раствор нитрата аммония, инверсное поведение стало наблюдаться для всех изученных веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00626.

Литература

1. Hill C. Overview of recent advances in An(III)/Ln(III) separation by solvent extraction // Solvent Extr. Ion Exch, 2009, p. 119-193
2. Hudson M.J., Harwood L.M., Laventine D.M., Lewis F.W. Use of soft heterocyclic N-donor ligands to separate actinides and lanthanides // Inorg. Chem., 2013, 52, p. 3414-3428.

Синтетические подходы для создания предшественников функциональных материалов со свойством самовосстановления с использованием продуктов переработки растительного сырья

Захарова Д.В.

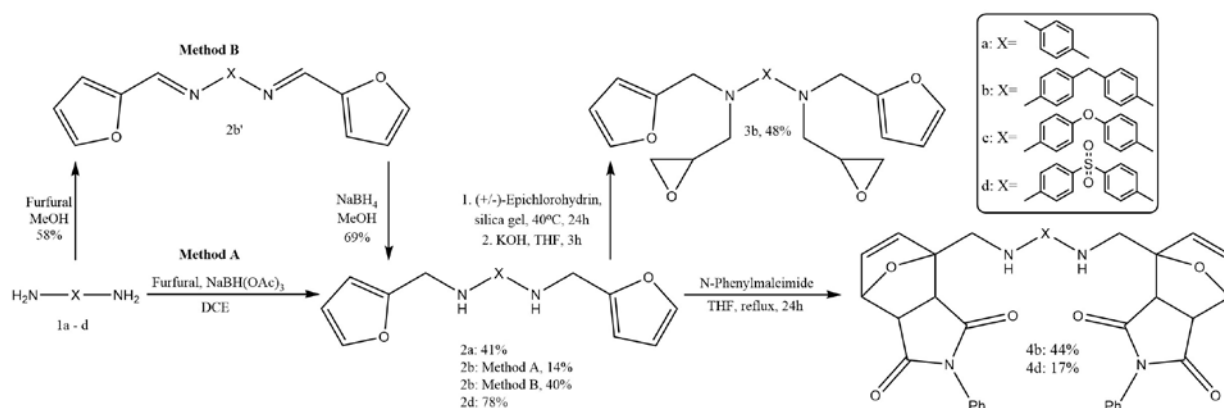
Аспирантка

ФГБУН институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия

Zakharova.D.2011@yandex.ru

Композиционные материалы благодаря своей высокой прочности, разнообразию термомеханических свойств в сочетании с малым весом являются превосходной заменой металлам во многих отраслях. Однако, одной из проблем, препятствующих их широкому распространению, является сложность предсказания влияния микродефектов в полимерной матрице на разрушение материала под нагрузкой или в процессе эксплуатации. В связи с этим самовосстанавливающиеся материалы являются объектом повышенного научного интереса уже на протяжении нескольких десятилетий. Обратимая реакция Дильса-Альдера всё чаще используется для достижения свойства самовосстановления. Так, в литературе описаны эпоксидные связующие на основе фурансодержащих соединений и малеимидных сшивающих реагентов, которые обладают свойствами самовосстановления в результате термоциклирования. Однако, продемонстрированные циклы самовосстановления нетехнологичны, а термомеханические характеристики недостаточны для использования в ответственных деталях.

Таким образом, в настоящей работе предложены синтетические подходы к созданию новых эпоксидсодержащих мономеров, на основе которых могут быть созданы самовосстанавливающиеся связующие с улучшенными термомеханическими свойствами. Двухстадийная синтетическая схема включает в себя последовательные стадии восстановительного аминирования и эпоксидирования вторичного амина. Представлено два альтернативных подхода к синтезу соединений (2) на примере соединения (2b). Кроме того, были синтезированы модельные соединения (4) для исследования способности фурановых фрагментов изучаемых соединений вступать в обратимую реакцию Дильса-Альдера с производным малеимида.



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №18-29-18036 и

РФФИ №18-29-18037

Фосфин-катализируемые реакции [3+2] циклоприсоединения к *N*-замещенным адамантансодержащим малеидами и изотиоцианатам

Зеньков И.С., Абель А.С.

Студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3

E-mail: ilsezen1995@gmail.com

Важным направлением современной органической химии является разработка высокоэффективных и селективных методов синтеза хиральных молекул, среди которых одно из ведущих мест принадлежит органокатализу. Интенсивно развивающимся направлением органокатализа является исследование реакций циклоприсоединения, катализируемых фосфинами, поскольку данные реакции протекают в достаточно мягких условиях с высокими выходами и энантиомерными избытками [1].

В данной работе исследованы реакции фосфин-катализируемого [3+2] циклоприсоединения к *N*-замещенным малеидами и изотиоцианатам, содержащим адамантановый фармакофорный фрагмент. Циклоприсоединение карбонатов Морита-Бейлиса-Хиллмана (МВН-карбонатов) **1** к изотиоцианатам **2** в присутствии трифенилфосфина приводит к образованию замещенных аминотиофенов **3** с хорошими выходами (Схема 1).

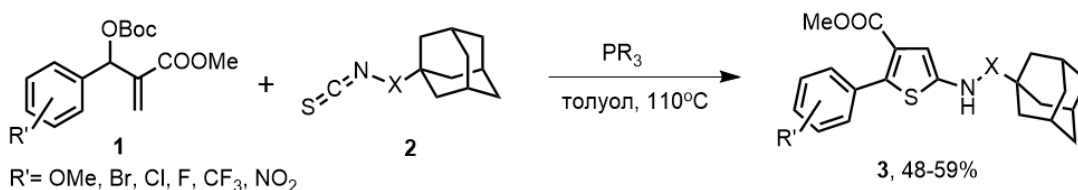


Схема 1.

Реакция циклоприсоединения МВН-карбонатов **1** к малеидам **4** в присутствии PPh_3 протекает при комнатной температуре с образованием бициклических продуктов **6** (Схема 2), при этом в ряде случаев требуется добавка основания. Реакция циклоприсоединения алленов протекает быстрее, целевые бициклические продукты **7** образуются с выходами, близкими к количественным (Схема 2).

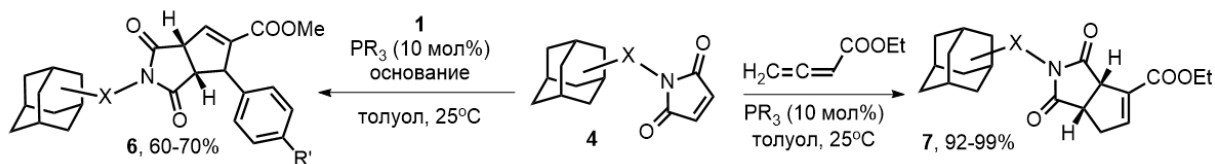


Схема 2.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-1506.2019.3).

Литература

1. Guo H., Fun Yi., Sun Z., Wu Y., Kwon O. // *Chem. Rev.*, **2018**, 10049-10293.

Идентификация и моделирование взаимных превращений изомерных 4,5-функционализированных 1,2,3-триазолов и 1,2,3-тиадиазолов в условиях ионизации электрораспылением

Зименс М.Е., Мазур Д.М., Лебедев А.Т.

Студентка, 6 курс

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: marinaziemens@gmail.com

Недавно был описан новый метод синтеза изомерных 4,5-функционализированных 1,2,3-триазолов и 1,2,3-тиадиазолов [1] (Рис.1). Было показано, что при комнатной температуре в присутствии кислоты производные 1,2,3-триазолов превращаются в соответствующие 1,2,3-тиадиазолы, а в присутствии основания, производные 1,2,3-тиадиазолов в соответствующие 1,2,3-триазолы. Такие перегруппировки происходят достаточно быстро, поэтому есть необходимость в надежном методе идентификации каждого изомера. В связи с этим было проведено масс-спектрометрическое исследование с использованием ионизации электрораспылением (ИЭР) для идентификации каждого изомера, а также моделирования процессов их взаимных превращений в газовой фазе, аналогичных реакциям в растворе.

Все эксперименты были проведены на масс-спектрометре Orbitrap Elite (Thermo Scientific). Для идентификации изомеров был использован режим тандемной масс-спектрометрии (МС/МС), а высокая разрешающая способность орбитальной ловушки позволила определить состав всех фрагментных ионов.

Мономолекулярные превращения производных 1,2,3-тиадиазолов и 1,2,3-триазолов в газовой фазе были исследованы на примере соединений, где варьировался заместитель в положении 4 и 5. МС/МС спектры протонированных производных 1,2,3-триазолов и 1,2,3-тиадиазолов отличались разным набором фрагментных ионов, что позволило легко отличить их между собой. МС/МС спектры депротонированных ионов оказались очень похожи, поэтому однозначно провести идентификацию невозможно.

Для производных 1,2,3-тиадиазолов в режиме (+)ИЭР-МС основным процессом фрагментации было отщепление молекулы N_2 с образованием иона, из которого впоследствии образуются все остальные ионы. Для производных 1,2,3-триазолов характерен другой процесс фрагментации – отщепление сульфаниларилильного/алкильного радикала. Однако, в МС/МС спектрах производных 1,2,3-триазолов также наблюдалась серия минорных фрагментных ионов, характерных для 1,2,3-тиадиазолов. Данный факт свидетельствует о протекании кислотно катализируемой перегруппировки 1,2,3-триазолов в соответствующие 1,2,3-тиадиазолы в условиях (+)ИЭР-МС.

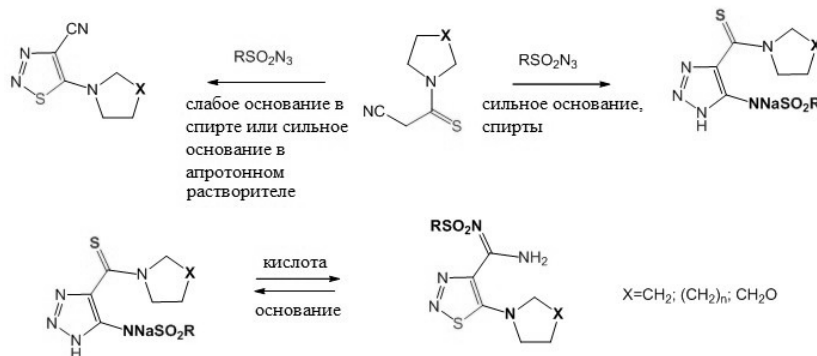


Рис.1. Схема синтеза 4,5-функционализированных 1,2,3-триазолов и 1,2,3-тиадиазолов.

1. V.O. Filimonov, L.N. Dianova, K.A. Galata, et al., Switchable Synthesis of 4,5-Functionalized 1,2,3-Thiadiazoles and 1,2,3-Triazoles from 2-Cyanothioacetamides under Diazo Group Transfer Conditions, J. Org. Chem. 82 (2017) 4056–4071.

Синтез лигандов на основе амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для получения комплексов с редкоземельными элементами

Зорин Р.А.,¹ Харчева А.В.,² Фарат О.К.²

Аспирант, 1 год обучения

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

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

E-mail: zorin-hcc@yandex.ru

Комплексы лантаноидов с гетероциклическими лигандами проявляют яркую люминесценцию, что позволяет использовать их во времяразрешенном иммунофлуоресцентном анализе. В данной работе были синтезированы двумя путями лиганды на основе замещенной 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (рис. 1), изучено комплексообразование полученных лигандов с солями европия, обнаружено образование комплексов состава LM и биядерных комплексов состава LM₂. Изучены спектры люминесценции полученных комплексов.

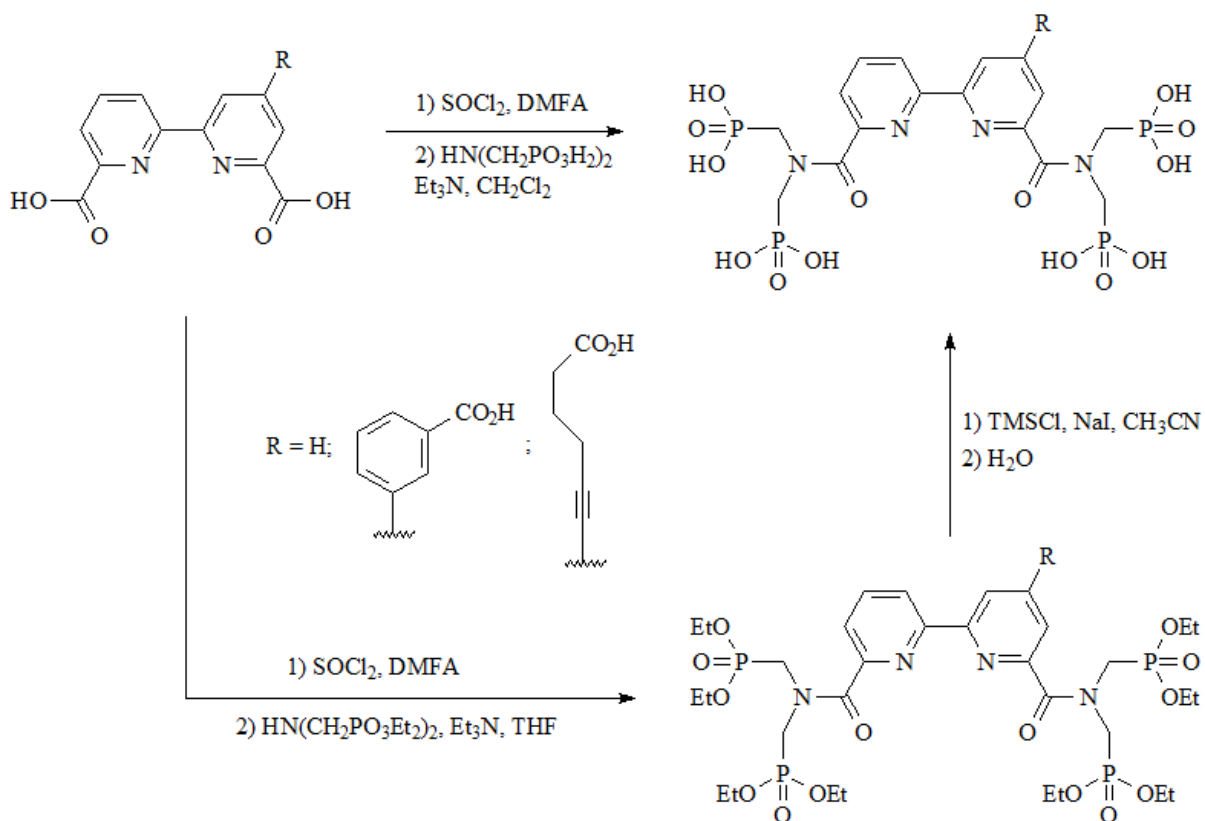


Рис. 1

Спектры люминесценции комплексов европия с полученными лигандами содержат характерные для иона европия максимумы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ (592 нм) и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (615 нм). Наблюдается пропорциональное уменьшение оптической плотности с уменьшением концентрации исследуемых растворов комплексов, что соответствует закону Бугера-Ламберта-Бера.

Синтез новых производных тиазолидин-2,4-диона и
8-бензил-1-тиа-4,8-дiazаспиро[4.5]декан-3-она

Иванкин Д.И.

Студент

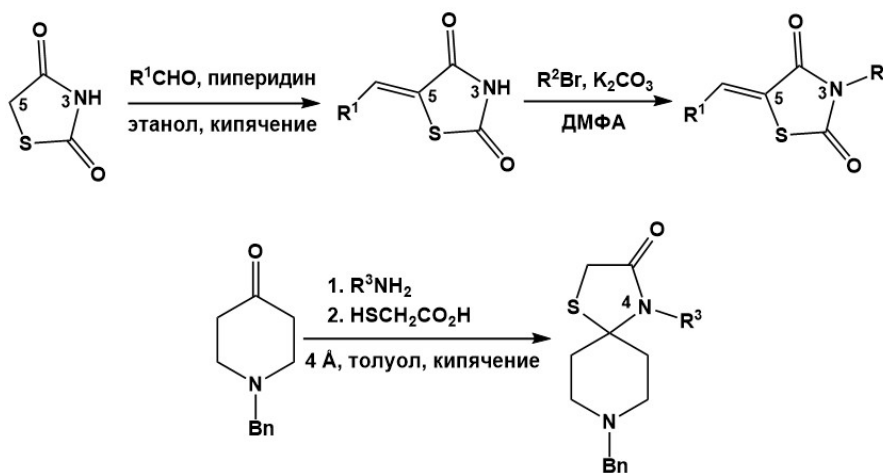
Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск,
Россия

E-mail: idi5b@yandex.ru

Широкое применение в области медицинской химии получили гетероциклические соединения на основе 1,3-тиазолидина [1]. Многие из них обладают противораковой, противомикробной, противовирусной, противовоспалительной, противодиабетической, противосудорожной и другими видами биологической активности. Ранее в лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН были получены производные тиазолидин-4-она, которые проявили высокую противоязвенную активность *in vivo* на индометациновой модели [2].

Для расширения ряда новых гетероциклических соединений, обладающих противоязвенной активностью, был спланирован и осуществлён синтез новых производных тиазолидин-2,4-диона, содержащих различные заместители в положении 3 и 5, а также 1-тиа-4,8-дiazаспиро[4.5]декан-3-она с заместителями в положении 4.



Скрининг *in vivo* на модели индометациновой язвы у крыс выявил высокую противоязвенную активность некоторых новых соединений, не уступающую активности лекарственного средства Омепразол®.

Все конечные продукты были охарактеризованы данными ¹H ЯМР и ¹³C (JMOD) ЯМР, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. S. Kaur et al. Bioorganic Chemistry Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones : A review // Bioorg. Chem. Elsevier Inc., 2017. Vol. 75. P. 406–423.
2. Патент РФ №2643669 3-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-2-[(2,2,3-триметилциклопент-3-ен-1-ил)]-1,3-тиазолидин-4-он, обладающий противоязвенной и противовоспалительной активностью.

Получение 5-амино-2-метил-1,2,4-оксадиазолиевых солей и их реакционная способность по отношению к нуклеофилам

Ильин М.В.

Студент

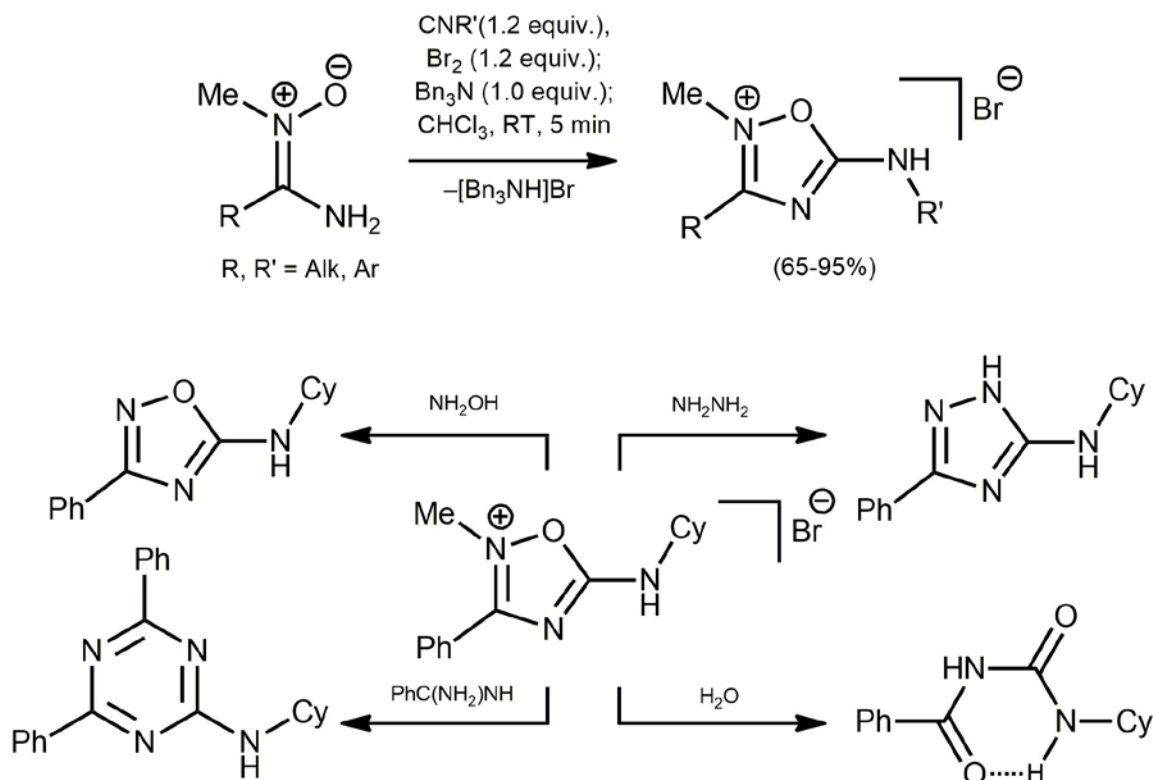
Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ilinmichail21@gmail.com

В то время как 1,2,4-оксадиазолы являются хорошо изученным классом пятичленных гетероциклов их замещённые по второму положению соли на сегодняшний день остаются практически без внимания представителей науки, в связи со сложностью их селективного получения [1].

В рамках проведённой работы была разработана селективная методика получения 5-амино-2-метил-1,2,4-оксадиазолиевых солей из аминонитронов и изоцианидов в присутствии молекулярного брома. Было получено 16 новых 2-метил-5-амино-1,2,4-оксадиазолиевых солей с высокими выходами (65–95%), а так же было продемонстрировано, что полученные соли могут быть использованы в качестве универсальных прекурсоров для получения 5-амино-1,2,4-оксадиазолов, 5-амино-1,2,4-триазолов, 2-амино-1,3,5-триазинов и *N*-ацилмочевин [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20004) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Dobler, M. R., *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 963–964.

[2] Il'in, M. V.; Bolotin, D. S.; Suslonov, V. V.; Kukushkin, V. Yu., *New J. Chem.*, 2018, **42**, 9373–9376

Диссимметризация дифенил-2,2'-диамина в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера

Ильмент Н.В.^{1,2}, Тихонова Т.А.¹, Волкова Ю.А.¹, Заварзин И.В.¹

Студент, 3 курс специалитета

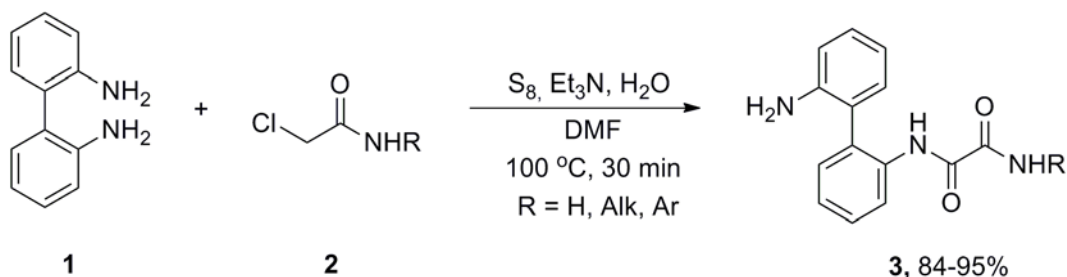
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Сеченовский университет, Москва, Россия

E-mail: ilment.nikita@yandex.ru

Реакция Вильгеродта-Киндлера получила развитие в последние годы, как эффективный метод синтеза труднодоступных и необычных органических соединений [1]. В классическом варианте она представляет собой взаимодействие карбонильных соединений с первичными или вторичными аминами и элементарной серой. Реакция позволяет получать функционализированные производные тиаминов, карбоновых кислот, а также различные гетероциклические системы, являющиеся важными функциональными группами в органическом синтезе и медицинской химии [2].

В рамках данной работы мы предлагаем простой и удобный метод модификации дифенилдиаминов в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера. Было показано, что диссимметризация дифенил-2,2'-диамина **1** с образованием 2'-амино[1,1']дифенилоксаминов **3** гладко реализуется при его нагревании с хлорацетамидами **2** и элементарной серой в присутствии воды. Выходы продуктов варьируются от высоких до количественных. Реакция протекает, как каскадный процесс тиамирования/внутримолекулярной циклизации/нуклеофильного раскрытия дибензо[1,3]дiazеинового цикла водой.



Общность метода, коммерческая доступность реагентов, а также высокие выходы целевых соединений делают данный подход новым перспективным способом получения оксалатов диаминов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-20087).

Литература

1. Priebbenow, D. L.; Bolm, C. Recent advances in the Willgerodt–Kindler reaction. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 7870-7880.
2. Nguyen, T. B. Recent Advances in Organic Reactions Involving Elemental Sulfur. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2017**, 359, 1066-1130.

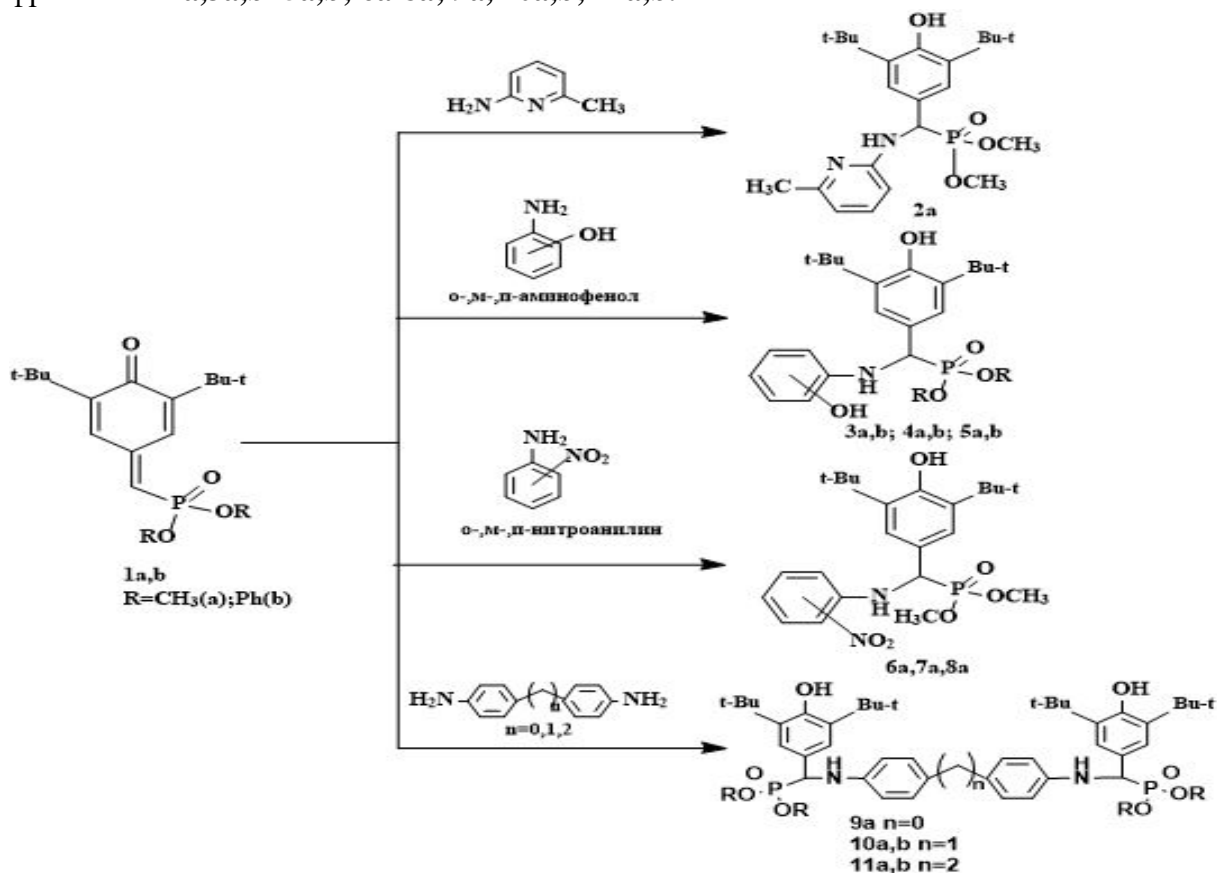
3,5-Ди-*tert*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диенилиденметилфосфонаты в реакциях (гетеро)ароматическими аминами

Казаков А.Ю.¹, Нгуен Тхи Тху^{1,2}
Студент

¹Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет
Факультет энергонасыщенных материалов и изделий, Казань, Россия
²ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ
РАН

Лаборатория элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика, Казань Россия
E-mail: daed-space@mail.ru

Исследования последних лет показали, что пространственно-затрудненные фенолы входят в состав различных биоантиоксидантов, малотоксичных противовоспалительных нестероидных средств, антимикробных препаратов. Присутствие в соединениях кроме пространственно-затрудненной фенольной группы аминифосфорильного фрагмента, позволит получать на их основе новые соединения с высокой биологической активностью. С целью синтеза новых аминифосфонатов и оценки эффективности применения фосфорилированных метиленихинов в их синтезе нами впервые было изучено взаимодействие циклогексадиенонов с (гетеро)ароматическими аминами. В результате реакции хинонов **1a,b** с 2-амино-6-метилпиридином, *o*-, *m*-, *p*-аминофенолами, *o*-, *m*-, *p*-нитроанилинами и аминами дианилинового ряда получены новые α -аминифосфонаты, содержащие пространственно-затрудненные фенольные фрагменты **2a,3a,b**; **5a,b**; **6a-8a**; **9a**, **10a,b**; **11a,b**.



Строение синтезированных соединений доказано методами ЯМР ¹H, ¹³C ³¹P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрией (MALDI-TOF), состав подтвержден данными элементного анализа.

Синтез новых металлакарборанов рутения (II) с тридентатными фосфиновыми и пиридиновыми лигандами

Кальтенберг А.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: a.a.kaltenberg@yandex.ru

Разработка методов получения новых металлакарборановых комплексов переходных металлов – актуальное направление современной химии координационных соединений. Интерес химиков со всего мира к данной теме обусловлен, прежде всего, необычностью строения рассматриваемых комплексов, построенных за счет образования неклассических многоцентровых связей. Кроме того, такого рода кластеры имеют широкие перспективы практического применения в различных областях химии, катализа, медицины. К настоящему времени получен и исследован ряд карборановых комплексов рутения с бидентатными лигандами, нашедших применение в катализе полимеризационных процессов[1]. В то же время примеров аналогичных комплексов с тридентатными лигандами в литературе не было обнаружено.

В данной работе представлен синтез новых карборановых комплексов рутения (II) с η^3 -трифосфиновыми и η^3 -триазотными лигандами. Процесс был осуществлен в соответствии со схемой:

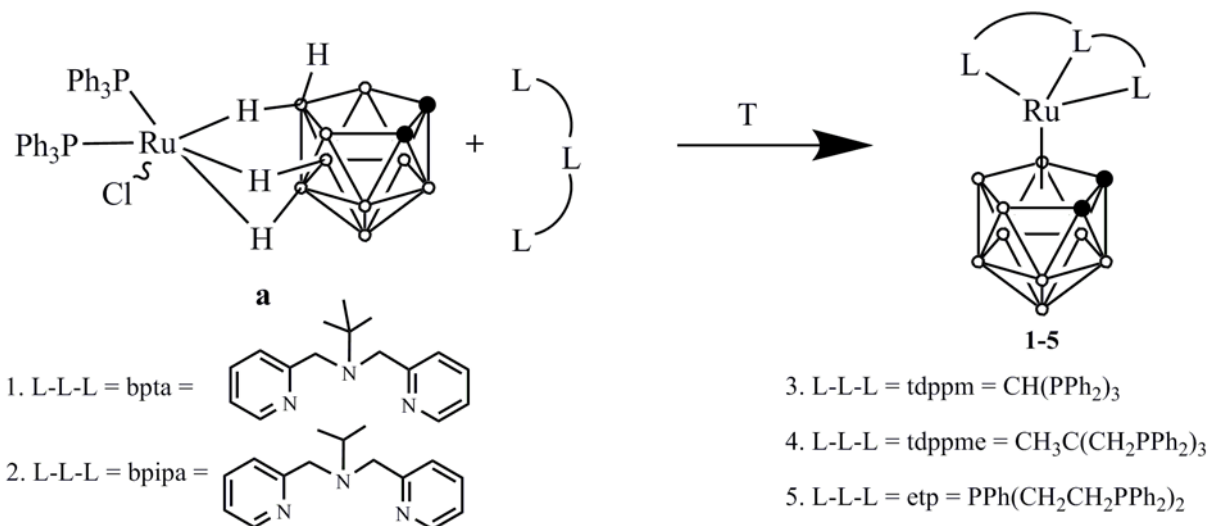


Схема 1

Показано, что взаимодействие исходного *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ с трис-(дифенилфосфино)метаном (tdppm), трис-(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme), бис-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилфосфином (etp) в среде кипящего толуола (110 °C) приводит к образованию новых соединений с выходами 57.1, 62.4 и 43.0 % соответственно. Аналогичное взаимодействие **a** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-*трет*-бутиламином (bpta) и N,N-бис-(пирид-2-илметил)-*изо*-пропиламином (bpipa) в бензоле при 60 °C приводит к образованию новых кластеров с выходами 72.0 и 63.9 % соответственно. Полученные комплексы выделены в чистом виде. Чистота продуктов подтверждена методом ВЭЖХ. Строение было подтверждено методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-73-10092)

Литература

1. Чередилин Д.Н., Балагурова Е.В., Годовиков И.А., Солодовников С.П., Чижевский И.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №11 С. 2455-2459.

Флуоресцентные бисфосфонаты на основе 1,8-нафталимида

Камагуров С.Д.¹, Фролова С.Ю.¹, Ткаченко С.В.²

научный сотрудник, научный сотрудник, младший научный сотрудник,

¹АО «НЦ Малотоннажная химия», Москва, Россия

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

E-mail: s_katagurov@mail.ru

Флуоресцентная спектроскопия является широко распространенным аналитическим методом в медицинской химии и биологии, так как обладает высокой чувствительностью и наглядностью. В то же время, α -гидроксифосфонаты являются эффективными медицинскими препаратами. Совмещение флуоресцентного красителя и бисфосфоната в одной химической структуре, может быть потенциально использовано для визуализации процессов кальцификации сосудов, молочных желез и почек, а также для изучения костного метаболизма [1-3]. Процессы кальцификации внутренних органов могут свидетельствовать о ранних стадиях развития патологических процессов.

Были разработаны пути синтеза двух новых, ранее не описанных в литературе бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида, отличающихся длиной углеродного спейсера (n) между флуорофорным и бисфосфонатым фрагментами (Рис. 1).

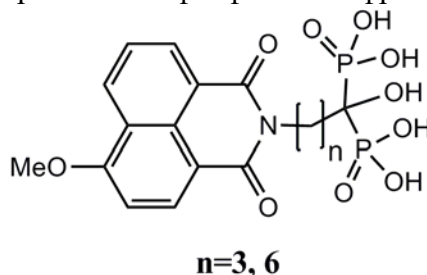


Рисунок 1 – Структуры бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида

Структуры всех полученных соединений и полупродуктов охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (ЯМР-, ИК-, УФ – спектроскопии, масс-спектрометрии). Флуоресцентные α -гидроксифосфонаты (Рис. 1) обладают хорошей растворимостью в воде и квантовыми выходами 0.53 и 0.86 при n=3 и 6, соответственно. Также были проведены исследования оптических свойств полученных соединений в водных растворах в присутствии катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

Таким образом, полученные соединения могут быть кандидатами на роль потенциальных диагностических и лекарственных препаратов нового поколения.

Список литературы

1. Cole L. E., Vargo-Gogola T., Roeder R. K. Targeted delivery to bone and mineral deposits using bisphosphonate ligands // Advanced drug delivery reviews. 2016. Vol. 99(A). P. 12-27.
2. Sottnik J. L. et al. Tumor-induced pressure in the bone microenvironment causes osteocytes to promote the growth of prostate cancer bone metastases // Cancer research. 2015. Vol. 75. №. 11. P. 2151-2158
3. Futakuchi M., Fukamachi K., Suzui M. Heterogeneity of tumor cells in the bone microenvironment: Mechanisms and therapeutic targets for bone metastasis of prostate or breast cancer //Advanced drug delivery reviews. 2016. Vol. 99. P. 206-211.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00303 мол_а.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследования: проф. д.х.н К.И. Попову, доц. к.х.н М.С. Ощепкову.

**Синтез и оценка антимикробной активности 5-алкенил- и 5-стирил-
1,2,4-оксадиазолов**

Камбалина А.К.¹, Тарасенко М.В.¹, Шетнев А.А.², Байков С.В.³, Кофанов Е.Р.¹

¹Ярославский государственный технический университет

²Центр трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова,
Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского

³Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: kambalinaa@yandex.ru

На данный момент крайне важным направлением в медицинской химии является поиск новых антибактериальных агентов, поскольку многие бактериальные штаммы со временем приобретают устойчивость к известным антибиотикам. Особенно остро эта проблема стоит в госпитальном секторе.

1,2,4-Оксадиазолы являются перспективными гетероциклическими системами, которые используются для разработки новых антибиотиков. К настоящему времени опубликовано большое количество исследований по противобактериальным свойствам 3,5-дизамещённых-1,2,4-оксадиазолов с различной функциональной периферией. Коричная кислота и ее производные так же обладают активностью, а именно противотуберкулезной. Однако, несмотря на большое количество исследований, ни в одной работе не исследовались 1,2,4-оксадиазолы с алкенильными фрагментами.

Поэтому мы решили исследовать антибактериальную активность в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) штаммов у 1,2,4-оксадиазолов, содержащих в своем составе алкенильные фрагменты.

Нами была получена библиотека новых 1,2,4-оксадиазолов с алкенильными и стирильными фрагментами, 16 из которых были исследованы на проявление антимикробных свойств [1]. Соединения, показавшие наилучшие результаты, приведены на рисунке 1.

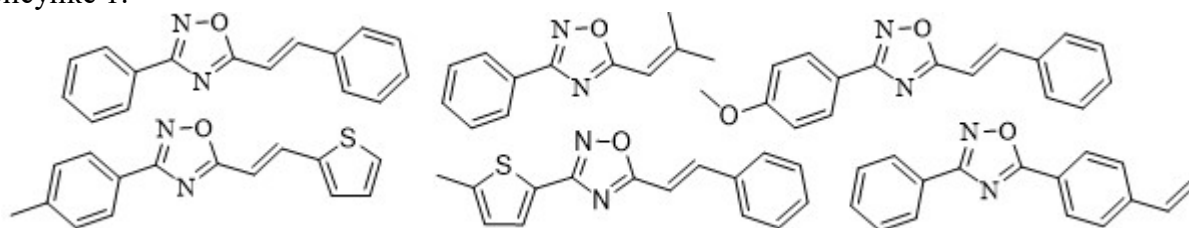


Рисунок 1. 1,2,4-Оксадиазолы, показавшие наилучшую активность против *Escherichia Coli* и *Staphylococcus Aureus*

На основании проведенных исследований было выявлено, что данные соединения проявляют умеренное бактерицидное действие по отношению к *S.aureus* и *E.coli*. Значение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) составило 200-300 мкг/мл (0,86-1,07 мкмоль/мл).

Одновременно с нами, проводилось исследование 1,2,4-оксадиазолов со стирильными фрагментами на проявление активности против штамма *Mycobacterium tuberculosis* [2]. Соединения показали сильную противотуберкулезную активность. Что в очередной раз показывает актуальность исследований 1,2,4-оксадиазолов с алкенильными фрагментами в качестве веществ, активных против патогенных штаммов.

Литература

1. Tarasenko M. An efficient synthesis and antimicrobial evaluation of 5-alkenyl- and 5-styryl-1,2,4-oxadiazoles /Tarasenko M., Sidneva V., Belova A., Romanycheva A., Sharonova T., Baykov S., Shetnev A., Kofanov E. and Kuznetsov M. // Arkivoc. –2018.– V. vii.–P. 458-470. doi: 10.24820/ark.5550190.p010.760.
2. Upare A. Design, Synthesis and Biological Evaluation of (E)-3-Styryl-1,2,4-oxadiazoles as Anti-tubercular Agents / Upare A.A., Gadekar P.K., Sivaramakrishnan H., Naik N., Khedkar V.M., Sarkar D., Choudharid A., Roopane S.M. // Bioorganic Chemistry. 2019.– V.86. – P.507-512. doi:10.1016/j.bioorg.2019.01.054.

Галогенизоксазолы как прекурсоры в синтезе биологически активных соединений

Каретников Г.Л., Комаров А.И.

Студент, 6 курс специалитета

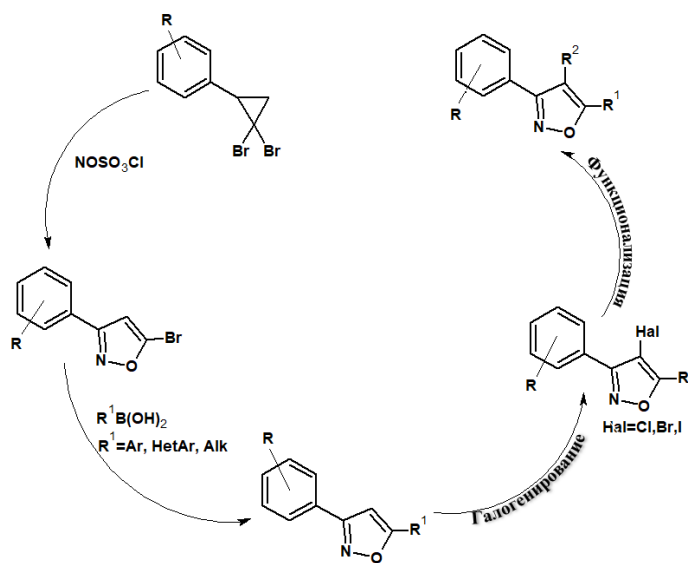
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия.

E-mail: geokaret@yandex.ru

Ди- и тризамещенные изоксазолы применяются в качестве разнообразных материалов и лекарственных средств. Они также полезны при поиске новых терапевтических препаратов. Благодаря своей низкой цитотоксичности, производные 3-арилизоксазола являются удобной базовой структурой для разработки новых соединений, способных проявлять различные виды биологической активности, как, например, противомикробную, противогрибковую, противовирусную, противоопухолевую, противовоспалительную, иммуномодулирующую, противосудорожную или противодиабетическую активность [1,2].

Мы разработали новый подход для создания несимметричных ди- и тризамещенных изоксазолов, который сочетает в себе реакции нитрозирования, галогенирования и кросс-сочетания.



Преимущества подхода:

- Доступные исходные реагенты
- Высокая региоселективность на каждой стадии
- Хорошие выходы на каждой стадии
- Возможность комбинаторного синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-01109.

Литература

1. Sysak, A.; Obminska-Mrukowicz, B. *Eur. J. Medicinal Chem.*, **2017**, 137, 292.
2. R. Shetty, S. Shafi, Y. Kuberan. *J. of Pharmacy Research*, **2013**, 6, 897-901

Синтетический дизайн цианиновых красителей как реагентов для флуориметрического определения низкомолекулярных аналитов

Каткова Е.А., Чапленко С.А.

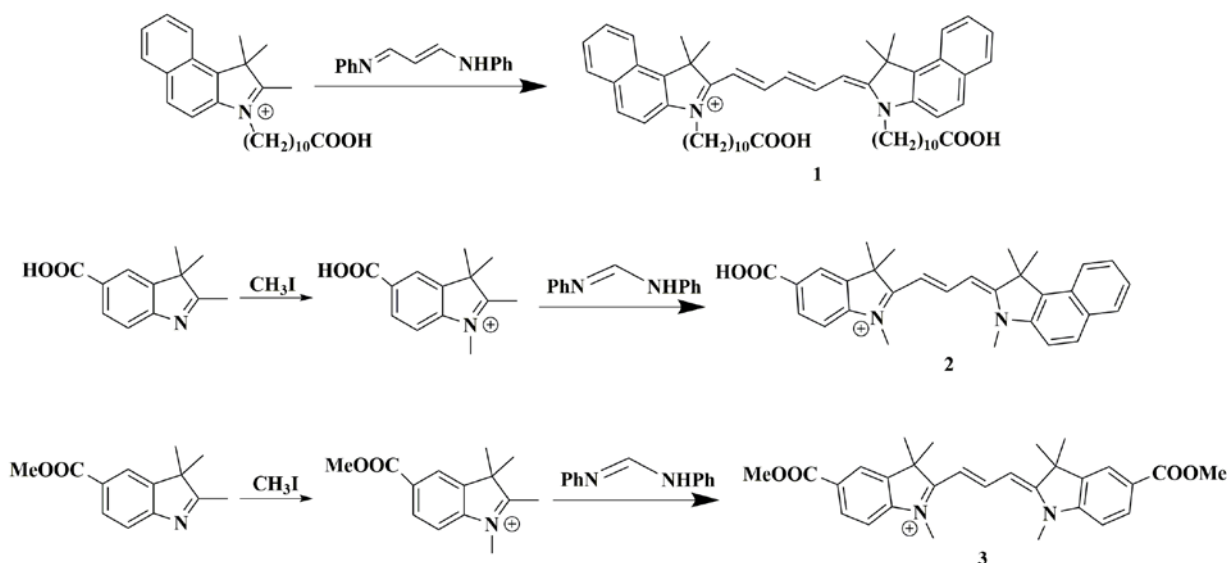
Студент 5 курса

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова, 119992, РФ, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: eenhoornn@gmail.ru

Визуализация низкомолекулярных органических аналитов в клетках и тканях организмов является важной задачей при разработке способов доставки лекарственных препаратов и изучении механизмов действия лекарств. В качестве аналитов часто выступают, например, аминогликозиды. В структуре аминогликозидов нет хромофорных и флуорофорных фрагментов, поэтому для спектроскопического изучения данных соединений используют метод дериватизации. Образование деривата происходит между аналитом и красителем за счёт нековалентного связывания, причем это взаимодействие более эффективно при наличии в красителе карбоксильной группы. [1,2].

В настоящей работе была получена серия цианиновых красителей, содержащих карбоксильную группу в разных положениях: в заместителе при атоме азота (краситель **1**) и в гетероциклической системе, причем данная функциональная группа представлена как в виде кислоты (краситель **2**), так и в виде сложного эфира (красители **3**). Исследование связывания красителя **1** с различными аминогликозидами по интенсивности эмиссии показало, что наибольшее сродство проявляется по отношению к ципрофлоксацину, эритромицину и амикацину.



Литература

[1] Adela Nano, Adam N. Boynton, Jacqueline K. Barton. A Rhodium-Cyanine Fluorescent Probe: Detection and Signaling of Mismatches in DNA // J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 17301–17304.

[2] Derrick Watkins, Nihar Ranjan, Sunil Kumar, Changjun Gong, Dev P. Arya. An assay for human telomeric G-quadruplex DNA binding drugs // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2013**, 23, 6695–6699.

Новый подход к бензоксазолам на основе индуцированных аннелированием реакций 1,2,3-триазолов

Кириллова Е.А., Москаленко У.Д.

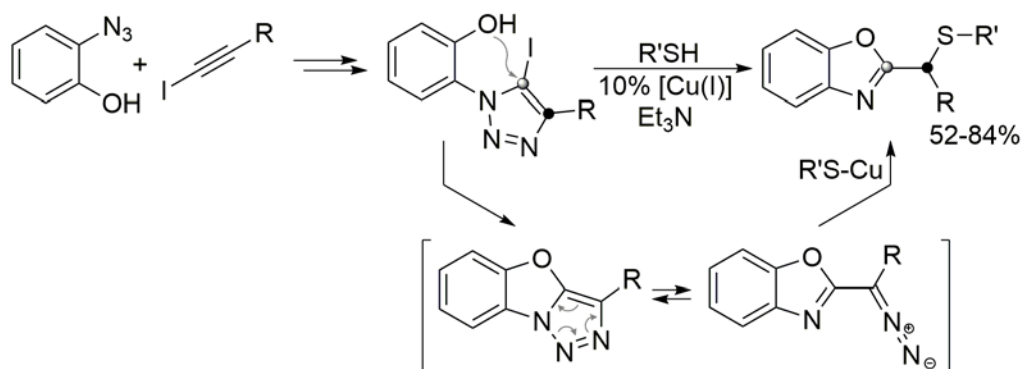
Студент

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия

e-mail: lk1202@yandex.ru

Бензоксазолы представляют собой важный класс гетероциклических соединений - этот структурный фрагмент является распространённым фармакофором [1]. Бензоксазольное ядро присутствует в структуре ряда природных и синтетических веществ, обладающих антибактериальной и противораковой активностью. Кроме того, бензоксазолы применяются в сельском хозяйстве, а также в производстве флуоресцентных красок.

Нами был разработан новый метод получения производных бензоксазола, основанный на реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в 5-йод-1,2,3-триазолах. Ключевой особенностью образующихся аннелированных триазолов является равновесие с чрезвычайно нестабильной диазоформой. В ходе данной работы мы изучили возможность перехвата соответствующей диазоформы при реакции с тиолами.



В результате оптимизации условий (растворитель, основание, катализатор и температура) было установлено, что наибольший выход целевого продукта наблюдается при использовании $\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Br}$ и триэтиламина в диоксане при температуре 100 °С. Найденные условия были использованы для синтеза серии бензоксазолов при реакции с широким кругом гетероциклических тиолов. Разработанная методика позволила получить целевые соединения с хорошими препаративными выходами (52-84 %). Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а состав – данными элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00774).

[1] M. K. Gautam, Sonal, N. K. Sharma, Priyanka, K. K. Jha. *Int. J. ChemTech Res.* **2012**, 4, 640–650.

Катализируемый солями меди (I) синтез β -гидроксисульфонов из стиролов и сульфонилгидразидов

Климова Т.А.¹, Пиргач Д.А.¹, Паршин В.Д.¹, Мулина О.М.²

студент, студент, студент, аспирант

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: Skeleton23.01@mail.ru

В настоящее время β -гидроксисульфоны применяются как структурные фрагменты веществ с различными видами биологической активности [1]. Одними из наиболее известных способов получения таких соединений является гидроксирование α , β -ненасыщенных сульфонов [2].

Как правило для образования связи углерод-гетероатом используются реакции окислительного сочетания. Для проведения таких превращений применяются такие окислители, как $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ [3] или системы на основе $\text{I}_2/\text{ТВНР}$ [4].

В данной работе обнаружен процесс окислительного сочетания, позволяющий получать β -гидроксисульфоны и β -кетосульфоны путем окисульфонилирования стиролов **1** сульфонил гидразидами **2** под действием системы $\text{O}_2/\text{Cu}(\text{I})$ (Схема 1), трансформирующаяся в ходе реакции в систему $\text{O}_2/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$. Именно наличие в растворе одновременно ионов $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ делает возможным получение β -гидроксисульфонов в качестве основных продуктов реакции.

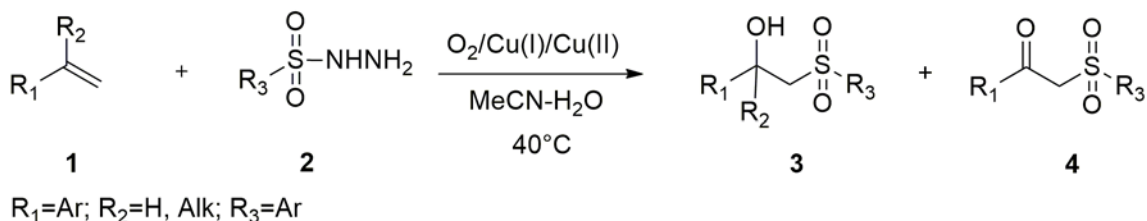


Схема 1. Окисульфонилирование стиролов

Основными параметрами оптимизации являлись: природа аниона соли $\text{Cu}(\text{I})$, источник кислорода (кислород воздуха или 98 % кислород) и характер растворителя. В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд β -гидроксисульфонов и β -кетосульфонов с выходами от 32 до 93% и от 18 до 36% соответственно. Во всех примерах, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом ядре, преимущественно получается гидроксисульфон; мольное соотношение гидроксисульфон **3** / кетосульфон **4** в большинстве случаев составило 2:1.

Литература

1. Eto, H., Kaneko, Y., Takeda, S., Tokizawa, M. New Antifungal 1,2,4-Triazoles with Difluoro(substituted sulfonyl)methyl Moiety // Chemical & Pharmaceutical Bulletin. 2001, №49(2). p. 173-182.
2. Moure, A., Arrayás, G., Carretero, J. Catalytic asymmetric conjugate boration of α,β -unsaturated sulfones // Chemical Communications. 2011, №47(23). p. 6701.
3. Tang X., Huang L., Yang J., Wu W., Jiang H. Copper-Catalyzed Coupling of Oxime Acetates with Sodium Sulfinates: An Efficient Synthesis of Sulfone Derivatives // Angewandte Chemie International Edition. 2014, №53(16). p. 4205-4208.
4. Xiao, F., Xie, H., Liu, S., Deng, G. Iodine-Catalyzed Regioselective Sulfenylation of Indoles with Sodium Sulfinates // Advanced Synthesis & Catalysis. 2014, №356(2-3). p. 364-368.

Синтез производных 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-карбоксамида модификацией по карбоксамидной группе

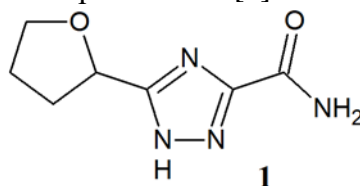
Клочихина ЕС, Муслимова АБ, Гребенкина ЛЕ

Студентка, студентка, аспирантка

МИРЭА Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия

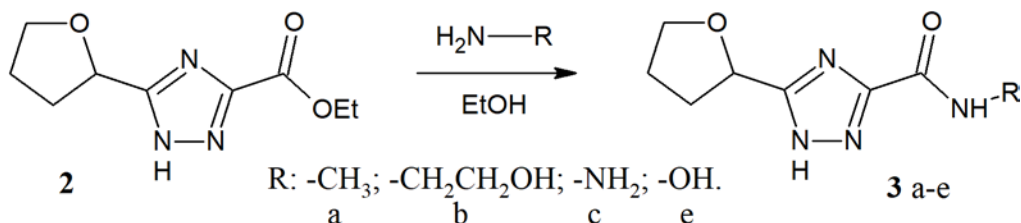
E-mail: arctickate@yandex.ru

Одной из актуальных задач современной медицинской химии является разработка терапевтических агентов, направленных на борьбу с различными вирусными заболеваниями. Ранее в нашей лаборатории была разработана методика синтеза амида 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (**1**), обладающего низкой цитотоксичностью и выраженной противовирусной активностью в отношении вируса гриппа А и вируса простого герпеса первого типа [1].



Карбоксамидная группа соединения **1** является удобным сайтом для модификаций, за счет проведения которых мы надеемся получить производные с улучшенными относительно самого 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-карбоксамида фармакодинамическими характеристиками. Это возможно, если карбоксамидная группа не является частью фармакофорного фрагмента. Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния замещения по карбоксамидной группе соединения **1** на его противовирусную активность.

Для реализации поставленной задачи в качестве общего синтетического предшественника был выбран этиловый эфир 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (**2**). Целевые соединения получали в ходе нуклеофильного замещения в реакциях эфира **2** с различными аминами. Полученный таким образом ряд модифицированных по карбоксамидной группе производных соединения **1** был охарактеризован методами ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, чистоту веществ подтверждали методом ВЭЖХ.



Полученные соединения **3 (a-e)** переданы на исследования их биологической активности по отношению к вирусам гриппа и герпеса на базе лаборатории иммунологии ФГБУ «НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи» Минздрава России.

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Матвееву А.В. за помощь при проведении настоящего исследования.

Литература

1. Патент РФ №2624018 приоритет от 26 сентября 2016.

Пергалогенированные аналоги субфталоцианина – перспективные акцепторные материалы для органической электроники

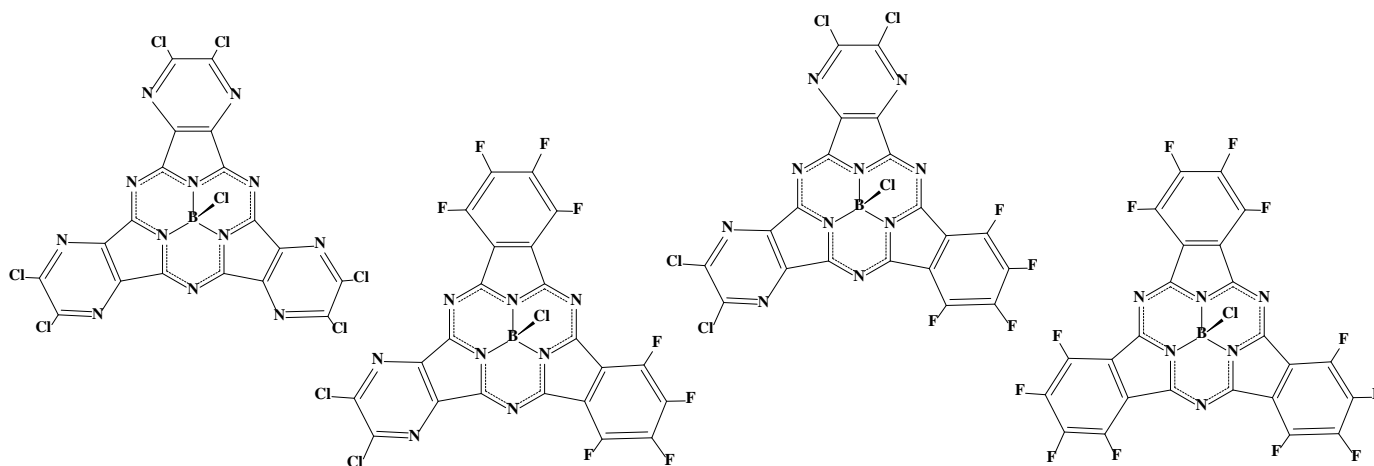
Ковкова Ульяна Петровна

Студентка 2 курса бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: kovkova.ulya@mail.ru

Введение заместителей в молекулу субфталоцианинов приводит к существенной модификации её свойств [1]. В отличие от субфталоцианина, используемого в качестве донорного слоя в устройствах органической электроники, его перфторированные аналоги проявляют электропроводность *n*-типа и являются акцепторами [2]. Также не только галогенирование, но и азазамещение в бензольных кольцах субфталоцианина можно использовать для проявления и усиления акцепторных свойств. В нашей работе мы впервые одновременно сочетали два метода модификации субфталоцианинов – и галогенирование, и азазамещение. Таким образом, нами при соконденсации тетрафторфталодинитрила и 5,6-дихлор-пиразин-2,3-дикарбонитрила в присутствии хлорида бора в *p*-ксилоле была получена серия пергалогенированных порфиразинов, содержащих дихлорпиразиновые и тетрафторбензольные фрагменты.



Строение полученных макроциклов было охарактеризовано с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии (^{11}B , ^{13}C , ^{19}F). Обсуждается влияние строения субпорфиразинового макроцикла на спектрально-люминесцентные свойства и поведение к протонодонорным средам.

Литература

1. Claessens C.G. et al. Chem. Rev. 2014, 114, 2192.
2. Dearden C.A. et al. Phys. Chem. Phys. 2014, 16, 18926–18932.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-13-01522)

Синтез и противовирусная активность гидрофобных пуриновых нуклеозидов

Коломатченко А.А.^{1,2}, Ословский В.Е.²

Студентка, 2 курс магистратуры

¹МИРЭА- Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

²Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук
(ИМБ РАН), Москва, Россия

E-mail: kolomatchenkoa@yandex.ru

N⁶-замещенные производные аденозина являются уникальной группой природных соединений, обладающих широким спектром биологической активности [1]. Недавно мы показали, что природный N⁶-бензиладенозин обладает высокой противовирусной активностью в отношении энтеровируса человека EVA71, однако оказался цитотоксичным [2]. С целью увеличения активности и снижения цитотоксичности была проведена оптимизация структуры N⁶-бензиладенозина. Одним из направлений модификации его структуры является введение функциональных заместителей в различные положения ароматического кольца. В ходе работы была получена библиотека новых производных N⁶-бензиладенозина, содержащих в ароматическом фрагменте заместители: Me, OMe, OH, CF₃, F, Cl, Br, I, включая получение моно-, ди- и три-замещенных производных с хорошими выходами (52-93%). Ряд производных был получен методом региоселективного алкилирования N⁶-ацетил-2',3',5'-три-О-ацетиладенозина как с алкилгалогенидами в присутствии оснований, так и со спиртами в условиях реакции Мицунобу. Также некоторые соединения были получены с использованием классической реакции аминирования 6-хлорпурина рибозида.

Другим направлением модификации структуры N⁶-бензиладенозина является возможность увеличения ароматической системы N⁶ заместителя. Для получения таких производных была использована реакция кросс-сочетания Соногашира с образованием C-C связи. В качестве исходного субстрата использовали N⁶-(4-йодбензил),N⁶-ацетил-2',3',5'-три-О-ацетиладенозин, вступающий в реакцию с терминальными алкинами. Реакция протекает в присутствии Pd(PPh₃)₄, CuI и Et₃N в THF при нагревании в течении 48-72 ч с высокими выходами (70-90%). Другим вариантом Pd-катализируемых реакций с образованием C-C связи является реакция Сузуки. Исходным субстратом являлся N⁶-(4-йодбензил),N⁶-ацетил-2',3',5'-три-О-ацетиладенозин, вступающий в реакцию с арилбороновыми кислотами в присутствии Pd(PPh₃)₄ в качестве катализатора, а также в присутствии K₂CO₃, превращающего малореакционноспособную бороновую кислоту в четырехкоординационный боронат. Реакция Сузуки протекала в THF при нагревании в течении 4-6 ч при интенсивном перемешивании с высокими выходами (70-80%). В ходе работы были оптимизированы условия реакции, определены важные характеристики для достижения наиболее высокой степени конверсии и изучены два варианта протекания реакции: прямая реакция с использованием в качестве исходного субстрата незащищенного N⁶-(4-йодбензил)аденозина; а также с использованием в качестве исходного субстрата N⁶-(4-йодбензил)-N⁶-ацетил-2',3',5'-три-О-ацетиладенозина с последующей стадией деблокирования.

Все полученные соединения были испытаны на биологическую активность в отношении ряда РНК-содержащих энтеровирусов (EVA71, вирусы Коксаки CVB1, CVA16, эховирус ECHO30, вирус полиомелита PV1). Большое количество новых аналогов N⁶-бензиладенозина подавляют репликацию EV71 в микромолярных и субмикромолярных концентрациях (0.07-1.0 мкМ) с низкой цитотоксичностью. Полученные результаты являются перспективными для создания новых прототипов лекарственных средств, направленных на лечение энтеровирусных инфекций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Проект 17-04-01939).

Литература

1. Drenichev M.S., Oslovsky V.E., Mikhailov S.N. *Curr Top Med Chem*, 2016, 16, 2562-2576.
2. Drenichev M.S., Oslovsky V.E., et al. *Eur J Med Chem*, 2016, 111, 84-94.

Синтез пятичленных галогензамещенных [N,O]-гетероциклических соединений и их превращения

Комаров А.И., Каретников Г.Л., Бондаренко О.Б.

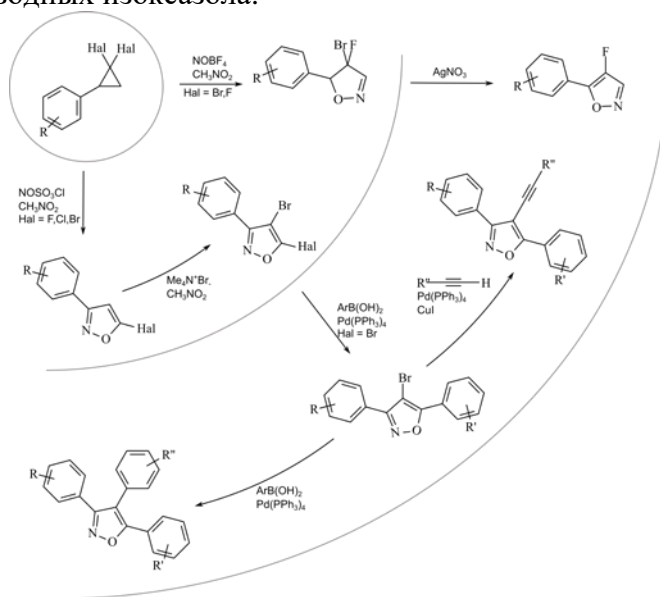
аспирант 4 г.о.

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
ars-chemistry@yandex.ru

Пятичленные N,O-содержащие гетероциклические соединения – изоксазолы и их производные – обладают широким спектром биологической активности: противовоспалительной, анальгетической, противоревматоидной и др. Известно достаточное количество лекарственных препаратов, содержащих в своей структуре изоксазольный фрагмент. Например, нестероидный противовоспалительный препарат Valdecoxib, антипсихотическое средство Risperidon, рецептор α -амино-3-гидрокси-5-метил-4-изоксазолпропионовой кислоты - мусцимол, передающие возбуждающие сигналы в синапсах.

В настоящей работе разработан подход к синтезу 5-галогенизоксазолов нитрозированием исключительно доступных *гем*-дигалогенциклопропанов. Показано, что в случае арилированных дихлор- и дибромциклопропанов реакция протекает хемо- и региоселективно. Выявлены закономерности, и определены факторы, влияющие на результат нитрозирирования *гем*-бромфторциклопропанов - характер заместителей в ароматическом кольце, тип нитрозирующего реагента, конфигурация исходного циклопропана, варьируя которые можно селективно получать 5-фторизоксазолы или 4-фторизоксазолины и 4-фторизоксазолы.

Показано, что 5-бромизоксалы могут служить удобными строительными блоками для создания более сложных гетероциклических структур: разработан удобный двухстадийный подход к синтезу несимметричных 3,5-диарилизоксазолов из 2-арил-1,1-дибромизоксазолов путем комбинации реакций нитрозирирования и кросс-сочетания. Предложены удобные универсальные условия для хлорирования, бромирования и иодирования 4-го положения изоксазольного цикла 3,5-диарил и 3-арил-5-галогенизоксазолов. Синтезированные 4,5-дигалогенизоксазолы открывают перспективы для проведения селективных превращений, что позволяет увеличить вариативность заместителей в изоксазольном цикле. Опираясь на реакции галогенирования и кросс-сочетания, из 3-арил-5-галогенизоксазолов можно получить целое семейство разнообразных производных изоксазола.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-01109.

Синтез производных спироиндолинонов на основе 5-метилен-3-замещенных имидазолидин-2,4-дионов

Кондратьева А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: sasha-kon96@yandex.ru

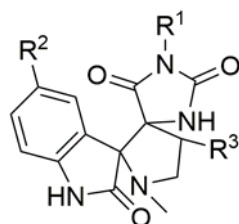
Белок p53 — транскрипционный фактор, являющийся опухолевым супрессором, функции которого способен блокировать его эндогенный ингибитор - белок MDM2. Таким образом, создание препаратов, ингибирующих белок-белковое взаимодействие p53-MDM2, на сегодняшний день является одним из активно развивающихся подходов к лечению раковых заболеваний [1].

Спироиндолиноны - класс биологически активных веществ, для которого была показана возможность эффективно блокировать взаимодействие p53-MDM2 [2].

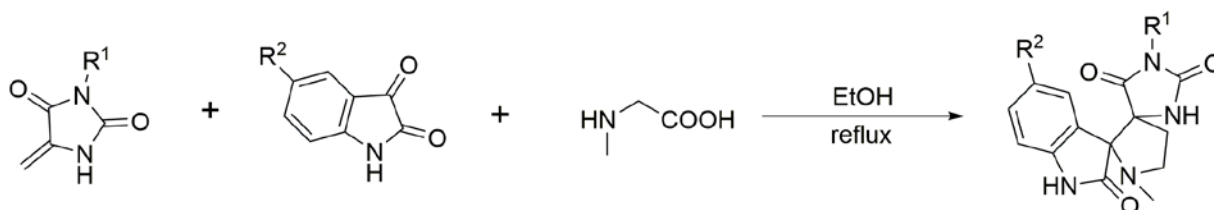
Ранее коллективом лаборатории БАОС химического факультета МГУ были синтезированы соединения на основе гидантоинов, содержащих спироиндолиноновое ядро, способных воздействовать на взаимодействие p53-MDM2 [3].

Поскольку для известных спироиндолинонов было показано нарушение взаимодействия p53-MDM2, варьирование заместителей в целевой структуре для определения надежной зависимости структура-активность является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка метода получения нового класса диспироиндолинонов, для которых $R^3=H$.



В основу получения целевых соединений легла реакция [3+2]-циклоприсоединения. В ходе взаимодействия из изатина и саркозина *in situ* происходит образование азометинида, который присоединяется к двойной связи 5-метилен-3-замещенных имидазолидин-2,4-дионов. В результате нами была получена серия диспиропроизводных спироиндолинонов на основе гидантоинового фрагмента.



Литература

1. Wang, Z. Sun, Y. Targeting p53 for Novel Anticancer Therapy // *Translational Oncology*. 2010, №3(1). p. 1–12.
2. Ding, K. Lu, Y. Nikolovska-Coleska, Z. Qiu, S. Ding, Y. Gao, W. Stuckey, J. Krajewski, K. Roller, P. Tomita, Y. Parrish, D. A. Deschamps, J. R. Wang, S. Structure-Based Design of Potent Non-Peptide MDM2 Inhibitors // *J. Am. Chem. Soc.* 2005, №127. p. 10130-10131.
3. Y. A. Ivanenkov, S. V. Vasilevski, E. K. Beloglazkina, M. E. Kukushkin, A. E. Machulkin, M. S. Veselov, N. V. Chufarova, A. Vanzcool, N. V. Zyk, D. A. Skvortsov, A. A. Khutorenko, A. L. Rusanov, A. G. Tonevitsky, O. A. Dontsova, A. G. Majouga, Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015, №25. p. 404-409.

Четырехпалубные сэндвичевые комплексы лантанидов (III): синтез и спектральные свойства

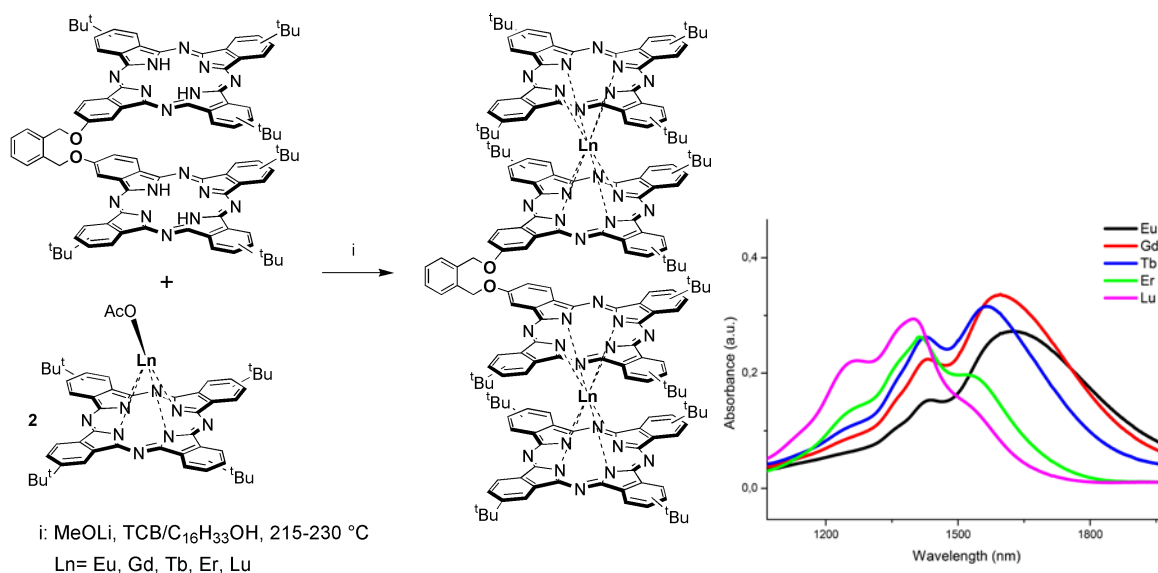
Коростей Юлия Сергеевна

Аспирант

Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: jkorostei@mail.ru

На сегодняшний день фталоцианины применяются во многих областях, в том числе, в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации и как молекулярные магниты. Комплексы лантанидов сэндвичевого строения являются перспективными соединениями в этих направлениях.



В ходе данного исследования был осуществлен синтез ряда четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов(III), исходя из фталоцианинового лиганда *clamshell* типа и соответствующих монофталоцианинов по адаптированной нами методике с высокими выходами вплоть до 90%. Методом термогравиметрии было установлено, что данные комплексы стабильны вплоть до 350 °С. Изучение спектральных свойств показало наличие интенсивного поглощения в ближней ИК области. Установлено, что характер и положение полос поглощения синтезированных комплексов определяется природой лантанидов. Так, с увеличением ионного радиуса наблюдается bathochromic смещение основных полос как в видимой, так и в ближней ИК области от 1262 до 1618 нм для Ln = Lu и Eu, соответственно. Данные ЭПР ($g = 2.0046$) в совокупности с ЭСП свидетельствуют о существовании синтезированных соединений в виде свободных радикалов. Электрохимическое исследование показало наличие трех волн окисления и трех волн восстановления в интервале потенциалов от -2.5 до 1.5 В, что согласуется с данными для классических дифталоцианинов. Обнаружено смещение потенциалов в анодную область с увеличением ионного радиуса лантанида. Изучение магнитных свойств полученных комплексов продемонстрировало преимущество комплексов Tb перед остальными исследуемыми комплексами.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить синтезированные комплексы в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации, молекулярных магнитов, а также ИК меток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197)

Синтез энантимерно-чистых α -аминоспиртов

Коршунова К.И.¹, Назарова А.С.¹, Герасимова Т.С.²

¹студент, ² аспирант

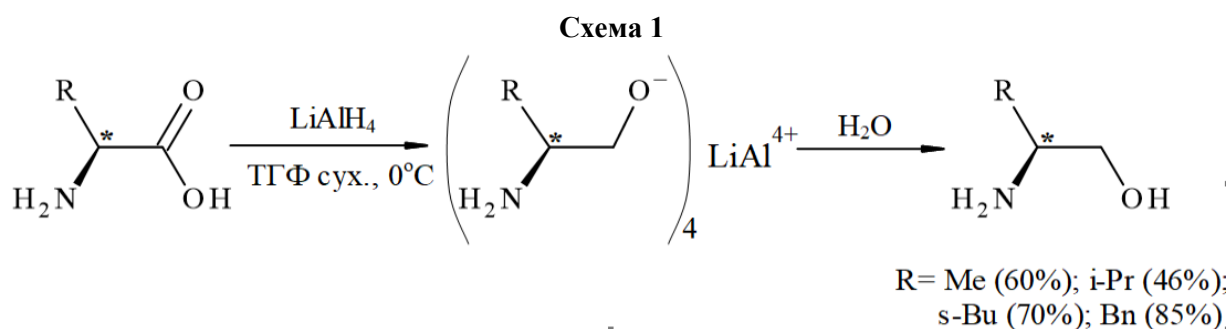
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: ksenia.99.99@mail.ru

В природе наиболее широко распространены хиральные молекулы. Прежде всего, это молекулы аминокислот, входящих в состав белков. Для живых организмов, как правило, характерны L-аминокислоты.

Использование каких-либо энантимеров в агрохимии является малоизученным направлением. Для решения задачи синтеза новых синтетических аналогов фитогормонов предполагается использование хиральных аминоспиртов. Это позволит расширить спектр биологической активности конечных соединений.

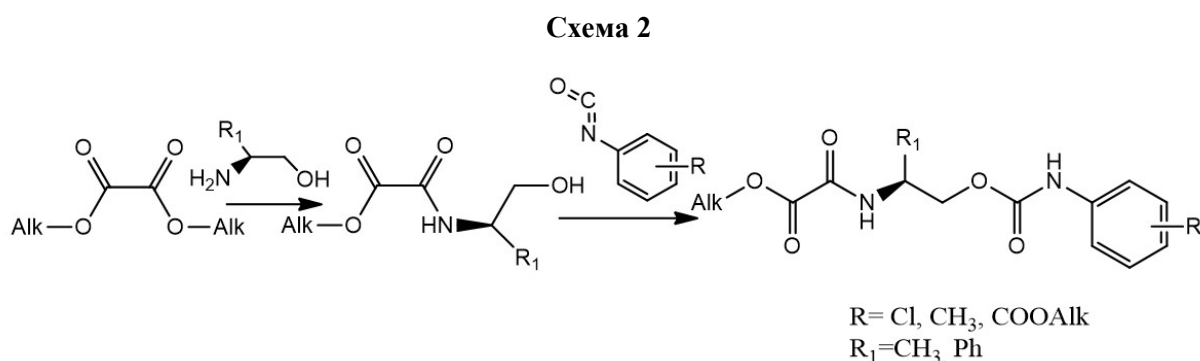
Хиральные аминоспирты были получены нами из доступных природных аминокислот по схеме 1. В реакции использовали L-аланин (R=Me); L-валин (R=i-Pr); L-изолейцин (R=s-Bu) и L-фенилаланин (R=Bn).



Можно заметить, что, поскольку хиральный атом углерода в ходе реакции не затрагивается, исходная L-конфигурация в молекуле сохраняется.

Для получения алкилоксамоилэтилзамещенных мочевины и карбаматов с хиральным центром при синтезе целевых соединений в качестве спейсера вместо аминоэтанола был использован ряд хиральных аминоспиртов. Преимущественно использовались L-изомеры ввиду их более высокой биологической активности при низкой стоимости.

В ходе работы были получены следующие β -оксалиламинозамещенные O-этил-N-арилкарбаматы, содержащие оптический центр (Схема 2).



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00492 А.

Синтез 4-метоксифенил-тетрапиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов

Косов А.Д.

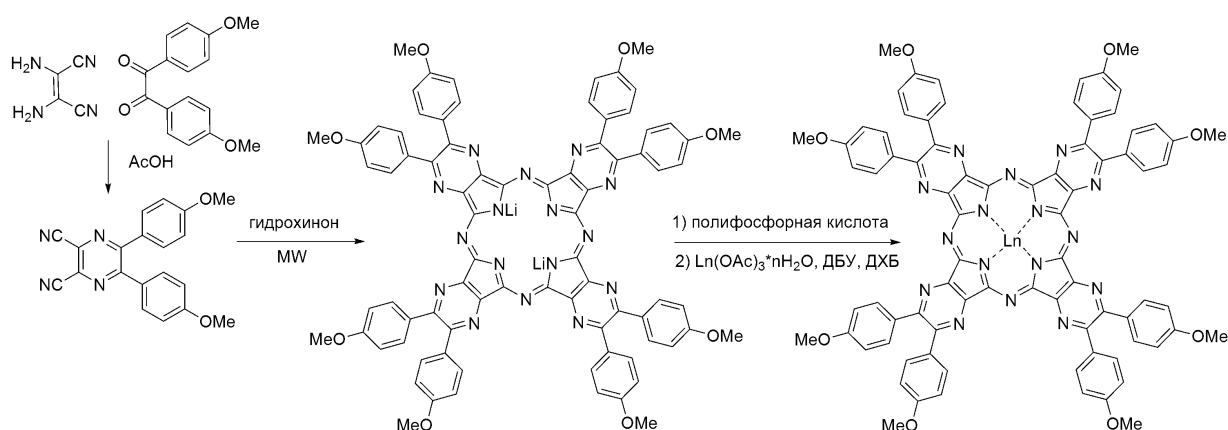
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kosov.a.d@yandex.ru

Модификация порфиразинового макрокольца электронодефицитными пиразиновыми фрагментами приводит к появлению нелинейнооптических, сенсорных и полупроводниковых свойств *n*-типа. Внедрение метоксигруппы в *para* положение фенильного заместителя тетрапиразинопорфиразина способствует увеличению растворимости целевого соединения.

Настоящее исследование посвящено синтезу и исследованию оптических свойств новых 4-метоксифенилзамещенных тетрапиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов.



Разработан эффективный многостадийный подход к синтезу тетрапиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов, включающий в себя темплатный синтез дилитиевого комплекса, стадию демеаллирования в среде полифосфорной кислоты и последующее металлирование солями лантанидов. Темплатный синтез проводился в среде гидрохинона, который одновременно является восстановителем, активирующим процесс макроциклизации. Строение целевых соединений подтверждено методами масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК-3115.2018.3 и 18-33-00519 мол_а.

Синтез терпиридиновых комплексов Ru(II) и исследование влияния растворителя на их фотофизические свойства

Костенко Е.А.

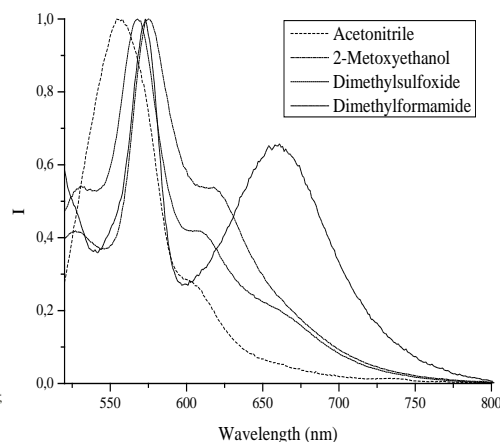
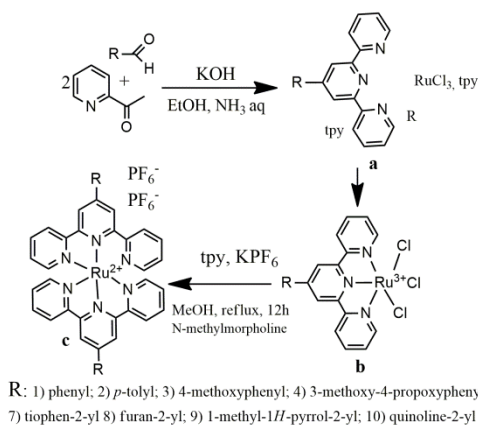
Студент

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

E-mail: mausjan@yandex.ru

Комплексы Ru(II) с лигандами полипиридинового ряда уже достаточно давно привлекают внимание исследователей. Причиной такого большого интереса являются легкость образования данных комплексов, их высокая химическая стабильность, способность к поглощению в видимой области света, относительно интенсивное и длительное свечение, а также способность претерпевать обратимые окислительно-восстановительные процессы как в основном, так и в возбужденном состояниях. В результате этого, получающиеся комплексные соли могут найти применение при создании новых материалов благодаря наличию фотолюминесцентных свойств, могут участвовать в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах, выступать в качестве фотосенсибилизаторов. Одним из наиболее известных классов таких лигандов являются производные 2,2':6',2"-терпиридина.

В рамках данного исследования был синтезирован ряд терпиридиновых комплексов Ru(II). Для всех соединений было найдено время жизни возбужденного состояния и квантовый выход люминесценции в растворе в ацетонитриле при комнатной температуре. Из исследованных соединений наибольшим квантовым выходом обладает 4'-(хинолин-2-ил)-2,2':6',2"-терпиридин, для которого была изучена зависимость фотофизических свойств от растворителя. Наибольший квантовый выход у данного рутениевого комплекса в диметилформамиде составил $8.3 \cdot 10^{-3} \%$.



Автор выражает искреннюю благодарность Елисеенкову Е.В., а также своему научному руководителю Боярскому В.П. за участие в обсуждении полученных результатов и помощь при оформлении тезисов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 18-03-00119. Работы проводились с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия».

**Синтез 2-амино-бут-1-ен-1,1,3-трикарбонитрилов восстановлением
арилметиленовых производных димера малононитрила**

Котлова И.А.,¹ Доценко В.В.^{1,2}

Студент, 2 курс бакалавриата

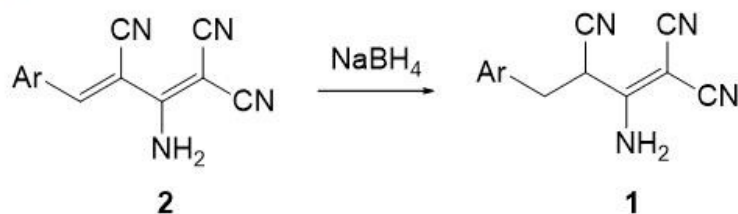
¹Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
Краснодар, Россия

²Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: kot-tlova@mail.ru

Арилметиленпроизводные димера малононитрила (АМДМ) являются одними из наиболее перспективных и удобных объектов для получения разнообразных аддуктов по реакции Михаэля и продуктов их циклизации [1,2]. Это обусловлено наличием в структуре АМДМ сопряженной системы кратных связей, циано- и аминогрупп, а также различных функциональных заместителей ароматического кольца. Большое число работ посвящено изучению реакции Михаэля с использованием в качестве акцепторов АМДМ [1,3]. В то же время, продукты селективного восстановления двойной связи в АМДМ не были описаны в литературе.

Нами были получены замещенные 2-амино-бут-1-ен-1,1,3-трикарбонитрилы **1** путем действия боргидрида натрия в полярных растворителях на соответствующие арилметиленпроизводные димера малононитрила **2**. Последние легкодоступны реакцией димера малононитрила [4] с ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств основания [3]. Продукты восстановления получали в виде белых кристаллических порошков с выходами 23-79 %. Строение продуктов доказано комплексом спектральных методов. Полученные соединения **1** могут быть пригодны для использования в качестве исходных реагентов для дальнейших реакций гетероциклизации. В настоящее время ведутся работы в данном направлении.



Ar = 4-НОС₆Н₄, 2-NO₂С₆Н₄, 4-МеОС₆Н₄, 4-Ме₂NC₆Н₄, 2-тиенил, 4-BrС₆Н₄.

Литература

1. Доценко, В. В., Кривоколыско, С. Г., Семенова, А. М.: Реакции гетероциклизации с участием димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) // Химия гетероциклических соединений. 2018, Т. 54(№11), с. 989–1019
2. Shaabani, A., Hooshmand, S. E.: Malononitrile dimer as a privileged reactant in design and skeletal diverse synthesis of heterocyclic motifs // Molecular diversity. 2018, Vol. 22. №. 1. p. 207-224.
3. Алексеева, А. Ю. Арилметиленпроизводные димера малононитрила в MIRC процессах. Дисс. канд. хим. наук, Чебоксары, 2014. 180 с.
4. Mittelbach, M.: An improved and facile synthesis of 2-amino-1,1,3-tricyanopropene // Monatshefte fur Chemie. 1985, Vol. 116, p. 689-691.

Синтез (2*H*-азирирн-2-ил)карбонилазидов и исследование их реакционной способности

Криволапова Ю. В., Фунт Л. Д., Хлебников А. Ф.

Студент, 4 курс бакалавриата

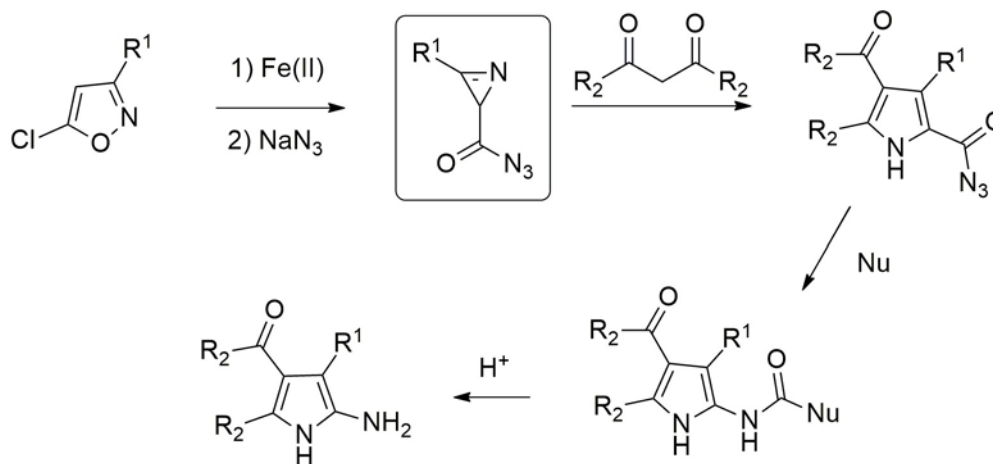
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: jula105578@gmail.com

Разработка новых методов функционализированных азотсодержащих гетероциклических соединений, использующихся в молекулярном дизайне прогрессивных материалов и лекарственных средств, является актуальной задачей. Недавно в нашей лаборатории был разработан способ генерирования *in situ* 2*H*-азирирн-2-карбонил хлоридов путем Fe(II)-катализируемой изомеризации 1-арил-5-хлоризоксазолов [1]. Нами установлено, что последующее нуклеофильное замещение хлора азид-ионом позволяет получать ранее неизвестные (2*H*-азирирн-2-ил)карбонилазиды с высоким синтетическим потенциалом. Они, например, вступают в реакции с различными 1,3-дикетонами с образованием пиррольного кольца, содержащего в α -положении ацилазидную группу. Дальнейшая перегруппировка Курциуса и взаимодействие с нуклеофильным агентом приводят к продукту, из которого в одну стадию может быть получен α -аминопиррол. Возможность использования разных хлоризоксазолов, дикетонов и нуклеофилов на соответствующих стадиях процесса позволяет значительно расширить область применения описанных выше реакций.

Таким образом, в ходе данной работы были получены различные (2*H*-азирирн-2-ил)карбонилазиды, изучена их реакционная способность по отношению к β -дикетонам и дальнейшие превращения синтезированных новых производных пиррола.



Литература

1. Mikhailov K.I., Galenko E.E., Galenko A.V., Novikov M.S., Ivanov A.Y., Starova G.L., Khlebnikov A.F. *J. Org. Chem.*, **2018**, 83 (6), 3177-3187

Синтез производных имидазола с использованием трифлата цинка

Крюкова А.В., Бахолдина А.Г.

Студент

МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
Москва, Россия

E-mail: anna_krukova.2011@mail.ru

Гетероциклические соединения известны своей биологической активностью и чрезвычайно важны для широкого спектра синтетических, фармацевтических и промышленных применений. Существует большой диапазон биологических действий, проявляемых многими соединениями, содержащими пятичленные гетероциклические кольца в своей структуре. Производные имидазола, являясь представителями данного класса органических соединений, также показывают различные фармакологические активности: противовоспалительные, противовирусные, обезболивающие и т.д. Поиск новых биологически активных гетероциклических аналогов имидазола является актуальной задачей в области медицинской химии [1].

Реакция синтеза производных имидазола заключается в аминировании пропаргиламинов и их циклизации, катализируемой трифлатом цинка [2]. Нами были получены соединения с различными ароматическими и алифатическими заместителями как по аминному, так и по имидазольному фрагментам (рис. 1).

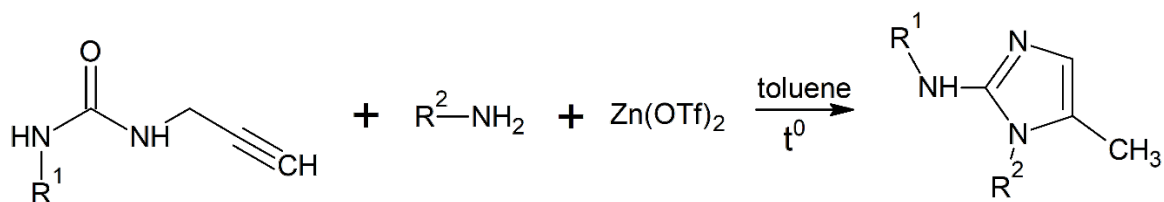


Рис. 1. Схема синтеза производных имидазола с использованием трифлата цинка

Анализ выделенных продуктов реакции показал, что в процессе синтеза часто образуются побочные соединения – производные 4-метил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-она - в отношении 3:2 к искомому производному имидазола. Для увеличения выхода целевого продукта была проведена оптимизация синтеза. Нами был проведен подбор растворителя, катализатора циклизации, соотношения реагентов, времени и температуры прохождения реакции. Структуры синтезированных соединений были подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

Литература

1. Gupta V., Kant V. A review on biological activity of imidazole and thiazole moieties and their derivatives //Science International. – 2013. – Т. 1. – №. 7. – С. 253-260.
2. Krasavin M. et al. Conjugation of a 5-nitrofuranyl moiety to aminoalkylimidazoles produces non-toxic nitrofurans that are efficacious in vitro and in vivo against multidrug-resistant Mycobacterium tuberculosis //European journal of medicinal chemistry. – 2018. – Т. 157. – С. 1115-1126.

Присоединение диарилфосфитов к циклогексену

Кузнецова Е.А., Плотникова А.В., Колпакова Е.В., Курамшин А.И.

Студент, аспирант, ассистент, доцент

Казанский (Приволжский) федеральный университет

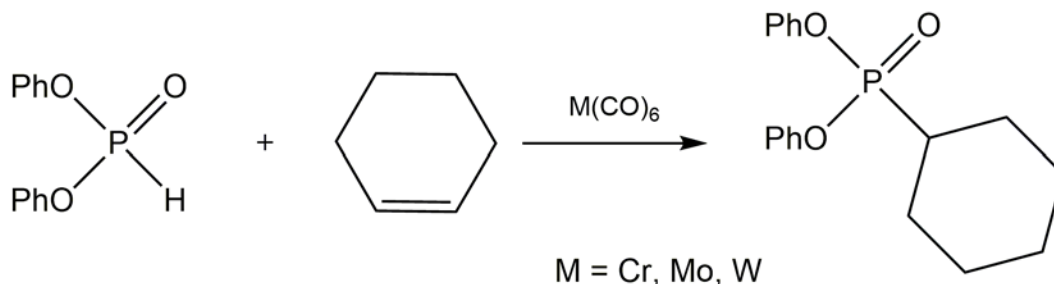
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: sherlok@live.ru

В настоящее время интерес к химии фосфорорганических соединений непрерывно возрастает. Это связано с постоянно растущим значением фосфорорганических соединений для различных областей народного хозяйства и техники. Они используются в органическом синтезе, фармацевтике, материаловедении, – и это далеко не полный перечень их применения.

Так, для образования связей Р–С путем гидрофосфорилирования непредельных соединений, инертных в классических условиях реакции Пудовика [1], можно применять гомогенный металлокомплексный катализ. Каталитические процессы присоединения к кратным связям отвечают принципу атомной экономии зеленой химии. В настоящий момент большая часть реакции каталитического присоединительного образования связи Р–С ускоряется комплексами платины и палладия. Высокая стоимость и токсичность металлов 10-й группы приводит к необходимости поиска замены их производных комплексами более дешёвых и проявляющих меньшую опасность для организма переходных металлов. В качестве возможных кандидатур можно рассматривать производные металлов группы хрома.

В рамках начатого нами ранее поиска [2] систем каталитического фосфолирования олефинов, инертных к нуклеофильному присоединению диорганилфосфористых кислот, нами исследована реакция циклогексена с дифенилфосфитом.



Продуктом реакции является О,О-дифенил(циклогексил)фосфонат. Изучено влияние полярности растворителя и типа металлокомплексного катализатора на протекание реакции. Подобраны оптимальные условия проведения реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00445.

Литература

1. Коновалова И.В., Бурнаева Л.М. Реакция Пудовика / Казань: Изд-во Казанского университета, 1991.
2. Плотникова А.В., Курамшин А.И., Колпакова Е.В., Галкин В.И. Стабилизация гидрокси-таутомерной формы диметилфосфита в координационной сфере карбонильных комплексов металлов 6 группы // Журн. общ. хим. 2018, Т. 88, №. 9.

Разработка метода синтеза 4-(3,4-диметилфенил)циклоалкандикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнанный фрагменты

Кузнецова К.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Ярославский государственный технический университет,

Химико-технологический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: kseiniya.kysya96@gmail.com

Потребность в новых полимерных материалах с точными молекулярными структурами продолжает увеличиваться и в настоящее время. Среди различных классов термостойких полимеров видное место занимают полиимиды благодаря сочетанию хороших термических, диэлектрических и физико-механических свойств. Из полиимидов изготавливают пленки гибких дисплеев, солнечных элементов и других гибких электронных устройств. Использование пленки в качестве электроизоляции позволяет увеличить удельную мощность и надежность электромашин, механизмов и приборов, повышает температуру их эксплуатации, уменьшает объем и вес [1-2]. Однако существуют и нежелательные свойства полиимидов, они имеют высокую температуру плавления и из-за своей жесткости цепи не растворяются во многих органических растворителях, что ограничивает их применение.

При введении в макромолекулы полиимидов алициклических фрагментов, объемных молекул приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик, которые находят применение в медицине, оптике, микроэлектронике и других областях, прежде всего как термостойкие диэлектрики [3].

Целью нашей работы является синтез полупродуктов для полуароматических тетракарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнанный фрагменты. В представленной работе нами были подобраны условия реакции: различные катализаторы, количество катализатора, интервал температур и время реакции.

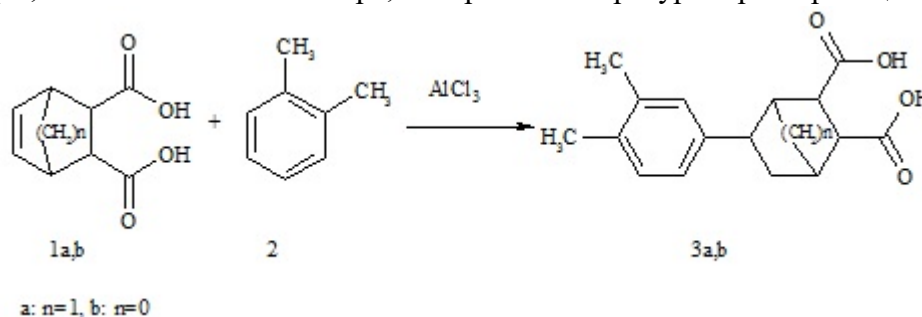


Схема 1

Литература

1. Eguchi, Y. Critical phenomenon during drying of semiaromatic, transparent and soluble polyimide cast films: real-time observation of birefringence and other integrated parameters / Y. Eguchi, E. Unsal, M. Cakmak // *Macromolecules*. - 2013. - Vol. 46.
2. Ogata, Y. Aggregation Behavior of Organic-Soluble Semi-Aromatic Polyimides in *N*-Methylpyrrolidone Systems / Y. Ogata, K. Fujita, M. Nakanishi, M. Okaniwa, M. Sekiguchi // *Journal of polymer science*. - 2012. - Vol. 50 - P. 1312-1320.
3. Shigeaki, M. Liquid crystal display device / Shigeaki Mizushima, Tatsuo Shimasaki, Tuneso Nakamura, Norico Watanabe // *J. Angew. Chem*. - 1990. - V.63. - P.311.

Синтез 1,2,4-триазол-3-ил-1,2,4-оксадиазолов - потенциальных субстратов пуриннуклеозид фосфорилаз (ПНФ).

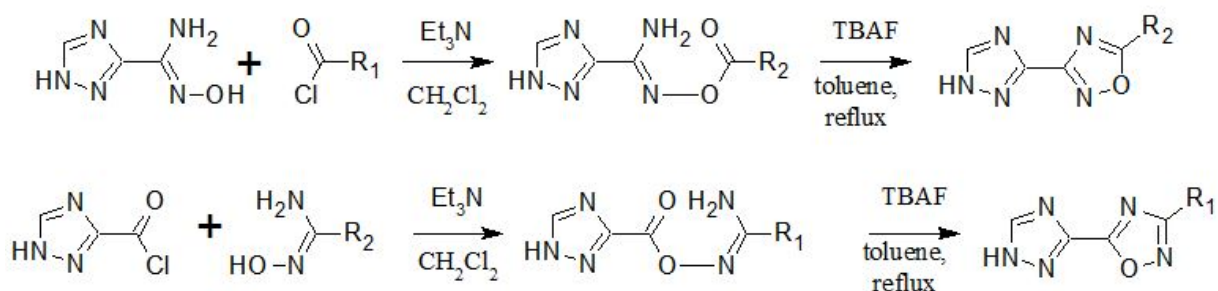
Кузнецова К.И., Журило Н.И.

Студентка 2-го курса магистратуры, ассистент

МИРЭА Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
факультет биотехнологии и органического синтеза, Москва, Россия
E-mail: kse77kuz@yandex.ru

Изостерическая замена функциональных групп - распространённый метод поиска новых активных аналогов лекарственных препаратов. Исследования нашей лаборатории относятся к изучению свойств изостерических аналогов рибавирина, известного противовирусного препарата [1]. 1,2,4-Триазол-3-ил-оксадиазолы являются биоизостерами 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов - гетероциклического основания рибавирина, известного субстрата ПНФ. Ранее мы сообщали о разработанном нами способе синтеза замещенных 1,2,4-триазол-3-ил-1,3,4-оксадиазолов [2], многие из которых также оказались субстратами ПНФ.

В роли других изостерических аналогов 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов мы предлагаем соединения, содержащие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент в третьем положении 1,2,4-триазола. В нашей лаборатории был разработан удобный способ получения таких соединений по следующим схемам:



Были синтезированы 13 соединений, их структура подтверждена методами ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. В настоящее время изучаются биологические свойства полученных триазолил-оксадиазолов, в частности субстратная специфичность пуриннуклеозид фосфорилаз по отношению к этим соединениям и возможность получения из них нуклеозидных аналогов химико-ферментативным способом.

Литература

1. Zhurilo N. I., Chudinov M. V., Matveev A. V., Smirnova O. S. и др. Isosteric ribavirin analogues: Synthesis and antiviral activities // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2018. V. 28, № 1. P. 11-14.
2. Кузнецова К.И., Журило Н.И. Синтез 5-замещенных 2-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,3,4-оксадиазолов. [Электронный ресурс] / Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» /. М.: МАКС Пресс, 2018. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM)

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов.

Фталоцианиновые комплексы планарного и сэндвичевого строения элементов начала ряда лантанидов: синтез, изучение физико-химических свойств.

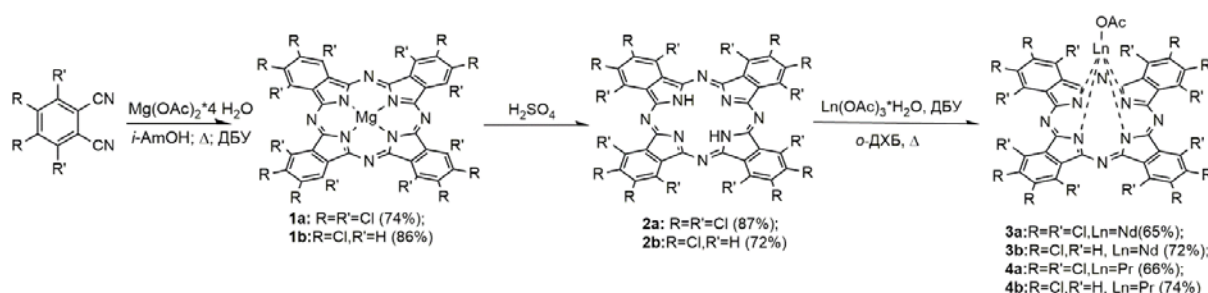
Кузьмина Е.А.

аспирант 1 з/о

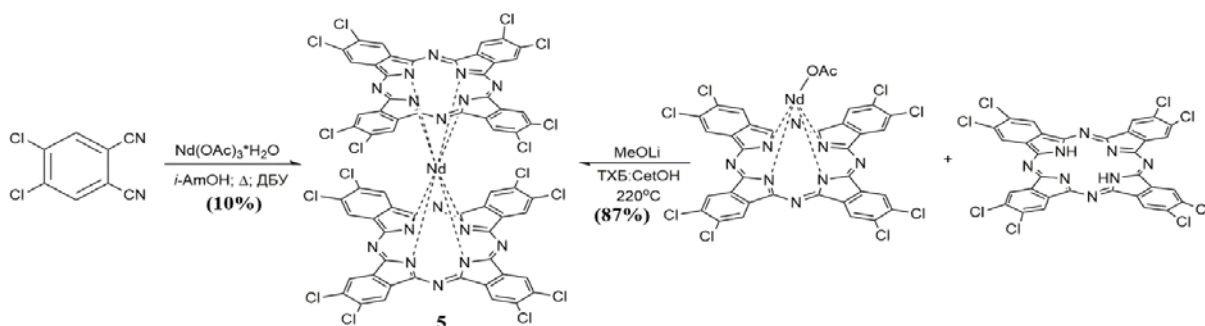
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: lena.kuzmina94@gmail.com

Разработан селективный метод синтеза новых окта- и гексадекахлорзамещенных фталоцианинатов лантанидов (III) начала ряда. Целевые соединения получены в три стадии: темплатный синтез магниевых комплексов **1a,b**, деметаллирование с образованием свободных лигандов **2a,b** и металлирование лигандов ацетатами соответствующих лантанидов.



Показано, что при попытке темплатного синтеза комплексов **3** и **4** из соответствующих нитрилов образуется смесь моно и бисфталоцианиновых комплексов. Бисфталоцианинат неодима **5** выделен из смеси в индивидуальном виде методом гелепроникающей хроматографии. Обнаружено, что данный комплекс образуется в виде стабильной восстановленной (анионной) формы. Направленный метод синтеза комплекса **5** осуществлен на основе готовых синтетических блоков – монофталоцианинового комплекса и соответствующего лиганда. Синтез проводился в смеси растворителей 1,2,4-трихлорбензол и цетиловый спирт, в присутствии каталитических количеств метилата лития, в качестве основания.



Все целевые соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК и ¹H ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197).

Полифункциональные производные *p*-трет-бутилтиакаликс[4], тетразамещенных по нижнему ободу сложноэфирными, амино- и алкилсульфонатными фрагментами: синтез и взаимодействие с биополимерами

Кунафина А.Ф., Якимова Л.С., Падня П.Л., Стойков И.И

Студент

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

E-mail: ais.kunaf@yandex.ru

В настоящее время исследования процессов молекулярной самосборки (самоорганизация, самоассоциация) занимают важное место в области супрамолекулярной химии. Явление самосборки открывает новые области применения различного типа соединений в качестве рецепторных систем, катализаторов и новых материалов. Одним из наиболее результативных подходов к синтезу рецепторных структур, способных к супрамолекулярной самосборке, является целенаправленная функционализация макроциклической платформы. В качестве компонентов самособирающихся систем можно использовать синтетические макроциклические платформы – (тиа)каликс[4]арены, которые предоставляют уникальную возможность дизайна синтетических рецепторов.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе каликсаренов представляют собой класс амфифильных соединений, которые, проявляя гидрофильные и гидрофобные свойства, аналогично свойствам немакроциклических ПАВ, обладают способностью включать молекулы «гостей» в ароматическую полость. Более того, изменяя природу полярной части, их положение в структуре каликсарена (верхний или нижний обод), размер макроцикла – каликс[*n*]арена, длину алкильного линкера между макроциклическим кольцом и гидрофильной частью, возможно получение ряда амфифильных соединений с различными величинами критических концентраций мицеллообразования и агрегационными свойствами.

В связи с этим, разработка новых методик получения полифункциональных производных (тиа)каликс[4]аренов, содержащих, наряду с рецепторными функциями (аминогруппы, аммонийные, карбоксильные, сложноэфирные) для селективного распознавания биологически важных соединений, дополнительные группы, придающие макроциклу свойства ПАВ, несомненно, является актуальным исследованием.

В настоящей работе синтезирован ряд полифункциональных производных *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенных по нижнему ободу сложноэфирными, амино- и алкилсульфонатными фрагментами, и изучена агрегация тетразамещенных сульфобетаиновых производных *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов. Впервые на основе тетразамещенных по нижнему ободу *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих фрагменты *N,N*-диметилпропан-1,3-диамина в конфигурации конус, и 1,3-пропансультона и 1,4-бутансультона синтезированы новые сульфобетаиновые производные *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Методом динамического светорассеяния изучена агрегация тетразамещенных сульфобетаиновых производных *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, различающихся длиной алкильного линкера (пропилиденный и бутилиденный) в воде в присутствии и отсутствии катиона серебра. Установлено, что в отсутствие нитрата серебра обе системы характеризуются высокой полидисперсностью. При добавлении нитрата серебра полидисперсность уменьшается, вследствие образования наноразмерных агрегатов.

**Реакция Манниха в синтезе новых производных
спиро[1,3,5,9]тетрааза[7,11]метано[1,3,5]триазино[1,2-а][1,5]диазоцина**

Курскова А.О., Фролов К.А.

Аспирант, I курс

*Луганский национальный университет имени Владимира Даля,
факультет естественных наук, Луганск, Украина*

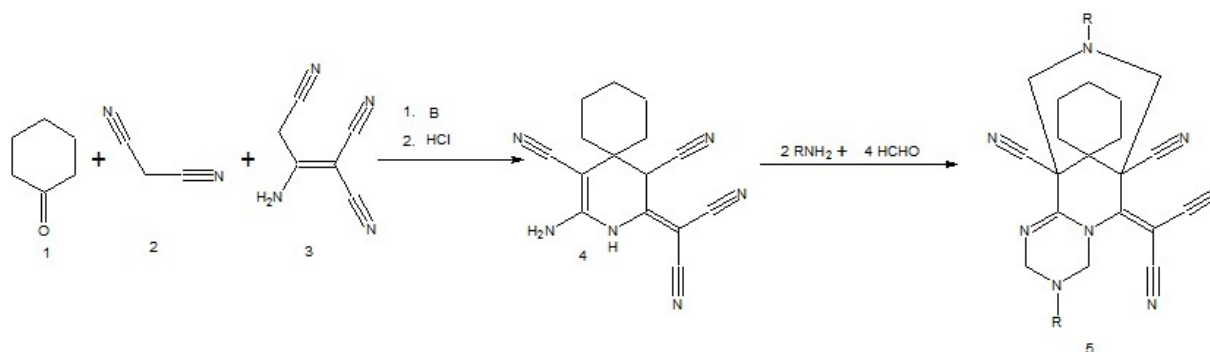
E-mail: kursanna120293@gmail.com

Реакция Манниха широко используется во многих известных синтезах лекарственных препаратов или природных веществ[1-3].

Продолжая наши исследования в области поведения метиленактивных производных в условиях реакции Манниха, нами изучена реакция взаимодействия циклогексанона **1**, малононитрила **2**, с димером малононитрила **3**. Установлено, что в условиях основного катализа и последующего подкисления HCl (конц.) до pH = 4 данная реакция приводит к образованию дикарбонитрила **4** с выходом 67% (B = KOH в EtOH) и 73% (B = EtONa в EtOH).

При взаимодействии соединения **4** с избытком формальдегида и 2.3 кратным избытком первичных аминов при непродолжительном кипячении в EtOH образуются новые производные триазинов **5** с колеблющимися выходами 25-90%. Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, желтоватых оттенков.

Строение соединений **4** и **5** подтверждается данными ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, ИК-спектроскопии, ВЭЖХ-МС а также элементного анализа.



B = KOH; EtONa

R = изобутил; пропил; *p*-C₆H₄-CH₃; C₆H₅; CH₃

Литература

1. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Химия гетероцикл. соединений*, 2015, **51**,109.
2. В. Р. Ахметова, Г. Р. Надыргулова, З. Т. Ниатшина, У. М. Джемилев, *Химия гетероцикл. соединений*, 2009, **51**,1443.
3. В. Р. Ахметова, Е. Б. Рахимова, *Журн. орган. химии*, 2014, **50**, 1727.

Новый автокатализируемый трехкомпонентный подход к 3-алкиламино-5-гидрокси-5-полифторалкилциклогекс-2-ен-1-онам

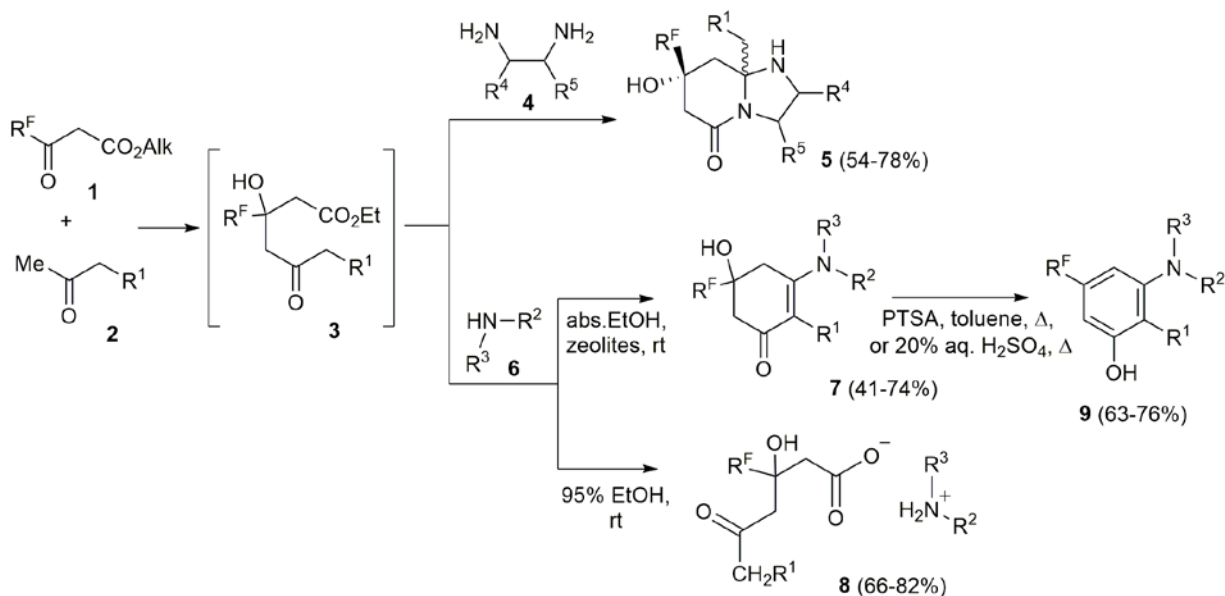
Куш С.О.

Аспирант, 1 год обучения

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: kushch.sv@gmail.com

Ранее в нашей лаборатории открыта новая трехкомпонентная реакция полифторалкил-3-оксоэфиров **1**, метилкетонов **2** и этандиаминов **4**, приводящая к образованию новых гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридинов **5** [1].



R^F = HCF₂, CF₃, H(CF₂), C₂F₅, C₃F₇; R¹ = H, Me, Pr; R² = H, R³ = *c*-C₃H₅, *c*-C₆H₁₁, *c*-C₃H₅, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, (CH₂)₂N(Me)₂, CH₂Ph, CH₂C₆H₄-F, CH₂C₆H₃(OMe)₂, furfuryl; R², R³ = pyrrolidinyl, piperidinyl; R⁴ = H, Me, Ph; R⁵ = H, Ph.

В настоящей работе найдено, что замена в трехкомпонентной циклизации диамина **4** на моноамин **6** приводит к образованию 3-алкиламино-5-гидрокси-5-полифторалкилциклогекс-2-ен-1-онов **7**. Исследованы границы применимости новой реакции, а также условия для ее наиболее эффективного прохождения. В ходе исследования механизма этих превращений показано, что ключевыми интермедиатами в циклизации являются гидроксикетозефиры **3**, образующиеся за счет альдольного присоединения метилкетона **2** к полифторацильной группе сложного эфира **1**. Установлено, что в присутствии воды реализуется конкурентный маршрут взаимодействия полифторалкил-3-оксоэфиров **1** с метилкетонами **2** и алкиламинами **6**, приводящий к алкиламмонийным солям гидроксикетокарбоксилатов **8**. Дегидратация аминциклогексенонов **7** открывает путь к синтезу 3-алкиламино-5-полифторалкилфенолов **9**, которые проявили умеренную противогрибковую активность против восьми патогенных штаммов грибов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00342), аналитические исследования выполнялись с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» ИОС УрО РАН.

Литература

1. M.V. Goryaeva, Ya.V. Burgart, Yu.S. Kudyakova, M.A. Ezhikova, M.I. Kodess, P.A. Slepukhin and V.I. Saloutin // *European Journal of Organic Chemistry*. 2015, № 2015 (28), p. 6306-6314.

Синтез и биотестирование новых производных подофиллотоксина

Лаврушкина Е.А., Зефилов Н.А.*

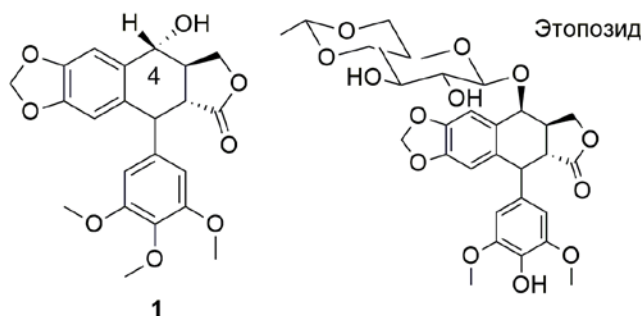
Студентка 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: villimerkucio@mail.ru

Противоопухолевое действие подофиллотоксина и некоторых его аналогов обусловлено либо способностью взаимодействовать с клеточным белком тубулином и ингибировать его полимеризацию до микротрубочек, либо взаимодействием с другими молекулярными мишенями, главным образом, с ферментом ДНК топоизомеразой II (характерно для клинически используемого этопозид). Возможность действия на разные мишени делает молекулу подофиллотоксина привлекательным соединением-лидером для создания ее аналогов. К настоящему моменту получено и протестировано множество С4-производных природной молекулы, однако абсолютное большинство из них малоактивно. Интересно то обстоятельство, что среди небольшого количества очень активных соединений есть несколько С4-производных подофиллотоксина с мостиковыми группировками. В данной работе нами получена новая серия сложных и простых эфиров подофиллотоксина с нестандартными фрагментами, содержащими мостиковые группировки.



Так, реализован синтез сложного эфира природной молекулы с *рац-эзо*-(индоло[2,3-*b*])бицикло[3.2.1]окт-2-ен-6-карбоновой кислотой (схема 1), которая получена в три стадии из бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона по описанной ранее методике [1], включающей в себя «сужение» цикла в исходном кетоне, реакцию Фишера с гидрохлоридом фенилгидразина и гидролиз образовавшегося метил 2-оксобицикло[3.2.1]октан-6-карбоксилата.

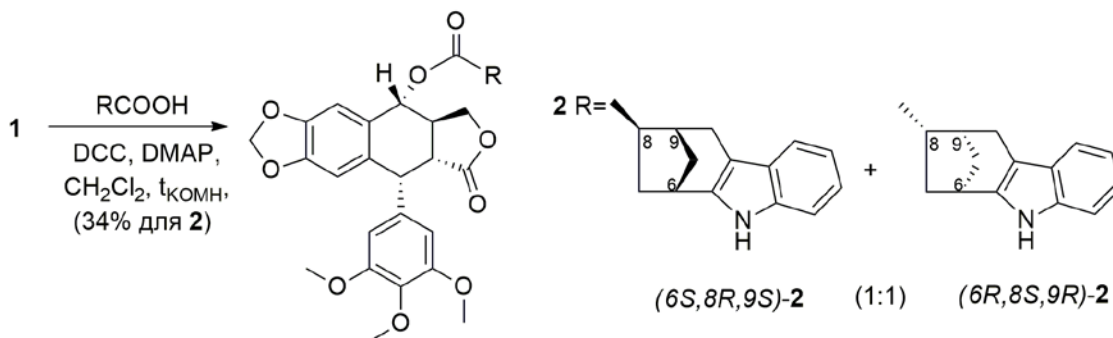


Схема 1.

Целевое соединение получено в виде смеси диастереомеров и протестировано на антипролиферативную активность и эффект на сеть микротрубочек клеток эпителиальной легочной карциномы человека A549.

Литература

1. Baranova T.Yu., Averina N.V., Zyk N.V., Zefirov N.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Zefirova O.N. // Mendeleev Commun., 2009, 19, 10–11.

***Научный руководитель: д.х.н., профессор О.Н. Зефирова**

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 18-03-00524) и ОХНМ РАН.

Синтез дииминовых лигандов для координационных соединений Fe(II),
способных изменять спиновое состояние

Лакиенко Г. П.¹, Кочнев А.Р.²

Студент, аспирант

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: bojk25@gmail.com

Спин-кроссовер (SCO) – явление изменения спинового состояния комплекса металла под действием внешних факторов. После первоначального открытия в 1930-х, SCO стал одним из наиболее изученных явлений, связанных с молекулярной бистабильностью [1]. Эффект наблюдается у многих координационных соединений переходных металлов d4-d7, но на октаэдрические комплексы Fe (II) приходится более 90% известных материалов SCO. Сам спиновый переход может быть вызван изменениями температуры, давления или световым излучением. Одним из типов координационных соединений, проявляющий SCO, являются комплексы с дииминовыми лигандами [2]. Недавно [3] было предложено простое эмпирическое правило для предсказания спинового состояния в подобных координационных соединениях, основанное на расстоянии между хелатирующими атомами азота d(N-N) в свободном состоянии лигандов. Спин-кроссовер наблюдается в диапазоне 2,78-2,93 Å. Для подробного изучения влияния d(N-N) и электронных эффектов лигандов на спиновое состояние было решено синтезировать 6 дииминовых лигандов, у которых предположительно возможен SCO.

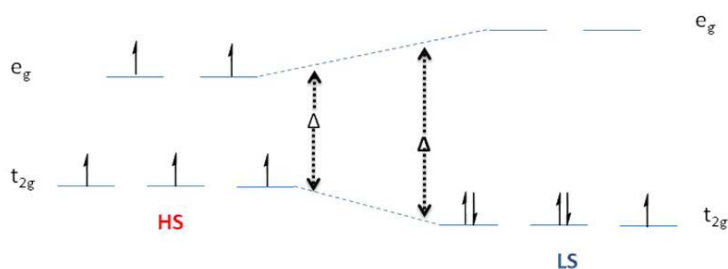
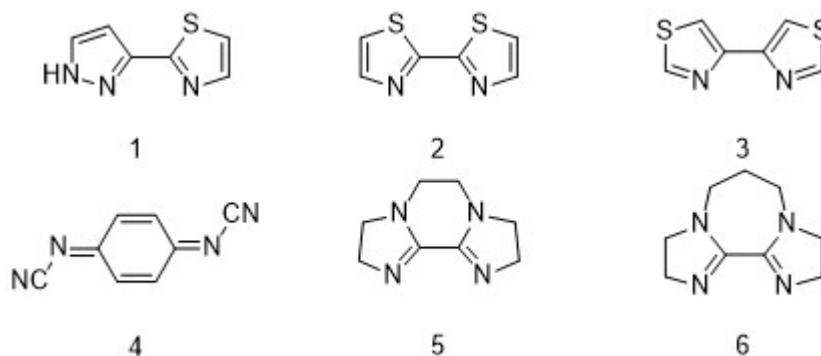


Рисунок 1. Высокоспиновое и низкоспиновое состояние между которыми происходит переход.



Поиск в научной литературе и экспериментальный подбор условий позволил нам синтезировать соединения **1,2,3,4**.

[1] Murray, K. S. In Spin-Crossover Materials: Properties and Applications; Halcrow, M. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2013; pp 1–54.

[2] Andrey Yu. Rogachev, Michael Shatruck. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (9), pp 5183–5193

[3] Michael Shatruck. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (18), pp 6437–6447

Стереоселективный синтез L-6-бромтриптофана

Ландау М.А.^{1,3}, Сенько Д.А.^{2,3}, Иванов И.А.³

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

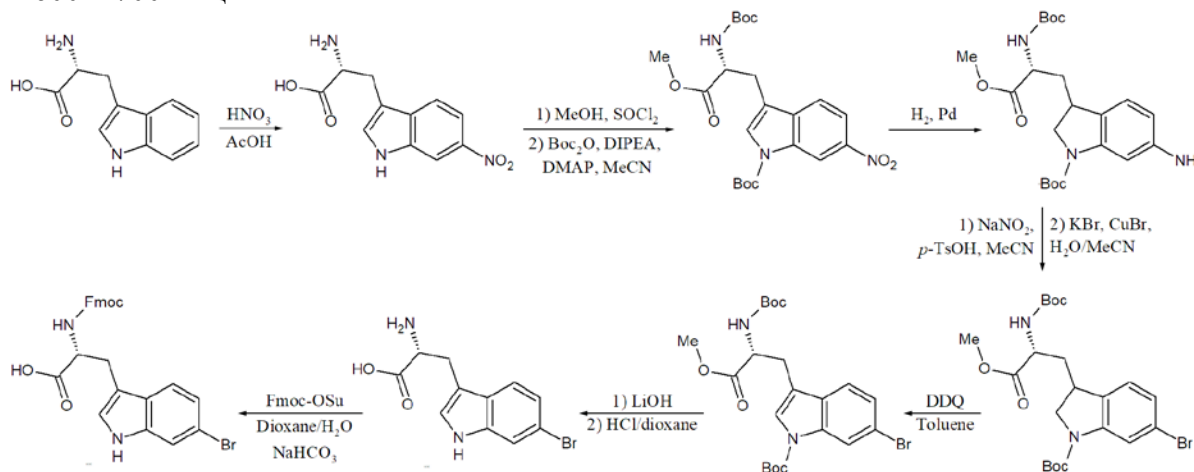
³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: marusyalandau@gmail.com

Посттрансляционное бромирование остатка триптофана является характерной модификацией белков у морских организмов [1]. Одно из производных бромтриптофана, L-6-бромтриптофан, содержится в некоторых конотоксинах и контрифанах, выделенных из яда морских улиток рода *Conus* [2]. Для этих групп пептидов показана выраженная биологическая активность [3], но их бромированные аналоги остаются малоизученными, что связано со сложностью получения L-6-бромтриптофана для использования в пептидном синтезе. Нами был разработан метод энантиоселективного синтеза L-6-бромтриптофана из L-триптофана.

Целевой продукт был получен в девять стадий. Ключевой стадией является введение брома по реакции Зандмейера в диазониевую соль защищённого триптофана, полученную по методу Филимонова. В целях увеличения общей эффективности синтетической цепочки было опробовано предварительное восстановление индольной группы до индолиновой за счёт использования более активного палладиевого катализатора на стадии восстановления защищённого 6-нитротриптофана. Диазониевая соль индолинового соединения более реакционно способна и позволяет провести реакцию бромирования в более мягких условиях с более высоким выходом, чем диазониевая соль индола. Окисление индолинового кольца обратно в индоловое проводится после реакции бромирования. Полученные соединения анализировались при помощи масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением на приборе Thermo Scientific LCQ Deca XP Plus, спектры ЯМР регистрировались на приборах Bruker Avance III 600 и 700 мГц.



Литература

1. Bittner, S., Scherzer, R., & Harlev, E. The five bromotryptophans Review Article // *Amino Acids*. 2007, №33. p. 19–42.
2. Craig, A.G., Jimenez, E.C., Dykert, J., Nielsen, D.B., Gulyas, J., Abogadie, F.C., Porter, J., Rivier, J.E., Cruz, L.J., Olivera, B.M., McIntosh, J.M. A Novel Post-translational Modification Involving Bromination of Tryptophan // *Journal of Biological Chemistry*. 1997, №272(8). p. 4689–4698.
3. Craik, D. J., & Adams, D. J. Chemical Modification of Conotoxins to Improve Stability and Activity // *ACS Chemical Biology*. 2007, №2(7). p. 457–468.

Присоединение N-гидроксифталимида и кислорода воздуха к стиrolам под действием трет-бутилгидропероксида

Ластовко А.В.,¹ Будников А.С.,² Ибатов Я.А.³

студент, 2 курс специалитета

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

^{2,3}*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

E-mail: lastovko1999@yandex.ru

Реакции окислительной функционализации двойной связи С-С путем присоединения N-окисльных радикалов представляют большой интерес, т.к. позволяют в одну стадию на основе доступных реагентов получать разнообразные по структурам органические производные гидроксиламина, труднодоступные иными путями [1]. В данной работе такие реакции изучались на примере присоединения к стиrolам фталимид-N-окисльных радикалов, генерируемых при комнатной температуре из N-гидроксифталимида под действием трет-бутилгидропероксида в атмосфере кислорода или воздуха [2].

Ранее основными продуктами взаимодействия N-гидроксифталимида со стиrolами считались имидооксиспирты [2]. В настоящей работе на примере различных производных стиrolов продемонстрировано, что истинными продуктами данной реакции являются имидооксигидропероксиды.

Строение продуктов реакции было доказано при помощи спектроскопии ЯМР, масс спектроскопии высокого разрешения. Дополнительно наличие гидропероксидной группы было доказано путем взаимодействия полученных продуктов с трифенилфосфином с образованием имидооксиспиртов.

Литература

1. R. Bag, P. B. De, S. Pradhan, Recent Advances in Radical Dioxygenation of Olefins // European Journal of Organic Chemistry, 2017, p. 5424.
2. X.-F. Xia, S.-L. Zhu Catalyst-Controlled Dioxygenation of Olefins: An Approach to Peroxides, Alcohols, and Ketones // Journal of Organic Chemistry, 2015, Vol. 80, p. 5572.

Исследование влияния растворителя на реакцию получения 1,1,7,7-тетразамещенных диэтилентриаминов

Лесников В.К.¹, Виноградова Е.Е.¹, Виноградов Д.Б.¹, Сыромятников П.А.²

¹РТУ-МИРЭА / Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

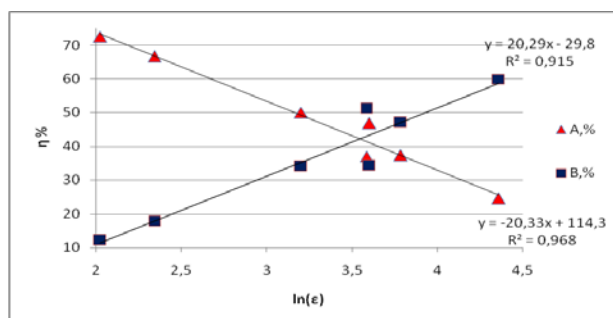
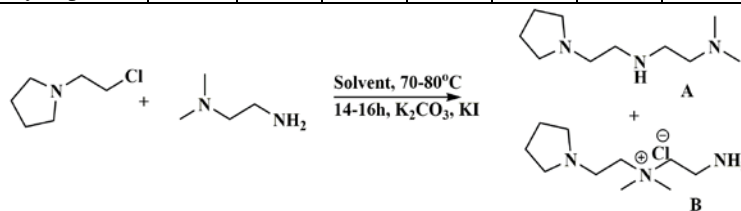
²ООО ИЦЛС "Биотехнология", Москва, Россия

E-mail: lesnikovvladislav@mail.ru

Ранее были предложены 2 метода проведения реакции, представленной на схеме 1, которые показывали огромные различия в выходах основного и побочного продуктов [1]. В результате этого было решено изучить влияние растворителя на выходы продуктов реакции, где в качестве исследуемых растворителей были подобраны такие, чтобы их основные параметры имели разброс в широком диапазоне [2]. Ряд растворителей, их свойства и выходы продуктов приведены в табл. 1.

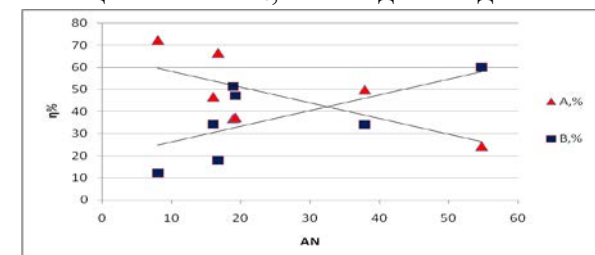
В результате исследования была выявлена логарифмическая зависимость выходов продуктов от диэлектрической проницаемости растворителя. Данная зависимость показывает, что выход целевого продукта увеличивается при уменьшении ϵ , а побочного уменьшается. Предполагается, что это связано с большей стабилизацией четвертичной аммониевой соли в более полярной среде, что и дает

	ϵ	DN	AN	A,%	B,%	Σ	$\ln(\epsilon)$
TGF	7,58	20	8	72,5	12,1	84,6	2,03
C ₂ H ₅ OH	24,55	19,6	37,9	50	34	84	3,20
H ₂ O	78,3	18	54,8	24,5	59,9	84,4	4,36
DMФА	36,7	26,6	16	46,8	34,2	81	3,60
CH ₃ CN	36,02	14,1	18,9	37	51,2	88,2	3,58
C ₂ H ₄ Cl ₂	10,4	0	16,7	66,7	17,7	84,4	2,34
Сульфолан	44	14,8	19,2	37,4	47	84,4	3,78



смещение в сторону образования побочного продукта.

Однако, также была отмечена зависимость выходов продуктов от акцепторной способности растворителя. Из графиков, представленных ниже видно, что зависимость принимает схожий с линейным характер. Большой разброс данных относительно предполагаемой прямой вызван влиянием диэлектрической проницаемости. Так, при сравнении довольно близких по значению AN 1,2-дихлорэтана и ДМФА, но сильно различающихся по ϵ , выходы продуктов А и В также сильно различаются. Однако также при сравнении близких по ϵ ДМФА и ацетонитрила, но отличающихся по AN, наблюдается довольно сильное расхождение в выходах продуктов.



Так как акцепторная способность растворителя является дезактивирующей для этой реакции (снижение электронной плотности на атоме азота), то разумно предположить, что тризамещенный атом азота в молекуле диамина будет более реакционноспособен чем первичная аминогруппа в условиях большей акцепторной способности растворителя. Эти данные подтверждают приведенные ниже графики.

Литература

- Хоанг Д.К., Лесников В.К. Синтез N¹,N¹,N³,N³-тетразамещенных диэтилентриаминов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2018, №5, 840-843с.
- Фиалков Ю.Я. Растворители как средство управления химическим процессом // Л., «Химия», 1990.

CН-функционализация карбонильных соединений под действием органических пероксидов

Лопатьева Е.Р.², Крылов И.Б.¹, Терентьев А.О.^{1,2}

Студентка IV курса

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

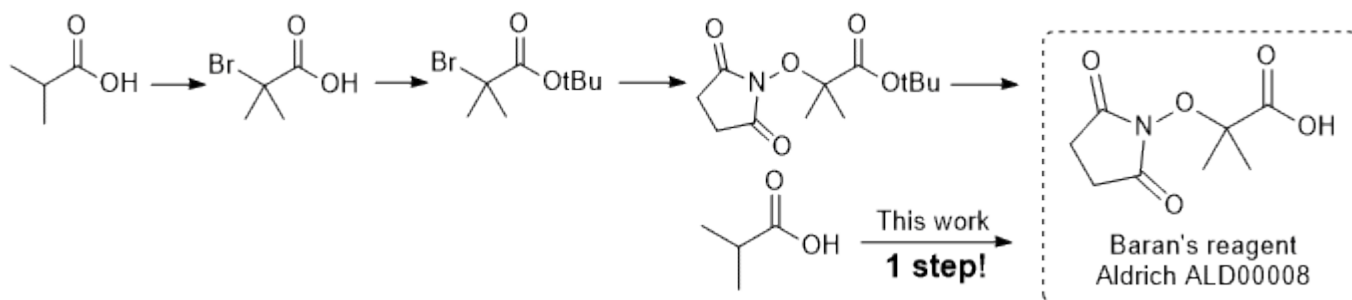
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Elena.lopatyeva@gmail.com

Одним из перспективных направлений в современном органическом синтезе является разработка методов введения функциональных групп в молекулу субстрата путем селективного расщепления связи С-Н. Преимуществом этих методов является возможность проведения реакции в одну стадию без дополнительных шагов синтеза – введения специальных уходящих групп (например, галогенирование, тозилрование), что значительно снижает количество отходов и упрощает процедуру синтеза.

В реакциях функционализации связей С-Н в качестве O-реагента широкое применение нашли имид-N-окисильные радикалы (INO). Продукты сочетания являются ценными производными гидросиламина, которые используются как полупродукты в органическом синтезе. Среди них также известны вещества, влияющие на рост и развитие растений.

Существующие методы генерации INO предполагают использование окислителей, содержащих переходные металлы[1], а также оказываются неэффективными для инертных субстратов с электроноакцепторными группами, таких как карбонильные соединения[2]. В настоящей работе осуществлен эффективный метод окислительного C-O сочетания N-гидроксисоединений со сложными эфирами, алифатическими кетонами и карбоновыми кислотами, в том числе стерически затрудненными. Метод применим также для алкиларенов, β-дикарбонильных соединений и простых эфиров.



Для демонстрации практической применимости разработанной методики был осуществлен одностадийный синтез аминирующего реагента Барана, заменяющий ранее использовавшуюся многостадийную схему[3].

Литература

1. Ji, M. L. *et al.* (2008) Cu-facilitated C-O bond formation using N-hydroxyphthalimide: Efficient and selective functionalization of benzyl and allylic C-H bonds, *Journal of the American Chemical Society*, 130(25), pp. 7824–7825. doi: 10.1021/ja8031218.
2. Siddaraju, Y. & Prabhu, K. R. A chemoselective α -aminoxylation of aryl ketones: a cross dehydrogenative coupling reaction catalysed by Bu₄NI. *Org. Biomol. Chem.* **13**, 11651–11656 (2015).
3. Foo, K., Sella, E., Thome, I., Eastgate, M. D. & Baran, P. S. A Mild, Ferrocene-Catalyzed C – H Imidation of (Hetero)Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5279–5282 (2014).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-10405.

Гибридные органо-неорганические наночастицы, содержащие макроциклические фрагменты: синтез и взаимодействие с ДНК

Лосев Н.А., Зиатдинова Р.В., Стойков И.И.

Студент

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

E-mail: Ramilia91@mail.ru

Разработка гибридных материалов на основе наночастиц с химически модифицированной поверхностью, обладающих заданными свойствами, является одним из актуальных направлений исследований в органической и супрамолекулярной химии. Структура и свойства поверхностно модифицированных наночастиц закладываются в процессе их синтеза. Дизайн органических модификаторов поверхности наночастиц, способных к распознаванию различных типов «гостей», востребован при конструировании сенсоров, катализаторов, биомиметических систем, селективных экстрагентов, систем доставки лекарственных веществ и программируемых материалов.

Диоксид кремния, как неорганический компонент гибридных наночастиц, занимает особое место среди наноматериалов благодаря своей доступности, нетоксичности, высокой механической и термической стабильности. В качестве органической части наночастиц наше внимание привлекают макроциклические соединения, в частности тиакаликс[4]арены. Особый интерес к производным тиакаликс[4]арена обусловлен нетоксичностью их платформы, наличием гидрофобной полости, участвующей в процессах формирования супрамолекулярных комплексов, а также достаточной конформационной жесткостью и способностью обеспечить требуемую ориентацию центров связывания в пространстве посредством реализации четырех «идеальных» конформаций (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*, *1,2-альтернат*).

В результате данной работы были получены и охарактеризованы новые производные *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие один триэтоксисилильный фрагмент на нижнем ободе, в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат*, и на их основе были синтезированы гибридные наночастицы диоксида кремния. Также было изучено взаимодействие полученных гибридных частиц с модельными ДНК: из тимуса теленка и молок лосося. Выявлена селективность взаимодействия производных в конфигурации *конус* с модельной ДНК из молок лосося. Также частицы в конфигурации *1,3-альтернат* с *N,N*-диэтиламинопропильными фрагментами на нижнем ободе эффективно взаимодействуют с модельной ДНК из тимуса теленка.

В рамках проведенных исследований был использован широкий набор методов, в том числе последние методологические разработки в области целенаправленного органического синтеза (темплатный эффект катионов металлов при функционализации нижнего обода *n-трет*-бутилтиакаликсарена), а также получения нано- и микронных частиц диоксида кремния с поверхностью, функционализированной заданными органическими фрагментами, современные методы установления структуры и состава макроциклических соединений (ИК- и ЯМР спектроскопия, MALDI TOF масс спектрометрия и элементный анализ), размеров и морфологии коллоидных частиц (методы динамического светорассеяния, совмещенной термогравиметрии-дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной просвечивающей микроскопии). Методами УФ спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии было изучено взаимодействие полученных частиц с модельными ДНК.

Сравнение возможностей Pd(0)- и Cu(I)-катализируемого арилирования оксадиаминов

Ляхович М.С.

Студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3

E-mail: lyakhovich.chem@gmail.com

Важной задачей современной каталитической химии является исследование возможностей более широкого применения Cu(I)-катализируемого аминирования, в связи с чем проведено комплексное сравнение палладиевого и медного катализа в синтезе *N,N'*-диарилпроизводных биологически активных оксадиаминов фторсодержащими бром- и иодаренами (Схема 1). Изучены закономерности реакционной способности галогенаренов, содержащих заместители в *ortho*-положении.

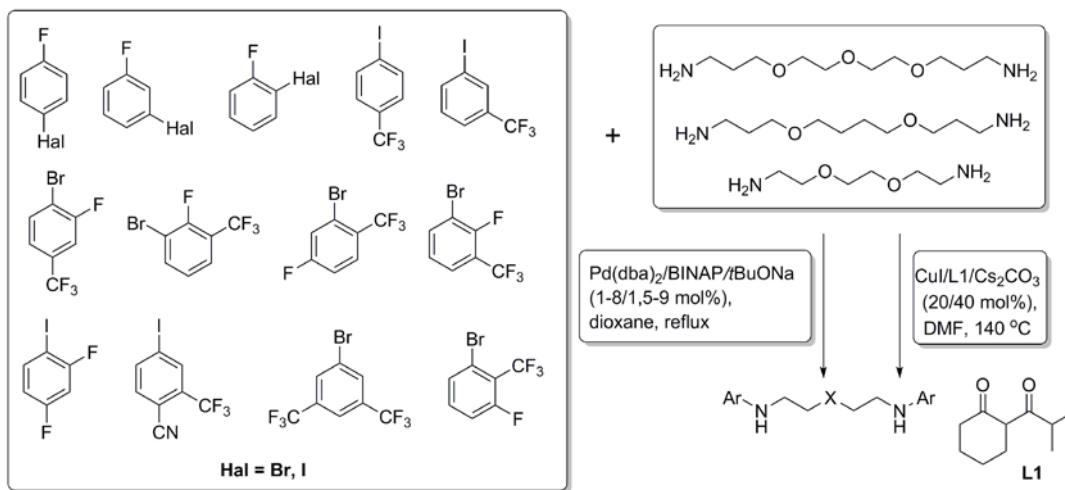


Схема 1.

В целях сравнения проведены реакции с другими галогенбензолами, содержащими различные электронодонорные и электроноакцепторные заместители (Схема 2).

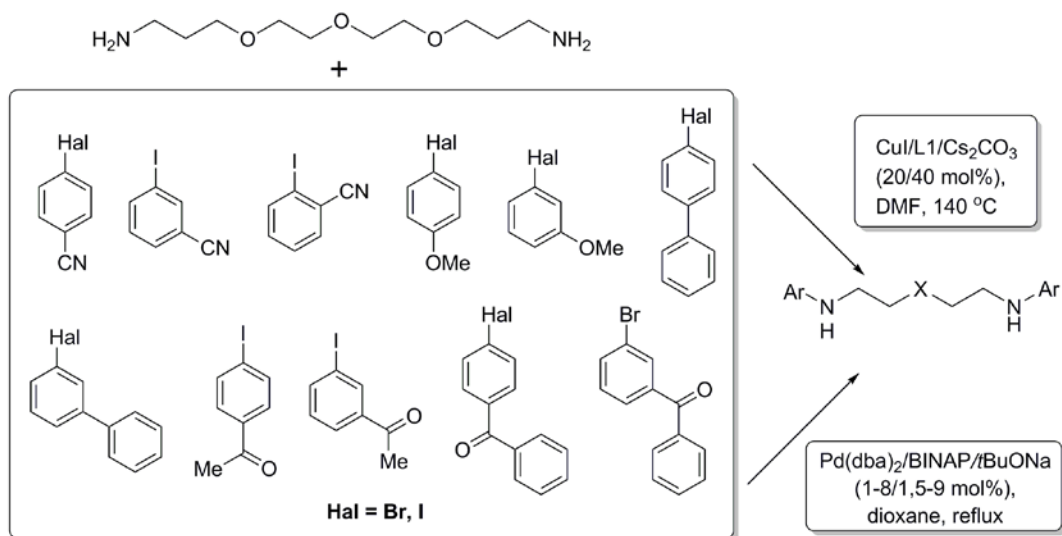


Схема 2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00888.

Новые дитопные органические лиганды с 2-тиоимидазолоновыми и бензотиазольными фрагментами.

Мадатли Н.М.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

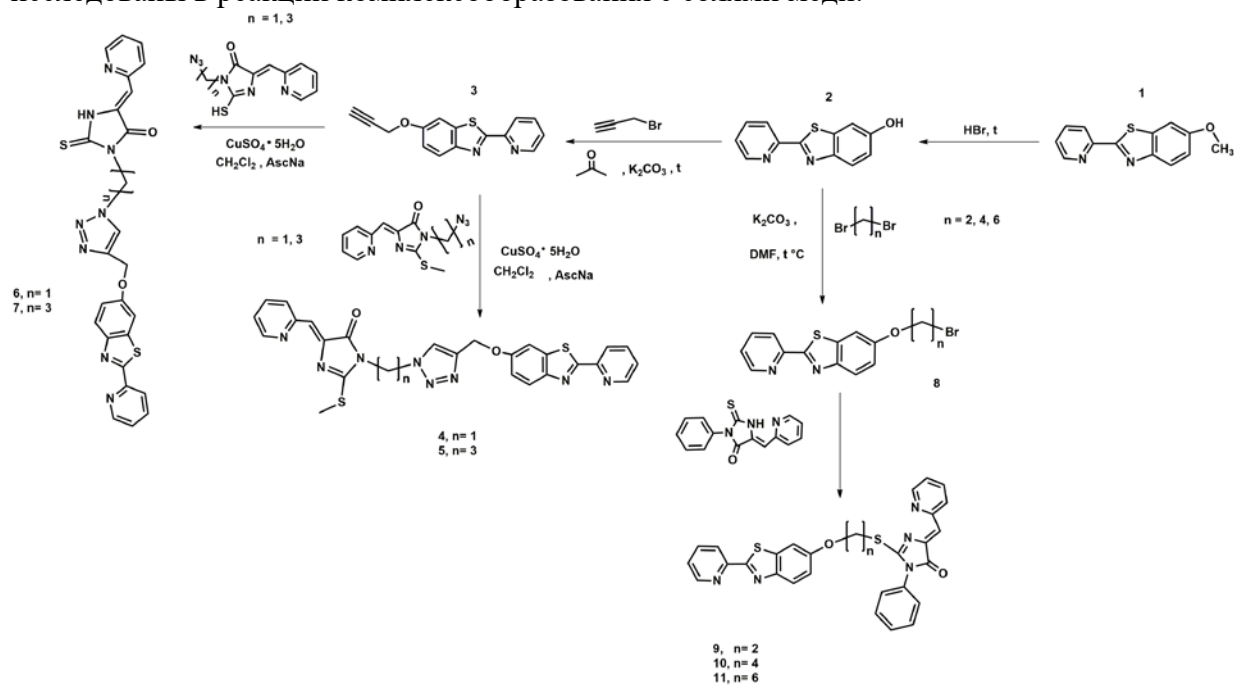
химический факультет, Москва, Россия

Москва, Россия

E-mail: madatova_666@mail.ru

В последние годы высокую актуальность приобрели исследования в области разработки новых противораковых препаратов на основе координационных соединений переходных металлов с гетероциклическими органическими лигандами для получения высокоэффективных цитотоксических металлических комплексов с относительно низкой токсичностью. Среди лигандов для получения таких координационных соединений перспективными являются производные бензотиазола, триазола и тиогидантоина.

В настоящей работе впервые разработаны методы получения дитопных лигандов, объединяющих в своем составе бензотиазольный и 2-тиоимидазолоновый фрагменты исходя из 2-пиридин-2-ил-бензотиазолов **1**, **2**, полученные лиганды **4-7**, **9-11** исследованы в реакции комплексообразования с солями меди.



1,3-Дипольное циклоприсоединение нитронов к циклическими алленами

Макарова Анастасия Александровна

Студент

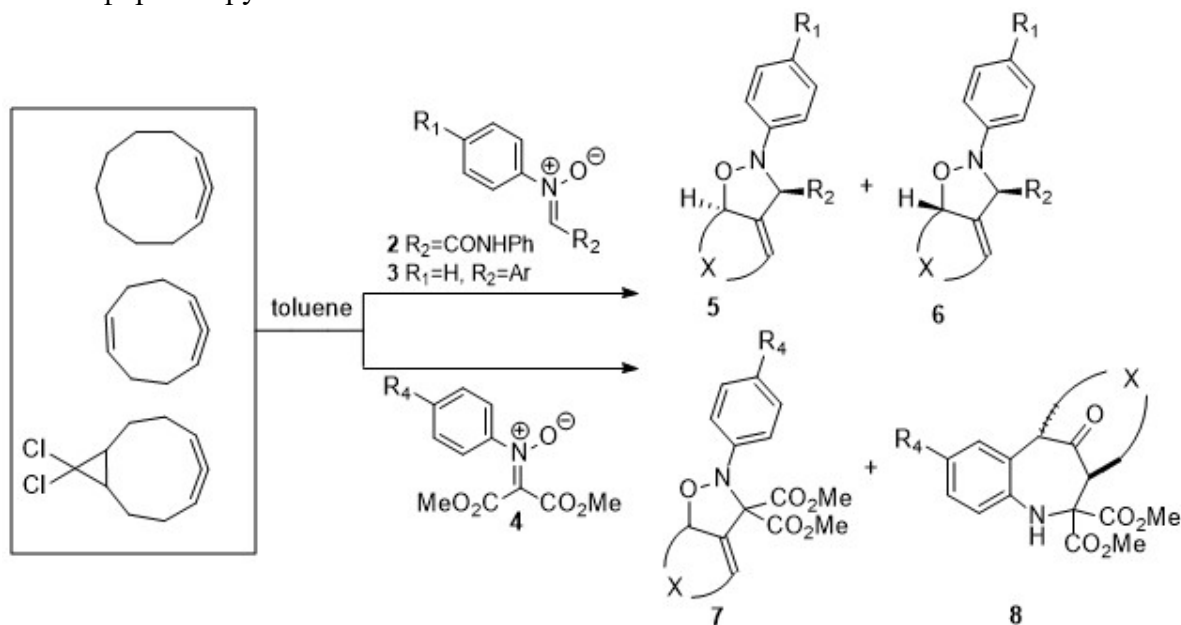
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st048784@student.spbu.ru

Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения являются одним из наиболее эффективных и современных приёмов создания, востребованных в фармакологии, пятичленных гетероциклов. Например, замещенные изоксазолидины способны проявлять противоопухолевую, противовирусную и антибактериальную активности [1]. Реакции 1,3-диполей с алленами менее изучены по сравнению с реакциями с алкенами и алкинами. Селективность циклоприсоединения в случае с кумулированными диенами значительно различается в зависимости от природы 1,3-диполя и заместителей в алленовом субстрате. Для алленов с акцепторными заместителями реакция протекает преимущественно по активированной кратной связи. Ранее наша исследовательская группа проводила исследования взаимодействия 1,3-диполей с неактивированными алленами (N-пропадиениндол [2], арилаллины [3]). Реакции нитронов с циклическими алленами прежде не изучались.

В работе рассматривалось взаимодействие диенов **1** с кето- и альдонитронами, содержащие одну карбоамильную группу **2**, арильный фрагмент **3** или две сложноэфирные группы **4**.



Проведенные исследования показали, что в ходе реакции преимущественно образуется 4-метиленизоксазолидин (51-82%). В случае с кетонитронами **4** реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения идет с образованием двух различных по структуре продуктов. Минорный продукт **8** образуется вследствие перегруппировки из 5-метиленизоксазолидина.

Литература

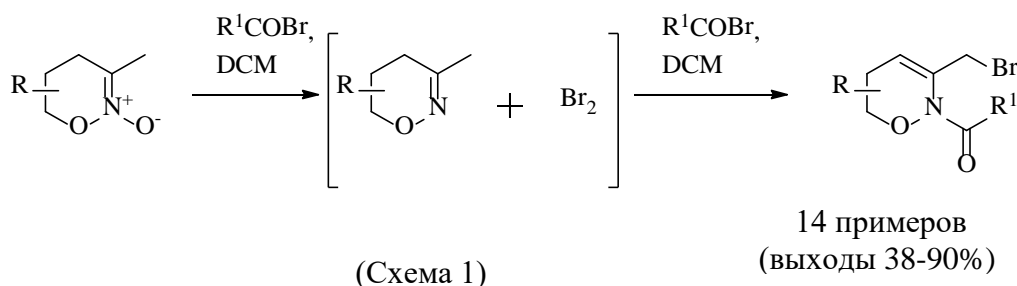
1. M. Berthet, T. Cheviet, J. Martinez et al. Isoxazolidine: A Privileged Scaffold for Organic and Medicinal Chemistry // Chem. Rev. 2016, 116, P. 1535
2. Efremova M.M., Novikov A.S., Molchanov A.P. et al. Regio- and diastereoselectivity of the cycloaddition of aldonitrones with benzylidenecyclopropane: An experimental and theoretical study // Tetrahedron. 2017, 74, P. 174.
3. Malinina J., Stepakov A.V., Molchanov A.P. et al. [3+2] Cycloaddition reactions of arylallenes with C-(N-arylcarbonyl)- and C,C-bis(methoxycarbonyl)nitrones and subsequent rearrangements // Tetrahedron Letters. 2014, 55, P. 3663.

Редокс превращения нитронатов в условиях ацилирования

Малыхин Р.С.

Лаборатория функциональных органических соединений (№8) ИОХ РАН, Москва, Россия
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова химический
факультет, Москва, Россия
E-mail: roma.malihin@gmail.com

Среди производных алифатических нитросоединений нитронаты (О-эфиры нитроновых кислот) занимают особое место, являясь удобными полупродуктами в синтезе стереохимически сложных соединений [1]. Недавно в нашей лаборатории был предложен новый способ оксигенирования α -положения нитронатов в условиях ацилирования [2]. В этой работе было обнаружено новое направление ацилирования нитронатов, приводящее к введению брома в α -положения (Схема 1).



Показано, что при взаимодействии шестичленных циклических нитронатов с ацилбромидами происходит окислительно-восстановительная реакция, приводящая к деоксигенированию *N*-оксида и выделению Br_2 , который бромует α -положение. Череда последующих тандемных превращений приводит к образованию *N*-ацил-3-бромметил-5,6-дигидро-1,2-оксазинов с выходами от умеренных до хороших (Схема 1). Механизм реакции подтвержден данными *in situ* ИК-мониторинга, выделением ключевых интермедиатов, перехватом Br_2 и его прямым наблюдением методом УФ-Вид спектроскопии.

Обнаруженная реакция может служить в качестве нового метода для СН функционализации производных алифатических нитросоединений, а получаемые бромпроизводные могут быть использованы для синтеза различных биологически активных молекул (например, производных не природных аминокислот).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-13-01411).

Литература

1. Recent advances in the synthesis and chemistry of nitronates / A. A. Tabolin, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, A. D. Dilman // *SYNTHESIS-STUTTGART*. — 2017. — Vol. 49, no. 15. — P. 3255–3268.
2. Acylation of Nitronates: [3,3]-Sigmatropic Rearrangement of in Situ Generated *N*-Acyloxy,*N*-oxyenamines Aleksandr O. Kokuev, Yulia A. Antonova, Valentin S. Dorokhov, Ivan S. Golovanov, Yulia V. Nelyubina, Andrey A. Tabolin, Alexey Yu. Sukhorukov, and Sema L. Ioffe *The Journal of Organic Chemistry* 2018 83 (18), 11057-11066

Синтез оптически активных макроциклов на основе 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина, модифицированных экзоциклическими хиральными и флуорофорными группами

Малышева А.С., Григорова О.К.

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

E-mail: annette9513@yandex.com

Предложено использование Pd-катализируемого аминирования для создания хиральных макроциклических соединений, содержащих эндоциклический фрагмент 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (BINAM) [1]. В настоящей работе рассмотрены пути модификации макроциклов такого типа экзоциклическими флуорофорными группами, такими как дансил, кумарин, хинолин, и хиральными заместителями (аминогруппы с гетероциклическими фрагментами) для изменения селективности связывания оптически активных аналитов. Проведены исследования по детектированию ряда аминоспиртов и найдены эффективные хемосенсоры, позволяющие различать энантимеры соответствующих аналитов.

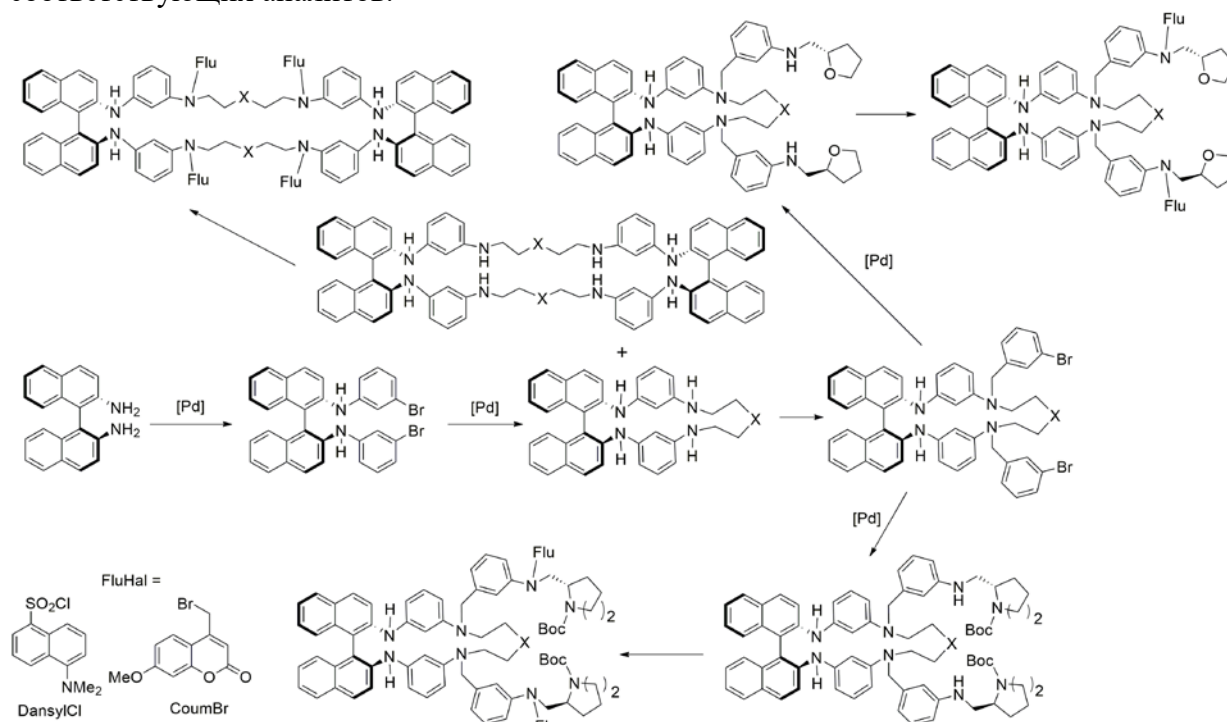


Схема 1.

Литература

1. Grigorova O.K., Averin A.D., Maloshitskaya O.A., Beletskaya I.P. *Macroheterocycles*, **2016**, 9, 425; *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 446.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00709)

Краунсодержащие стильбены и дистирилбензолы – основа для создания супрамолекулярных систем

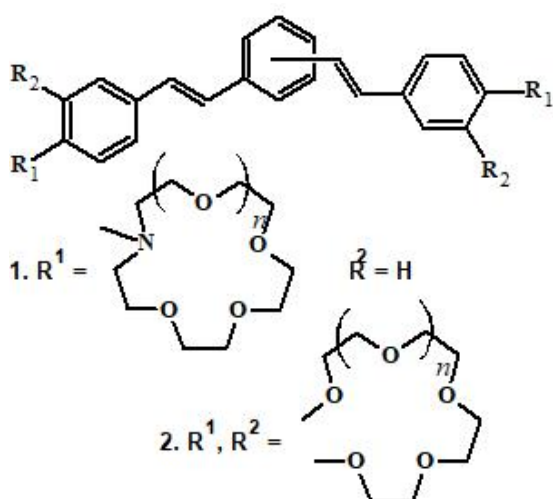
Мамедова С.Ф.

Магистр 2 года обучения

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

E-mail: sem.ms9696@gmail.com

Стириловые красители - популярный класс ненасыщенных соединений, который интересен своими уникальными спектральными свойствами. Сегодня такие его представители как стильбены и дистирилбензолы рассматриваются, как перспективные строительные субъединицы в создании молекулярных сенсоров и люминесцентных материалов для нужд оптоэлектроники [1]. Внедрение в скелет таких соединений рецепторных фрагментов краун-эфирного типа, с одной стороны, оказывает влияние на электронные свойства сопряженной системы, с другой стороны, позволяет построить супрамолекулярные системы с регулируемыми фотофизическими характеристиками и способностью к фотохимическому переключению [2]. Мы разработали и оптимизировали доступный путь к получению представителей этого семейства, содержащих два краун-эфирных фрагмента.



1, 2 (мета, пара, $n = 1, 2$)

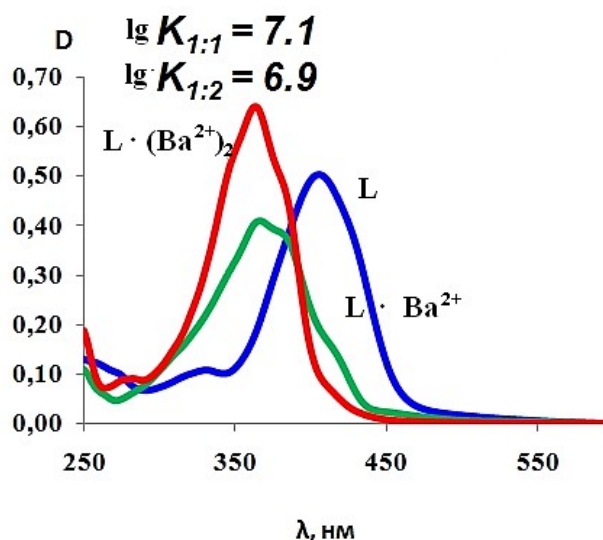
Спектрофотометрическое титрование 1 (пара, $n = 2$) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Исследование и сравнение спектров поглощения и флуоресценции в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов для синтезированных лигандов свидетельствуют о склонности к самосборке супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии. Оценка редокс-характеристик таких систем позволяют говорить о влиянии на них комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00076).

Литература

1. Wang S., Liu Y., Liu H., Yu G., Xu Y., Zhan X., Xi F., Daoben D.Z. Effect of Substitution of Crown Ether on the Luminescence Performances of PPV // J. Phys. Chem. B, 2002, №106(41), p. 10618-10621.
2. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Basok S.S., Strelenko Yu.A., Alifimov M.V., Howard J.A.K. Controlled self-assembly of bis(crown)stilbenes into unusual bis-sandwich complexes: structure and stereoselective [2+2] photocycloaddition // New. J. Chem., 2011, №35(3), p. 724-737.



Синтез и биологическая активность производных 2-(6Н-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтанонов

Мельниченко В.Э., Кудрявцев Т.А.

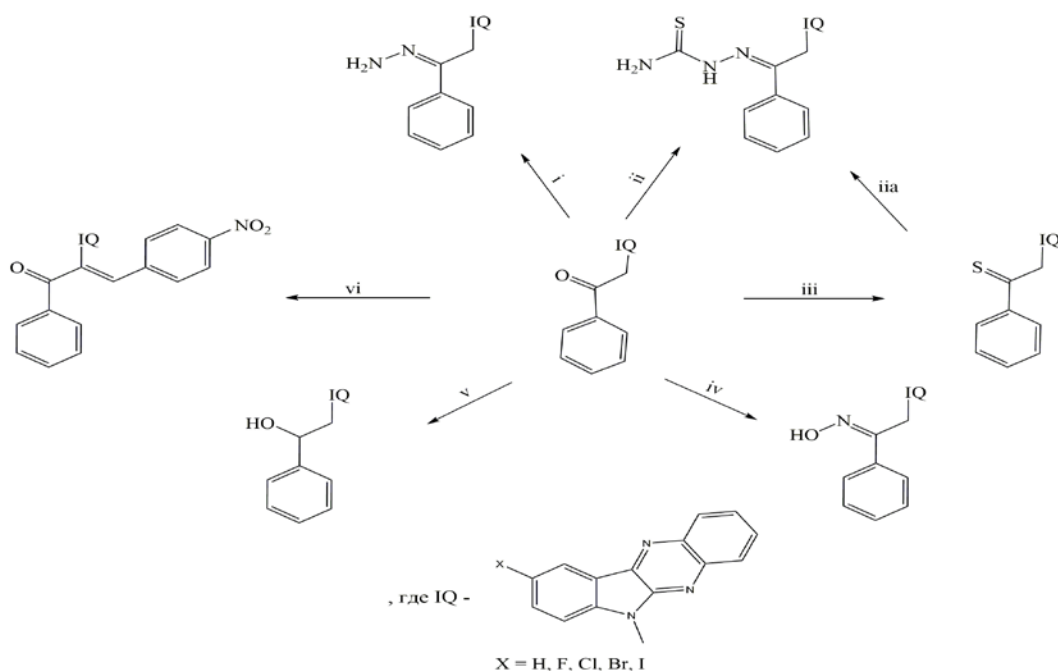
студент 1 курса магистратуры, студент 2 курса бакалавриата


Курский государственный университет

Естественно-географический факультет, Курск, Россия

E-mail: vasilyerikovich@gmail.com

Продолжая наши исследования по поиску и синтезу биологически активных соединений в ряду 6Н-индоло[2,3-b]хиносалина [1], нами были получены новые соединения этого ряда.



Реакция	Условие реакции	Конверсия
i	N ₂ H ₄ *H ₂ O, HCl, C ₂ H ₅ OH, Ткип, 8ч	X=H – 66%; X=Cl – 11%; X=Br – 13,8
ii; iia	NH ₂ NHC(S)NH ₂ , HCl, C ₂ H ₅ OH, Ткип	X=H – 66,7%; X=Br – 66,3%
iii	P ₂ S ₅ , пиридин, 120 °С	X=H – 58%; X=Cl – 69,2%; X=Br – 93,8%
iv	NH ₂ OH*HCl, пиридин, 120 °С	X=H – 80%
v	Na[BH ₄], CH ₃ OH	X=H, F, Cl, Br, I – 100%
vi	 , CH ₃ OH, CH ₃ ONa	X=H – 92,3%; X=F – 88,7%; X=Cl – 89,4%; X=Br – 31,5%; X=I – 17,4%

Согласно прогнозу биологической активности, полученному при помощи веб-ресурса PASS Online, для синтезированных соединений вероятно наличие противошемической, ноотропной и противораковой активности.

Литература

Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Кометиани И. Б., Косолапова Н.И. Синтез 2-(9-замещенных-6н-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-онов, их химические особенности и биологические свойства // Auditorium. Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2018. № 3 (19). URL: <http://auditorium.kursksu.ru/pdf/019-002.pdf> (дата обращения: 27.01.2019)

Внутримолекулярная циклизация N-(4,4-диэтоксibuтил)иминов: синтез 3-арилиден-1-пирролинов и их свойства

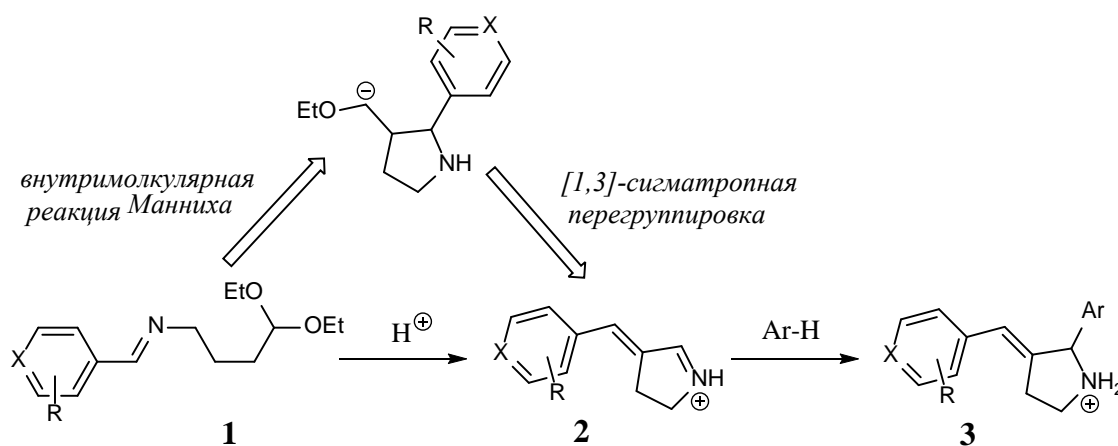
Меляшова А.С., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р.

Аспирант

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

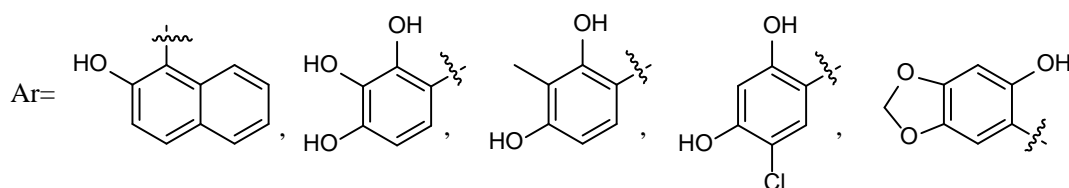
E-mail: annamelyashova@yandex.ru

В настоящее время имины привлекают внимание исследователей, так как являются удобными исходными соединениями для получения широкого ряда гетероциклических систем, обладающих биологической активностью. Ранее в нашей лаборатории были разработаны методы получения гетероциклических соединений из азотсодержащих ацеталей. Нами было решено изучить химическое поведение ацеталей, содержащих в своем составе фрагмент имина. Неожиданно было обнаружено, что N-(4,4-диэтоксibuтил)-1-ариметанимины **1** в хлороформе в присутствии кислоты циклизуются до 3-арилиден-1-пирролинов **2**, а в ходе циклизации происходит необычная [1,3]-сигматропная перегруппировка, сопровождающаяся миграцией арильного фрагмента.



X=CH: R=H, 4-OMe, 4-Br, 4-Cl, 4-OH, 4-NO₂, 4-NMe₃, 3-F, 3-I, 2-OH, 2-OH-5-Cl,

X=N: R=H



Синтетический потенциал полученных 3-арилиден-1-пирролинов **2** был продемонстрирован на примере их взаимодействия с рядом фенолов, используемых в качестве С-нуклеофилов. В результате с хорошими выходами были выделены производные 2-арилпирролидина **3**. Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом. Структура некоторых 1-пирролинов установлена рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20023).

One-pot синтез 3,4-дигидро-2H-тиопиранов

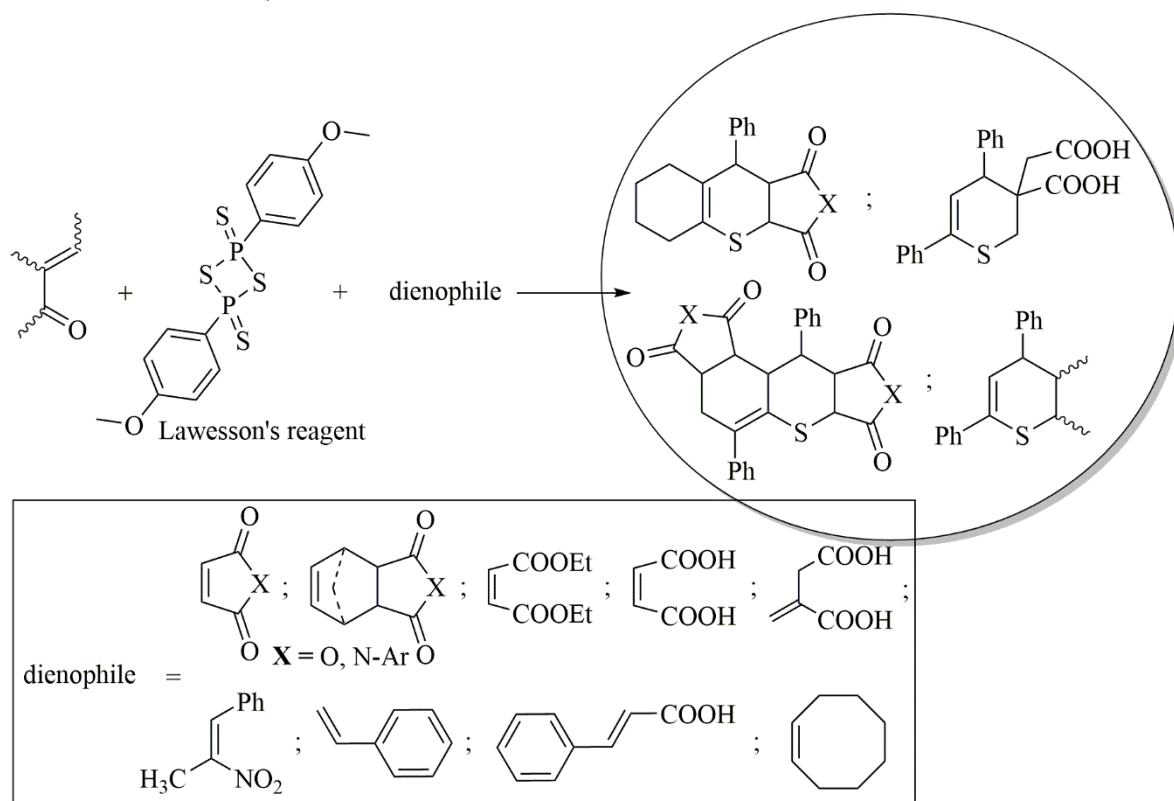
Меркулова Е.А.

Аспирант

Ярославский государственный технический университет, химико-технологический
факультет, г. Ярославль, Россия

E-mail: merkulovaea@ystu.ru

В настоящей работе исследованы синтетические возможности «one-pot» метода получения соединений ряда 3,4-дигидро-2H-тиопирана, разработанного в нашей лаборатории ранее [1]. В основе метода лежит гетеро-реакция Дильса-Альдера генерируемых *in situ* непредельных тиокетенов и различных диенофилов. Предложенный подход позволяет получать как простые замещенные тиопираны, так и разнообразные би- и полициклические системы (примеры синтезированных соединений представлены на схеме).



Наличие в синтезированных соединениях нескольких потенциальных реакционных центров открывает широкие возможности для дальнейшей модификации структур. В докладе будут рассмотрены различные превращения синтезированных 3,4-дигидро-2H-тиопиранов: реакции галогенирования, восстановления, ацилирования и др.

Литература

1. Меркулова Е.А., Колобов А.В., Овчинников К.Л. "Способ получения производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана" // Патент России № 2670977. Оpubл. 26.10.2018, бюл. №30.

Синтез новых 2-гидроксиарилзамещенных фосфиноксидов – прекурсоров в синтезе биологически активных фосфониевых солей

Микуленкова Э.А.¹, Терехова Н.В.², Татаринев Д.А.^{1,2}, Миронов В.Ф.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

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

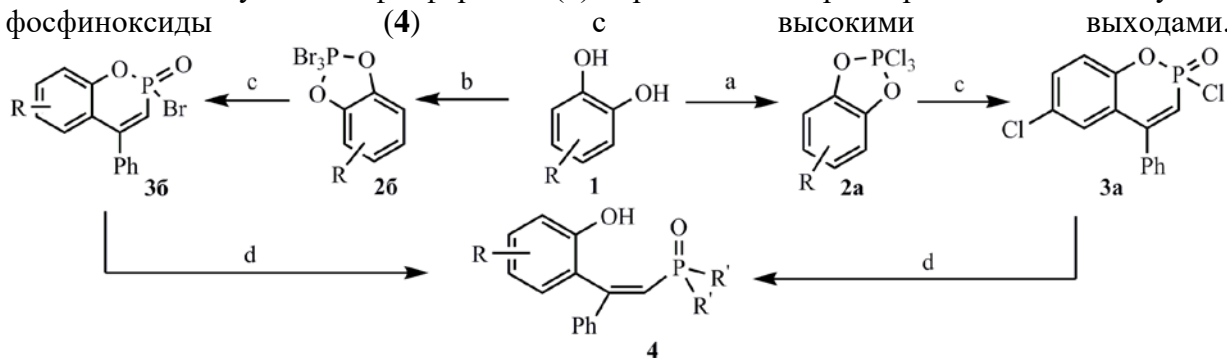
²ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

E-mail: elinamikulenkovaqq@gmail.com

Фосфониевые соли привлекают всё больше внимания исследователей в связи с их практически полезными свойствами, при этом их структурное разнообразие в основном ограничено триалкил(арил)фосфониевыми производными [1, 2]. Особый интерес представляют фосфониевые соли содержащие функциональные фрагменты.

В данной работе представлен синтез новых 2-гидроксиарилзамещенных фосфиноксидов на основе ранее разработанного подхода [3]. Взаимодействие катехинов (**1**) с хлоридом фосфора (V) приводит к трихлорбензофосфолам (**2а**), в реакции которых с фенилацетиленом образуется хлорфосфорин (**3а**) [4]. Реакции фенилацетилена с трибромфосфолами (**2б**), получаемых последовательной обработкой пирокатехина бромидом фосфора (III), затем бромом, дают негалогенированные фосфорины (**3б**) [5].

Реакции полученных фосфоринов (**3**) с реактивами Гриньяра позволяют получать фосфиноксиды (**4**)



a. PCl_5 ; b. 1. PBr_3 , 2. Br_2 ; c. $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$; d. 1. $\text{R}'\text{MgX}$, 2. H_2O , HCl R = H, t-Bu; $\text{R}' = \text{Alk}$, Ar; X = Hlg

Таким образом, использование последовательности реакций фосфолов (**2**) с фенилацетиленом с последующим взаимодействием образующихся хлорфосфоринов (**3**) с магнийорганическими соединениями позволяет получать широкий спектр 2-гидроксиарилзамещенных фосфиноксидов (**4**). Полученные фосфиноксиды представляют интерес в качестве прекурсоров в синтезе биологически активных функционализированных фосфониевых солей [6].

Литература

1. Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Chem. Rev., **2017**, 117, 7132-7189
2. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M. Kalyanaraman V. Chem. Rev. **2017**, 117, 10043
3. Миронов В.Ф., Татаринев Д.А., Варакина Е.Н., Баронова Т.А., Загидуллина И.Я., Мустафина А.Р., Коновалов А.И. Патент РФ № 2329271 (2008). Бюлл. Изобр. № 20 (2008).
4. Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Петров Р.Р., Штырлина А.А., Зябликова Т.А., Мусин Р.З., Азанчеев Н.М., Ильясов А.В. ЖОХ. **1998**, Т.68, № 9. С.1482-1509.
5. Миронов В.Ф., Немтарев А.В., Варакина Е.Н., Штырлина А.А., Гибадуллина А.Т., Литвинов И.А., Добрынин А.Б. ЖОрХ, **2014**, Т. 50, No. 6, pp. 880–902.
6. Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Mironov V.F. Tetrahedron, **2016**, 72, 8493–8501

Новые фотопереключаемые производные пиридоксала

Миловидова А.Г., Липин К.В., Беликов М.Ю.

Аспирант 2 г.о.

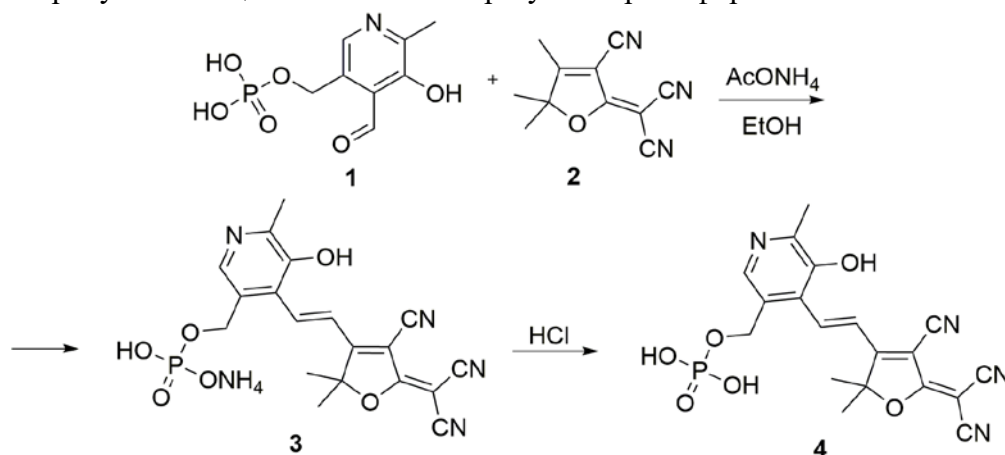
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,

химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

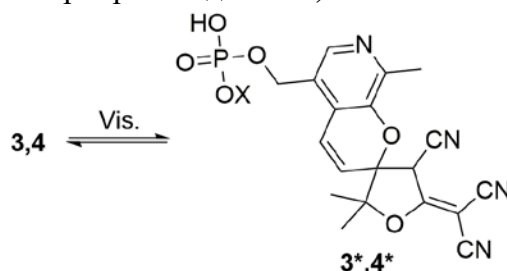
E-mail: angelina_milovidova@mal.ru

Химическая модификация биологически активных соединений с целью синтеза их фотопереключаемых производных является в настоящее время интенсивно исследуемым научным направлением. Это связано, например, с возможностью использования биологически активных молекул, содержащих фотохромные фрагменты, для управления различными биохимическими процессами и контроля биологической активности веществ, посредством регулирования их комплементарности биомишеням [1].

В данной работе описываются результаты по синтезу новых фотохромных производных пиридоксала, имеющих в структуре полинитрильный акцепторный фрагмент. Для построения фотохромных структур в качестве модельных соединений были выбраны пиридоксальфосфат **1** и TCF **2**. Обнаружено, что при их взаимодействии в этаноле в присутствии ацетата аммония образуется хромофор **3**.



Соль **3** может быть количественно переведена в кислоту **4** действием HCl. Полученные соединения **3,4** проявляют фотохромные свойства в различных растворителях, например в воде, этаноле, при облучении растворов видимым светом. В ходе фотохромного превращения происходит переход окрашенных хромофорных структур **3,4** в бесцветные спиетропроизводные **3*,4***.



Представленный результат демонстрирует перспективность использования взаимодействия данного типа для синтеза широкого круга фотохромных производных витамина B₆ как путем варьирования альдегидной компоненты, так и полинитрильного акцептора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10065).

Литература

1. Ankenbruck N., Courtney T., Naro Y., Deiters A. Optochemical Control of Biological Processes in Cells and Animals // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018, Vol. 57, p. 2768–2798.

Синтез кремниевого производного ПЭГ рибофлавина для конъюгации с апконвертирующими наночастицами с кремневой оболочкой

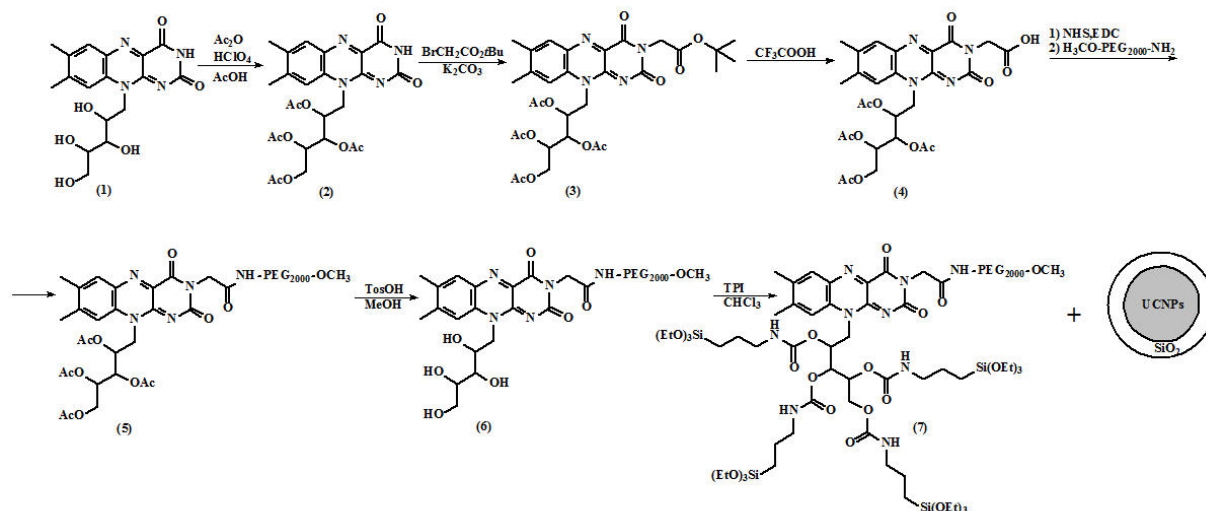
Миронова М.Г., Николаева М.Е., Нечаев А.В., Миронов А.Ф.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: marysizova67@mail.ru

Рибофлавин (1) является необходимым витамином для клеточного метаболизма (витамин B₂). Недавние исследования показали, что рибофлавин интернализируется через специфические рибофлавиновые транспортеры, которые хорошо экспрессируются клетками рака, а также ангиогенным эндотелием. Способность рибофлавина к генерации активных форм кислорода делает его многообещающим агентом для ФДТ.



Апконвертирующие наночастицы, легированные лантаноидами (Ln-UCNP), обладают уникальными оптическими и физико-химическими свойствами, перспективными для разработки новых тераностических платформ. Это относится, в частности, к лечению рака. Как наноразмерные кристаллы, они могут преобразовывать низкоэнергетический свет (NIR) в свет с более высокой энергией (УФ, видимое излучение или NIR) с помощью многофотонного процесса, известного как апконверсия. Это свойство позволяет использовать нанокристаллы в ФДТ рака в качестве преобразователей энергии для активации фотосенсибилизатора.

Нами были получены гидрофильные конъюгаты апконвертирующих наночастиц структуры: NaYF₄:M/SiO₂ (M=Yb³⁺, Tm³⁺), с производными рибофлавина. В этих конструкциях реализуется безызлучательный перенос энергии (FRET) с НАФ на фотосенсибилизатор (рибофлавин), что приводит к генерации активных форм кислорода. Кроме того, благодаря интенсивной люминесценции такие конструкции могут обеспечивать глубокую визуализацию раковых опухолей. В работе использовали частицы с силиконовым покрытием, имеющие аминогруппы на поверхности, что предотвращало агрегацию частиц в водных средах. Для создания комплекса синтезировали гидрофильное производное рибофлавина с триэтоксисиллильными группами с использованием ПЭГ подхода. Полученное соединение конъюгировали с апконвертирующими наночастицами за счет поверхностной полимеризации. Полученный гидрофильный комплекс диспергировали в физрастворе и применяли для дальнейших экспериментов.

Синтез и исследование анион-радикальных солей координационного
комплекса фталоцианина олова (II) с карбонильным кластером рутения

Михайленко М.В., Конарев Д.В.

Студент 5 курс

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

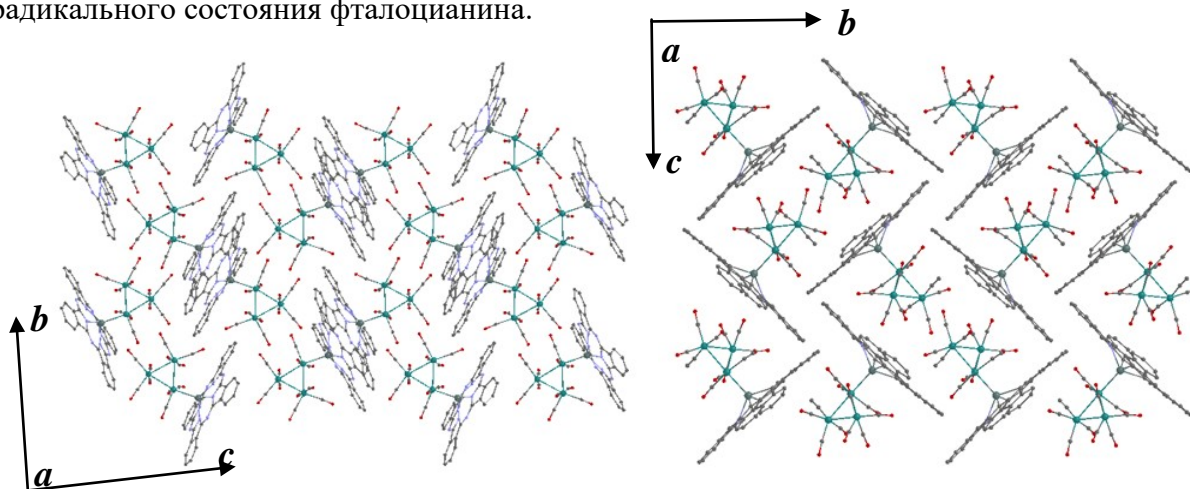
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

mikhailenkomv1@gmail.com

Впервые получен комплекс фталоцианина олова (II) с карбонильным кластером рутения. Были использованы две методики синтеза. В одной из них фталоцианин олова (II) восстанавливался флуореноном натрия в присутствии криптанда до образования анион-радикальной соли $\{\text{cryptand}(\text{Na}^+)\}\{\text{[Sn}^{\text{II}}\text{Pc}(3-)]\}^{\bullet-}$. Полученный раствор отфильтровали в колбу с порошком $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Продуктом реакции был комплекс состава $\{\text{cryptand}(\text{Na}^+)\}\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Pc}(3-)]\}^{\bullet-}$ (1).

По второй методике кластер рутения восстанавливался декаметилхромаценом до образования соединения $(\text{Cp}^*\text{Cr}^+)_2(\text{Ru}_6(\text{CO})_{18})^{2-}$. Полученный раствор отфильтровали в колбу с фталоцианином олова (IV). Продуктом реакции был комплекс состава $\{\text{Cp}^*\text{Cr}^+\}\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Pc}(3-)]\}^{\bullet-} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2).

Электронные спектры полученных анион-радикальных солей содержат интенсивную полосу поглощения в ближней ИК-области при 1050 нм, характерную для анион-радикального состояния фталоцианина.



Кристаллические структуры солей (1) и (2), соответственно (катионы и молекулы растворителя не показаны).

По данным рентгеноструктурного анализа определено, что в случае анион-радикальной соли $\{\text{cryptand}(\text{Na}^+)\}\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Pc}(3-)]\}^{\bullet-}$ имеет место образование димера из двух молекул координационного комплекса с большим количеством коротких контактов, что говорит о наличии сильного π - π -взаимодействия.

Функционализация даунорубицина с целью синтеза новых противораковых препаратов

Моисеева А.А.

Аспирант 1 года

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

ta@ineos.ac.ru

Даунорубицин и другие антрациклиновые антибиотики, выделенные в 60-е годы XX века из *Streptomyces peucetius*, в настоящее время широко используются в терапии онкологических заболеваний и входят в «Перечень ЖНВЛП». Однако они обладают рядом побочных эффектов, таких как кардиотоксичность и способность развития лекарственной резистентности.

В связи с этим целью данной работы является синтез новых противораковых агентов - производных даунорубицина с улучшенными антипролиферативными свойствами. Для этого исходный антибиотик модифицировали по даунозаминной части молекулы (схема 1), используя 4 различных подхода: **I** введение в структуру остатков полифторированных спиртов посредством синтеза смешанных уретанов [1]; **II** прямое алкилирование NH_2 -группы через восстановительное аминирование с использованием разнообразных ароматических альдегидов [2, 3]; **III** прямое ацилирование NH_2 -группы ароматическими кислотами с использованием DIC; **IV** 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов к ацетиленам («клик»-методология), причем исходные соединения для этого были получены с использованием подходов **I-III** [4].

Получение смешанных уретанов

Алкилирование

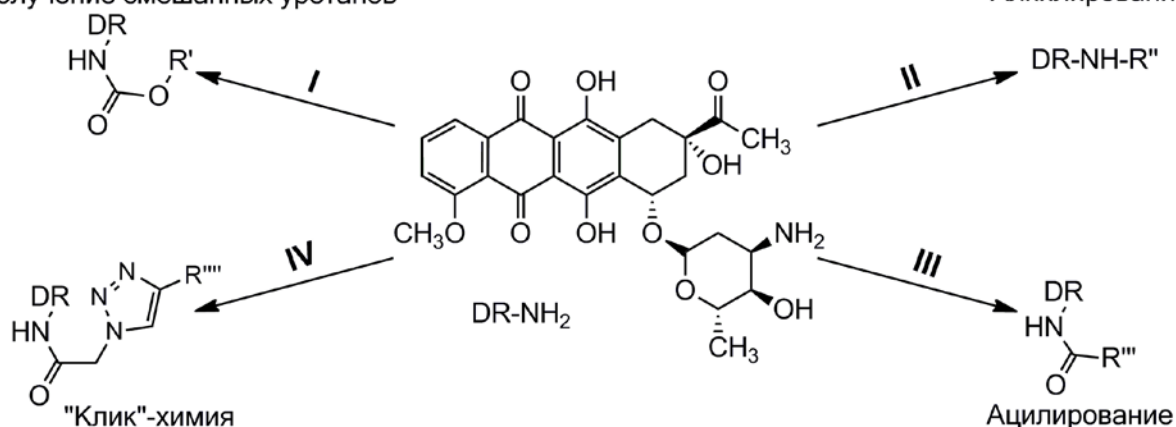


Схема 1.

Среди всех синтезированных нами производных даунорубицина, испытанных на противоопухолевую активность в ИФАВ РАН г. Черноголовка, выявлены два соединения-лидера [3].

Список публикаций

- [1] Artyushin O.I., Moiseeva A.A. et al. // Journal of Fluorine Chemistry. 2019 (in print).
- [2] Artyushin O.I., Sharova E.V., Vinogradova N.M., Genkina G.K., Moiseeva A.A., Khodak A.A., Brel V.K. Synthesis of New Daunorubicin N-Derivatives by One-Step Reductive Amination // Russian Journal of General Chemistry. 2017, № 87 (6), p. 1323–1326.
- [3] Пат. 2642068 РФ, МПК C07H 15/22. N-пиперонильные производные даунорубицина, обладающие антипролиферативными свойствами / Брель В.К., Артюшин О.И., Шарова Е.В., Генкина Г.К., Виноградова Н.М., Моисеева А.А., Ключков С.Г., Аникина Л.В. - № 2017114488; заявл. 26.04.2017; опубл. 24.01.2018, Бюл. №3. – 2 с.
- [4] Артюшин О.И., Генкина Г.К., Моисеева А.А., Виноградова Н.М., Шарова Е.В., Нелюбина Ю.В., Клеменкова З.С., Брель В.К. Синтез и структура новых гем-диолов с 1,2,3-триазольным циклом // Журнал Общей Химии. 2018, № 88 (6), с. 927–932.

**Рутениевые комплексы фосфонатзамещенных фенантролинов:
синтез и спектральные свойства**

Морозков Г.В., Зеньков И.С., Григорова О.К., Абель А.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: gmorozkov@gmail.com

Комплексы рутения(II) с 1,10-фенантролином обладают рядом ценных спектральных, электрохимических и фотофизических свойств [1]. Эти комплексы находят применение в качестве флуоресцентных хемосенсоров, компонентов фотовольтаических ячеек, фотокатализаторов, флуоресцентных материалов и т.д. Фосфонаты являются удобными якорными группами для введения соответствующих молекул в состав гибридных материалов и металло-органических каркасов, при этом электроноакцепторная природа данного заместителя может существенно влиять на свойства указанных молекул.

Цель данной работы – систематическое исследование влияния положения и числа фосфонатных групп на флуоресцентные свойства комплексов фосфонатзамещенных фенантролинов с рутением(II). Для этого синтезирован ряд комплексов рутения(II) с 1,10-фенантролинами, содержащими фосфонатную группу в положениях 3, 4 или 5 (Рис. 1).

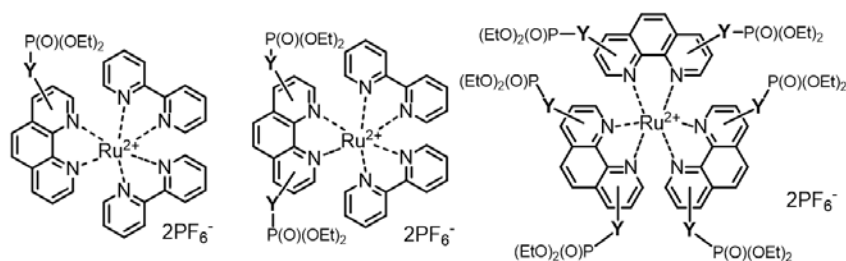


Рисунок 1.

Изучены также комплексы дизамещенного фенантролина, а также комплексы, в которых фосфонатная группа и фенантролиновое ядро связаны не напрямую, а с использованием линкера (Y). Лиганды для синтеза замещенных комплексов были получены из соответствующих бромзамещенных 1,10-фенантролинов с использованием подходящих реакций кросс-сочетания (Схема 1).

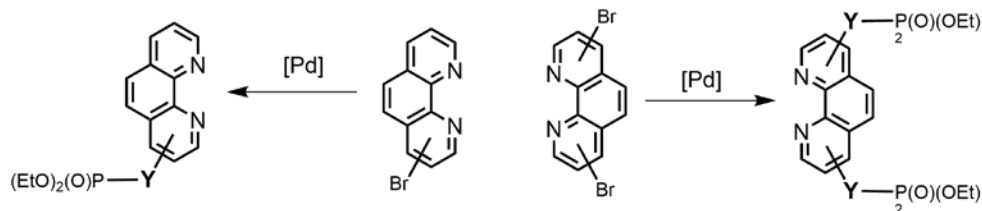


Схема 1.

Литература

1. Juris, A.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84, 85-277.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-33-00279)

**Синтез амидов карбоновых кислот с имидным и циклоалифатическими
фрагментами**
Морозова Д.А.

Студент, 1 курс магистратуры
Ярославский государственный технический университет,
Химико-технологический факультет, Ярославль, Россия
E-mail: xxx.dariamorozova@mail.ru

Актуальность работы определяется необходимостью поиска новых соединений, обладающие высокой биологической активностью, отсутствием привыкания и побочных эффектов у организма.

Так на данный момент известны соединения, которые содержат в своей структуре циклогексеновый и норборненовый фрагменты и проявляют ингибирующие эффекты в отношении вируса иммунодефицита человека [1], а наличие амидного фрагмента позволяет использовать соединения в качестве противоопухолевых и противовирусных препаратов [2], а также обладают седативным и противомикробным действием [3].

В данной работе были синтезированы новые *N*-замещенные имиды карбоновых кислот, содержащие в своей структуре имидный цикл, амидный и циклоалкановый фрагменты. Разработаны простые и эффективные способы синтеза новых *N*-замещенных имидов карбоновых кислот и амидов, позволяющие получать продукты с высоким выходом на основе дешевого нефтехимического сырья.

Целью данной работы является синтез *N*-замещенных имидов карбоновых кислот и получение на их основе амидов.

Общая схема синтеза *N*-замещенных имидов карбоновых кислот и амидов на их основе представлена на схеме 1:

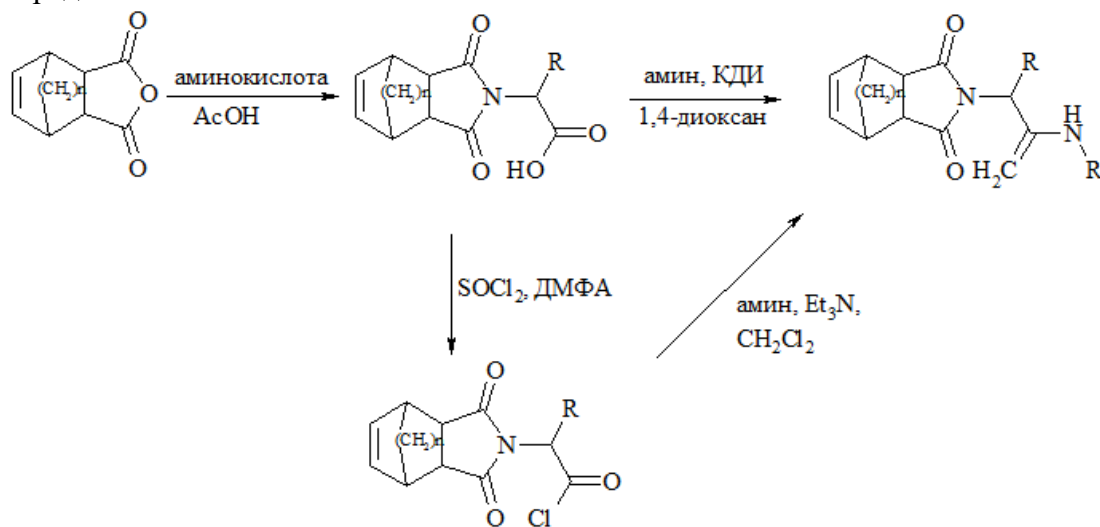


Схема 1

Литература

1. Jerzy Kossakowski, 4-Azatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecane-3,5,8-triones as Potential Pharmacological Agents / Jerzy Kossakowski, Anna Bielenica, Barbara Mirosław, Anna E. Koziół, Izabela Dybała and Marta Struga // *Molecules*, 2008 - № 13, p. 1570-1583.
2. Miguel F. Bran, Synthesis, Biological Activity, and Quantitative Structure-Activity Relationship Study of Azanaphthalimide and Arylnaphthalimide Derivatives / Miguel F. Bran, Ana Gradillas, Angel Gomez, Nuria Acero, Francisco Llinares, Dolores Munoz-Mingarro, Cristina Abradelo, Fernanda Rey-Stolle, Mercedes Yuste, Joaquin Campos, Miguel A. Gallo, and Antonio Espinosa // *J. Med. Chem.* - 2004. - № 47, p. 2236-2242.
3. Frederic Zentz, Synthesis and antimicrobial activities of *N*-substituted imides / Frederic Zentz, Alain Valla, Regis Le Guillou, Roger Labia, Anne-Gabrielle Mathot, Danielle Sirot // *Il Farmaco*. - 2002. - №57, p. 421-426.

Активные агенты для антимикробной фотодинамической терапии на основе инвертированных порфириноидов

Моршнева Ф.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

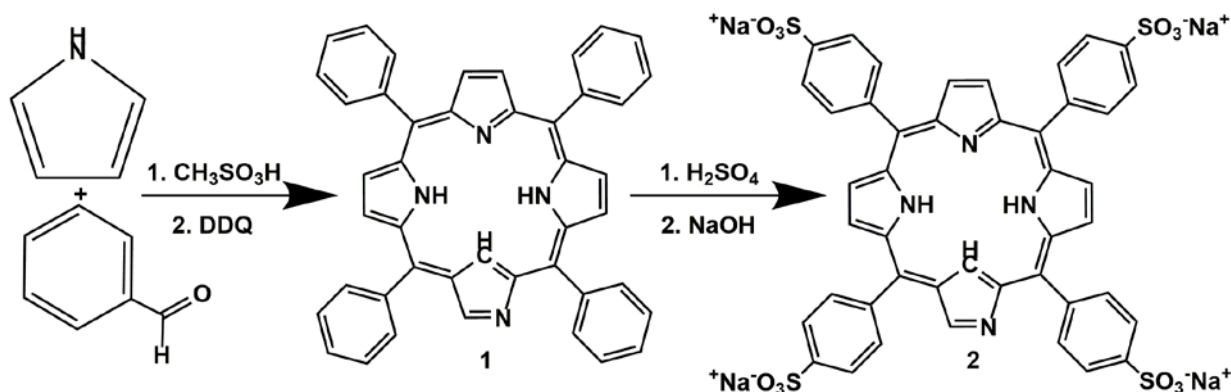
Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

E-mail: morshnevphilipp@gmail.com

Связи с возрастающей полирезистентностью патогенных микроорганизмов к действию некоторых препаратов, антибактериальная фотодинамическая терапия (ФДТ) становится многообещающим методом лечения многих заболеваний, кардинально отличающимся от антибиотикотерапии. Поэтому в настоящее время актуальным направлением является поиск новых фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ.

Цель нашей работы заключалась в синтезе потенциального ФС из гидрофобного инвертированного порфирина и исследовании ряда свойств, позволяющих оценить возможность использования данного соединения в качестве фотосенсибилизатора в антимикробной ФДТ.

Нами синтезированы 2-аза,21-карба-тетра-мезо-фенилпорфин (соед. 1) и его гидрофильное тетросульфо-производное - 2-аза,21-карба-тетра-мезо-пара-сульфофенилпорфин (соед. 2).



При подборе фотосенсибилизатора нужно учитывать следующие характеристики вещества: высокий коэффициент экстинкции в красной области спектра, время жизни, а также высокий квантовый выход синглетного кислорода, которые во многом зависят от баланса гидрофильных и липофильных свойств, степени ассоциации в водных растворах и фотоустойчивости ФС.

Нами методом спектрофотометрического титрования было доказано, что ассоциация в системе этанол-вода заметно снижается при переходе от соед. 1 к соед. 2. Но несмотря на это, методом динамического светорассеяния было показано, что гидрофильное производное остаётся в ассоциированной форме как в водных, так и в спиртовых растворах. В связи с этим был предпринят поиск биосовместимого поверхностно-активного вещества. Так, в системе 10% этанол-вода добавки неионогенного ПАВ ТВИН 80 приводят к постепенному разрушению ассоциатов как соед. 1 так и соед. 2, что связано со встраиванием макрогетероцикла в структуру мицеллы.

Микробиологическое тестирование на музейных штаммах показало, что в водном растворе ТВИН 80 сульфозамещённый порфириноид не обладает собственным цитотоксическим действием и проявляет антимикробную активность в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus Aureus* посредством ФДТ (снижение КОЕ с 107 до 15 единиц).

Таким образом соед. 2 имеет характеристики, соответствующие требованиям, которые предъявляются к современным препаратам для антимикробной ФДТ, что позволяет рассматривать его в качестве потенциального фотосенсибилизатора.

Сульфонил гидразиды и сульфидаты натрия в реакциях окислительного образования связей углерод-сера и сера-гетероатом

Мулина О.М., Пиргач Д.А., Паршин В.Д.

Аспирант, студент, студент

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

E-mail: olgademetra@yandex.ru

Разработка селективных превращений, протекающих через образование свободных радикалов, является важной и одновременно сложной задачей: большинство реакций с участием радикалов различной природы (бензильных, аллильных, пероксильных и т.д.) сопровождаются побочными процессами их фрагментации и рекомбинации. [1]

Сульфонил радикалы известны с 20-х годов прошлого века. Интерес к их химии в 20 веке был существенно ограничен из-за сложности их генерации: с этой целью чаще всего использовались сульфонил хлориды и их производные в комбинации с труднодоступными соединениями кремния и титана в жестких условиях. На рубеже веков было обнаружено, что сульфонил радикалы могут быть получены из доступных сульфидных кислот и их солей, [2] а также сульфонил гидразидов [3] под действием окислителей различной природы в мягких условиях.

В настоящей работе разработан ряд методов окислительной функционализации органических соединений с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом с участием сульфидатов натрия и сульфонил гидразидов в качестве S-реагентов (Схема 1). В качестве второго компонента процессов сочетания были использованы алкены, [4] амины, [5] дикарбонильные соединения, тиолы, N-гидрокси соединения. Соли металлов переменной валентности, а также электрический ток выступали в качестве окислителей.

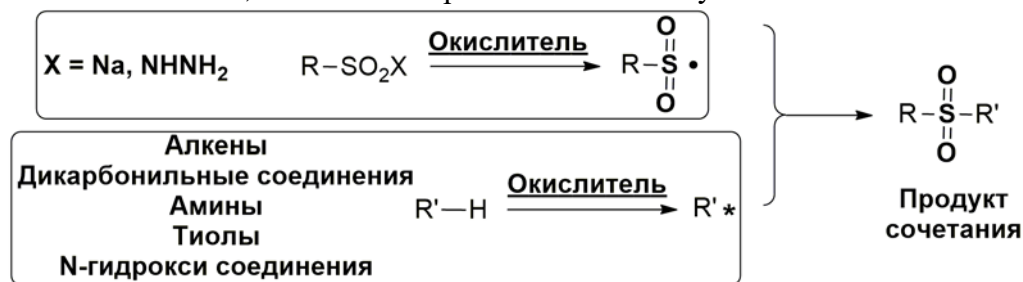


Схема 1

Процессы протекают в мягких условиях, целевые продукты образуются с выходами от умеренных до высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-33-00693).

Литература:

1. Tang, S., Liu, K., Liu, C., Lei, A. Olefinic C-H functionalization through radical alkenylation // Chem. Soc. Rev. 2015, №44(5). p. 1070-1082.
2. Aziz, J., Messaoudi, S., Alami M., Hamze, A. Sulfinate derivatives: dual and versatile partners in organic synthesis // Org. Biomol. Chem. 2014, №12(48). p. 9743-9759.
3. Yang, F.-L., Tian Sh.-K. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis // Tetrahedron Lett. 2017, №58(6), p. 487-504.
4. Terent'ev, A. O., Mulina, O. M., Pirgach, D. A., Demchuk, D. V., Syroeshkin, M. A., Nikishin, G. I. Copper(I)-mediated synthesis of β -hydroxysulfones from styrenes and sulfonylhydrazides: an electrochemical mechanistic study // RSC Adv. 2016, №6(96), p. 93476-93485.
5. Terent'ev, A. O., Mulina, O. M., Pirgach, D. A., Syroeshkin, M. A., Glinushkin, A. P., Nikishin, G. I. Electrochemical synthesis of sulfonamides from arenesulfonohydrazides or sodium p-methylbenzenesulfinate and amines // Mendeleev Commun. 2016, №26 (6), p. 538-539.

Синтез и модификация адамантилсодержащих производных 1,2,4-триазола и 1,3,4-тиадиазола

Мункуев А.А.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

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

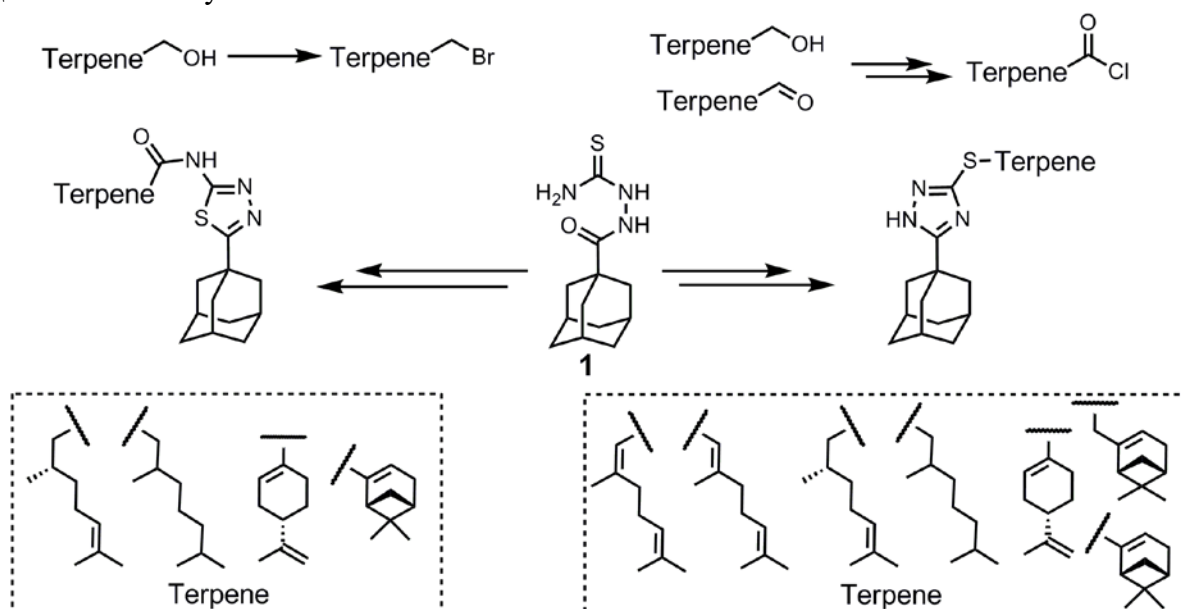
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
Новосибирск, Россия

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

Структурная модификация природных метаболитов, обладающих разнообразной биологической активностью, является одним из наиболее широко применяемых подходов к разработке новых лекарственных препаратов в медицинской химии. Также значительное распространение нашел метод, основанный на использовании соединений, содержащих в своей структуре известные фармакофорные группы. Например, в медицине активно используются производные адамантана, проявляющие различную биологическую активность. Кроме того, противогрибковая и антибактериальная активность была обнаружена у соединений, содержащих 1,2,4-триазольный и 1,3,4-тиадиазольный фрагменты.

Объединение данных направлений при синтезе соединений, содержащих адамантановый, монотерпеноидный и гетероциклический остовы, с высокой долей вероятности приведет к новым соединениям, обладающим полезной биологической активностью. Ранее было показано, что адамантановые производные монотерпеноидов проявляют значительную противовирусную и антибактериальную активность, также была обнаружена антибактериальная, противогрибковая и противовирусная активность адамантановых производных 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тиадиазолов.

Целью нашей работы стало получение соединений, сочетающих адамантановый и монотерпеноидный фрагменты, соединенных через гетероциклический линкер, для дальнейшего изучения их биологической активности.



Нами синтезирован ряд адамантильных производных 1,2,4-триазола и 1,3,4-тиадиазола, содержащих фрагменты монотерпеноидов, имеющих ациклический, циклический и бициклический остовы, на основе реакции циклоконденсации тиосемикарбазида **1** в кислотных и щелочных условиях с последующей модификацией полученных гетероциклических соединений путем введения монотерпеноидных остатков.

Получение производных 5-гидрокси-1,2-оксазин-6-онов из нитроуксусных эфиров с использованием реакции Дорнова

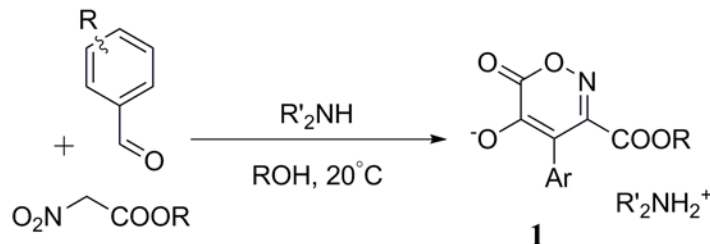
Мяснянко И.Н.

Аспирант 2 з/о

Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова
(ИБХ) РАН, Москва, Россия

E-mail: conzbutcher@gmail.com

Производные нитроуксусной кислоты давно используются в синтезе изоксазольных и изоксазолиновых систем. Интересным примером использования нитроуксусных эфиров является их конденсация с ароматическими альдегидами, протекающая в присутствии вторичных аминов и приводящая к образованию производных изоксазол-3,5-дикарбоновых кислот – так называемая реакция Дорнова [1].



Согласно опубликованным ранее данным [1a], конденсация ароматических альдегидов с эфирами нитроуксусной кислоты в присутствии вторичных аминов должна приводить к образованию N-оксидов изоксазолов. Однако нами ранее было показано [2], что основным продуктом подобной реакции зачастую являются соли **1**. Полученный нами результат позволяет сделать вывод о том, что именно эти вещества являются истинными интермедиатами в реакции Дорнова, что свидетельствует об ошибке в ранее опубликованном механизме [1б]. Более того, уникальная структура 5-гидрокси-1,2-оксазин-6-онов **1**, позволит провести ряд других превращений, которые могут привести к образованию других гетероциклических систем.

Литература

1. (a) Dornow A., Wiehler G. *Über die Umsetzung von Aldehyden mit Nitroessigester* // *Justus Lieb. Ann. der Chem.* – 1952. – №578. – С. 113-121; (б) Dornow A., Frease A. *Über einige Umsetzungen von Nitroessigester* // *Justus Lieb. Ann. der Chem.* – 1953. – №581. – С. 211-218.
2. Baranov M.S., Yampolsky I.V. *Novel condensations of nitroacetic esters with aromatic aldehydes leading to 5-hydroxy-1,2-oxazin-6-ones.* // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – №54. – С. 628–629.

Синтез N,P-содержащих производных циклоалкилфенолов – антиоксидантов к дизельному топливу и моторному маслу

Нагиева М.В.

Докторант

Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г.Баку

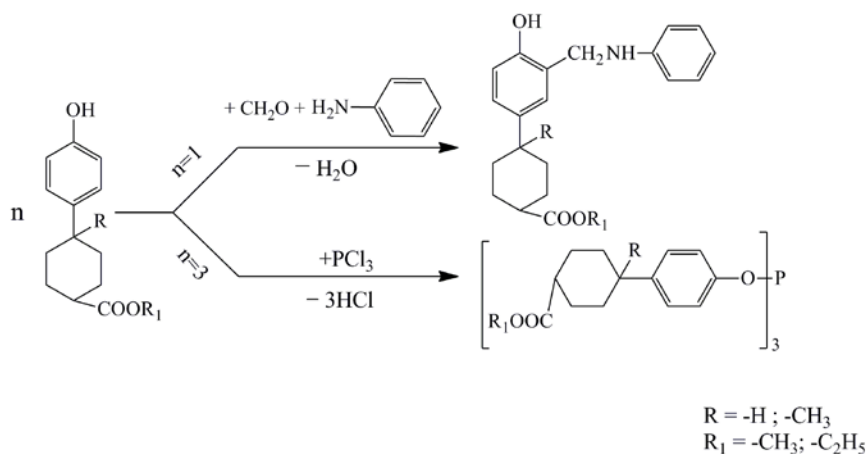
e-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Из анализа литературных источников последних лет, видно, что с каждым годом возрастает интерес к области производства алкилфенолов и их производных [1-3].

В представленной работе предлагается новый метод получения пара-циклоалкилфенолов в ходе процесса алкилирования фенола метиловыми и этиловыми эфирами циклогексенкарбоновой и 4-метилциклогексенкарбоновых кислот с применением в качестве катализатора цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислотой.

Реакции циклоалкилирования проводилась в интервале температур 80-140°C, продолжительности реакции 2-6 часов, мольном соотношении фенола к эфиру 0.5÷1:3 моль, количестве катализатора 5-20% (на взятый фенол). В результате исследований было установлено, что при оптимальных условиях выход целевых продуктов составил 72.4-76.5% от теории на взятый фенол, а селективность – 92.7-94.4 % по целевому продукту.

Реакциями аминометилирования и фосфитирования синтезированных пара-циклоалкилфенолов, были получены новые N,P-содержащие соединения:



Взаимодействием пара-циклоалкилфенолов с формалином и анилином при 80°C были синтезированы 2-фениламинометил-4-циклоалкилфенолы, а с треххлористым фосфором – три(пара-циклоалкилфенил)-фосфиты. Были определены физико-химические характеристики и подтверждены структуры синтезированных соединений.

N,P-содержащие производные пара-циклоалкилфенолов испытаны в качестве антиоксидантов к дизельному топливу, моторному маслу и получены положительные результаты.

Литература

1. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология, 2018, № 11, с. 101-107
2. Mirzoyev V.H., Rasulov Ch.K., Gasanov A.A. Synthesis of p-(cyclohexene-3-yl-ethyl)-phenol and some peculiarities of its phosphitization with trichloride phosphorous // Asian journal of chemistry, 2018, vol.30, No 2, pp. 762-766
3. Naghiyeva M.V., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. Synthesis of ethyl esters 4(4-hydroxyphenyl) and 4-methyl-(4-hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acid and their phosphitized derivatives // Processes of petrochemistry and oil refining, 2018, vol.19, No4, p.13-20.

Синтез новых нейтральных производных берберина растворимых в воде

Науменко Д. Ю.,¹ Загребяев А.А.,¹ Романюк М. А.,¹ Демехин О.Д.¹

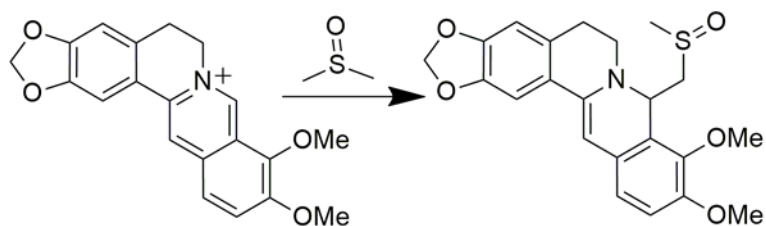
Студент 4 курса специалитета

¹ Южный Федеральный Университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: naumenko-daniil@mail.ru

Берберин – природный изохинолиновый алкалоид семейства протобербериновых алкалоидов. К этому семейству относятся также алкалоиды ятроррицин, колумбамин, пальматин, коптизин и различные гидрированные производные. Исследования берберина показали высокую антимикробную и антибактериальную активность, за счет высокой проникающей способности даже в чистом виде. Также известны данные положительного характера в отношении противораковой активности берберина и его различных производных. Все эти свойства обусловлены строением самого берберина – в растворе он представляет собой катионную форму, которая растворима как в воде, так и в органических растворителях, что позволяет ему проходить гематоэнцефалический барьер. Этот барьер выполняет роль высокоселективного фильтра, через который в нервную систему из кровеносных сосудов поступают биоактивные вещества. Производные же берберина представляют собой восстановленную форму, заряд которой равен нулю, из-за чего она не растворяется в воде, но также, как и катионная форма, растворяется в органических растворителях. Отсутствие растворимости в воде производных берберина представляет собой серьезную проблему, поэтому целью работы является получение такого производного берберина, которые бы проявляли более сильную антибактериальную активность и растворялись как в воде, так и в органических растворителях. В настоящей работе в качестве заместителя в 8-положении мы используем нестандартные «СН-кислоты», которые бы позволили не только увеличить антимикробные свойства берберина, но и не потерять возможность его растворения в воде. В качестве одной из «СН-кислот» мы использовали диметилсульфоксид, который дополнительно увеличивает проникающую способность и растворимость получаемой незаряженной структуры в различных растворителях.

Схема 1.



Таким образом нами была получена новая модифицированная структура берберина, которая обладает высокой растворимостью в воде, а также активирована для реакций электрофильного замещения по 13-положению. Подобные активные структуры могут рассматриваться в качестве перспективного остова для получения конкретных целевых препаратов.

Синтез новых противоопухолевых агентов на основе координационных соединений меди с производными 2-тиоимидазолидин-4онов.

Наумов А.В.,¹ Гук Д.А.,¹ Красновская О.О.¹

Студент, 6 курса специалитета

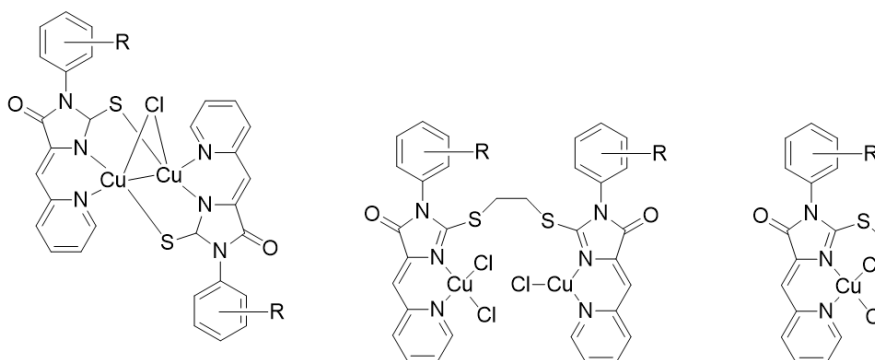
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: asselassel72@yandex.ru

Синтез координационных соединений Cu (II/I), проявляющих противоопухолевую активность, на сегодняшний день является одной из важнейших задач современной медицинской химии. Координационные соединения меди обладают широким спектром возможных механизмов противоопухолевой активности, на фоне сравнительно низкой общей токсичности по отношению к здоровым тканям, обусловленной биогенностью ионов меди. В последние годы моновалентные и двухвалентные комплексы меди были исследованы как менее токсичные и более дешевые альтернативы комплексам платины.

Ранее нашей научной группой было доказано, что комплексы меди на основе 2-тиоимидазолонна проявляют противоопухолевую активность *in vitro* и *in vivo*, среди которых двухъядерный комплекс Cu^ICu^{II} со смешанной валентностью демонстрирует наибольшее ингибирование роста опухоли *in vivo* (CA-755) [1]. Однако в настоящее время нет четких критериев влияния окислительного состояния ионов меди в комплексах на их цитотоксичность и механизм цитотоксичности.

Мы синтезировали серию комплексов меди на основе 2-тиоимидазолонна для широкого исследования того, как исходная структура лиганда влияет на степень окисления меди, геометрию координационного соединения и механизм цитотоксичности.



Литература

1. Alexander G. Majouga, Maria I. Zvereva, Maria P. Rubtsova, Dmitry A. Skvortsov, Andrei V. Mironov, Dulat M. Azhibek, Olga O. Krasnovskaya, Vasily M. Gerasimov, Anna V. Udina, Nikolay I. Vorozhtsov, Elena K. Beloglazkina, Agron Leonid, Larisa V. Mikhina, Alla V. Tretyakova, Nikolay V. Zyk, Nikolay S. Zefirov, Alexander V. Kabanov, and Olga A. Dontsova. Mixed valence copper(I,II) binuclear complexes with unexpected structure: Synthesis, biological properties and anticancer activity. *J. Med. Chem.* 2014. V.57. P.6252–6258.

Фотохимические превращения 2-азидоциннаматов

Нгуен Т.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: st049098@student.spbu.ru

В последнее время фотокатализируемые реакции находят широкое применение в органической химии, так как обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами органического синтеза [1]. Во многих случаях эти реакции позволяют получать сложные соединения в мягких условиях в одну стадию. Также, по сравнению с термическими методами, фотохимические методы не требуют больших затрат энергии и реагентов. Поэтому поиск новых фотокатализируемых процессов является актуальной задачей.

Для изучения фотокаталитической активности различных фотокатализаторов исследованы реакции (*Z*)-метил-2-азидо-3-(4-хлорфенил)акрилата **1** в присутствии $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил) и $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-p-Cl})_2](\text{OTf})$ ($\text{ppy} = 2$ -фенилпиридин) в ацетонитриле при облучении светом с длинами волн, соответствующими максимум полос поглощения этих комплексов (455 и 365 нм). В данной реакции ожидалось получение азирина **2** [2], но при использовании комплекса иридия получились другие продукты – бициклы **3A** и **3B**. Причина этого результата заключается в облучении светом с длиной волны 365 нм. При облучении ближним УФ светом азидоциннамата **1** без катализаторов получились те же самые соединения **3A** и **3B**, что и при реакции с комплексом иридия. Полученные стереоизомеры **3A** и **3B** выделены из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы спектрами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР.

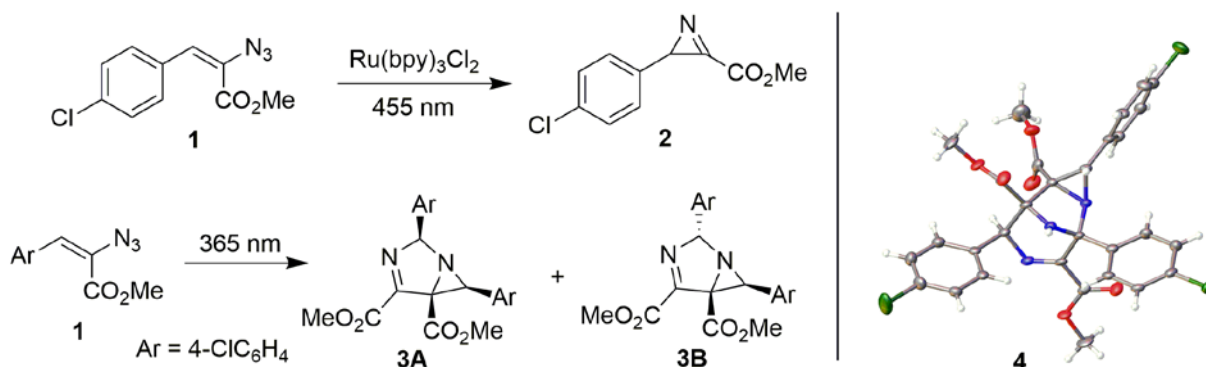


Рис. 1. Фотохимические превращения азидоциннамата **1** и структура соед. **4** по данным РСА

Также при облучении азида **1**, помимо **3A** и **3B**, образуется трициклическое соединение **4**, которое выделено осаждением из раствора **3B** в гексане. Вещество **4** охарактеризовано методом РСА.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М.А. и к.х.н. Ростовскому Н.В. Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и Совета на науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия».

Литература

1. MacMillan, D. W. C. et al. //Chemical Reviews, 2013, 113(7), p. 5322–5363.
2. Meth-Cohn, O. et al. //Tetrahedron, 1998, 54(33), p. 9837–9848.

Взаимодействие 3-арилидениндолениевых солей, изонитрилов и аминов

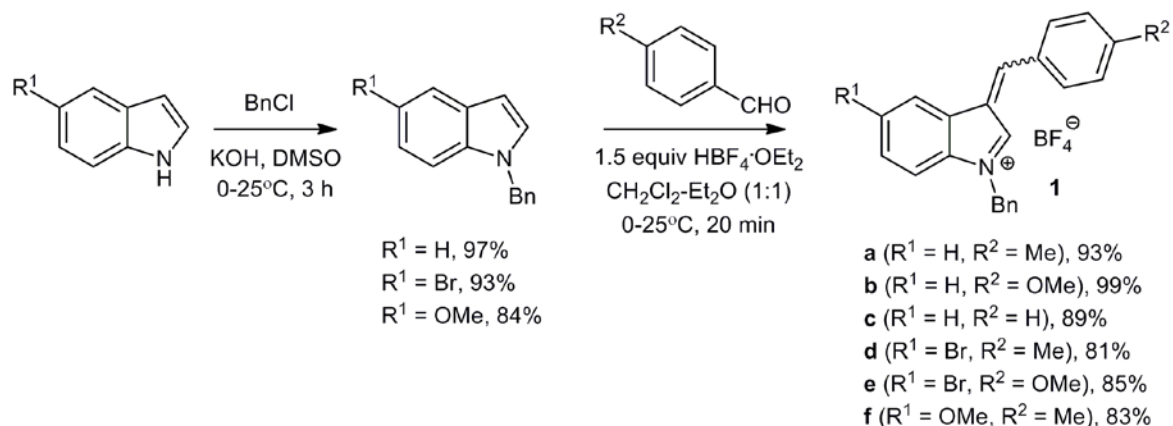
Нгуен Х.М.

Аспирант

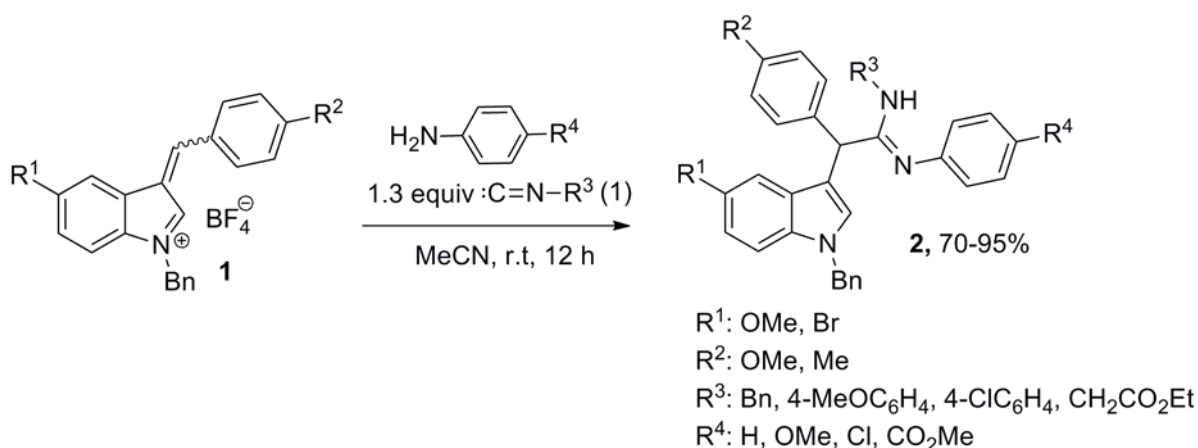
Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

e-mail: hungoadhvh2008@gmail.com

Исходные соли **1a-f** были получены алкилированием соответствующих индолов с последующим взаимодействием с ароматическими альдегидами аналогично ранее опубликованной процедуре [1]. В растворе соли **1a-f**, как было отмечено ранее для 2-незамещённых производных [1], существуют в виде смеси *E* и *Z* диастереомеров.



В развитие наших работ по синтезу гетероциклических соединений с использованием многокомпонентных реакций, мы решили изучить взаимодействие 3-арилидениндолениевых солей **1** с изонитрилами и ароматическими аминами. В результате были выделены стабильные имидамыды **2** с умеренными и хорошими выходами.



Строение всех полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР и МАСС спектроскопии, данными элементного анализа.

Публикация выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-53-10012 КО_a)

Литература

1. J. Org. Chem., 2015, 80 (17), pp 8643–8656

Синтез и исследование субпиразинопорфирина бора(III)*

Никитин ИА, Скворцов ИА, Стужин ПА

Студент 2 курса

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
НИИ химии Макрогетероциклических соединений,
Иваново, Шереметевский проспект 7;
E-mail: ivan.nikitin-15@yandex.ru

Субфталоцианины (SubPc) - куполообразные макрогетероциклы, в которых три изоиндольных фрагмента выстроены вокруг атома бора, связанного через аксиальную связь с каким-либо лигандом. Из-за своей структурной особенности (куполообразной формы), наличия и возможности замены аксиального лиганда и бензольных колец в периферических позициях появляется возможность настраивать свойства данных соединений для их использования в качестве материалов для нелинейной оптики, OLED-устройств, молекулярных систем переноса энергии и в качестве структурных элементов супрамолекулярной химии [1].

Гетероциклические аналоги SubPcs – субпорфиразины с аннелированными пиразиновыми гетероциклами практически не изучены и имеются лишь две публикации [2,3]. Нами путем циклотримеризации незамещенного пиразин-2,3-дикарбонитрила был получен субпорфиразин бора с аксиальным атомом хлора ($\text{Pyz}_{\text{sub}}\text{PABCl}$).

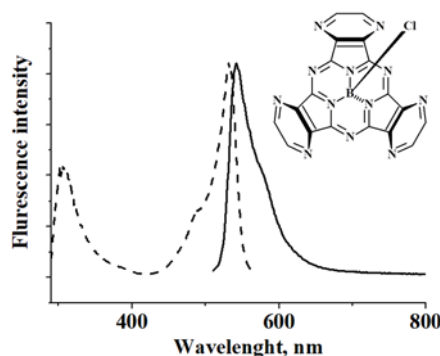


Рис. 1. Структурная формула $\text{Pyz}_{\text{sub}}\text{PABCl}$, спектры возбуждения (пунктирная линия) и испускания (сплошная линия) флуоресценции

Строение макроцикла было установлено на основании масс-спектрометрии MALDI-TOF. Для полученного соединения были изучены спектрально-люминесцентные свойства и рассчитан квантовый выход флуоресценции ($\Phi_f = 0,15$). Более детальный анализ сравнительных характеристик также будет представлен в докладе.

Литература

1. Gotfredsen H., et al. *Chemistry-A European Journal*. **2017**. P. 16194-16198.
2. Munich R., et al. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **2016**. P. 1277-1283.
3. Seikel E. *Doctoral diss.* Philipps-Universitat Marburg, Marburg/Lahn. Germany. **2012**.

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-13-01522).

Функционализация пирроло[3,4-с]пиридинов

Никифорова А.Л.

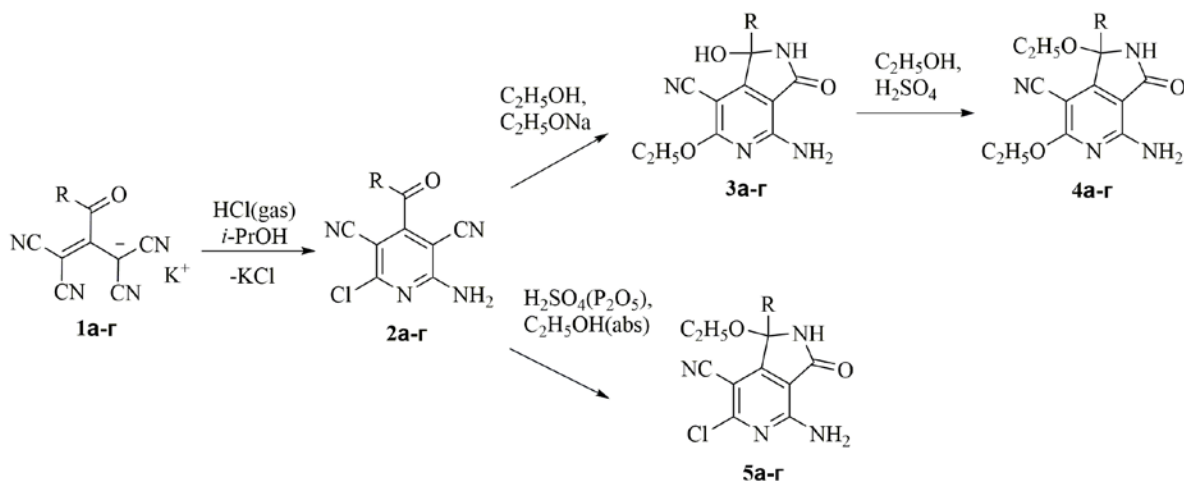
Студент, 2 курс магистратуры

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: mknasty95@mail.ru

Соединения пиридинового ряда, содержащие в своем составе орто-кетонитрильный фрагмент, представляют собой интерес в реакции гетероаннелирования.

В ранее опубликованной работе [1] мы сообщили о способности пиридинов **2** при кислотном катализе превращаться в пирроло[3,4-с]пиридины. При дальнейшем изучении этой реакции, мы установили, что 2-амино-4-ацил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **2** активно вступают в реакцию гетероциклизации с нуклеофилами. Так, например, при взаимодействии пиридинов **2** с этилатом натрия в среде этилового спирта образуются 4-амино-6-этокси-1-гидрокси-3-оксо-1-ацил-2,3-дигидро-1H-пирроло[3,4-с]пиридины **3**. При кипячении соединения **3** в кислой среде, происходит замещение гидроксильной группы на -OC₂H₅ заместитель. Проведение реакции гетероциклизации пиридинов **2** в среде абсолютного спирта при катализе H₂SO_{4(конц.)} приводит к образованию пирроло[3,4-с]пиридинов **5**, замещения хлора в этих условиях не происходит.



Таким образом, нами осуществлён синтез пирроло[3,4-с]пиридинов с различным расположением этокси групп.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01204 мол_а

Литература

1. Kayukov, Y.S. et al. 2-Acyl(aryl)-1,1,3,3-tetracyanopropenides 7*. Synthesis of 4-amino-1-aryl-6-halo-1-hydroxy-3-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine-7-carbonitriles // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2017. 53(5), P. 568–574.

Разработка эффективного метода синтеза серии 3-бензилиденооксиндолов на основе конвергентной стратегии

Новикова Д.С., Львова М.Ю.

Младший научный сотрудник

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

E-mail: dc.novikova@gmail.com

Соединения ряда 3-бензилиденооксиндолов известны своим стимулирующим потенциалом по отношению к АМФ-активируемой протеинкиназе (АМФК). Наиболее активным соединением ряда является С24, для которого описан только синтез из 3-фенилпропиоловой кислоты в соответствии с линейной схемой (рис. 1) [1]. Приведенный путь синтеза достаточно трудоемкий, требует применения палладиевого катализатора на стадии циклизации, осуществляется с низким выходом, что ограничивает его использование для создания библиотек соединений.

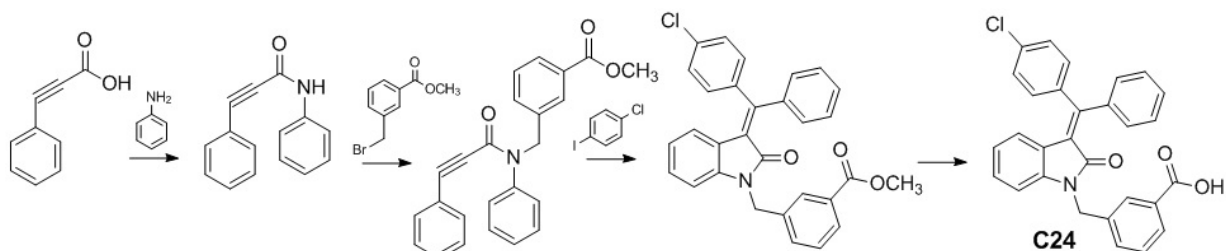


Рисунок 1

Наиболее очевидным альтернативным путем является получение 3-бензилиденооксиндолов из оксиндолов путем конденсации с кетонами с последующим алкилированием согласно конвергентной схеме (рис. 2). Основным препятствием для осуществления данной схемы при синтезе аналогов С24 является низкая активность бензофенонов в реакции Кневенагеля.

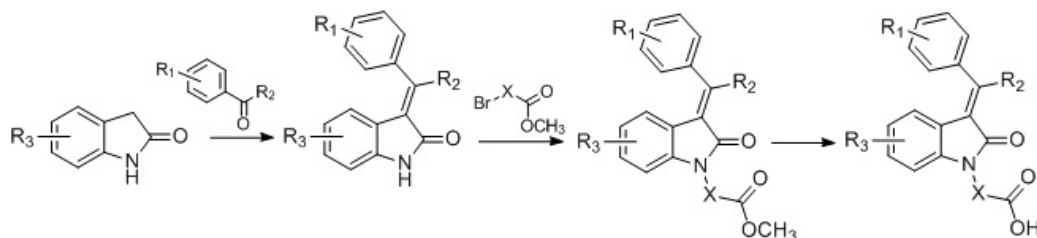


Рисунок 2

Был разработан новый катализатор конденсации Кневенагеля, синтезирована серия 3-бензилиденооксиндолов с хорошими выходами [2]. Показано, что предложенная схема позволяет получать сфокусированные библиотеки с высокой вариабельностью фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10358).

Литература

1. Yu, L.F., Li, Y.Y., Su, M.B., Zhang, M., Zhang, W., Zhang, L.N., Pang, T., Zhang, R.T., Liu, B., Li, J.Y., Li, J., Nan, F.J. Development of novel alkene oxindole derivatives as orally efficacious AMP-activated protein kinase activators // ACS Medicinal Chemistry Letters. 2013, №4(5). p. 475–480.
2. Novikova, D.S., Grigoreva, T.A., Zolotarev, A.A., Garabadzhiu, A.V., Tribulovich, V.G. Advanced palladium free approach to the synthesis of substituted alkene oxindoles via aluminum-promoted Knoevenagel reaction // RSC Advances. 2017, №8. p. 34543–34551.

**Разработка новых путей синтеза селеносодержащих производных
диспироиндолинонов и исследование их противоопухолевой и антиоксидантной
активности**

Новоторцев В.К., Кукушкин М.Е.

Студент, 6 курс специалитета

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

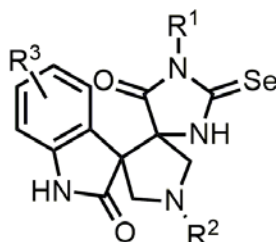
E-mail: vladnov9216@rambler.ru

Методы таргетной терапии раковых заболеваний являются одними из наиболее широко исследуемых и применяемых на данный момент. Одним из перспективных классов соединений, действующих по механизму таргетной терапии, являются диспироиндолиноны, использование которых в качестве противоопухолевых агентов основано на их способности к подавлению взаимодействия белков p53 и MDM2. Онкобелок MDM2 избыточно экспрессируется в раковых клетках и инактивирует белок p53, путем связывания его в комплекс, вследствие чего p53 перестает выполнять свою роль регулятора жизненного цикла клетки. Это способствует канцерогенезу и дальнейшему росту опухоли. Таким образом, подавление взаимодействия p53 и MDM2 является перспективным направлением в таргетной терапии рака [1].

Также известно, что некоторые селенорганические соединения проявляют выраженные антиоксидантные свойства за счет имитации действия глутатионпероксидазы, которая осуществляет один из важнейших механизмов защиты от оксидативного стресса [2].

Ранее в лаборатории БАОС химического факультета МГУ были изучены диспироиндолиноны, которые при биологическом тестировании показали повышенную активность на ряде клеточных линий [3].

Целью данной научно-исследовательской работы является разработка метода получения нового класса диспироиндолинонов, содержащих атом селена в имидазолидиновом фрагменте.



В рамках выполнения данной работы был проведен синтез серии диспироиндолинонов вышеуказанного структурного типа для их последующего биологического тестирования.

Литература

1. B. Vogelstein, D. Lane, A. J. Levine, Surfing the p53 network // Nature, 2000, 408, 307.
2. Schewe T. Molecular actions of ebselen - an antiinflammatory antioxidant. Gem Pharmac., 1995, 26, 6, 1153-1169.
3. Y. A. Ivanenkov, S. V. Vasilevski, E. K. Beloglazkina, M. E. Kukushkin, A. E. Machulkin, M. S. Veselov, N. V. Chufarova, A. Vanzcool, N. V. Zyk, D. A. Skvortsov, A. A. Khutorenko, A. L. Rusanov, A. G. Tonevitsky, O. A. Dontsova, A. G. Majouga, Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, 25, 2, 404.

Разработка и синтез новых систем адресной доставки на основе лигандов ASGP рецептора с эффективным высвобождением лекарственных средств

Ондар Е.Э., Петров Р.А.

Студентка

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

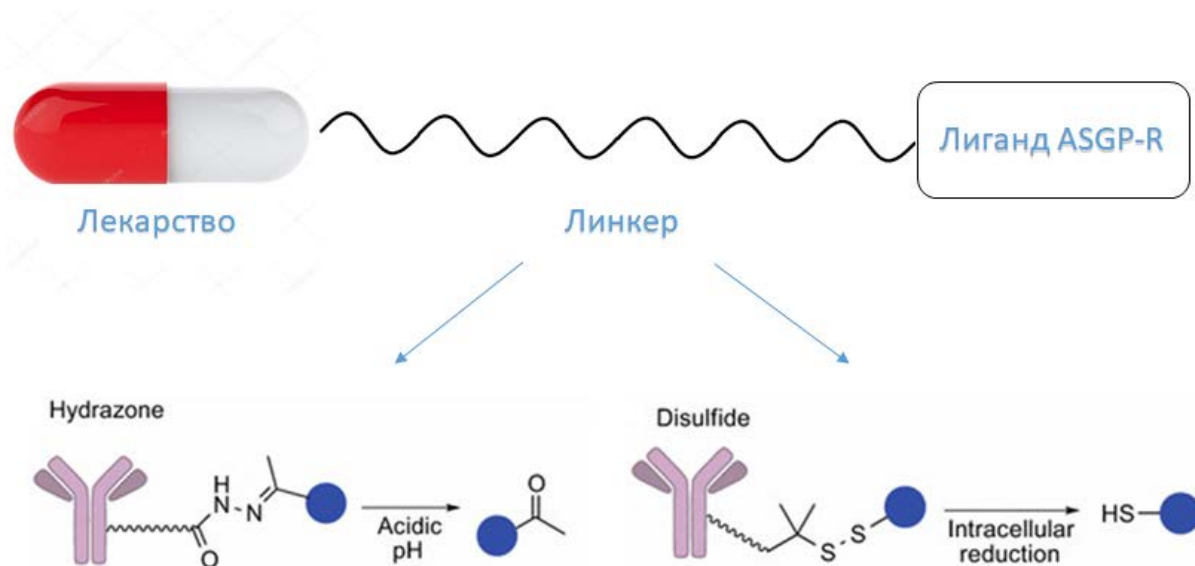
химический факультет, Москва, Россия

e-mail: evg.ondar@bk.ru

Гепатоцеллюлярная карцинома (ГЦК) является одним из наиболее быстро прогрессирующих онкологических заболеваний, обусловленным злокачественным перерождением гепатоцитов. Ежегодно в мире насчитывают более 700 тыс. смертей от ГЦК [1]. Одним из методов увеличения эффективности химиотерапии является адресная доставка лекарств в клетки печени. ASGP рецептор, находящийся на поверхности гепатоцитов, рассмотрен в роли мишени для адресной доставки лекарственных препаратов. Он селективно связывается с гидроксильными группами галактозы в 3 и 4 положении. Внеклеточная часть рецептора состоит из трех сайтов связывания, каждая из которых взаимодействует с галактозой [2,3].

В рамках данной работы исследованы синтетические подходы к созданию конъюгатов, содержащих галактозные фрагменты, обладающие выраженным сродством к ASGP-рецептору [4]. В качестве линкера выбраны гидразонная и дисульфидная связи, легко расщепляемые в эндосомальных условиях [5]. Доставляемыми лекарственными препаратами стали «Доксорубин» и «Паклитаксел», применяемые в настоящее время в терапии ГЦК.

Принципиальная схема конъюгатов представлена на схеме.



Литература

1. Freddie B. et al. // CA Cancer J. Clin. 2018. V. 68(6). P. 394–424.
2. Andre S. et al. // Org. Biomol. Chem. 2015. V. 13. No.14. P.4190-4203.
3. Dangi R. et al. // J. Microencapsul. 2014. V. 31. P. 479–487.
4. Mamidyala S. K et al. // J. Am. Chem.Soc. 2012. V. 134. P. 1978–1981.
5. Thiruganesh R. et al. // J. Con. Rel. 2017. V. 258. P. 226 – 253.

Новый подход к синтезу поли(триариламина) - материала дырочно- транспортногo слоя в перовскитных солнечных батареях

Осипова М.М.

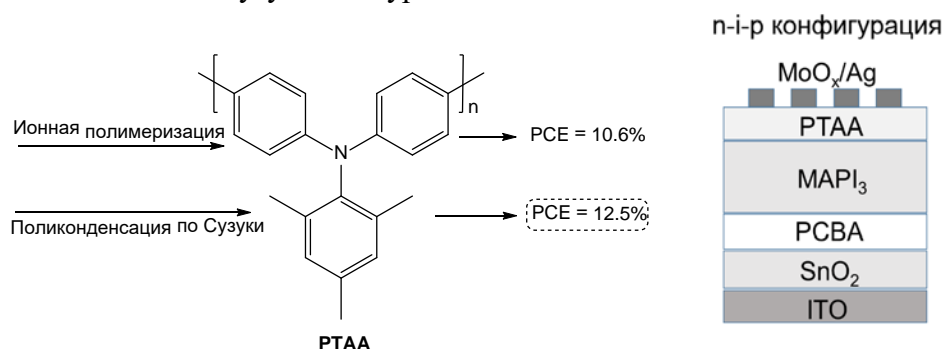
Аспирант

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Marina.Osipova@skoltech.ru

В наши дни актуальным является переход к возобновляемым источникам энергии, среди которых важнейшим является солнечный свет. Основная масса коммерческих фотоэлектрических преобразователей представлена кремниевыми солнечными батареями, главный недостаток которых – высокая стоимость [1]. Перспективной альтернативой являются перовскитные солнечные батареи (PSC), эффективность которых за последние годы выросла с 3.8% до 23.7% [2]. Использование дешевых технологий нанесения пленок в производстве PSC делают эту технологию серьезным конкурентом кремниевой фотовольтаике.

Важной составляющей PSC является дырочно-транспортный слой (HTL), необходимый для эффективного разделения и транспорта зарядов. Одни из лидеров среди высокомолекулярных HTL является поли(триариламин) (PTAA), который обычно получают методом ионной полимеризации [3]. Однако ионная полимеризация может привести к высокой концентрации дефектов, которые будут работать как ловушки для носителей зарядов, снижая эффективности устройств. Новым подходом к синтезу PTAA является реакция поликонденсации Сузуки-Мияуры.



С использованием различных каталитических систем было получено три полимера с разными молекулярно-весовыми характеристиками. Образцы PTAA были исследованы в качестве материалов HTL слоя в n-i-p конфигурации PSC, что позволило проследить влияние молекулярно-массового распределения полимеров на характеристики устройств. Показано также, что полимер, полученный по реакции Сузуки-Мияуры, обеспечивает более высокие эффективности преобразования света солнечных батарей по сравнению с аналогичным материалом, синтезированным с использованием ионной полимеризации.

Литература

1. Irvine, S.J.C. and C. Candelise, *Chapter 1 Introduction and Techno-economic Background*, in *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy* **2015**, The Royal Society of Chemistry. p. 1-26.
2. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 53)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **2019**. 27 (1) 3-12.
3. Calió, L., et al., *Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells*. Angew. Chem. Int. Ed., **2016**. 55 (47) 14522-14545.

Синтез 2,2,2-трифторэтилтозилгидразона и исследование его свойств в реакциях внедрения по связи водород-гетероатом

Островский В.С., Титанюк И.Д.

Студент, 6 курс специалитета

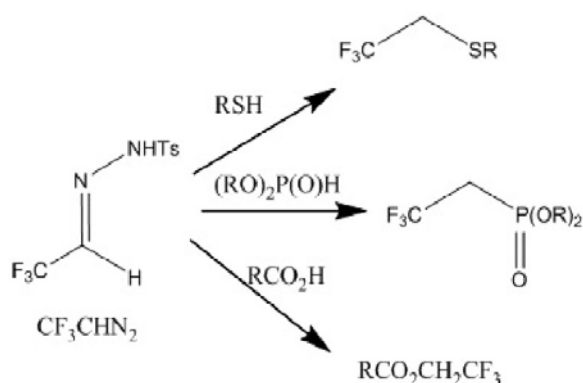
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: owstr@mail.ru

Введение атома фтора в органические молекулы является, как правило, нетривиальной задачей на сегодняшний день [1-2]. Получение фторорганических соединений важно для модификации органических молекул, например, лекарственных препаратов, т.к. фтор улучшает жирорастворимость соединения и проникновение вещества через мембрану клетки, а также может изменять механизм метаболизма.

Одним из методов для введения атома фтора в органические молекулы являются диазосоединения, содержащие фтор, например трифторметилдiazометан, который является одним из простейших фторсодержащих диазосоединений. При этом трифторметилдiazометан проявляет множество недостатков. Это соединение неустойчивое, летучее, требует большого избытка, его нельзя применять в чистом виде, оно не поддается хранению.

Нами предложено использование тозилгидразона трифторацетальдегида в качестве аналога или предшественника трифторметилдiazометана в реакциях внедрения по связи Р-Н, О-Н, S-Н. Мы синтезировали такой тозилгидразон в две стадии и вводили в реакции, характерные для трифторметилдiazометана.



Литература

1. Petrov. V. A, ed. Fluorinated heterocyclic compounds: synthesis, chemistry, and application. Wiley: New Jersey. 2009.
2. Filler, R., Kobayashi, Y., Yagupolski, L.M. In Organofluorine Compounds in Medical Chemistry and biomedical applications. Elsevier Science: Amsterdame. 1993.

Селективная функционализация связей C=C
с использованием N-оксильных радикалов
Павельев С.А.,¹ Крылов И.Б.,¹ Кузьмичева В.Р.,² Терентьев А.О.^{1,2}

Аспирант

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Ленинский проспект, 47, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Миусская площадь, 9, Москва, Россия

E-mail: spaveliev@yandex.ru

Селективная функционализация соединений, содержащих в своей структуре кратные связи углерод-углерод, является одной из наиболее привлекательных областей исследований в органической химии.

Подходы к функционализации кратных связей по ионному механизму хорошо изучены и предсказуемы, в то время как радикальные процессы освоены в малой степени, но они открывают новые возможности и активно развиваются.

Наиболее часто реализуемым является присоединение C-, N-, S- и P-центрированных радикалов по связям C=C. Присоединение O-центрированных радикалов, в том числе N-оксильных радикалов, используемых в настоящей работе, представляет фундаментальную проблему из-за их склонности вступать в реакции отщепления атома водорода от субстрата [1-2].

Представленная работа развивает новое направление в химии N-оксильных радикалов, они используются как реагенты для присоединения к кратной связи с последующей функционализацией полученного радикального центра (рис. 1) [3].

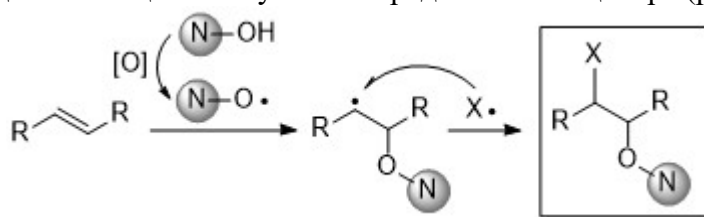


Рис. 1. Функционализация связи C=C с применением N-оксильных радикалов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00613.

Литература

1. Krylov I.B., Paveliev S.A., Shelimov B.N., Lokshin B.V., Garbuzova I.A., Tafenko V.A., Chernyshev V.V., Budnikov A.S., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of N-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetylinoxyl radical into the practice of organic synthesis // *Org. Chem. Front.* 2017. No. 4. P. 1947-1957.
2. Krylov I.B., Paveliev S.A., Shumakova N.S., Syroeshkin M.A., Shelimov B.N., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. Iminoxyl radicals vs. tert-butylperoxyl radical in competitive oxidative C–O coupling with β -dicarbonyl compounds. Oxime ether formation prevails over Kharasch peroxidation // *RSC Adv.* 2018. No. 10. P. 5670-5677.
3. Krylov I.B., Paveliev S.A., Syroeshkin M.A., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. Hypervalent iodine compounds for anti-Markovnikov-type iodo-oximidation of vinylarenes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2018. No. 14. P. 2146–2155.

Продукты взаимодействия замещенных салициловых альдегидов с аммиаком как новые лиганды.

Пак А.М.^{1,2}, Полежаев А.В.²

Студентка 5 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: pak.alexandra97@gmail.com

Гидробензамиды – продукты реакции ароматических альдегидов с аммиаком, известны с 19 века, и получили широкое распространение в качестве лигандов комплексов металлов для создания катализаторов, фотоактивных соединений, для экстракции и разделения элементов. [1, 2]

Уникальность данных соединений в качестве лигандов определяется их «пропеллерной геометрией», которая позволяет координировать сразу два атома металла. При этом одна молекула гидробензамиды не обеспечивает достаточной стерической защиты атома металла, в результате, во всех известных комплексах с такими лигандами, все металлы дополняют свою координационную сферу до максимально возможной (обычно октаэдрической) за счет второй молекулы гидробензамиды, либо за счет других дополнительных лигандов. [3]

Целью данной работы стал синтез ряда производных гидробензамиды, содержащих объемные заместители в орто-положении, для получения координационно-ненасыщенных биметаллических комплексов распространенных переходных металлов. При этом была обнаружена тенденция к образованию циклических димерных производных для большинства замещенных 2-гидроксибензальдегидов при их реакции с одной молекулой аммиака или первичного амина. Данный факт позволил получить ряд подобных соединений, ранее малоизвестных.

Полученные соединения, ранее не описанные в литературе, были охарактеризованы спектроскопией ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C, а также элементным анализом.

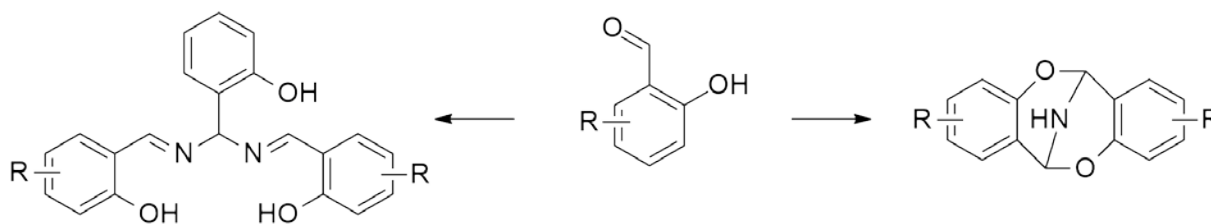


Схема 1.

Литература

1. B.S.Snyder, G.S.Patterson, A.J.Abrahamson, R.H.Holm; J. Am. Chem. Soc. (1989), 111, 5214.
2. C.Achim, E.L.Bominaar, R.J.Staples, E.Munck, R.H.Holm; Inorg. Chem. (2001), 40, 4389.
3. Fei Yu, Zi-Heng Cao, Jing-Yuan Ge, Yi-Chen Sun, Zhong-Wen Ouyang, Jing-Lin Zuo, Zhenxing Wang, M.Kurmoo; Dalton Trans. (2017), 46, 4317.

Синтез, изучение реакционной способности и фотофизических свойств
циклометаллированных комплексов иридия(III) с изоцианидными и
диалкилцианамидными лигандами

Парфенова С.Н.

студент

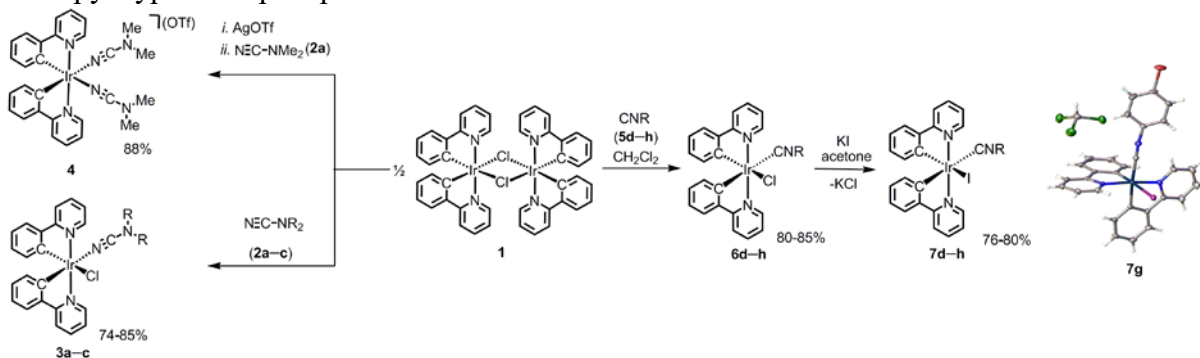
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

st049294@student.spbu.ru

Гетеролептические циклометаллированные комплексы иридия(III) $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L},\text{L}')]^Z$ способны люминесцировать во всем видимом диапазоне, поэтому являются перспективными соединениями для создания органических светоизлучающих диодов, сенсоров на кислород и биологических меток [1]. В качестве вспомогательных лигандов в работе выбраны диалкилцианамиды и изоцианиды и изучено их влияние на структуру и фотофизические характеристики иридиевых комплексов.

В настоящей работе были синтезированы монодиалкилцианамидные комплексы **3a–c** $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2(\text{NCNR}_2)]$ (R = метил **2a**, этил **2b**, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$ **2c**), бисдиалкилцианамидный комплекс (**4**) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCNR}_2)_2]\text{OTf}$, а также изоцианидные комплексы **6d–h** $\text{IrCl}(\text{ppy})_2(\text{CNR})$ (R = 2,4-диметилфенил (Xyl) **5d**, 2,4,6-триметилфенил (Mes) **5e**, 4-хлорфенил **5f**, 4-бромфенил **5g**, 4-иодфенил **5h**) [2]. Комплексы $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CNR})]$ **7d–h** получены из **6d–h** реакцией метатезиса с KI в ацетоне.

Соединения **4**, **6d–h** и **7d–h** охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (HRESI⁺-MS ИК-спектроскопия и ¹H, ¹³C{¹H} спектроскопия ЯМР). Структуры **3a–c**, **6d–g**, **7d–h** подтверждены методом монокристалльного РСА. Установлено, что соединения **6e/7e** и **6g/7g** образуют изоструктурные пары кристаллов.



Комплексы **3a–c** люминесцируют при 522±2 нм с временем жизни люминесценции 5 мкс. Замена хлоридного лиганда на Me₂NCN дает смещение максимума излучения в синюю область спектра на 36 нм и увеличивает время жизни на 3 мкс. В случае изоцианидных комплексов иридия(III), **6d** излучает с максимумами эмиссии при 470 и 502 нм. При переходе к иодидному комплексу **7d** максимумы эмиссии сохраняются, но интенсивность падает. Использование изоцианидных лигандов вместо диалкилцианамидных, приводит к гипсохромному смещению максимума излучения на 20-50 нм.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М.А. Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и Совета на науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия».

Литература

- [1] D.Ma, Prof. Y. Qiu, Dr. L. Duan, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 3.
- [2] M. A. Kinzhalov, S. N. Parfenova, A. S. Novikov, E. A. Katlenok, M. V. Puzyk, M. S. Avdontceva, N. A. Bokach, *ChemistrySelect*, 2018, 3, 42, 11875–11880.

Получение винилсульфонов из алкенов и сульфонил гидразидов под действием электрического тока

Паршин В.Д.¹, Пиргач Д.А.¹, Климова Т.А.¹, Мулина О.М.²

Студент, 3 курс специалитета

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: vadim.230798@yandex.ru

Соединения, содержащие винилсульфоновый фрагмент, занимают значительное место в современной органической и медицинской химии. Такие структуры обладают различными видами биологической активности: антибактериальной, антипротозойной, анти-ВИЧ и нейпропротекторной [1].

Традиционно винилсульфоны получают окислением винилсульфидов и конденсацией Кневенагеля сульфонилюксусных кислот с ароматическими альдегидами [2]. В настоящее время реакции окисления находят широкое применение в получении связей С-S. Для этой цели применяются такие окислители как соли и комплексы переходных металлов, NBS, K₂S₂O₈, системы I₂/TBHP и TBAI / TBHP [3]. Среди них электрический ток является самым экологичным и простым в использовании. Именно по этой причине в настоящее время реакции окисления с участием органических соединений проводятся с использованием электрохимических методов.

Нами был осуществлен электросинтез винилсульфонов 3 из алкенов 2 и сульфонил гидразидов 1; процесс проводят при высоких плотностях тока в неподеленной электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного катода в присутствии KI в качестве редокс катализатора и поддерживающего электролита. Целевые продукты получены с выходами от умеренных до высоких (Схема 1) [4].

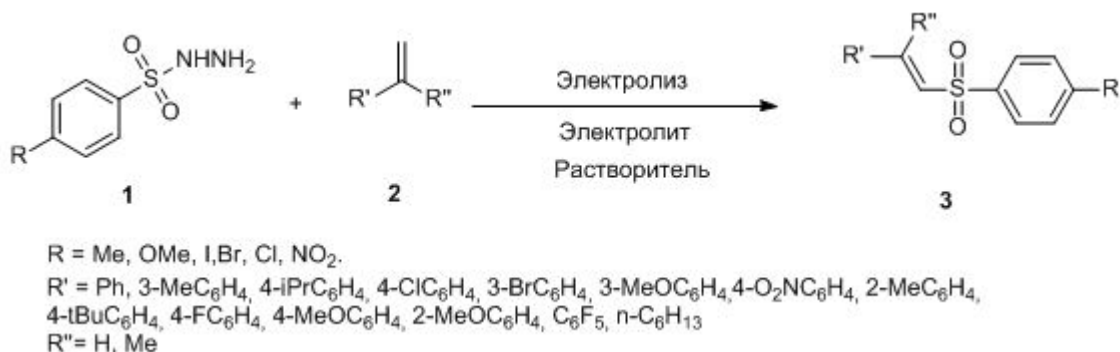


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00693).

Литература

1. Frankel V.A., Bentley M., Krugerand R.G., McCafferty D. G. Vinyl Sulfones: Inhibitors of SrtA, a Transpeptidase Required for Cell Wall Protein Anchoring and Virulence in *Staphylococcus aureus* // J. Am. Chem. Soc. 2004, №126(11). p. 3404-3405.
2. Chodroff S., Whitmore W.F. The Preparation of Unsaturated Sulfones by Condensation Reactions // J. Am. Chem. Soc. 1950, №72(3). p. 1073-1076.
3. Yang Z., Hao W.J., Wang S.L., Zhang J.P., Jiang B., Li G., Tu S.J. Synthesis of Allenyl Sulfones via a TBHP/TBAI-Mediated Reaction of Propargyl Alcohols with Sulfonyl Hydrazides // J. Org. Chem. 2015, №80(18). p. 9224-9230.
4. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Pirgach D.A., Plovaisky A.I., Syroeshkin M.A., Nikishin G.I. Electrosynthesis of vinyl sulfones from alkenes and sulfonyl hydrazides mediated by KI: An electrochemical mechanistic study // Tetrahedron Lett. 2017, №73(49). p. 6871-6879.

Синтез и комплексообразующие свойства новых бензоазакраун-эфиров с различным типом хелатирующих групп

Пашанова А. В.,¹ Зубенко А. Д.,² Федорова О. А.²

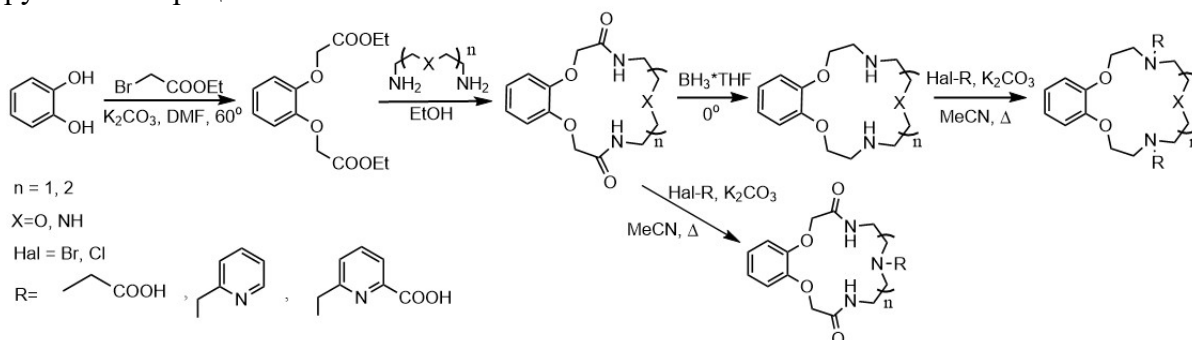
Студент, 2 курс специалитета

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

²Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия
E-mail: 1404an99@mail.ru

Азакраун-соединения широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ [1], флуоресцентных зондов [2], компонентов радиофармпрепаратов [3], агентов для хелатотерапии [4] и хемосенсоров [5]. Такое многообразие практического применения азакраун-соединений обусловлено их способностью растворяться как в органических, так и в водных средах, а также возможностью настройки свойств комплексона путем введения различных координирующих групп.

Целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных макроциклов из пирокатехина. В полученные соединения путем алкилирования были введены карбоксильные, пиридинные и пиколиновые группы. Также поведился синтез симметричных и несимметричных соединений, содержащих как пиридинные, так и карбоксильные группы в макроцикле.



Структура полученных соединений была доказана с помощью 1H , ^{13}C , COSY, HSQC, НМВС ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа свободных лигандов и их комплексов с катионами металлов.

В настоящее время проводится исследование устойчивости комплексов бензоазакраун-соединений с катионами тяжелых металлов методом потенциометрического титрования. Результаты позволят охарактеризовать влияние размера полости и природы донорных атомов, а также наличия различных хелатирующих групп на комплексообразующие свойства бензоазакраун-эфиров.

Литература

1. F. Oukhatar, S. Meme, W. Meme et al. MRI Sensing of Neurotransmitters with a Crown Ether Appended Gd^{3+} Complex // ACS Chem. Neurosci., 2015, №6, p. 219–225.
2. I. Takashima, A. Kanegae, M. Sugimoto, A. Ojida. Aza-Crown-Ether-Appended Xanthene: Selective Ratiometric Fluorescent Probe for Silver(I) Ion Based on Arene-Metal Ion Interaction // Inorg. Chem., 2014, №53, p. 7080–7082.
3. B.V. Egorova, E.V. Matzova, A.A. Mitrofanov et al. Novel pyridine-containing azacrownethers for the chelation of therapeutic bismuth radioisotopes: Complexation study, radiolabeling, serum stability and biodistribution // Nucl. Med. Biol., 2018, №60, p. 1–10.
4. M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, A. de Blas et al. Understanding Stability Trends along the Lanthanide Series // Chem. Eur. J. 2014, №20, p. 3974–3981.
5. C. Chen, W. Huang, A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Lead Ions // J. Am. Chem. Soc., 2002, №124, p. 6246–6247.

Модификация 2-циано-3,4-секопроизводных тритерпеноидов ряда лупана

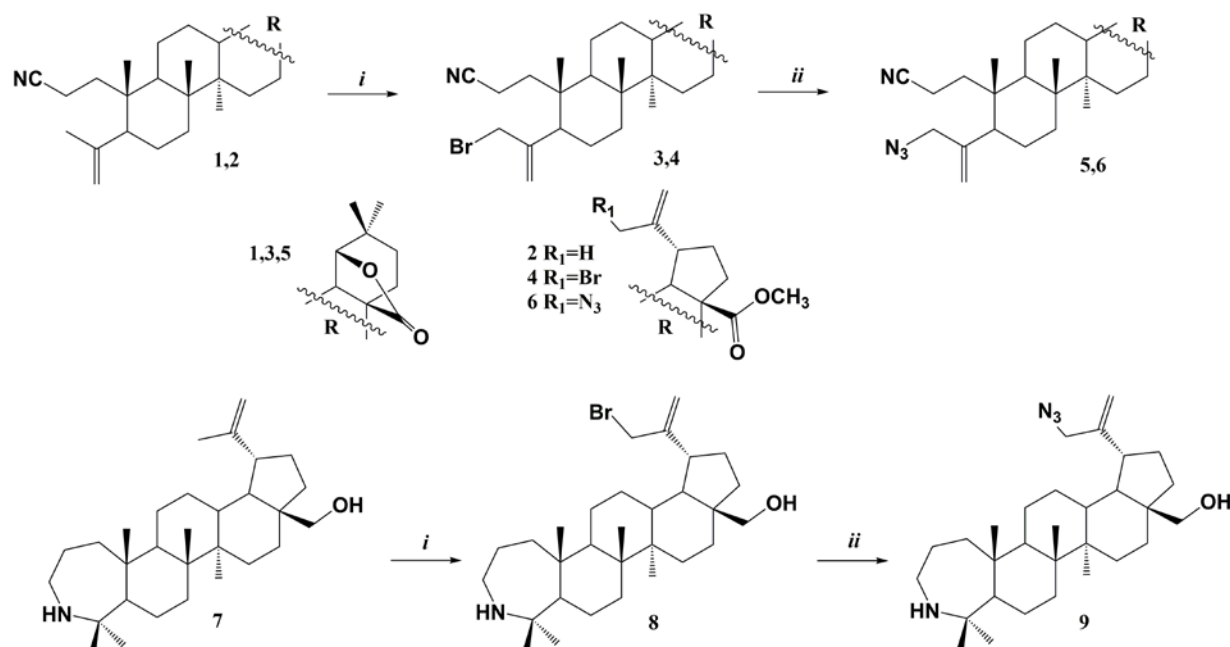
Петрова А.В., Фасхутдинова Л.Н.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: pnastya08@mail.ru

Разработка фармакологических агентов на основе доступных тритерпеноидов ряда лупана является актуальным направлением медицинской химии. При этом, большая часть модификаций проводится по карбоксильной и/или спиртовой группе бетулиновой кислоты, значительно меньше работ представлено по введению функциональных групп по изопропенильной группе кольца Е или в кольцо А 2-циано-3,4-секопроизводных.

В данной работе представлен синтез и модификация новых бром- и азидо-производных тритерпеноидов ряда лупана. Исходные 3,4-секонитрилы **1** и **2** получали по стандартной реакции Бекмана II рода с использованием *p*-TsCl в пиридине. Дальнейшее аллильное бромирование N-бромсукцинимидом в среде сухого CCl₄ приводило к образованию 24-бромпроизводных **3** и **4**, дальнейшее взаимодействие которых с NaN₃ в присутствии NH₄Cl давало соответствующие 24-азидопроизводные **5** и **6**. Соединение **7** получали из 3-оксимино-бетулоновой кислоты перегруппировкой Бекмана I рода, с последующим восстановлением лактамного цикла алюмогидридом лития с получением конечного А-азепанопроизводного. Бром- и азидо-производные **8** и **9** получали в условиях, описанных выше. О получении соединений **3-6**, **8** и **9** судили по данным ЯМР-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ¹H для 30-бромпроизводных наблюдается характерный синглет в области ~4.0 м.д., замена брома на азидо-группу смещал сигнал в область ~3.7 м.д. Об образовании 24-бромпроизводных свидетельствовал сигнал метиленовой группы в виде дублет дублета в области 3.8–4.0 м.д. Замена на азидо-фрагмент также смещал сигнал в область 3.5–3.8 м.д.



Реагенты и условия: *i*. NBS, CCl₄, 2 h, Δ; *ii*. NaN₃, NH₄Cl, CH₃CN, 24 h, Δ.

Фосфонилрованные конденсированные 1,2,4-триазолы

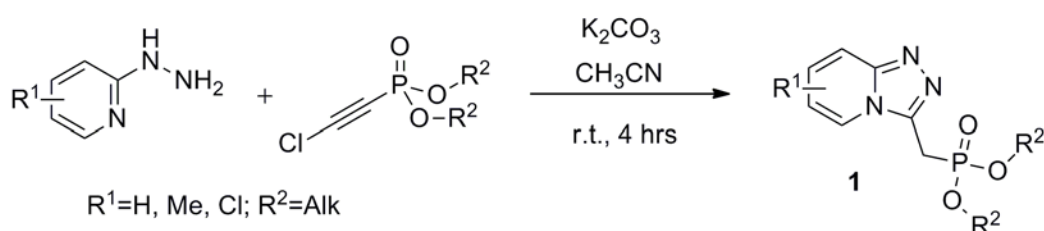
Петросян А.А., Крылов А.С.

Студент

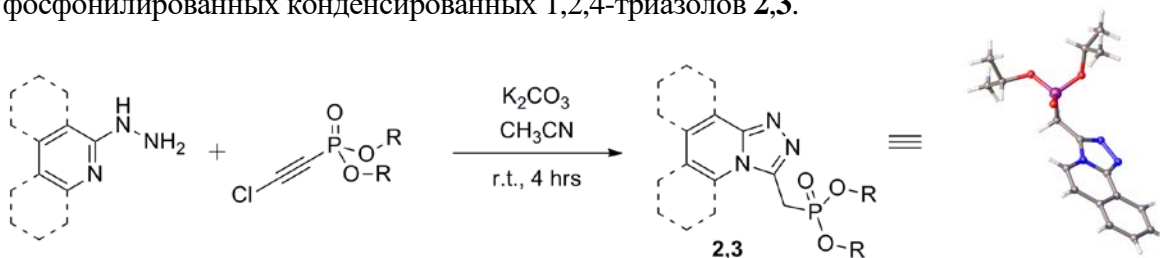
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nicete@mail.ru

Ранее было показано, что реакция хлорэтинфосфонатов с 2-аминопиридинами проходит региоселективно с образованием 2-фосфонилрованных имидазо[1,2-а]пиридинов [1]. В продолжение исследований нами была изучена реакция хлорэтинфосфонатов с 2-гидразинилпиридинами. Было установлено, что реакция приводит к образованию диалкиловых эфиров ([1,2,4]триазоло[4,3-а]пиридин-1-ил)метанфосфоновой кислоты **1**:



Проведение реакции хлорэтинфосфонатов с 2-гидразинилхинолином и 1-гидразинилизохинолином в аналогичных условиях, как и ожидалось, привело к получению фосфонилрованных конденсированных 1,2,4-триазолов **2,3**.



Структура полученных соединений установлена по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , гетероядерной корреляционной спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также для соединения **3** однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа.

Полученные нами новые фосфонилрованные гетероциклические соединения с известными фармакофорными группами могут вызывать определенный интерес как биологически активные и фармакологические объекты.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00365).

Литература:

1. Krylov A.S., Kaskevich K.I., Erkhitueva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. Synthesis of 2-phosphonylated imidazo[1,2-a]pyridines under catalyst-free conditions // Tetrahedron Letters. 2018, №59 (49). p. 4326-4329.

Синтез и исследование оптических свойств гексафенил-замещенного субфталоцианина бора

Петухова А.А.¹

Студент, 2 курс специалитета

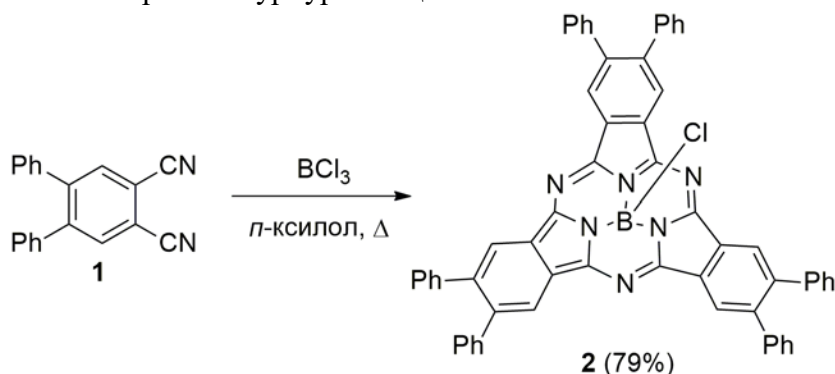
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

Субфталоцианины являются макрогетероциклическими соединениями с 14π-электронной системой сопряжения. Кроме того для их структуры характерно наличие подвижного экстралиганда. Данные соединения обладают интенсивным поглощением и люминисценцией в видимой области [1]. Благодаря этому они могут быть использованы в качестве люминофоров, биометок и сенсоров.

Целью данной работы являлся синтез нового гексафенил-замещенного субфталоцианина бора, содержащего хлор в качестве экстралиганда. Наличие фенильных групп в субфталоцианиновом макрокольце позволяет увеличить растворимость, а также создать дополнительные межмолекулярные π-π взаимодействия у целевого соединения.

В качестве исходного соединения использовались 4,5-дифенилфталонитрил и раствор трихлорида бора в хлористом метиле. Реакцию проводили в кипящем *n*-ксилоле. Целевое соединение высаживали и промывали *n*-гексаном, выделяя мелкокристаллический порошок пурпурного цвета.



Полученный комплекс **2** обладает интенсивным поглощением при 587 нм.

Строение целевого комплекса подтверждено данными масс-спектрометрии, ¹H ЯМР и ИК спектроскопии.

Литература

1. Tatiana V. Dubinina, Marina M. Osipova, Anton V. Zasedatelev, Vitaly I. Krasovskii, Nataliya E. Borisova, Stanislav A. Trashin, Larisa G. Tomilova, Nikolay S. Zefirov. Synthesis, optical and electrochemical properties of novel phenyl and phenoxy-substituted subphthalocyanines. // *Dyes Pigm.*, 128, 2016, 141-148.

Синтез перацильных производных дигидрокверцетина

Пиманкина С.Н., Поздеев А.О.

Студент, аспирант

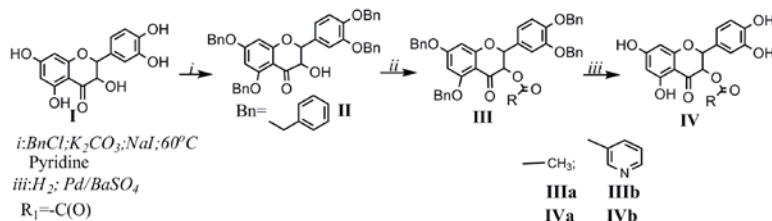
Московский Педагогический Государственный Университет, институт биологии и химии, Москва, Россия

E-mail: sonya.pimankina@yandex.ru

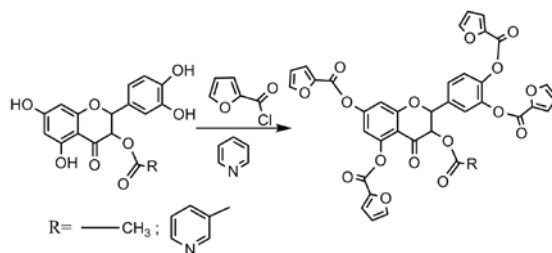
Особо важным свойством флавоноидов в природе является их способность связывать свободные радикалы и защищать растения от неблагоприятных условий, в том числе от воздействия ультрафиолетового облучения, они обладают антиоксидантными свойствами [1]. Было установлено что, что такие свойства флавоноиды обладают за счет свободных гидроксильных групп, в частности фенольных. В тоже время одним из наиболее известных методов модификации лекарств является ацилирование.

Ранее было показано, что перацильные производные проявили цитотоксическую активность по отношению к раковым клеткам шейки матки линии Hela [2]. В данной работе были получены перацильные производные дигидрокверцетина (ДГК), содержащие различные фармакофорные группы.

На первом этапе был получен 7,5,3',4'-тетрабензил ДГК, который затем ацилировался и после удалялись бензильные защиты по схеме:



На следующем этапе были получены перацильные производные по схеме:



Состав и строение полученных продуктов было доказано элементным анализом и ЯМР спектроскопией на ядрах ^1H и ^{13}C

Таким образом, были синтезированы тотально ацилированные производные ЛГК, содержащие различные ацильные остатки.

Литература

[1] Leopoldini M., Prieto I.P., Russo N., Toscano M. Structure, conformation and electronic properties of apigenin, luteolin, and taxifolin antioxidants. A first principle theoretical Study// *J. Phys. Chem. A*. **2004**. Vol.108. P.92-96.

[2] Э.Е. Нифантьев, А.М. Коротеев, А.О. Поздеев. Синтез и цитотоксическая активность ацилпроизводных дигидрокверцетина// *Хим.-фарм. журн.* Том 49, № 2 (2015).

Использование солей железа в качестве окислителей в реакциях окислительного C-S кросс-сочетания

Пиргач Д.А.¹, Паршин В.Д.¹, Климова Т.А.¹, Мулина О.М.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: dimapirgach@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных из современных подходов в органическом синтезе является кросс-сочетание. В настоящее время этот термин объединяет в себе группу реакций, в результате протекания которых две органические молекулы сочетаются между собой, образуя продукт их сочетания — более сложную структуру. По причине большого разнообразия способов сочетания, эти реакции нашли широкое применение в различных областях, таких как фармацевтическая, агрохимическая и пищевая промышленность [1].

Альтернативой традиционным методам стали реакции окислительного кросс-сочетания. Их отличительной особенностью является то, что активная частица, участвующая в реакции, генерируется *in situ* под действием окислителя. Для таких реакций характерна высокая атомная эффективность, а также отсутствие необходимости предварительной функционализации исходных соединений, что является необходимым в традиционных подходах к реакциям кросс-сочетания. Во многих случаях реакции окислительного сочетания являются экологически безопасными и соответствуют требованиям зеленой химии [2].

В настоящей работе обнаружен процесс окислительного C-S кросс-сочетания под действием солей металлов переменной валентности (Схема 1). В качестве C-реагентов были использованы различные дикарбонильные соединения: кетозфиры и дикетоны, а S-реагентами являлись сульфиды натрия. Данный процесс протекает под действием солей трехвалентного железа в качестве окислителя. В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд продуктов окислительного C-S кросс-сочетания с выходами от умеренных до высоких.

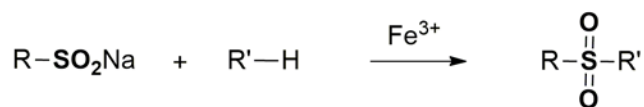


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00693).

Литература

1. Beletskaya, I. P., Ananikov, V. P. Transition-metal-catalyzed C–S, C–Se, and C–Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions // Chemical reviews. 2011, №. 111(3). p. 1596-1636.
2. Li, C. J. Cross-dehydrogenative coupling (CDC): exploring C–C bond formations beyond functional group transformations // Accounts of chemical research. 2008, №. 42(2). p. 335-344.

Новые синтетические подходы к получению гидрофильных порфиринов

Поливановская Д.А.¹, Бирин К.П.²

Студент, 4 курс специалитета

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

E-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

Порфирины и их аналоги за счет своего электронного строения обладают уникальными фотофизическими характеристиками, что определяет возможность их использования в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии. Конъюгация порфиринов с наночастицами различных типов позволяет управлять физико-химическими свойствами получающихся фотосенсибилизаторов. Широкое использование цитрат-анионов в качестве стабилизаторов наночастиц указывает на возможность использования такого фрагмента в качестве якорной группы. В связи с этим нами разрабатываются подходы к получению порфиринов, содержащих на периферии молекулы фрагмент лимонной кислоты (Схема 1).

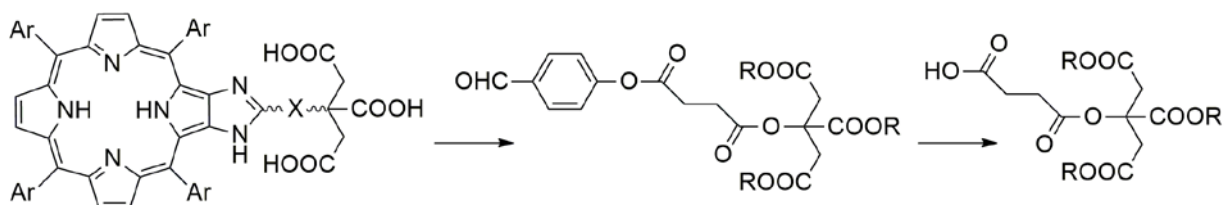


Схема 1. Ретросинтетическая схема получения цитрат-замещенных порфиринов.

Целью представленной работы являлся поиск подходов к получению модифицированных производных лимонной кислоты для дальнейшего их использования в синтезе цитрат-замещенных порфиринов. В рамках работы найдены условия функционализации низкорекреационноспособной гидроксильной группы лимонной кислоты путем ацилирования ангидридом янтарной кислоты. Дальнейшая этерификация терминальной карбокси-группы 4-гидроксибензальдегидом позволила получить производное, содержащее формильную группу. Такие производные могут быть в дальнейшем введены в конденсацию с диаминопорфиринами [1] с образованием целевых цитрат-замещенных порфиринов.

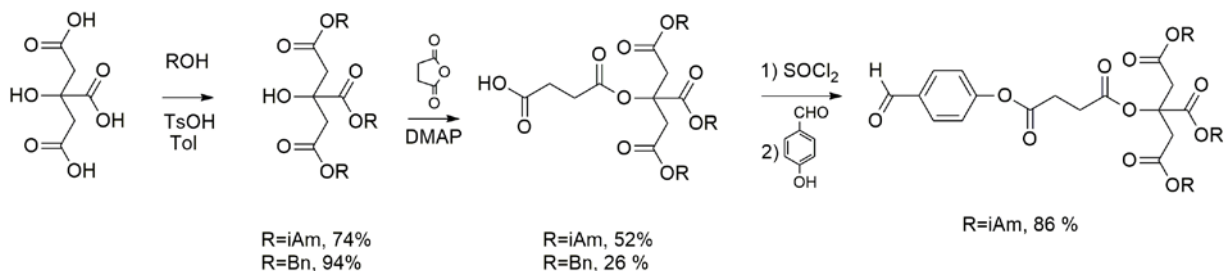


Схема 2. Синтез гидрофильного предшественника цитрат-замещенных порфиринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 19-33-70036).

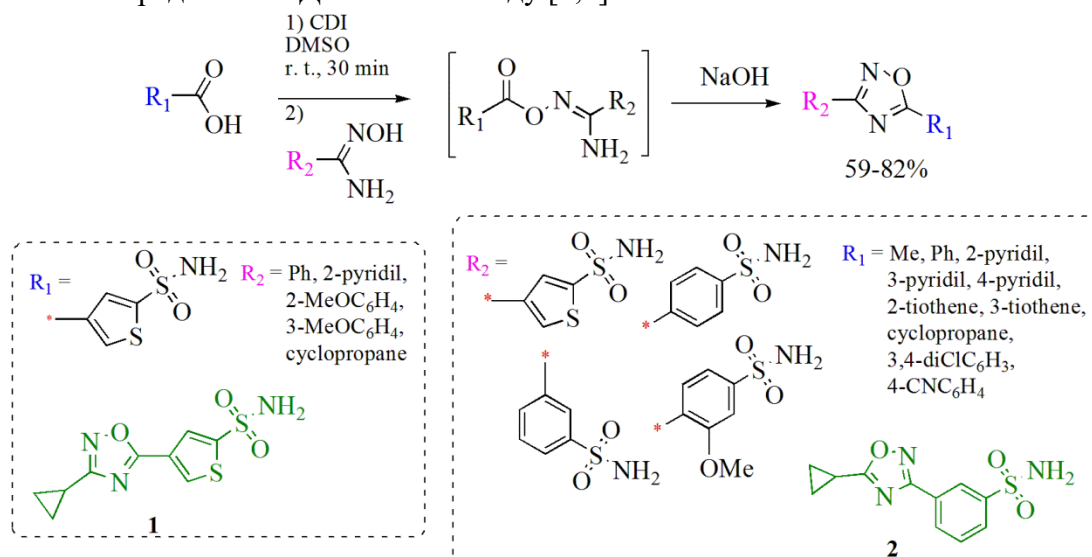
1. Birin K. P. et al. Revising 2,3-diamino porphyrins: Key synthons for heterocycles-appended porphyrins // *Dyes and Pigments*. 2018, №156. p. 243-249.

Синтез и исследование противораковой активности сульфаниламидных производных класса 1,2,4-оксадиазолов
Преснухина С.И.¹ Шаронова Т.В.² Калинин С.А.² Байков С.В.² Шетнев А.А.¹
Красавин М.Ю.²

Ярославский государственный педагогический университет, Ярославль, Россия¹
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия²
e-mail: sonya.presnuxina.98@mail.ru, a.shetnev@yvspu.org

Ферменты класса карбоангидраз выполняют в организме человека функцию катализа реакции разложения угольной кислоты, за счёт которой происходит регуляция рН в клетках организма. Медикаментозное нарушение ферментативной активности карбоангидраз (*hCA*s), стимулирующее образование рН-зависимых раковых клеток в опухоли – одно из инновационных направлений лечения онкологических заболеваний [1].

Первичный сульфониламидный фрагмент является фармакофором большинства известных ингибиторов *hCA*s. В ходе поисках новых *hCA*s был осуществлен дизайн серии 1,2,4-оксадиазолов с арил-сульфониламидным фрагментом. Синтез целевых 1,2,4-оксадиазолов проводили взаимодействием амидоксимов с соответствующими кислотами с участием карбонилдимидазола (КДИ) в качестве активатора карбоксильной группы в суперосновной среде NaOH/ДМСО по методу [2,3].



Двадцать четыре соединения, полученных в ходе работы, были подвергнуты биологическому скринингу в отношении двух цитозольных (*hCA* I и *hCA* II) и двух мембранных (*hCA* IX и *hCA* XII) изоформ. Найденные селективные ингибиторы *hCA*s на основе 1,2,4-оксадиазол-арил-сульфониамидов проявили избирательную цитотоксичность в отношении раковых клеток в гипоксических условиях [4]. Из проведённых экспериментов наблюдается, что соединения (**1**, **2**) обладают наиболее интересными биологическими свойствами. Соединение **1**, показало избирательное угнетение роста клеток меланомы, соединение **2** проявило себя как селективный цитостатический агент для клеток рака поджелудочной железы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, РФФИ (грант № 18-33-01108\18).

Литература

1. T. Sharonova, V. Pankrat'eva at al. *Tetrahedron Lett.* 59 (2018) 2824-2827.
2. S. Baykov, T. Sharonova at al. *Tetrahedron Lett.* 57 (2016) 2898-2900.
3. M. Krasavin, A. Shetnev at al. *Eur. J. Med. Chem.* (2019).

**Синтез и разделение на стереоизомеры диспироиндолинонов,
потенциальных ингибиторов белок-белкового взаимодействия p53-MDM2**

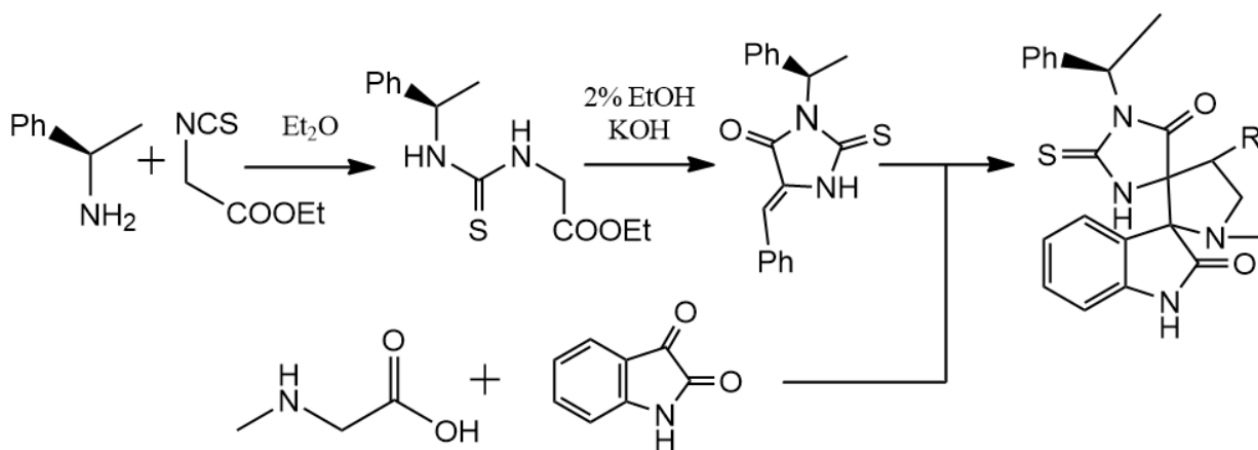
Путилова А.Д., Барашкин А.А., Белоглазкина А.А.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, г. Москва, Россия
E-mail: putilovachem@gmail.com*

Нарушение работы вследствие связывания с онкобелком MDM2 транскрипционного фактора p53 может привести к развитию онкологических заболеваний. Ингибиторами взаимодействия MDM2 и p53 являются соединения на основе диспироиндолинонов, имеющие хиральные центры [1].

Ранее было доказано, что для подобных структур разница в цитотоксичности различных стереоизомеров крайне велика [2]. В ходе работы было показано, что ВЭЖХ с хиральной неподвижной фазой не эффективна для подобных структур. Таким образом, разработана методика синтеза диспирозоединений из доступных реагентов – тиогидантоинов с дополнительным стереоцентром. Благодаря введению хиральных заместителей с определенной конфигурацией стереоцентра получен биологически активный диастереомер в индивидуальном виде.



Литература

1. Ivanenkov Y.A., Vasilevski S.V., Beloglazkina E. K., Kukushkin M.E., Machulkin A.E, Veselov M.S., Chufarova N.V., Chernyagina E.S., Vanzcoola A.S., Zyk N.V., Skvortsov D.A., Khutornenko A.A., Rusanov A.L., Tonevitsky A.G., Dontsova O.A., Majouga A.G.. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // *Bio. Med. Chem. Lett.* 2015. V.25. P.404–409
2. Ren S., Wei G.H., Liu D. Whole-genome and Transcriptome Sequencing of Prostate Cancer Identify New Genetic Alterations Driving Disease Progression // *European urology.* 2018. V.73. P.322–339

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-33-01159

Синтез 1,3-дизамещенных мочевины, содержащих бициклические заместители

Рассказова Е.В.¹, Бурмистров В.В.²

Студент 1 курса магистратуры

¹Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

²Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ, Волжский, Россия

E-mail: elena.rasskazova.96@mail.ru

Растворимая эпоксидгидролаза (sEH) млекопитающих и человека (Е.С. 3.3.2.10) – фермент, вовлеченный в метаболизм эпокси жирных кислот до соответствующих вицинальных диолов посредством каталитического присоединения молекулы воды. Ингибирование данного фермента с помощью высокоселективных ингибиторов сопровождается снижением кровяного давления, а также облегчением болей, связанных с воспалительными процессами. Все это делает растворимую эпоксидгидролазу перспективной мишенью в терапии гипертонии и воспалений. Среди ингибиторов sEH особое место занимают 1,3-дизамещенные мочевины с адамантильным заместителем, однако большинство из этих ингибиторов обладает рядом недостатков: высокая температура плавления и низкая водорастворимость, что ограничивает их применение *in vivo*.

В связи с этим синтез новых производных 1,3-дизамещенных мочевины, содержащих бициклические заместители представляет важную и актуальную задачу медицинской химии. В общем виде схемы получения соединений, содержащих бициклические заместители представлены на рисунке 1.

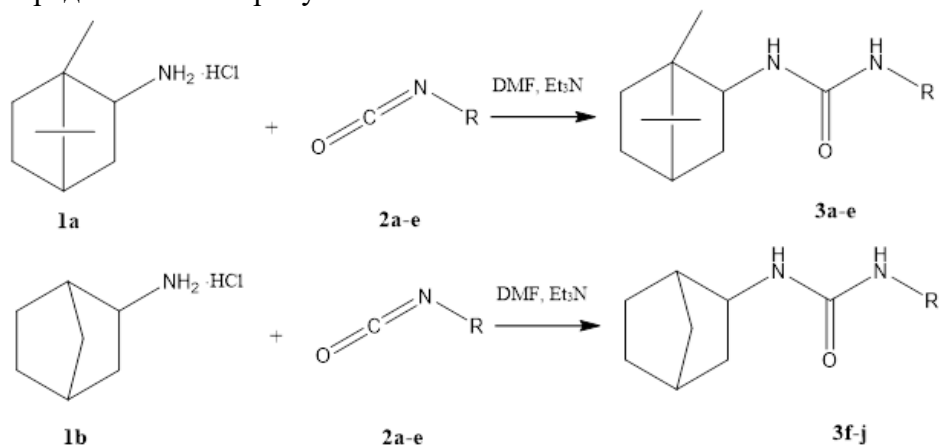


Рисунок 1. Схемы получения 1,3-дизамещенных мочевины с бициклическими заместителями, где R = -C₄H₉, -CH₂C(O)C(O)C₂H₅, -C₈H₁₇, -C₆H₅OC(F₃), -C₆H₅F.

Реакции проводили в среде диметилформаида (DMF) за 12 часов при комнатной температуре при соотношении реагентов 1a-b:Et₃N:2a-e = 1:3:1 моль. К гидрохлориду амина (1a-b) добавляли изоцианат (2a-e) и триэтиламин (Et₃N). Полученные мочевины (3a-j) плохо растворимы в диметилформаиде, что существенно облегчало их выделение. Выход мочевины составил 82-90%. Полученные соединения представляют собой твердые вещества. Идентификацию состава и строения 1,3-дизамещенных мочевины доказывали с помощью ЯМР ¹H спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №18-43-343002, р_мол_a).

Перегруппировка гидратированного имидазолинового фрагмента как новая стратегия синтеза циклов среднего размера

Реуцкая Е.Ю.

аспирант

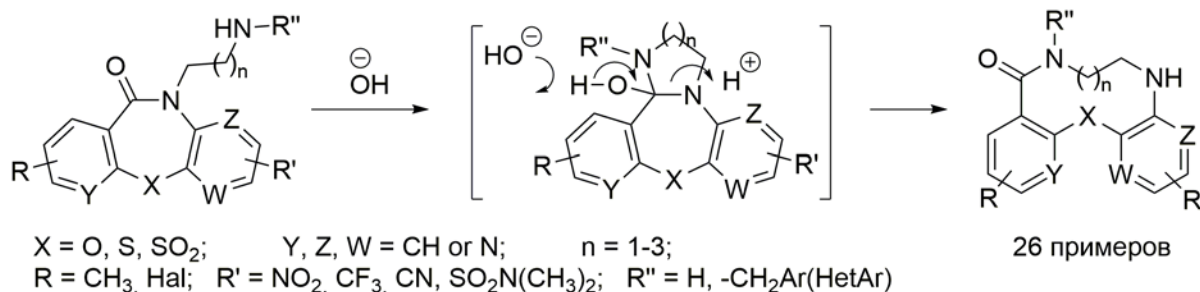
Санкт-Петербургский государственный университет,
институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elenochka_yurjevna@mail.ru

Соединения, основанные на циклических скаффолдах среднего размера обладают повышенной биодоступностью, клеточной проницаемостью и метаболической стабильностью по сравнению с их линейными аналогами.[4] Кроме того, в отличие от малых циклов, такие соединения способны изменять свою конформацию для более легкого и эффективного связывания с белками-мишенями.[2] Однако, циклы среднего размера практически не представлены в современных скрининговых библиотеках по причине отсутствия эффективных методов синтеза.[1]

Ранее нами был предложен подход к синтезу 10-членных лактамов путем раскрытия гидратированного имидазолинового фрагмента, конденсированного с азепиновым циклом.[3,5] В данной работе в качестве исходных соединений, приводящих к гидратированному имидазолиновому фрагменту и его гомо-аналогам, были использованы *N*-аминоалкильные производные окс-(ти-)азепинона.

Нами были подобраны оптимальные условия проведения данной реакции и получен ряд соединений, содержащих 10-12 членные циклы среднего размера. Кроме того, было исследовано влияние заместителя X и длины аминоалкильного фрагмента на скорость конверсии исходных соединений в реакции перегруппировки гидратированного имидазолинового цикла.



Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-03-01081).

Литература

1. Kopp F. et al. Diversity-oriented synthesis approach to macrocycles via oxidative ring expansion // *Nature Chem. Biol.* 2012. vol. 8. №. 4. p. 358.
2. Kwon Y. U., Kodadek T. Quantitative comparison of the relative cell permeability of cyclic and linear peptides // *Chem. & Biol.* 2007. vol. 14. №. 6. p. 671-677.
3. Osipyan A. et al. Rare Medium-Sized Rings Prepared via Hydrolytic Imidazoline Ring Expansion (HIRE) // *J. Org. Chem.* 2018. vol. 83. №. 17. p. 9707-9717.
4. Rezai T. et al. Testing the conformational hypothesis of passive membrane permeability using synthetic cyclic peptide diastereomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. vol. 128. №. 8. p. 2510-2511.
5. Sapegin A., Osipyan A., Krasavin M. Structurally diverse arene-fused ten-membered lactams accessed via hydrolytic imidazoline ring expansion // *Org. & Biomol. Chem.* 2017. vol. 15. №. 14. p. 2906-2909.

Исследование восстановления тетрапиразинпорфиразина железа (II) цинком

Романенко Н.Р.^{1,2}, Фараонов М.А.², Конарев Д.В.²

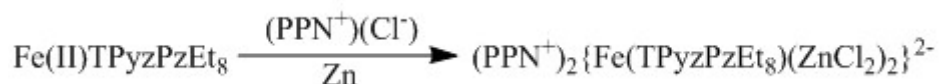
Студент

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия

Nikita.romanov796@mail.ru

Тетрапиразинопорфиразин железа (II), Fe(II)TPyzPzEt₈, был восстановлен цинковой пылью в присутствии (PPN⁺)(Cl⁻) (где PPN⁺ представляет собой катион бис(трифенилфосфоранилиден)аммония) в *o*-дихлорбензоле, в результате чего была получена кристаллическая соль (PPN⁺)₂{Fe(TPyzPzEt₈)(ZnCl₂)₂}²⁻ (1).

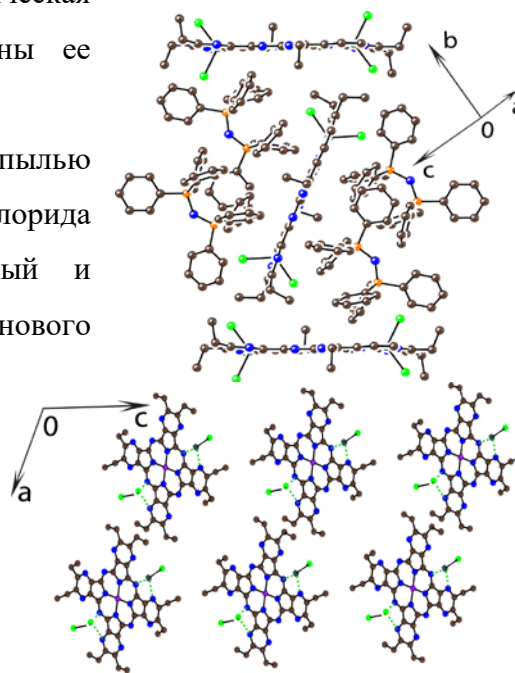


Впервые была исследована кристаллическая структура соли (1), а также охарактеризованы ее магнитные и оптические свойства.

Восстановление Fe(II)TPyzPzEt₈ цинковой пылью сопровождается образованием молекул дихлорида цинка, которые координируются на иминный и пиразиновый атомы азота тетрапиразинового макроцикла. Потенциально данное явление может быть использовано для конструирования магнитных ансамблей при замене цинка на парамагнитные переходные металлы.

Восстановление Fe(II)TPyzPzEt₈

сопровождается сильным сдвигом в синюю область полос поглощения электронного спектра исходного соединения. Данные магнитных измерений указывают на образование в {Fe(0)(TPyzPzEt₈)²⁻(ZnCl₂)₂}²⁻ тетраанионного макроцикла и атомов железа(0), которые при низкой температуре показывают широкий ЭПР сигнал



Кристаллическая структура соли (1)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10199).

4-((Триметилсилил)этинил)фенилазиридин в синтезе порфирин-фуллереновых ансамблей

Рубичева Л.Г., Стрельников А.А.

Студент (бакалавриат)

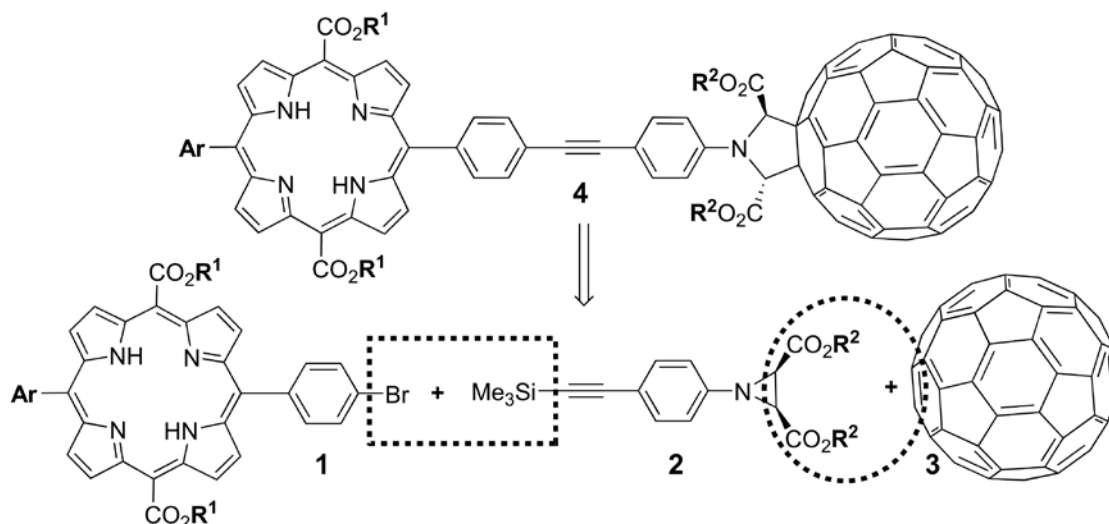
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st037669@student.spbu.ru

Изучение порфирин-фуллереновых ансамблей является важным направлением в области преобразования солнечной энергии: материалы на основе таких соединений могут найти применение в фотовольтаических устройствах. [1] Скорости происходящих в таких молекулах фотоиндуцированных процессов описываются теорией переноса электрона Маркуса [2] и зависят от структурных параметров соединений, важнейшими среди которых являются расстояние между хромофорами и электронное взаимодействие между ними. [3]

Ключевыми моментами разработанного метода являются Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания с образованием связи между порфирином **1** и ацетиленовым линкером **2** и последующее термическое 1,3-диполярное циклоприсоединение азометинида, образующегося из азиридина, по связи C=C фуллера **3**.



Представленный подход позволяет осуществлять модификацию электронной структуры и характера межмолекулярных взаимодействий целевых соединений за счёт введения различных заместителей в порфириновый фрагмент и азиридин-ацетиленовый интермедиат, что делает возможным расширение библиотеки порфирин-фуллереновых ансамблей для изучения зависимости фотодинамики переноса электрона от их строения.

Литература

[1] O. Ito. *Chem. Rec.* **2017**, 17, 326–362.

[2] R. A. Marcus, N. Sutin. *Biochimica et Biophysica Acta* **1985**, 811, 265–322

[3] A. S. Konev, A. F. Khlebnikov, P. I. Prolubnikov, A. S. Mereshchenko, A. V. Povolotskiy, O. V. Levin, A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1237–1250.

Работа выполнена с использованием оборудования образовательных и научных ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Ресурсный образовательный центр по направлению Химия».

Синтез новых производных пиридин-3-карбоновой кислоты как потенциальных лигандов для получения люминесцентных комплексов

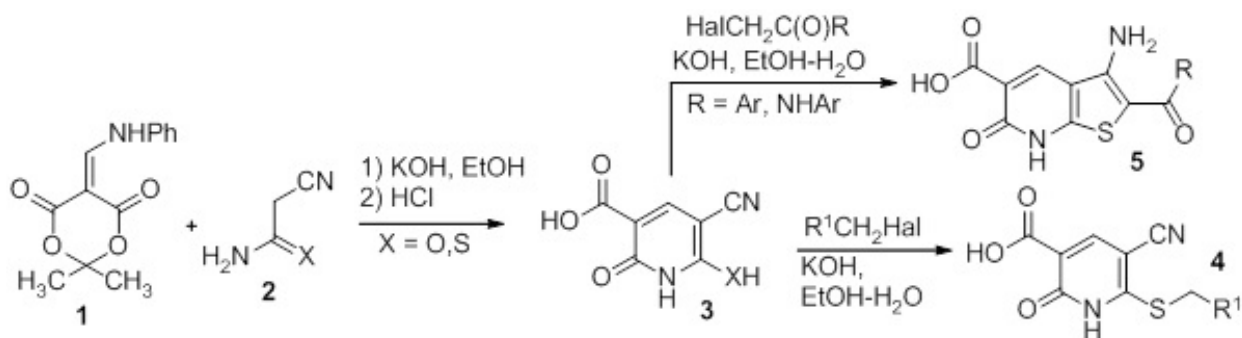
Русских А. А.

студент

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

alena.russkih.19988@gmail.com

Известно [1,2], что комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры. В настоящей работе предлагается синтез новых производных никотиновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений редкоземельных элементов. Метиленактивные нитрилы **1** вводились в реакцию с анилинометилиденовым производным кислоты Мельдрума **2** в присутствии сильного основания. Полученные после подкисления реакционной смеси производные никотиновой кислоты **3** (X = S) дополнительно алкилировались по атому серы с образованием, в зависимости от строения алкилирующего агента – либо пиридин-3-карбоновых кислот **4**, либо тиено[2,3-*b*]пиридин-5-карбоновых кислот **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., Vol. 441., No. 2, pp. 374-378.
2. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A., Shapieva K.K., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Panyushkin V.A. Synthesis and luminescent properties of coordination compounds of europium (III), gadolinium (III), and terbium (III) with para-alkyloxybenzoic acids // Russ. J. Gen. Chem. 2016., Vol. 86., No. 5., pp. 1209-1211.

Синтез производных 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов конденсацией
N'-замещённых 5-гидразонофуран-2(5*H*)-онов и *o*-фенилендиамина

Савко П.Ю.¹, Рожков С.С.²

Студентка, 4 курс бакалавриата

¹Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского,
Ярославль, Россия

²Центр трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова (ФГБОУ ВО
«Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского»),
Ярославль, Россия

E-mail: ms.polina.polina.1997@mail.ru

Многие производные хиноксалина проявляют биологическую активность и применяются при получении антибактериальных, антимикробных, противогрибковых, антидепрессантных и других препаратов. В связи с этим синтезированные нами 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны могут найти применение в качестве билдинг-блоков при создании комбинаторных библиотек для биоскрининга новых лекарственных средств. Используя известные методики синтеза схожих по строению соединений [1-3], нами был разработан усовершенствованный метод получения производных 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов **6**, который включает в себя три стадии (схема 1).

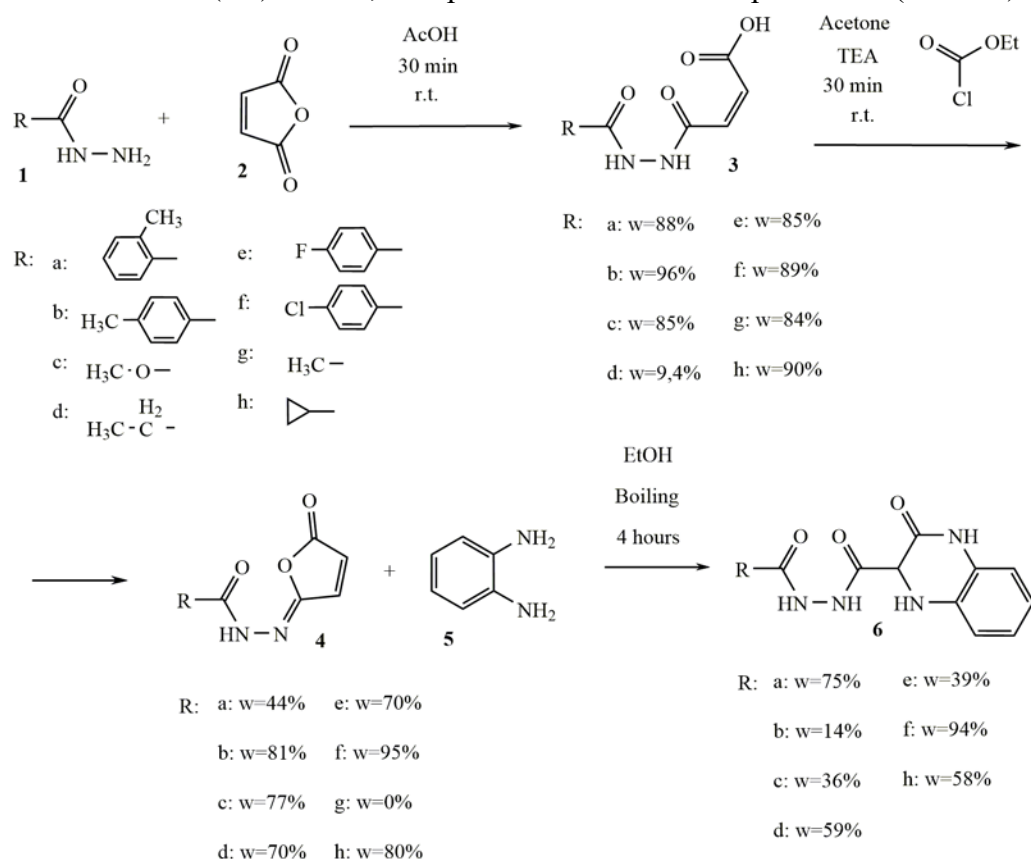


Схема 1

Выходы целевых продуктов сильно зависят от их строения. Структура соединений была подтверждена методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Литература

- Deshpande, S.R. A Facile Synthesis of *N*-substituted Maleimides // Indian Journal of Chemistry. 2010, vol. 49B, p. 487-488.
- Cotter, R.J. The Synthesis of *N*-Substituted Isomaleimides // Journal of Organic Chemistry. 1961, vol. 26, №1, p. 10-14.
- Lovelette, C Improved synthesys of the food mutagen 2-amino-3,7,8-trimethyl-3*H*-imidazo[4,5-*f*]quinoxaline and activity in a mammalian DNA repair system // Food Chemistry. 1987, №35, p. 912.

Хлорацетилирование п-гидроксibenзола и его эфиров кислотами Льюиса Садикова С.Б.¹, Бекмаматов М.У.²

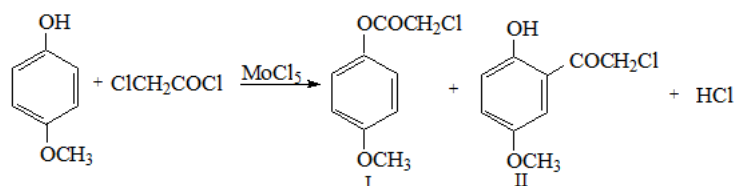
Преподаватель¹, Ургенчский государственный университет, Химико-технологический факультет, Узбекистан, Ургенч

²Ургенчский государственный университет, Химико-технологический факультет, Узбекистан, Ургенч

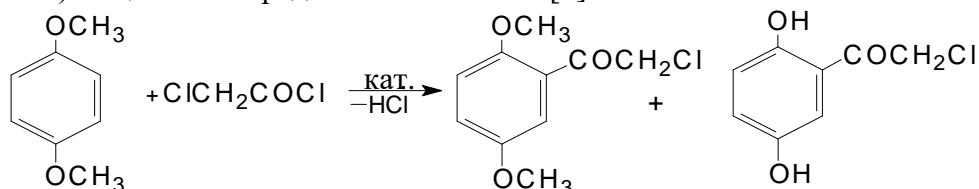
E-mail: sadikova-ximik@mail.ru

Продукты хлорацетилирования фенола и его производных используются как пестициды в сельском хозяйстве и стабилизаторы для полимеров и лекарственных веществ в медицине.

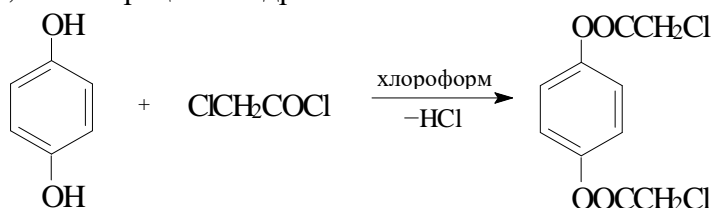
В целях изучения влияния катализаторов на ход и выход хлорацетилирования монометилового эфира гидрохинона реакция проводилась в присутствии катализатора MoCl_5 в гептане в течение 4 часов, при этом с 87%-ным выходом были получены п-метоксифенилхлорацетат и 2-гидрокси-5-метоксифенацилхлорид [1]:



Кроме этого для сравнения реакционной способности эфиров двухатомных фенолов были также проведены реакции хлорацетилирования диметилового эфира гидрохинона с каталитическими количествами FeCl_3 , ТАА, ТСА и молярным количеством AlCl_3 . Полученные в результате реакций с каталитическими количествами катализаторов продукты были проанализированы ГЖХ, при этом было найдено что продукт состоит из продукта С-хлорацетилирования – 2,5-диметоксифенацилхлорида (85-97%), диметилированного продукта 2,5-дигидроксифенацилхлорида (2-10%) и малых количеств (1-5%) веществ неопределенного состава [2]:



При нагрывании гидрохинона с хлорацетилхлоридом в хлороформе в течение 25 часов образуется бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон:



Синтезированный продукт – бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон был выделен определены его физико-химические константы ($T_{\text{пл}} = 96-97^{\circ}\text{C}$). Выход продукта реакции составляет 83%. Строение продукта было доказано ИК-спектрами.

Литература:

1. Садикова С.Б., Абдушукуров А.К. «Хлорацетилирование монометилового эфира гидрохинона в присутствии кислот Льюиса». Мат. конф. мол. учён. «Актуальные проблемы химии природных соединений» посвящ. памяти акад. С.Ю.Юнусова. Ташкент, 2012. –С. 151.
2. Абдушукуров А.К. Ароматик углеводородлар, феноллар ва уларнинг эфирларини каталитик микдордаги Льюис кислоталари иштирокида хлорацетиллаш. Ким. фан. док. дис. –Тошкент,- 2008.- 178, 203 б.

Синтез (N,N-диалкилоксамино)-этилкарбаматов и мочевины – аналогов картолина-2

Самохвалова М.В.¹, Калистратова А.В.²

¹ студент, ² ассистент, кандидат химических наук

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: a.kalistratova@inbox.ru

Фитогормоны цитокинины стимулируют деление, рост и дифференцировку клеток, задерживают старение листьев, активируют приток метаболитов и представляют особый интерес в качестве регуляторов роста растений антистрессового действия для использования в зонах рискованного земледелия и защиты посевов от действия гербицидов. К синтетическим аналогам цитокининов с выраженным антистрессовым действием относятся картолин-2 и аналогичные ему по структуре мочевины [1].

Для изучения механизма активности, поиска более успешных и синтетически доступных регуляторов роста растений из данного типа соединений представляет интерес расширение их линейки с переходом от муравьиной кислоты к более доступным производным щавелевой кислоты (рис. 1).

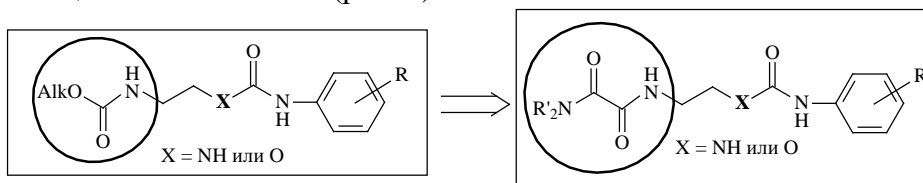
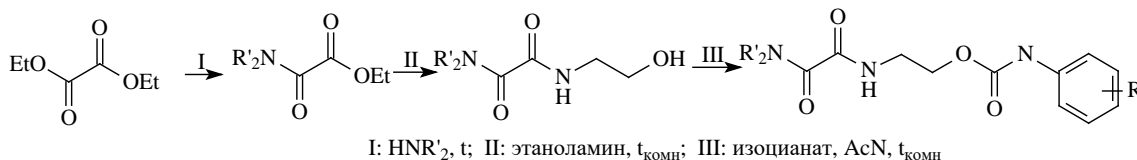


Рисунок 1 – Структуры разрабатываемых соединений

Синтез соответствующих карбаматов осуществляется по схеме из трех стадий:



Синтетическая доступность мочевины хуже в связи со сложностями в получении промежуточных продуктов, таких как аминоэтилзамещенные арилмочевины, для получения которых было рассмотрено несколько методов переамидирования мочевины (табл. 1).

Таблица 1 – Методы переамидирования мочевины при различных условиях

Исх. соед.	Условия	N	Выход, %
A	MW, 120°C, 1 час	7	12%
A	MW, 60°C, 40 мин.	20	35%
A	MW, 60°C, 40 мин.	15	-
A	H ₂ O, $t_{\text{комн}}$, 5 сут.	1,2	
A	60°C, 2 сут.	20	
B	MW, 150 °C, 75 мин., ТГФ/ДМСО	5	
B	MW, 120 °C, 50 мин.	2,5	

Для ряда полученных соединений были проведены биологические испытания. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01128 мол_а.

Литература

1. Пат. 2632466 РФ. N-Алкоксикарбониламиноэтил-N'-арилмочевины, проявляющие рострегулирующую активность. Кочетков К.А., Коваленко Л.В., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Воробьев М.М., Протопопова П.С., дата публ. 5.10.2017

Синтез и конформационный анализ 5R-3-арилиден-3H-фуран-2-онов

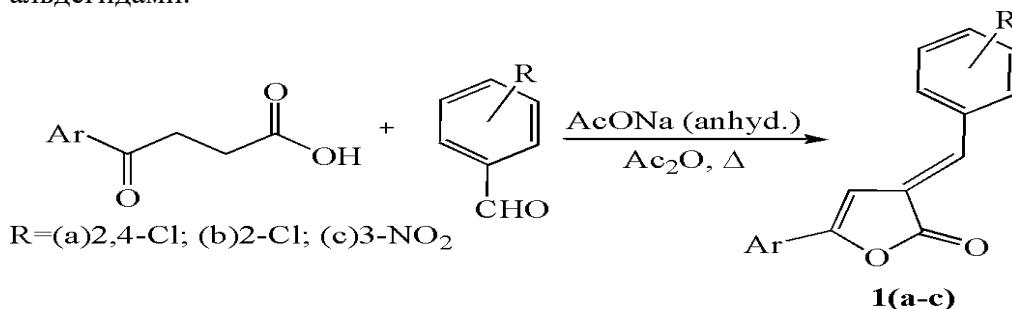
Сапатова М.О.¹ Зулкашева А.Ш.²

Студент, 4 курс бакалавриата

^{1,2}Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: marina.sapatova@mail.ru

Синтез 5R-3-арилиден-3H-фуран-2-онов осуществлен по известной методике, на основании 4-арил-4-оксобутановых кислот, конденсацией последних с ароматическими альдегидами.



Учитывая, что синтезированные соединения 1(a-c) могут существовать в виде E и Z изомеров нами с помощью РСА было установлено, что молекулы 3-(2-хлорбензилиден)-5-(*n*-толил)-3H-фуран-2-она, несмотря на очевидное имеющееся сопряжение кратных связей, в кристалле неплоские и существуют в виде двух ротамеров, что обусловлено близкими контактами атомов водорода ароматического кольца хлорбензилиденового и фуран-2-онового фрагментов. С помощью компьютерного моделирования вращения вокруг простой связи C–C арилметиленового фрагмента было установлено, что данным ротамерам соответствуют минимумы на кривых изменения энергии системы в зависимости от диэдрального угла. Моделирование также выявило, что у плоских структур (при значениях углов 0° и 180°) расстояние между атомами водорода значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, что обуславливает существенное отталкивание данных фрагментов. На уровне теории DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) были оценены величины малого и большого барьеров вращения, которые составили 0,67 ккал/моль и 5,66 ккал/моль соответственно.

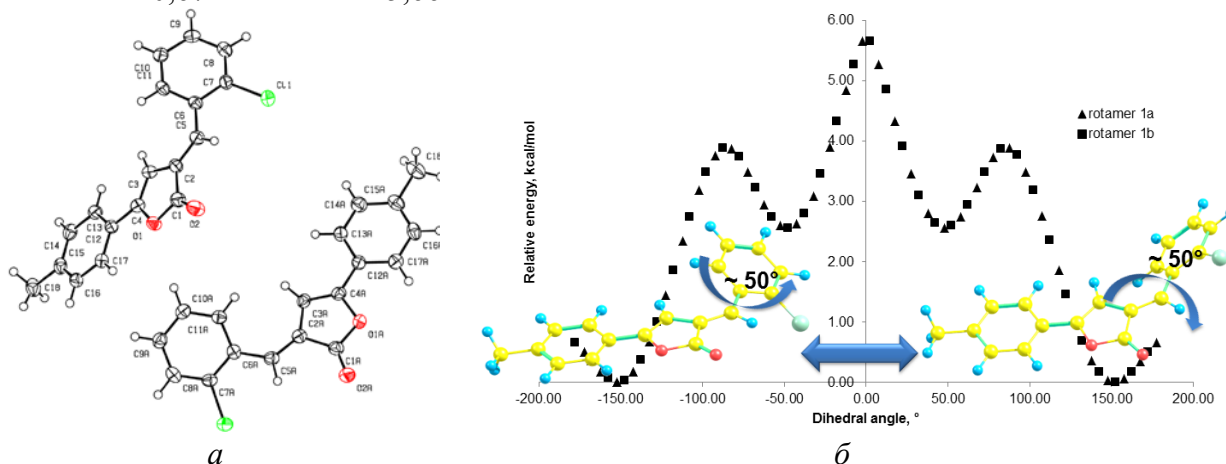


Рис. 1. *a*: содержимое асимметрической ячейки кристалла 3-(2-хлорбензилиден)-5-(*n*-толил)-3H-фуран-2-она; *б*: энергетический профиль вращения вокруг простой C–C связи, построенный на основании квантовохимических расчётов.

При этом, согласно расчётам, должны существовать две энергетически эквивалентные формы со значениями диэдральных углов близкими к $\pm 150^\circ$, что полностью подтверждается данными РСА. Дополнительным фактором, стабилизирующим две кристаллографически независимые формы в кристалле, является нековалентное взаимодействие ароматических колец, объединяющее попарно молекулы ротамеров в бесконечные стопки, что соответствует литературным данным.

Новые светоизлучающие соединения на базе 2-винилнафтил-8-гидроксихинолинов для современных органических дисплеев (OLED)

Светличный Д.А.

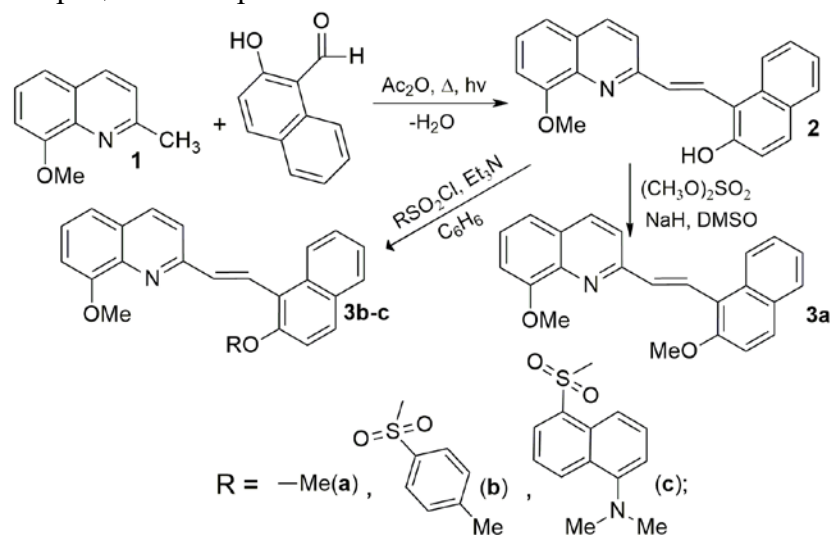
Младший научный сотрудник

Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: dmitrydas@gmail.com

В современных устройствах отображения информации всё чаще применяют органические светоизлучающие диоды (OLEDs – organic light emitting diodes), построенные на основе полупроводниковых структур, содержащих в качестве электропроводящих и светоизлучающих материалов производные 8-гидроксихинолина. Также широко распространены электролюминесцентные материалы на их основе.

Поскольку электронные π - π^* переходы в 8-гидроксихинолине и его производных существенно зависят от электронных характеристик заместителей при хинолиновом кольце, путём его химической модификации можно тонко регулировать оптические параметры, а также свойства электронной и дырочной проводимости таких соединений. Для этих целей, путём конденсации 2-метил-8-метоксихинолина (1) с нафталиновым фрагментом в этанале, была синтезирована лигандная система (2), содержащая [2-(гидрокси-1-нафтил)]винильный заместитель. Для блокировки побочного процесса внутримолекулярного переноса протона гидроксильной группой, мешающего флуоресценции (ESIPT-процесса, excited-state intramolecular proton transfer), были синтезированы метильное (3a), тозильное (3b) и дансильное (3c) производные, в которых ESIPT-процесс блокирован.



Строение вновь полученных соединений подтверждено методами элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, также были изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Максимум люминесценции стирилхинолина (2) приходится на сине-зелёную область спектра ($\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}=472\text{-}495$ нм), однако, из-за ESIPT-процесса, квантовый выход невелик ($\phi=0.001$). Метильные (3a), тозильное (3b) и дансильное (3c) производные, будучи свободными от ESIPT-процесса, интенсивно светятся в более коротковолновой области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}=430\text{-}480$ нм) с хорошими квантовыми выходами ($\phi=0.04\text{-}0.31$). Наилучший результат ($\phi=0.31$) оказался у производного (3b), что, в сочетании с высокой устойчивостью к фотодеградации, делает его перспективным светоизлучающим материалом для современных органических дисплеев.

**Деказамещенные пиллар[5]арены, содержащие амидные и сульфобетаиновые
фрагменты: синтез и контролируемая самосборка в воде**

Севастьянов Д.А., Шурник Д.Н., Стойков И.И.

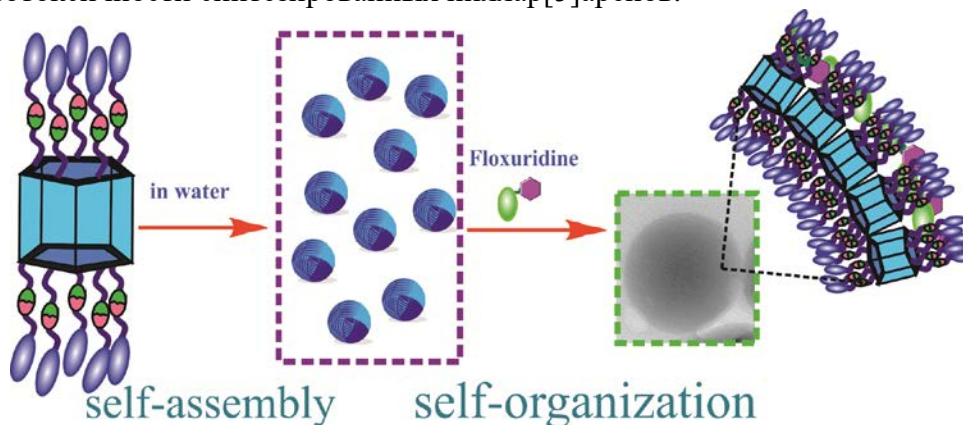
Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: sdenis95@yandex.ru

Макроциклические рецепторы на основе пиллар[5]аренов – представителей нового класса пара-циклофанов, интересны для создания макроциклических «контейнеров» под терапевтические агенты. Установление закономерностей «структура-свойство» для подобных систем позволит достичь определенной селективности связывания лекарственных препаратов путём изменения структуры и заряда «контейнера» - функционализированного макроциклического соединения. Основная цель данной работы – создание универсальной системы целевой доставки терапевтических агентов на основе водорастворимых производных пиллар[5]арена.

В данном исследовании нами были синтезированы и охарактеризованы новые водорастворимые макроциклы – гидразидные производные пиллар[5]арена, содержащие фрагменты глицина, а также цвиттер-ионные сульфобетаиновые производные пиллар[5]арена. Для полученных соединений методами динамического светорассеяния (ДСР) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) была показана их способность к самосборке в монодисперсные сферические наночастицы в водных растворах. Для производного, содержащего гидразидные фрагменты, с помощью ЯМР-спектроскопии было установлено наличие связывания противоопухолевого лекарственного препарата флоксоуридина в воде. Методами ДСР и ПЭМ была показана самоорганизация изученных полидисперсных ассоциатов в монодисперсные сферические частицы диаметром 132 нм. Также была проведена серия экспериментов по оценке цитотоксичности синтезированных пиллар[5]аренов.



Методами ДСР и ПЭМ для пиллар[5]арена, содержащего сульфобетаиновые фрагменты, была показана способность к самосборке в монодисперсные сферические наночастицы различной морфологии в присутствии ионов Ag^+ в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№18-73-00201).

Окса- и оксазафосфорин-п-оны: синтез и свойства

Сенникова В.В.¹, Ивкова Г.А.¹, Миронов В.Ф.²

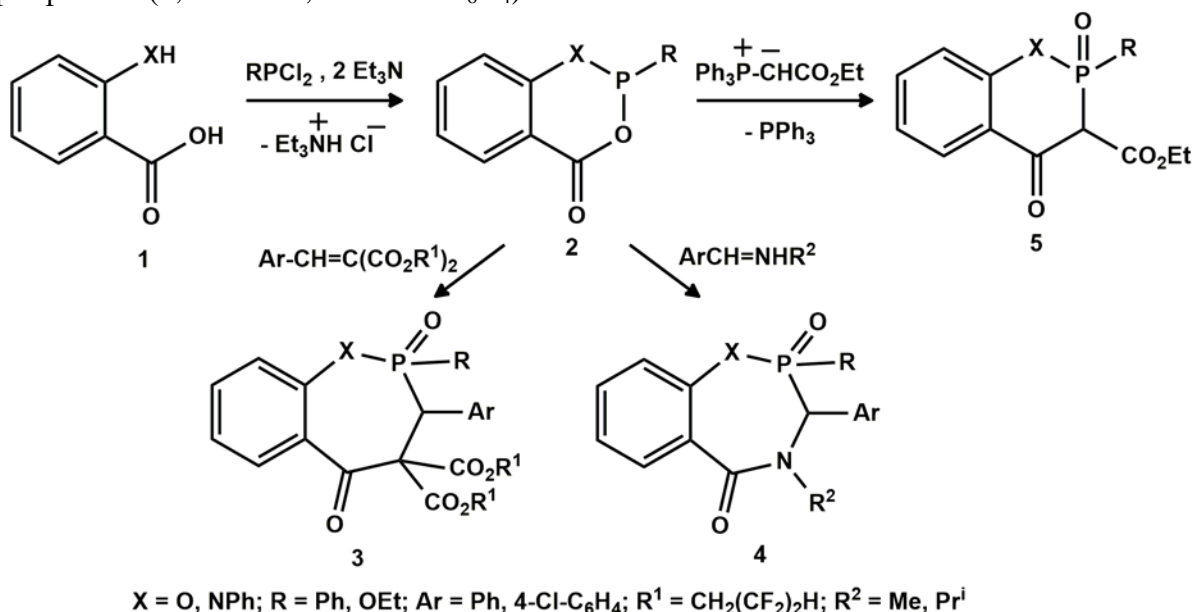
Студент, 5 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: sennikovalera@gmail.com

Фосфорсодержащие циклические соединения занимают особое место среди гетероциклических соединений благодаря высокой и разнообразной биологической активности [1]. Фосфорилированные производные салициловой и фенилантраниловой кислот (1) – фосфацикланы (2), содержащие нуклеофильный атом Р(III) и электрофильную карбонильную группу, отличаются высокой реакционной способностью и легко вступают во взаимодействие как с электрофилами, так и с нуклеофилами [2]. Салицил- и фенилантранилфосфиты (2) относятся к числу доступных и перспективных гетероциклических прекурсоров, реакции с участием которых протекают с высокой регио- и стереоселективностью, приводя к образованию продуктов расширения шестичленного гетероцикла до семичленного. Нами было исследовано взаимодействие соединений (2) с иденовыми производными малонового эфира, имидами и некоторыми илидами фосфора, в ходе которого происходило образование семичленных и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов с новой связью Р–С (3–5), строение которых установлено методами ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, а также методом РСА для фосфефина (3, X = NPh, Ar = 4-ClC₆H₄).



Литература

1. Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry. The Rise of a New Domain. Ed by F.Mathey. Elsevier Ltd., 2001. 856 p.
2. Л.В.Чвёрткина, П.С.Хохлов, В.Ф.Миронов. // Усп. химии. 1992, 61(10), 1839-1863.

Работы выполнены за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.5888.2017/8.9)

Дихлорозамещенные 1,2-дизабута-1,3-диены как высокореакционноспособные электрофилы в реакциях с N- и C-нуклеофилами

Сергеев П.Г.

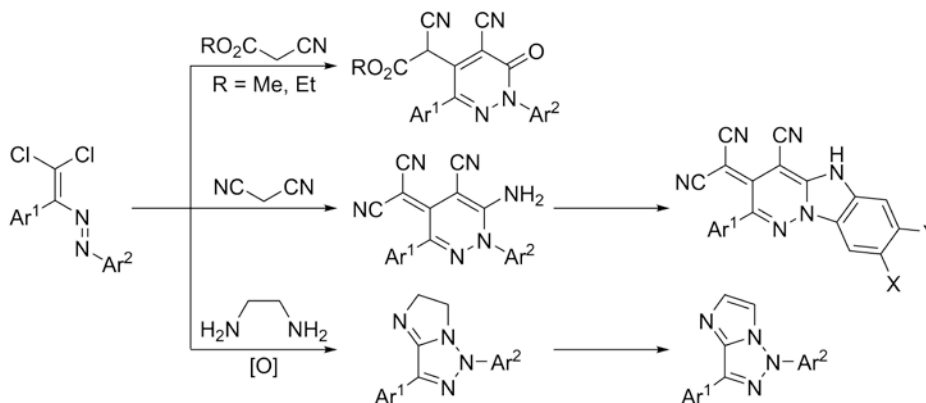
студент

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

E-mail: sergeevpg@gmail.com

Дихлорозамещенные 1,2-дизабута-1,3-диены (дихлордизадиены) являются удобными синтонами для получения разнообразных органических веществ. Особенно важным и перспективным является их использование в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений. Это обуславливает актуальность разработки новых эффективных подходов к получению множества типов структур, потенциально обладающими интересными свойствами. Ранее нами было показано, что дихлордизадиены способны вступать в реакции с различными нуклеофилами. [1, 2].

В данной работе дихлордизадиены были изучены как электрофилы в реакциях с цианоуксусными эфирами, малондинитрилом, а также этилендиамином с последующим окислением. Показано влияние заместителей в арильных группах дихлордизадиенов на протекание реакций. Продемонстрирован ряд других превращений синтезированных веществ с образованием жестких сопряженных структур. Также были исследованы спектральные и флуоресцентные характеристики полученных соединений.



Литература

1. V.G. Nenajdenko, A.V. Shastin, V.M. Gorbachev, S.V. Shorunov, V.M. Muzalevskiy, A.I. Lukianova, P.V. Dorovatovskii, V.N. Khrustalev. Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis // ACS Catal., 2017, 7 (1), 205–209.
2. A.V. Shastin, P.G. Sergeev, A.I. Lukianova, V.M. Muzalevskiy, V.N. Khrustalev, P.V. Dorovatovskii, V.G. Nenajdenko. Dichloro-Substituted 1,2-Diazabutadienes as Highly Reactive Electrophiles in the Reaction with Amines and Diamines: Efficient Synthesis of α -Hydrazo Amidinium Salts // Eur. J. Org. Chem., 2018, 2018, 4996–5006.

Synthesis of 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles containing cinnamic acid moiety

Sidneva V.V.,¹ Tarasenko M.V.,¹ Baykov S.V.,² Kofanov E.R.¹

Student, 2 year of magistracy

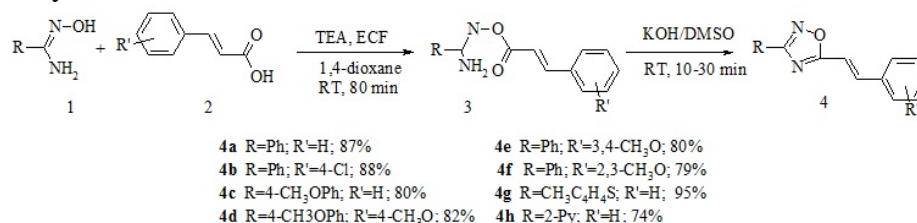
¹Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation

²Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation

E-mail: sidneva-vera@mail.ru

1,2,4-Oxadiazoles containing alkenyl moiety possess diversified biological activities and are in great demand as active pharmaceutical ingredients [1]. They exhibit antiproliferative, antiasthmatic and antiviral properties and are widely used for treatment of Dengue fever. Moreover, practical importance of such substances lies in possibility of using them in organic synthesis to produce other heterocyclic compounds.

Two traditional methods of 1,2,4-oxadiazole synthesis are known: condensation of amidoximes with carboxylic acids and their derivatives and 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to nitriles. These methods require harsh conditions: high temperature or pressure, microwave irradiation. Application of such conditions leads, especially in case of substances containing double carbon-carbon bonds (C=C), to formation of numerous side-products which subsequently cause low yields of target compounds. There is the method of 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles consisting in intramolecular cyclodehydration of *O*-acylamidoximes in KOH/DMSO system [2].



Scheme 1

Herein we report the synthesis of 1,2,4-oxadiazole containing the cinnamic acid function in C5 position [3]. The synthesis was performed in two steps. Firstly, amidoximes (1) were acylated with corresponding carboxylic acids (2) in presence of trimethylamine (TEA) and ethyl chloroformate (ECF) in 1,4-dioxane. *O*-acylamidoximes underwent cyclization in KOH/DMSO system at room temperature. For this reaction equimolecular ratio of *O*-acylamidoxime and KOH was used, except compound **4g**, containing thiophene function. For compound **4g** 0.1 eqv. KOH was used. Desired 1,2,4-oxadiazoles containing cinnamic acid moiety were obtained in mild conditions and good yields.

The structures of synthesized compounds were characterized by IR and NMR spectroscopy. 1,2,4-Oxadiazoles **4a-c**, **4e-h** were evaluated against Gram-positive and Gram-negative strains of bacteria. The compounds displayed moderate antimicrobial activity.

References

1. Pace, A. Recent advances in the Chemistry of 1,2,4-oxadiazoles // Adv. in Heterocycl. Chem.. 2015, Vol. 116. p. 1–52.
2. Baykov, S., Sharonova, T., Osipyan, A., Rozhkov, S., Smirnov, A. A convenient and mild method for 1, 2,4-oxadiazole preparation: Cyclodehydration of *O*-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO // Tetrahedron Lett.. 2016, Vol. 57. p. 2898–2900.
3. Tarasenko, M., Sidneva, V., Belova, A., Romanycheva, A., Sharonova, T., Baykov, S., Shetnev, A., Kofanov, E., Kuznetsov, M. An efficient synthesis and antimicrobial evaluation of 5-alkenyl- and 5-styryl- 1,2,4-oxadiazoles // Arkivok. 2018, Vol. 2018 (vii). p. 458-470.

Взаимодействие N,N'-дифенилдитиомалонамида с арилметиленцианоуксусными эфирами

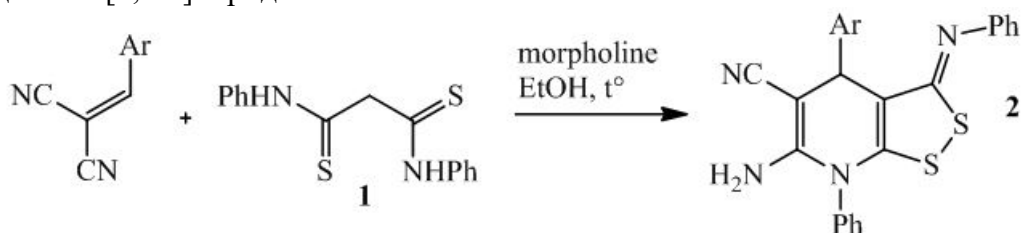
Синоцко А.Э., Доценко В.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

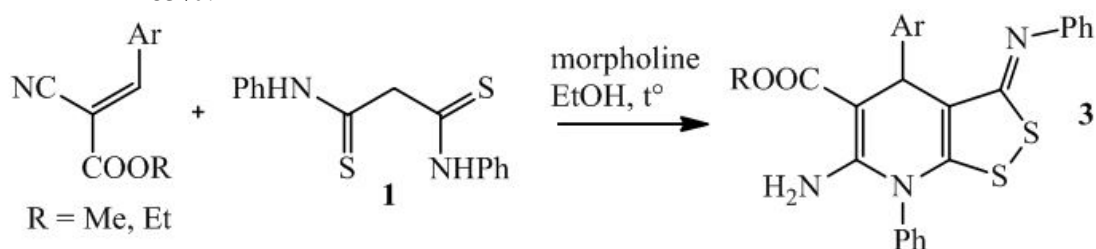
Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
Краснодар, Россия

E-mail: sinotsko@mail.ru

Ранее нами было описано взаимодействие N,N'-дифенилдитиомалондиамида **1** с арилметиленмалоннитрилами. Продуктами взаимодействия, как было показано с привлечением метода РСА, оказались производные редкой гетероциклической системы – [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиридина **2**.



Нами было установлено, что реакция дитиомалондианилида **1** с арилметиленцианоуксусными эфирами легко протекает в присутствии основного катализатора и в присутствии окислителя (кислорода воздуха) с образованием ранее не описанных производных [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиридина **3**. Выходы продуктов колеблются в диапазоне 21-65%.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, включая данные 2D ЯМР спектроскопии (HSQC, HMBC), а также данные РСА. Биологическая активность полученных соединений предсказана с помощью программного пакета PASS Online [2,3]. Для соединений **3** прогнозируется кардиопротекторная активность (блокаторы кальциевых каналов, подобные 1,4-дигидропиридинам Ганча), а также активность в качестве антагонистов APP (Amyloid precursor protein) с возможностью использования в терапии болезни Альцгеймера.

Литература

1. Dotsenko V. V., Krivokolysko S. G., Frolov K. A., Chigorina E. A., Polovinko V. V., Dmitrienko A. O., Bushmarinov, I. S. Synthesis of [1,2]dithiolo[3,4-*b*]pyridines via the reaction of dithiomalondianilide with arylmethylene malononitriles // Chem. Heterocycl. Compds. 2015, №51(4). p. 389-392.
2. Filimonov D. A., Lagunin A. A., Glorizova T. A., Rudik A. V., Druzhilovskii D. S., Pogodin P. V., Poroikov V. V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource // Chem. Heterocycl. Compds. 2014, №50(3), p. 444-457.
3. www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php (PASS Online).

Синтез 4-оксо-2-фенил-4*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-3-карбальдегида

Скрыльникова М.А.

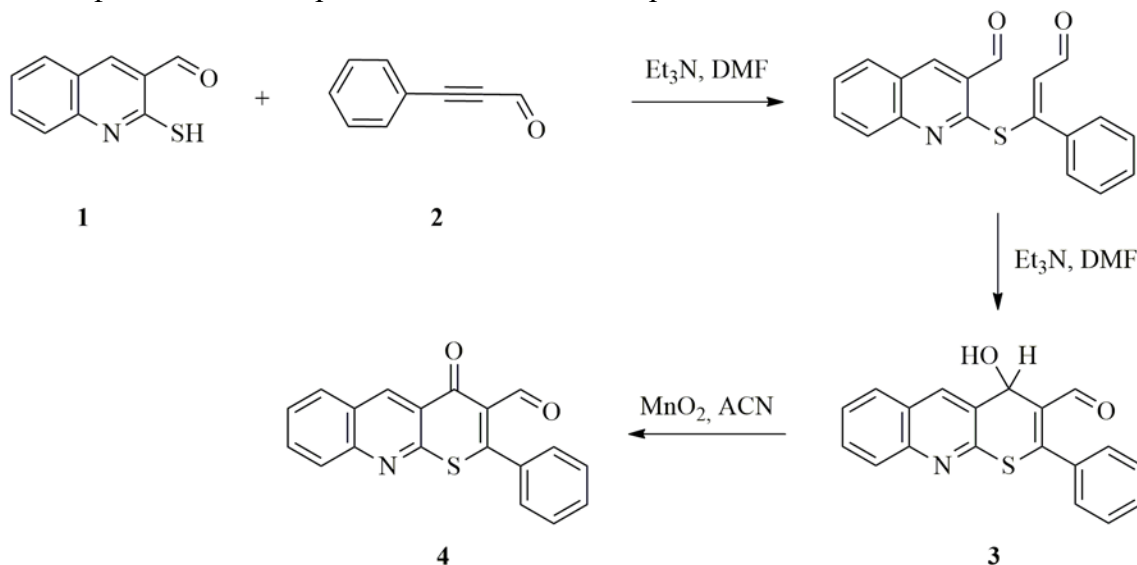
Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: mari954@mail.ru

Тиопиранохинолины - трициклические системы, содержащие тиопирановый цикл, конденсированный с хинолиновым ядром, – проявляют ряд интересных биологических свойств. Так (3,4-дигидро-2*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-7-ил)(4-метоксициклогексил)метанон проявил себя как антагонист метаботропных глутаматных рецепторов, а 5,7-диметил-3,4-дигидро-2*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-2-карбоновая кислота является сильным антиоксидантом, предотвращающим окислительное разрушение ДНК свободными радикалами [1].

Нами впервые была показана возможность синтеза подобных соединений на основе домино-реакции, включающей присоединение по Михаэлю и реакцию Морита-Бейлиса-Хиллмана (МБХ), и последующего окисления полученного β-оксиальдегида на примере 4-оксо-2-фенил-4*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-3-карбальдегида **4**.



В качестве исходных веществ нами были выбраны 2-меркаптохинолин-3-карбальдегид **1** и фенилпропиоловый альдегид **2**. Реакцию проводили в среде безводного *N,N*-диметилформамида при комнатной температуре. По данным тонкослойной хроматографии реакция завершилась примерно за 100 часов. Продукт домино-реакции 4-гидрокси-2-фенил-4*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-3-карбальдегид **3** был выделен с выходом 82%. Окисление полученного β-оксиальдегида **3** диоксидом марганца привело к образованию 4-оксо-2-фенил-4*H*-тиопирано[2,3-*b*]хинолин-3-карбальдегида **4** (выход 92%). Необходимо отметить, что выбранный нами катализатор для реакции МБХ – триэтиламин – является крайне малоэффективным в классическом варианте реакции. Тем не менее, его использование в условиях домино-реакции позволило получить желаемое вещество с высоким выходом.

Структура полученных соединений установлена на основании анализа спектров ЯМР ¹H, ¹³C и элементного анализа.

Литература

1. Wu L. Synthesis of optically active 2*H*-thiopyrano[2,3-*b*]quinolines with three contiguous stereocenters via an organocatalytic asymmetric tandem Michael–Henry reaction // Adv. Synth. Catal. 2013. V. 355. I. 6. P. 1053-1057.

Ингибирование различных изоформ казеинкиназ производными бензимидазола

Слесарев Г.П., Савельев Д.А., Галиева Н.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail grix2000@yandex.ru

Ядро бензимидазола является частью многочисленных терапевтических агентов, а его производные обладают различными видами биологической активности. Модификация различных центров молекулы бензимидазола может приводить к образованию новых биологически активных соединений. Было обнаружено, что N-аминоацилированные бензимидазолы ингибируют казеинкиназу 1 (СК1) и проявляют наномолярную противораковую активность.

Был разработан синтетический подход, включающий последовательное ацилирование 2-аминобензимидазолов с последующей реакцией амидов с реагентом Лоуссона (рис. 1) [1-2].

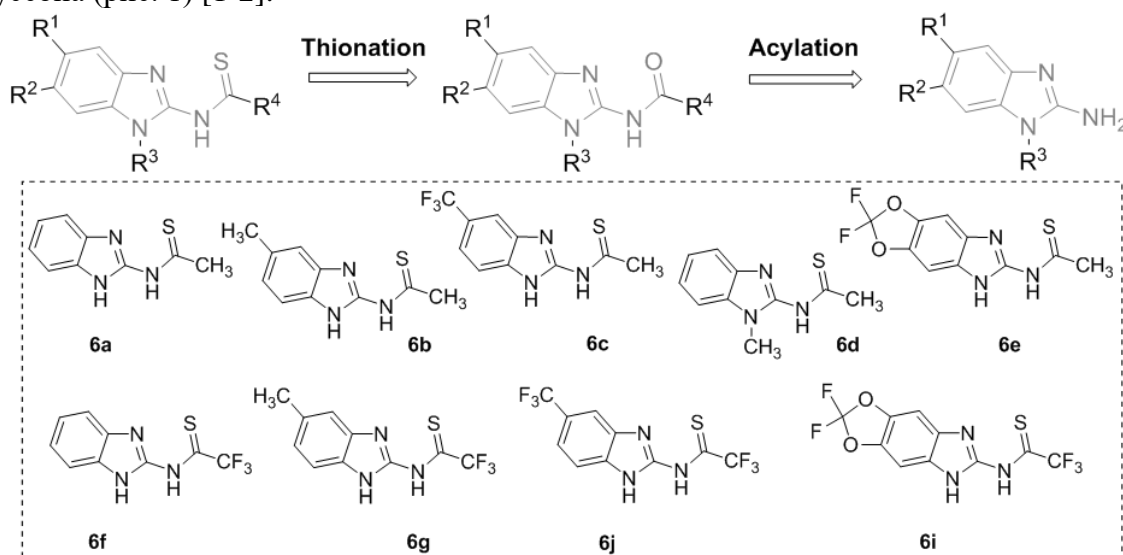


Рис. 1. Схема синтеза производных тиокарбамоилбензимидазола

Синтезированные соединения тестировали на их способность ингибировать изоформы СК1 *in vitro* (рис. 2.) и ингибировать рост линий опухолевых клеток.

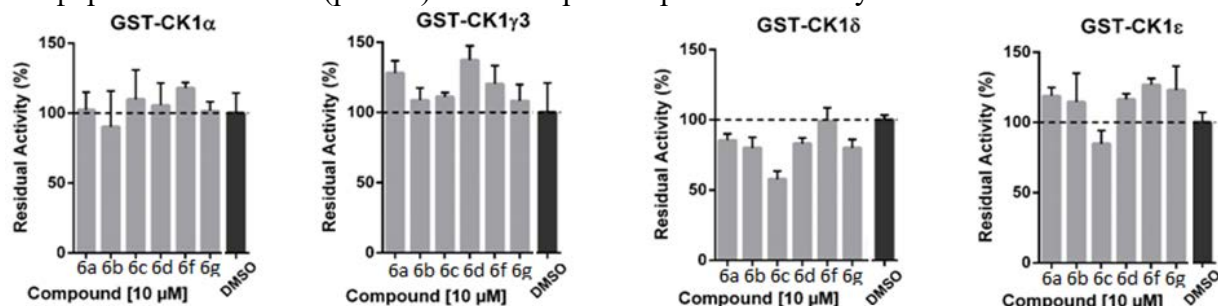


Рис. 2. Эффекты ингибирования активности изоформ СК1 некоторыми тиоамидами

Список литературы

1. Beryozkina T., Bakulev V., Dianova L., Berseneva V., Slepukhin P., Leban J., Kalaba P., Aher N.-Y., Ilic M., Sitte H.-H., Lubec G. Design and Synthesis of N-Sulfonylamidines of Modafinic Acid // *Synthesis*. 2016. Vol. 48. P. 1046–1054.
2. Dianova L., Berseneva V., Beryozkina T., Efimov I., Kosterina M., Eltsov O., Dehaen W., Bakulev V. Reactions of Thioacetamide Derivatives with Sulfonyl Azides: An Approach to Active-Methylene N-Sulfonylacetamidines // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. P.6917–6923.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00715)

Флуоресцентные красители на основе хромофора Kaede белка.

Смирнов А.Ю.

Младший научный сотрудник

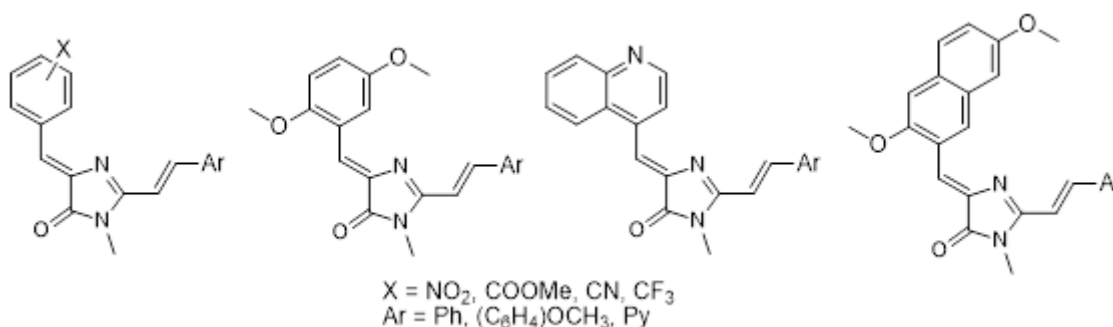
Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

(ИБХ) РАН, Москва, Россия

alexmsu@yandex.ru

В настоящее время одним из важнейших методов изучения протекающих в живых клетках процессов является флуоресцентная микроскопия. Для подобного исследования необходимо введение в изучаемый объект флуоресцентных белков или синтетических флуорофоров. Одной из перспективных групп последних являются производные хромофоров флуоресцентных белков – вещества с невысокой молекулярной массой, повторяющие флуоресцирующий в белках фрагмент.

В ходе наших поисковых исследований было установлено, что соединения на основе хромофора белка Kaede с акцепторными заместителями в бензилиденовой части, а также с некоторыми другими заместителями, проявляют значительную флуоресценцию.



Нами была получена серия ранее неописанных синтетически доступных стабильных соединений с длинноволновыми максимумами абсорбции и эмиссии. Данные вещества оказались малофлуоресцентны в воде и алифатических спиртах, однако в полярных апротонных органических растворителях проявили флуоресценцию с достаточно высоким квантовым выходом. Данный результат показывает, что полученные вещества в дальнейшем могут быть использованы как высокоселективные флуорогены - соединения, проявляющие флуоресцентные свойства лишь в отдельных органеллах клеток и позволяющие тем самым изучать протекающие в живых клетках процессы, не загрязняя визуализацию дополнительным фоновым излучением.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00075-мол-а

Тандемный подход к бензоксазолилзамещенным гетероциклам

Совдагарова Е.Р., Кириллова Е.А.

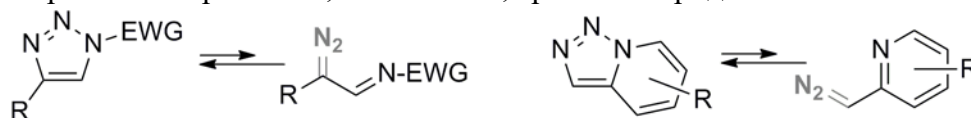
Студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

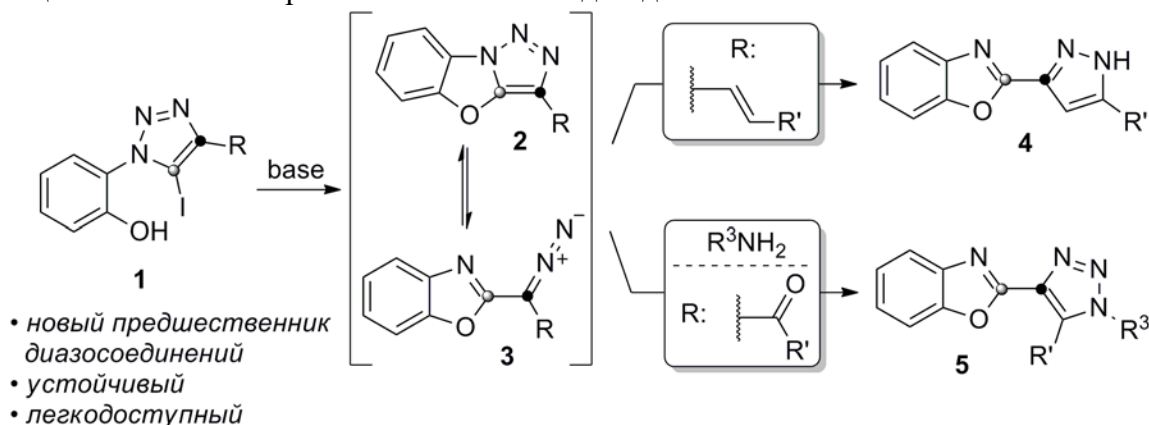
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: liza.sovdagarova@gmail.com

Дiazосоединения представляют огромный интерес для органической химии ввиду широкой области применения в синтезе соединений различных классов. На данный момент известно достаточно большое число веществ, способных выступать предшественниками diaзосоединений. Наиболее распространённые методы основаны на окислении гидразонов, а также нагревании тозилгидразонов в присутствии сильных оснований. 1,2,3-Триазолы, в подавляющем большинстве случаев представляющие собой стабильные вещества, также могут быть источником diaзосоединений. При наличии сильных электроноакцепторных групп на атоме N1 наблюдается частичное электроциклическое раскрытие триазольного кольца с образованием таутомерной diaзоиминной формы. Аналогичное кольчато-цепное равновесие известно также для ряда аннелированных триазолов, в частности, триазолопиридинов.



Ранее нами было обнаружено, что в качестве предшественников diaзосоединений могут быть использованы 5-иод-1,2,3-триазолы. Эти стабильные соединения могут быть легко получены с помощью Cu-катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к 1-иодалкинам. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение в *o*-(иодтриазолил)фенолах **1** приводит к образованию аннелированного триазола **2**. На основе этой реакции нами был разработан подход к синтезу бензоксазолилзамещенных гетероциклов, который основывается на электроциклизации таутомерной diaзоформы **3**. Действие оснований на фенолы **1**, содержащие винильную группу, приводит с высокими выходами к бензоксазолилпиразолам. 5-Иод-1,2,3-триазолы с карбонильной группой в положении 4 могут быть использованы для получения 1,2,3-триазолилбензоксазолов. Новый триазольный цикл создается при взаимодействии diaзогруппы с имином, образующегося *in situ* из первичного амина и альдегида.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00774).

Исследование взаимодействия нитрилоксидов с 2-азабицикло[2.2.n]алкенами

Солодовникова Т.А.

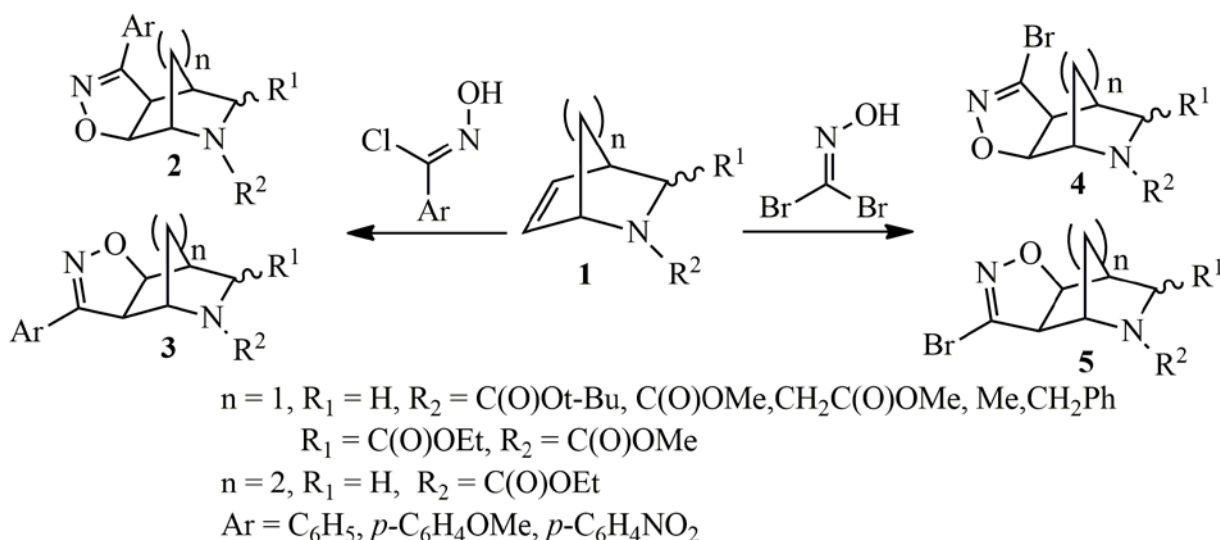
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ts15.01.1995@yandex.ru

Возросший в последнее время интерес к производными азанорборнена вызван как биологической активностью самих азабициклических производных, так и возможностью их использования в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных соединений [1,2]. При этом неизученным направлением функционализации C=C-связи азабициклоалкенов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения. Нами было исследовано взаимодействие нитрилоксидов, содержащих различные заместители, с производными 2-азабицикло[2.2.1]гептена и 2-азабицикло[2.2.2]октена с целью синтеза изоксазолинов, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания гетероциклических структур [3].



Было найдено, что реакция 2-азабицикло[2.2.n]алкенов с дибромформальдоксимом и производными бензальдоксимов проходит в мягких условиях и с хорошими выходами приводит к образованию смеси регио-изомеров **2-5** с *экзо*-расположением изоксазолинового фрагмента. При этом преимущественно образуются региоизомеры **2,4**. Следует отметить, что при взаимодействии алкенов с ароматическими производными нитрилоксидов для полной конверсии субстрата в ряде случаев требуется использование двукратного избытка реагента. Строение полученных соединений было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C .

Литература

1. Cheng G., Wang X. Total Synthesis of (-)-Cocaine and (-)-Ferruginine. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 2694-2700.
2. Wojaczyńska E., Wojaczyński J., Kleniewska K., Dorsza M., Olszewski T. K. 2-Azanorbornane – a versatile chiral aza-Diels–Alder cycloadduct: preparation, applications in stereoselective synthesis and biological activity. // Org. Biomol. Chem. 2015. V. 13. P. 6116-6148.
3. Котяткина А.И., Жабинский В.Н., Хрипач В.А. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов в синтезе природных соединений и их аналогов. // Успехи химии. 2001. Т.70. №8. С. 730 – 739.

Синтез новых противоопухолевых пролекарств платины (IV) с лигандами на основе 2-тиоимидазолин-4-онов.

Спектор Д.В., Красновская О.О.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

Московский физико-технический институт,

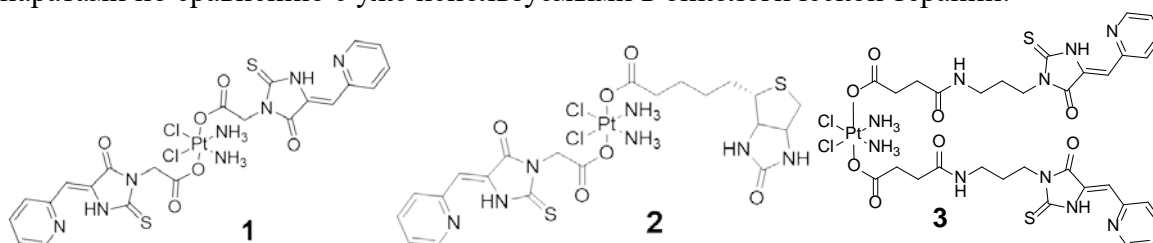
Москва, Россия

E-mail: danspector@yandex.ru

Координационные соединения платины (II) являются одними из наиболее распространённых препаратов в противоопухолевой терапии. Однако, соединения платины (II) обладают рядом существенных недостатков, в том числе высокая общая токсичность, а также приобретаемая в ходе терапии резистентность опухолевых тканей к препаратам [1].

Создание пролекарств платины (IV) является одним из путей преодоления данных недостатков. Октаэдрические координационные соединения платины (IV) являются более кинетически инертными в сравнении с плоско-квадратными комплексами Pt (II), что снижает общую токсичность препаратов [3]. В среде опухолевых тканей пролекарства восстанавливаются, высвобождая исходное соединение Pt (II), а также аксиальные лиганды. Использование в качестве аксиальных лигандов биоактивные молекулы позволяет создавать пролекарства множественного действия [2].

В рамках данной работы мы разработали новые пролекарства платины (IV) с аксиальными лигандами на основе 2-тиоимидазолин-4-онов, которые способны хелатировать ионы меди. Будучи биогенным металлом, медь участвует во многих внутриклеточных процессах, при этом уровень меди в опухолевых тканях выше [3]. Показано, что комбинация платиносодержащих препаратов с медь-хелатирующими агентами увеличивает эффективность противоопухолевой терапии [4]. Таким образом, разработанные пролекарства платины (IV) потенциально являются более эффективными препаратами по сравнению с уже используемыми в онкологической терапии.



Литература

1. Petruzzella et. al. A Quadruple-Action Platinum (IV) Prodrug with Anticancer Activity Against KRAS Mutated Cancer Cell Lines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, №56. p. 11539–11544.
2. Krishant M. Deo, Dale L. Ang, Bronwyn McGhie, Janice R. Aldrich-Wright et al. Platinum coordination compounds with potent anticancer activity // *Coordination Chemistry Reviews.* 2018, №375. p. 148–163.
3. F. Arnesano, M. I. Nardella, G. Natile. Platinum drugs, copper transporters and copper chelators // *Coordination Chemistry Reviews.* 2018, №374. p. 254–260.
4. S. Ishida, F. McCormick K. Smith-McCune, and D. Hanahan. Enhancing Tumor-Specific Uptake of the Anticancer Drug Cisplatin with a Copper Chelator // *Cancer Cell* 17, 574–583, June 15, 2010.

Орто-литирование ферроцинилкарбиминов.

Спиридонов К.А.¹, Никовский И.А.², Павлов А.А.², Захарова Д.В.³, Платонова Е.О.³

Студент, 1 курс специалитета

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

²Институт элементоорганических соединений Российской академии наук, Москва, Россия

³Московский Государственный Технический Университет имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: kirik7380@gmail.com

Направленное орто-литирование является мощным средством модификации ароматических соединений, в том числе и производных металлоценов [1-2]. Чаще всего ориентирующей группой в химии ферроцена являются MeNCH₂-, RS(O)-, R₂P- и (RO)₂CH-. Имины никогда не использовались для этих целей, потому что сами способны вступать в реакцию с литийорганическими соединениями [3]. В ходе нашего исследования было показано, что ферроцинилкарбимины могут быть успешно депротонированы в орто-положение к имино группе и введены в реакцию с различными электрофилами (схема 2). Для получения ферроцинилкарбиминов мы конденсировали замещенные анилины с ферроценкарбальдегидом, полученным из ферроцена по реакции Вильсмейера. (схема 1). Мы разработали и оптимизировали процесс орто-литирования иминов с получением литиевых солей, которые были введены в реакцию с различными электрофилами: бензофеноном, метилиодидом, ацетоном, триметилсилхлоридом и другими реагентами.

Схема 1

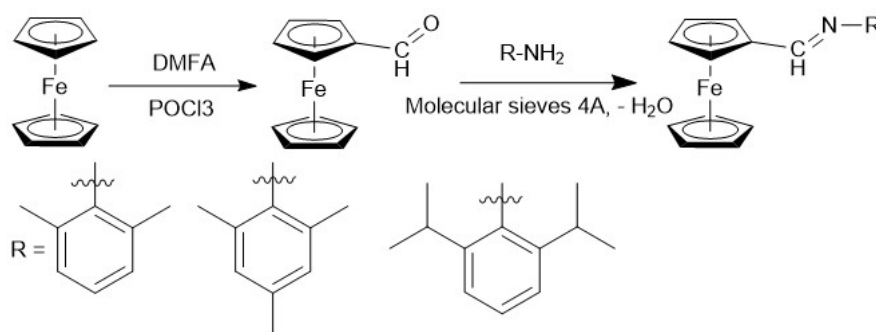
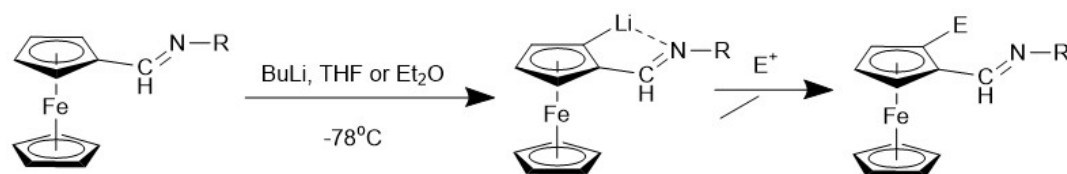


Схема 2



Полученные соединения были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии и элементным анализом (в том числе рентгеноструктурным анализом). Мы планируем использовать продукты реакции с кетонами в качестве предшественников металлоценосодержащих N-гетероциклических карбенов.

Литература

1. J. Epszajn, A. Jozwiak, A.K. Szczesniak, Secondary Amides as ortho-Directed Metallation Groups for Arenes; a Useful Construction Way of the Polysubstituted Aromatic and Heteroaromatic Systems, *Current Organic Chemistry*, 10 (2006) 1817-1848.
2. M. Schlosser, The 2×3 Toolbox of Organometallic Methods for Regiochemically Exhaustive Functionalization, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 376-393.
3. G. Dilauro, M. Dell'Aera, P. Vitale, V. Capriati, F.M. Perna, Unprecedented Nucleophilic Additions of Highly Polar Organometallic Compounds to Imines and Nitriles Using Water as a Non-Innocent Reaction Medium, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (2017) 10200-10203.

КССВ с ядром ^{15}N и динамика вращения вокруг амидной связи в бензамиде Станишевский В.В.

Аспирант

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

E-mail: Stvladislav@yandex.ru

Использование изотопнообогащенных соединений позволяет получать принципиально новую информацию о структуре соединений из спектров ЯМР. Одним из ключевых соединений для синтеза самых разнообразных изотопнообогащенных соединений по атому азота, является ^{15}N -бензамид. Особый интерес представляет вращение амидных протонов вокруг амидной связи и характеристика этого процесса, приводящая к различным химическим сдвигам этих протонов. Для описания заторможенного внутреннего вращения амидных протонов использовали метод анализа протонного спектра по полной форме линии, разработанный в нашей лаборатории. Для реализации данного подхода синтезировали модельное соединение $[\text{D}_5]$ -бензамид- ^{15}N , в протонном спектре которого присутствуют только сигналы амидных протонов. Синтез данного препарата проводили исходя из $[\text{D}_6]$ -дейтеробензола согласно схеме 1.

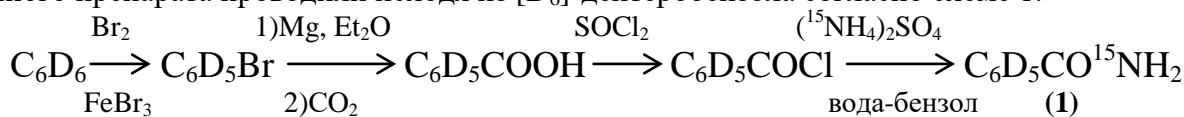


Схема 1. Синтез $[\text{D}_5]$ -бензамида- ^{15}N .

В небогатенном бензамиде сигнал амидных протонов испытывает сильное уширение за счет двух факторов: КССВ с квадрупольным ядром ^{14}N и динамического обмена за счет вращения вокруг амидной связи C-N. Использование соединения **1** устраняет первый из этих двух факторов, поскольку ядро ^{15}N имея спин 1/2, релаксирует медленно, то ССВ может наблюдаться в виде хорошо разрешенных мультиплетов. Однако, в бензамиде этому препятствует фактор динамического обмена, поэтому для получения информативных спектров мы детально изучили температурную зависимость и нашли, что при температуре 2°C в растворе $\text{DMSO-D}_6 - \text{CDCl}_3$ в соотношении 4:1 мультиплетная структура амидных протонов разрешена для точного измерения КССВ: ${}^2J_{\text{H-N}} = 1.05$ Гц.

Для отнесения сигналов амидных протонов мы использовали регистрацию протонносвязанных углеродных спектров с селективной развязкой от протонов. Ключевую информацию мы получили при анализе мультиплетности сигнала углерода C_i в протонносвязанном спектре соединения **1** мультиплетность сигнала определяется исключительно взаимодействием с ядром ^{15}N и амидными протонами ${}^1J(^{15}\text{N-H}) = 87.63$ Гц. КССВ с ядрами дейтерия бензольного кольца невелики (${}^nJ_{\text{C-D}} < 1$ Гц). Наблюдается константа величиной 7.1 Гц между C_i и *транс*-расположенному к нему амидному протону, что позволяет отнести сигналы амидных протонов.

Отметим, что использование ^{15}N позволяют сделать точные оценки динамических уширений в спектрах ЯМР ^1H амидных протонов, учитывая, что КССВ ${}^1J(^{15}\text{N-H})$ оказываются достаточно большими и близкими по величине. Из этих данных следует, что оценки динамических эффектов, полученные авторами работы [1], должны включать в себя большие систематические ошибки, вызванные ССВ с ядром ^{14}N . Использование изотопнообогащенных соединений и расшифровка динамических спектров ЯМР по полной форме линии позволяет решать и эту проблему.

Литература

[1] Raymond J. Abraham, Lee Griffiths and Manuel Perez. ^1H chemical shifts in amides and the magnetic anisotropy, electric field and steric effects of the amide group // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2013, №51. p. 143-155.

Новый метод синтеза сэндвичевых алкилзамещенных фталоцианинатов лантанидов

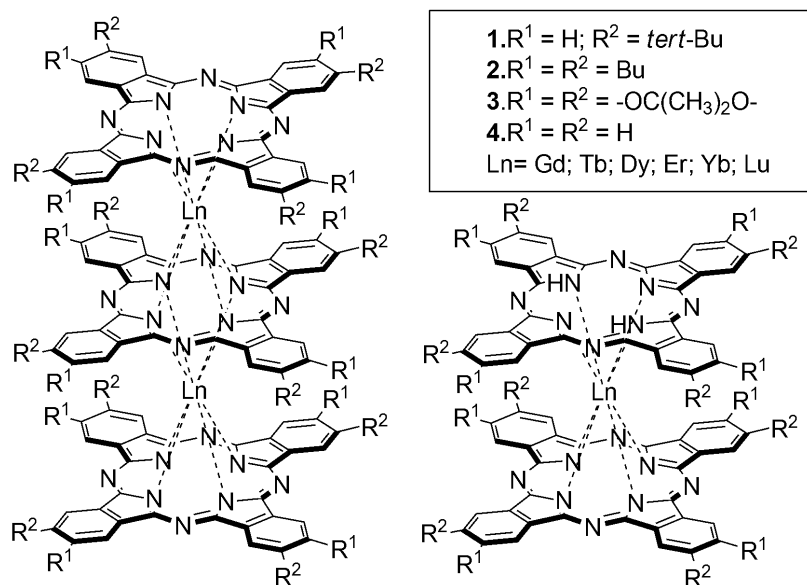
Стариков А.С., Казаченко В.П., Пушкарев В.Е.

Аспирант

Институт Физиологически Активных Веществ РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: andreistarikov1994@mail.ru

Сэндвичевые фталоцианинаты редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуются набором уникальных оптических, электрохромных, полупроводниковых и магнитных свойств, что делает их крайне перспективными объектами изучения. Разработка доступных методов синтеза соединений такого рода является важнейшей задачей химии тетрапиррольных производных [1]. В настоящей работе нами предложен эффективный способ получения сэндвичевых фталоцианинатов РЗЭ, представляющий оптимизированную версию подхода Ишикавы, который заключался в нагревании монофталоцианината при пониженном давлении [2]. Так, оказалось, что формирование сэндвичевых продуктов из монофталоцианинатов возможно при атмосферном давлении в температурном диапазоне 300–430 °С. При этом в случае лигандов типа **1** и **2** наблюдается селективное образование трехпалубных комплексов с выходами 86–94%, для лигандов типа **3** характерно образование двухпалубных фталоцианинов с выходами 60–82%, а монофталоцианинаты на основе незамещенного лиганда типа **4** формируют смесь бис- и трисфталоцианината с выходами порядка 20 и 70% соответственно.



Исходные монофталоцианины были также получены селективно в соответствии с ранее разработанной методикой [3]. Предложенный подход существенно упрощает потенциальную технологическую реализацию фталоцианинатов сэндвичевого типа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2019 года (тема № 45.5 «Создание соединений с заданными физико-химическими свойствами»).

Литература

1. V.E. Pushkarev, V.N. Nemykin, L.G. Tomilova // *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 319, 110–179.
2. N. Ishikawa, T. Okubo, Y. Kaizu // *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3173–3181.
3. V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov // *Russ. Chem. Bull.*, **2005**, 54, 2087–2093.

Арилированные диспиропроизводные имидазол-4-онов, как перспективные противоопухолевые соединения

Степанова С. П.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: stsaina@mail.ru

Одной из перспективных мишеней противораковых препаратов является белок p53 и его естественный ингибитор MDM2, контролирующие клеточный цикл [1]. В последнее время в качестве ингибиторов белок-белкового взаимодействия p53-MDM2 активно обсуждаются и исследуются препараты на основе спироиндолинонов [2], синтезируемые с использованием реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

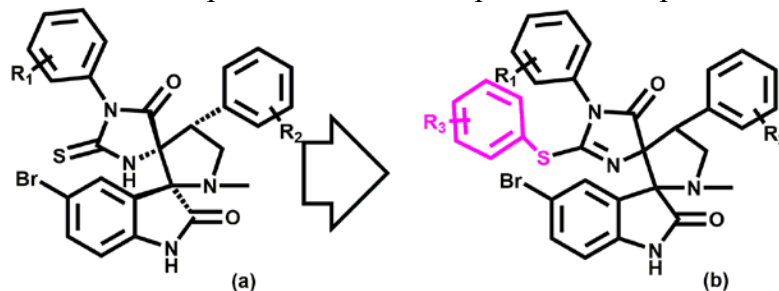


Рис.1 Диспирозоединение – ингибитор p53-MDM2 взаимодействия

Ранее в нашей лаборатории [3] был разработан новый метод синтеза соединений, в структуре которых имеется жесткий каркас из трех спиро-сочлененных гетероциклов, сборка которого осуществляется в одну стадию из соответствующих изатиннов, N-замещенных глицинов и производных 2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-онов (рис.1 (a)). Главной задачей данной работы является разработка синтетических подходов к получению новых арилированных по атому серы производных диспироиндолинов (рис.1.(b)).

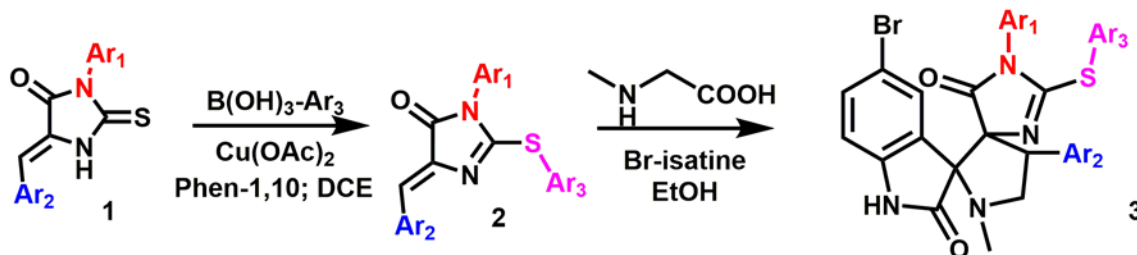


Рис. 2. Схема синтеза арилированных по атому серы диспиропроизводных

Данная работа посвящена синтезу новых соединений-ингибиторов белок-белкового взаимодействия p53-MDM2, изучению их свойств. В рамках данной работы был получен ряд арилированных по атому серы 2-тиогидантоинов (2) и их диспиропроизводных (3), которые, как предполагается, будут проявлять противораковые свойства (рис. 2).

[1] Чумаков, П.М. Белок p53 и его универсальные функции в многоклеточном организме // Успехи биологической химии. 2007. Т.47, С. 3–52.

[2] Santos, M. In vitro targeting of colon cancer cells using spiropyrazoline oxindoles // Eur. J. Med. Chem. 2017. V.139. P.168-179.

[3] Ivanenkov, Y.A., Beloglazkina, E. K. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // Bio. Med. Chem. Lett. 2015. V.25. P.404–409.

Синтез новых производных протонной губки

Суржикова Я.И.

Студент, 3 курс специалитета

Южный Федеральный университет,

химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yasur098@yandex.ru

Термин "протонные губки" возник в 1972 г., когда компания Aldrich стала рекламировать в качестве химического реактива 1,8-бис(диметиламино)нафталин. Незадолго до этого Альдер с сотрудниками установили, что это соединение обладает аномально высокой основностью, на 6–7 порядков выше, чем у ариламинов, и примерно на 2 порядка выше, чем у алкиламинов [1]. Важной особенностью протонной губки является сильное экранирование межазотного пространства четырьмя метильными группами, из-за чего между атомами N не может проникнуть большинство кислот Льюиса: ионы металлов, карбокатионы, бораны и т. п. Даже скорость присоединения-отщепления самого протона оказалась в тысячи и даже в миллионы раз ниже, чем у обычных аминов, где она лимитируется лишь диффузией. Таким образом, высокая термодинамическая основность сочетается с низкой кинетической основностью и крайне низкой N-нуклеофильностью. В первую очередь, именно это обстоятельство и привлекло к протонной губке внимание химиков-синтетиков, часто нуждающихся в реагентах такого рода.

История протонных губок – это в значительной мере не прекращающиеся попытки создания всё более сильных оснований. В настоящей работе разработана методика получения ряда соединений на основе 4-йод-1,8-бис(диметиламино)нафталина (рис. 1).

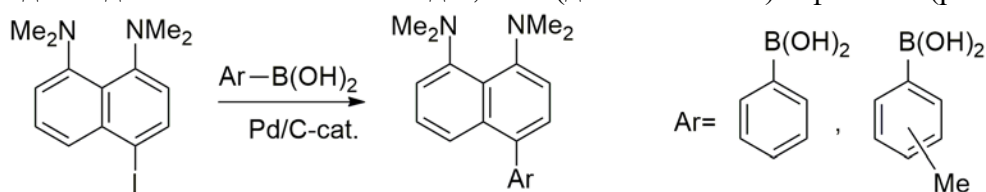


Рис. 1. Схема получения производных протонной губки

Структура и состав полученных соединения были подтверждены методом ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР и масс-спектрокопии. Они представляют интерес в качестве более сильных оснований, чем незамещенная протонная губка, за счет введения донорных заместителей.

Литература

1. Понарский А.Ф., Мизерянский В.А., Филанова Е.А. Гетероциклические супероснования: ретроспектива и текущие тенденции // Химия гетероциклических соединений. 2012, №1.

Синтез диады производного хлорина с фуллереном

¹Тазиев К. Р., ²Тараканов П. А., ²Котельников А. И., ²Белик А. Ю., ²Рыбкин А. Ю.,
²Горячев Н. С.

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем физической химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: camel3.r@mail.ru

В настоящее время особое внимание уделено развитию высокоэффективных методов терапии злокачественных новообразований. Одним из таких методов, активно развивающимся уже более 20 лет, является метод фотодинамической терапии: активация фотосенсибилизатора лазерным излучением красного и ближнего инфракрасного диапазона и последующее образование активных форм кислорода, разрушающих опухолевую клетку. Однако для лечения ряда солидных опухолей, развивающихся в условиях недостатка кислорода, такая терапия малоэффективна. Актуальной задачей является разработка соединения, способного вызывать фотодинамическое повреждение биологических тканей в условиях гипоксии. Одним из путей создания таких фотосенсибилизаторов является создание диад краситель-фуллерен.

Настоящая работа посвящена синтезу и физико-химическим исследованиям фотосенсибилизатора нового типа – диады метилпиррофеофорбид-фуллерен. Был проведен трехстадийный синтез данной диады из метилфеофорбида *a* (рис.1).

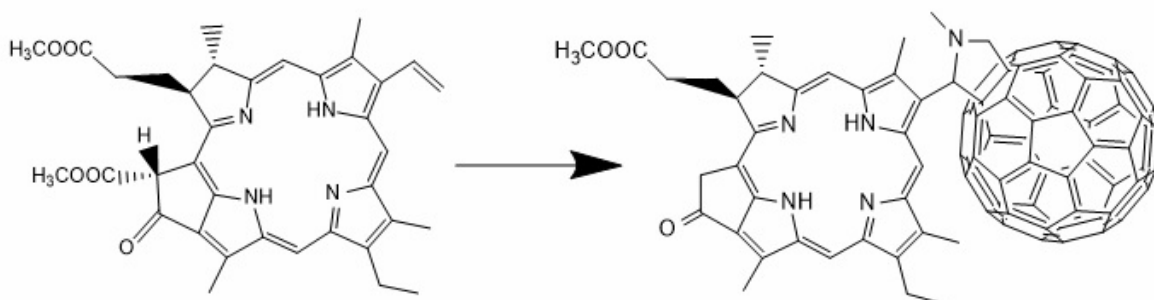


Рис. 1. Структуры исходного реагента – метилфеофорбид *a* – и конечного продукта – диада метилпиррофеофорбид-фуллерен.

Так как это соединение склонно к образованию малорастворимых агрегатов, то возникают трудности с его выделением и идентификацией. Для решения этой проблемы на последней стадии был применен метод гель-проникающей хроматографии с использованием в качестве подвижной фазы раствора трифторуксусной кислоты (CF₃COOH) в хлороформе. Благодаря CF₃COOH удалось предотвратить агрегацию молекул, выделить целевой продукт реакции и произвести его физико-химический анализ. Полученная диада метилпиррофеофорбид-фуллерен была охарактеризована методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Фотофизические исследования показали тушение флуоресценции диады более чем в 250 раз, что говорит об эффективном переносе электрона с возбужденного состояния красителя на фуллерен. Фотохимические исследования показали, что данная диада, в отличие от исходного метилпиррофеофорбида *a*, генерирует преимущественно супероксид анион-радикал (его генерация увеличилась в 27 раз), а не синглетный кислород (его генерация уменьшилась в 137 раз). Полученный результат указывает на возможность повреждения биологических структур раковых клеток за счет образования возбужденного состояния с переносом заряда в исследуемой диаде, что делает ее перспективным агентом для терапии опухолей в условиях недостатка кислорода.

**Новый синтетический подход к производным изоксазола
с потенциальной биологической активностью**

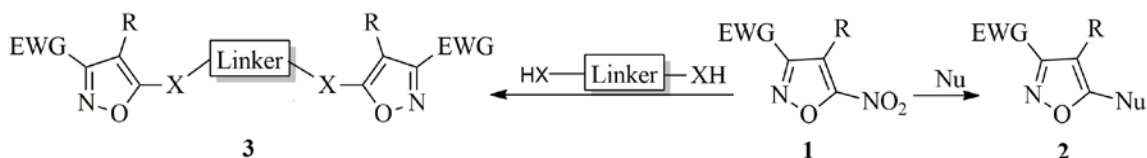
Темнякова Н.С., Порфирьев Д.В., Василенко Д.А.

Аспирантка 3 г/о

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

E-mail: Klever2023@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза 5-нитроизоксазолов, содержащих дополнительную функциональную группу в положении 3 изоксазольного цикла [1-3]. Известно, что производные изоксазола проявляют различные типы биоактивности и широко используются в дизайне современных лекарственных препаратов. В связи с этим особый интерес представляет разработка универсальных синтетических подходов, позволяющих осуществлять целевые модификации производных изоксазола. В настоящей работе функционализированные 5-нитроизоксазолы **1** впервые изучены в реакциях ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы различными *N,O,S*-нуклеофилами. Также показана возможность использования бис(нуклеофилов) с целью получения бис(изоксазолов), которые могут быть применены в качестве так называемых бивалентных лигандов, как правило, проявляющих более высокую биоактивность по сравнению с мономерными аналогами.



Продукты ароматического нуклеофильного замещения **2** и **3** были получены с хорошими препаративными выходами, их структура подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также рентгеноструктурным анализом.

Литература

1. Volkova Y.A., Averina E.B., Grishin Y.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. J. Org. Chem. **2010**, 75, 3047-3052.
2. Averina E.B., Volkova Y.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kutateladze A.G., Elyashberg M.E., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Tetrahedron Lett., **2012**, 53, 1472-1475.
3. Volkova Y.A., Averina E.B., Vasilenko D.A., Sedenkova K.N., Grishin Y.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. J. Org. Chem. **2019**. DOI: 10.1021/acs.joc.8b03086.

Изучение селективности 1,3-диполярного присоединения нитронов к итаконимидам и последующих превращений циклоаддуктов

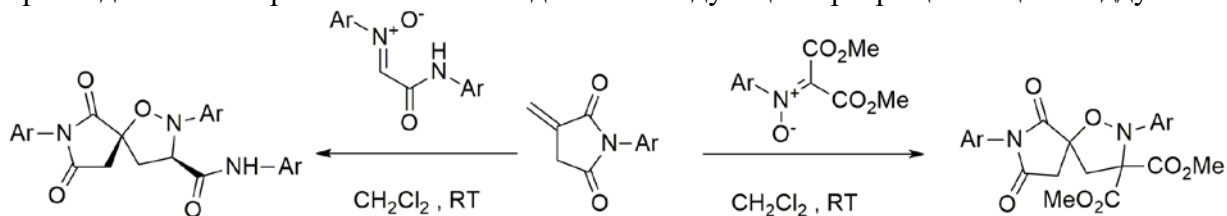
Тетерина П.С., Сироткин Е.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

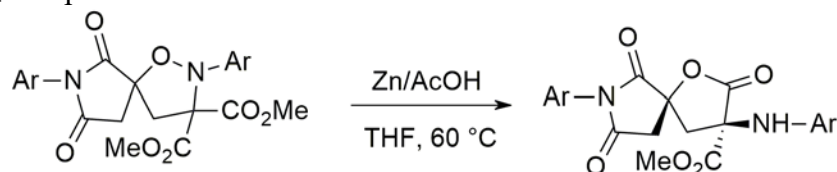
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: teterinapolina@gmail.com

1,3-Диполярное циклоприсоединение является одним из наиболее мощных инструментов для создания N,O-содержащих пятичленных гетероциклических систем, в частности изоксазолидинов. Соединения, содержащие этот структурный фрагмент, способны проявлять широкий спектр фармакологических свойств, а именно противовоспалительную, противовирусную и антимикробную активность [1]. Для имидов итаконовой кислоты изучены реакции циклоприсоединения с различными диполями, например с нитрилоксидами [2], азометинидами [3] и азометинимидами [4]. Благодаря высокой регио- и стереоселективности такие реакции вызывают повышенный интерес так как позволяют получать высокофункционализированные спирогетероциклические структуры, используемые в том числе в синтезе природных объектов. Задачей настоящей работы стало изучение селективности 1,3-диполярного присоединения нитронов к итаконимидам и последующих превращений циклоаддуктов.



Кроме того, известно, что изоксазолидины способны раскрываться по связи N-O под действием разнообразных восстанавливающих реагентов и в зависимости от условий проведения реакции и строения исходного гетероцикла образуются соединения, принадлежащие к различным классам.



Таким образом, в ходе данной работы были получены различные спироциклические аддукты нитронов с N-арилитаконимидами и изучены их дальнейшие превращения в реакции восстановительного расщепления.

Литература

- Berthet, M., Cheviet, T., Dujardin, G., Parrot, I., & Martinez, J. (2016). Isoxazolidine: a privileged scaffold for organic and medicinal chemistry. *Chemical reviews*, 116(24), 15235-15283.
- Ledovskaya, M. S., Stepanov, A. V., Molchanov, A. P., & Kostikov, R. R. (2015). An efficient synthesis of substituted spiro [isoxazopyrroloisoquinolines] via diastereoselective N-acyliminium ion cyclization. *Tetrahedron*, 71(40), 7562-7566.
- Haddad, S., Boudriga, S., Porzio, F., Soldera, A., Askri, M., Knorr, M., ... & Strohmman, C. (2015). Regio- and stereoselective synthesis of spiropyrrolizidines and piperazines through azomethine ylide cycloaddition reaction. *The Journal of organic chemistry*, 80(18), 9064-9075.
- Molchanov, A. P., Sipkin, D. I., Koptelov, Y. B., Kopf, J., & Kostikov, R. R. (2004). Regioselectivity in the Addition of 1, 3-Dipolarophiles to 6-Aryl-1, 5-diazabicyclo [3.1. 0] hexanes. *Russian journal of organic chemistry*, 40(1), 67-78.

Каталитический синтез новых производных индола с 5-нитрофурановым фрагментом, в качестве потенциальных противомикробных средств

Тимохина А.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

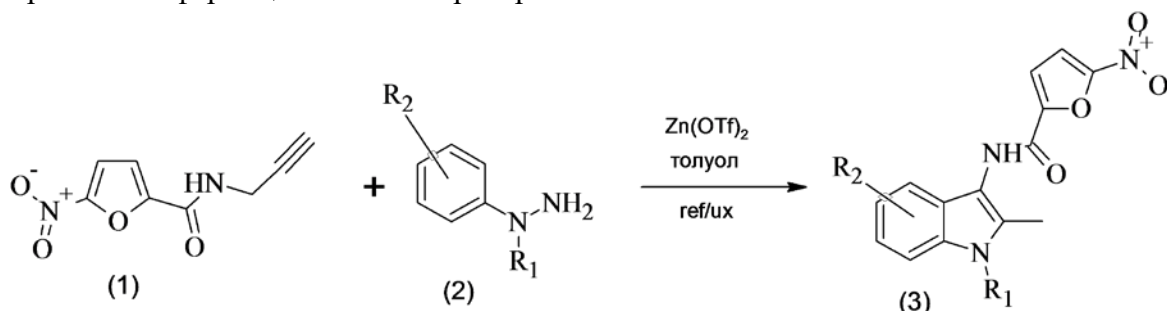
МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: super.atimohina2014@yandex.ru

Препараты 5-нитрофуранового ряда являются классическими синтетическими лекарственными средствами с широким антимикробным спектром действия, направленного против грамположительных и грамотрицательных бактерий, а некоторые производные нитрофурана характеризуются также противогрибковым и антипротозойным действиями.

Существует большое количество вариантов модификации нитрофуранового фрагмента с целью синтеза веществ с противомикробной активностью. И ранее было показано, что амиды 5-нитрофуран-2-карбоновой кислоты проявили активность против резистентных штаммов *Mycobacterium tuberculosis* [1]. Задачей данной работы было объединить нитрофурановый фармакофор с индольным фрагментом.

Известно, что производные индола являются широко распространенными в природе гетероциклическими соединениями и являются важными компонентами во многих современных фармацевтических препаратах.



В данной работе был предложен эффективный метод синтеза производных индола с 5-нитрофурановым фрагментом (3) в присутствии Zn(OTf)₂. В качестве исходных реагентов использовали пропаргиламид 5-нитрофуран-2-карбоновой кислоты (1) и различные замещенные фенилгидразины (2). Преимуществами данного метода является одностадийность и простота выделения конечного продукта.

Литература

1. M. Krasavin, A. Lukin, T. Vedekhina, O. Manicheva, M. Dogonadze, T. Vinogradova, N. Zabolotnykh, E. Rogacheva, L. Kraeva, P. Yablonsky. *Eur. J. of Med. Chem.*, 157, 2018, p. 1115-1126

Флуоресцентные свойства 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов и стратегия их синтеза

Токарева П.В., Говди А.И., Данилкина Н.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tokareva.spbu@gmail.com

В настоящее время всё большее внимание исследователей привлекает изучение флуоресцентных свойств органических соединений, которые впоследствии применяются в создании флуоресцентных меток и красителей. Одними из потенциальных кандидатов на эту роль являются 1,2,3-триазолы, основным методом получения которых является Cu-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC). Недавно в нашей лаборатории было обнаружено, что использование 1-иодбута-1,3-диенов в CuAAC открывает одностадийный синтетический путь для получения 5-иод-4-этинил-1,2,3-триазолов [1].

Цель работы заключалась в синтезе 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов и исследовании их флуоресцентных свойств.

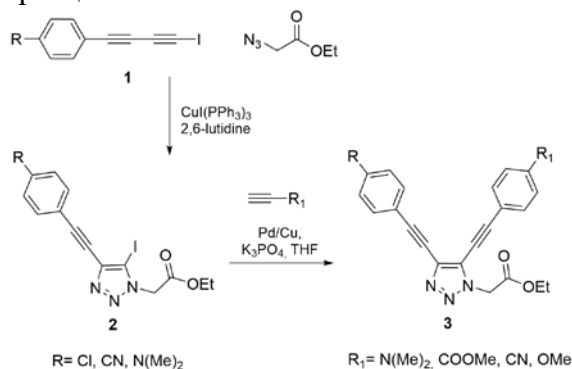


Рис. 1. Схема синтеза 1,2,3-триазолов

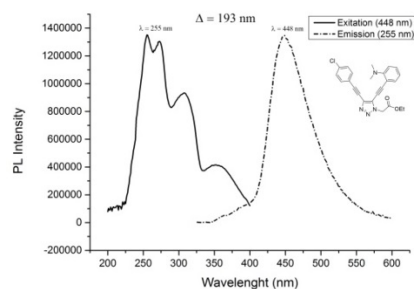


Рис. 2. Спектр флуоресценции

4,5-Диэтинил-1,2,3-триазолы **4** проявляют весьма интересные флуоресцентные свойства, такие как большой стоксов сдвиг и высокая интенсивность при измерении в микромолярных концентрациях, что более подробно будет обсуждено в докладе.

Таким образом, нами успешно синтезированы 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолы с использованием последовательных превращений – CuAAC органических азидов к 1-иодбута-1,3-диенам и кросс-сочетание по Соногашире, содержащие различные заместители в ароматических кольцах этинильного фрагмента. Наличие сопряженной системы придаёт этим соединениям значимые флуоресцентные свойства, что в последующем может быть использовано для получения флуоресцентных красителей.

Работа поддержана грантом РФФИ мол_a 18-33-01213 (2018-2020). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и Ресурсного Образовательного Центра по направлению химия.

Литература

- Govdi, A. I., Danilkina, N. A., Ponomarev, A. V., Balova, I. A. 1-Iodobuta-1,3-diyne in Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition: A One-Step Route to 4-Ethynyl-5-iodo-1,2,3-triazoles // *J. Org. Chem.*, **2019**, 84 (4), p. 1925–1940

Синтез и биологическая активность
N-(α -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот

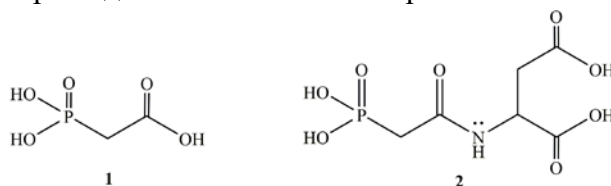
Топорков Г.А., Кузьмин И.С., Юрьев Д.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

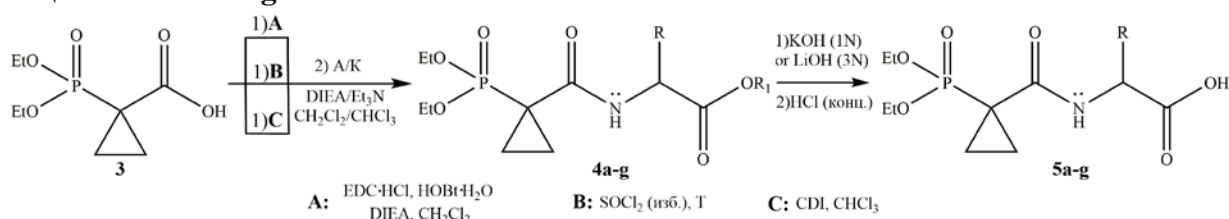
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, ХФТ
Москва, Россия

E-mail: gtoporkovmail@muctr.ru

Фосфорсодержащие аналоги биогенных карбоновых кислот и их производных всегда были предметом особого интереса из-за их подтвержденной активности по отношению к биологическим мишеням. Так, фосфонуксусная кислота (ФУК) **1** проявляет доказанную противовирусную активность в отношении вируса простого герпеса, цитомегаловируса, вируса Эпштейна-Барра и др., подавляя репликацию вирусной ДНК. N-фосфонацетил-L-аспартат **2** проявляет цитостатическую активность, ингибируя биосинтез пиримидиновых оснований в раковой клетке [1]:



В целях поиска новых биологически активных производных фосфоновых кислот, которые могли бы обладать повышенной активностью и были лишены недостатков предшественников, нами был синтезирован ряд эфиров N-(α -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот **4a-g**, которые затем были гидролизованы в соответствующие кислоты **5a-g**.



Таким образом, были получены N-(α -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)-глицин (**4a**), -цистеин (**4b**), -метионин (**4c**), -аспарагиновая кислота (**4d**), -пролин (**4e**), -фенилаланин (**4f**) и - γ -аминомасляная кислота (**4g**) с хорошими выходами.

В рамках оптимизации ключевой стадии синтеза – образования амидной связи, данная реакция была проведена тремя различными методами **A** (карбодиимидный метод), **B** (хлорангидридный метод) и **C** (карбонилдиимидазольный метод). Исходя из полученных результатов, оптимальным с точки зрения процесса выделения и селективности реакции является метод **C**, который позволяет получать соответствующие эфиры N-(α -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот с выходами от 60 до 80%.

Соединения **2**, **4a**, **4c**, **4d**, **4g** были исследованы на цитотоксичность против клеточных линий человеческого рака молочной железы, человеческого рака кожи и человеческой глиобластомы. Во всех случаях достоверного отличия от контроля зафиксировано не было. Отсутствие выраженной биологической активности может быть обусловлено наличием эфирных групп при атоме фосфора [2]. Целями дальнейших исследований является синтез и проверка биологической активности для соединений **5a-g**, гидролизованных по фосфонатной компоненте.

Литература

- Alba Ruiz-Ramos et al. Structure and Functional Characterization of Human Aspartate Transcarbamoylase, the Target of the Anti-tumoral Drug PALA // Structure. 2016, №24(7). p.1081-1094.
- James C.-H. Mao et al. Structure-Activity Studies on Phosphonoacetate // Antimicrobial Agents & Chemotherapy. 1985, №27(2). p. 197-202.

Скрининг специфичности антител против *Klebsiella pneumoniae* с использованием синтетических биотинилированных олигосахаридов

Тростянецкая А.С.^{1,2}, Крылов В.Б.¹

Студент, 4 курс, специалист

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

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: 79269842715@yandex.ru

Klebsiella pneumoniae является грамотрицательной бактерией, которая представляет проблему для современной медицины из-за интенсивного роста лекарственной резистентности [1]. Участки O-цепи LPS (галактан I и галактан II) представляют собой перспективные мишени для иммунотерапии и иммунопрофилактики заболеваний, вызванных *K. pneumoniae*.

В данной работе было проведено биотинилирование ранее полученных в нашей лаборатории олигосахаридов **1-6**, отвечающих галактану II (**1-3**) и галактану I (**4-6**). Кроме того в ходе данной работы был синтезирован гибридный олигосахарид **7**, терминированный галактофуранозой, необходимый для определения тонкой углеводной специфичности антител против *K. pneumoniae* (Схема 1).

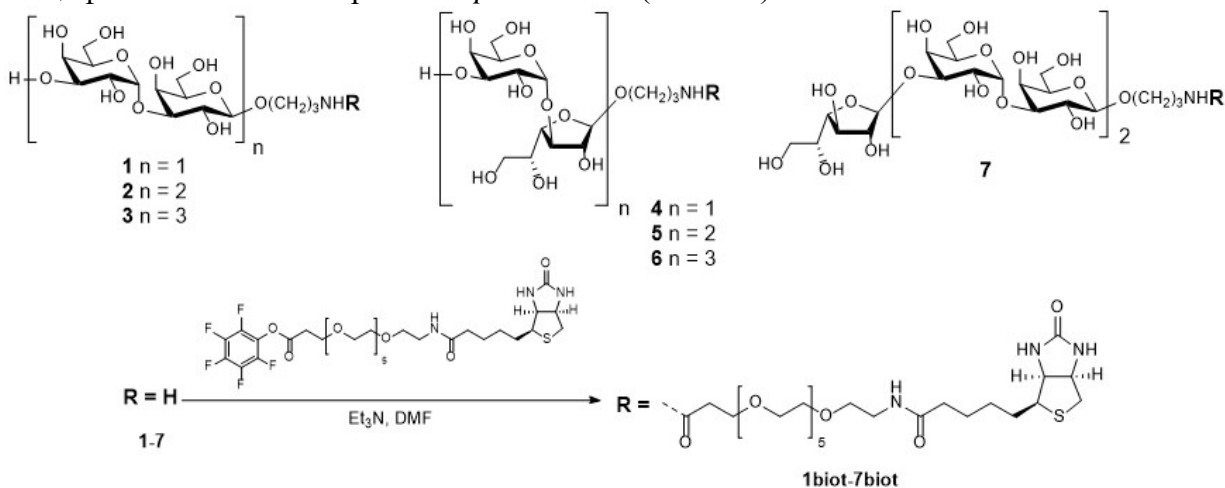


Схема 1.

Полученные биотинилированные конъюгаты **1biot-7biot** использовали для скрининга антител в сыворотках, полученных против различных типов *K. pneumoniae*. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными данными [2], полученными с использованием природных антигенов. Таким образом, было обнаружено, что синтетические олигосахариды хорошо соответствуют нативным антигенам *K. pneumoniae* и могут быть использованы для дальнейших иммунологических исследований.

Литература

1. L. Xu, X. Sun, X. Ma. Systematic review and meta-analysis of mortality of patients infected with carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* // Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob. 2017, 16, 18.
2. D. S. Hansen, F. Mestre, S. Alberti, S. Hernández-Allés, D. Alvarez, A. Doménech-Sánchez, J. Gil, S. Merino, J. M. Tomás, V. J. Benedí. *Klebsiella pneumoniae* Lipopolysaccharide O Typing: Revision of Prototype Strains and O-Group Distribution among Clinical Isolates from Different Sources and Countries // J. Clin. Microbiol. 1999, 37, 56–62.

Синтез амидов N-бензоил- α -аминокислот

Тухтаев Д. Б., Саидов А. Ш.

Ассистент

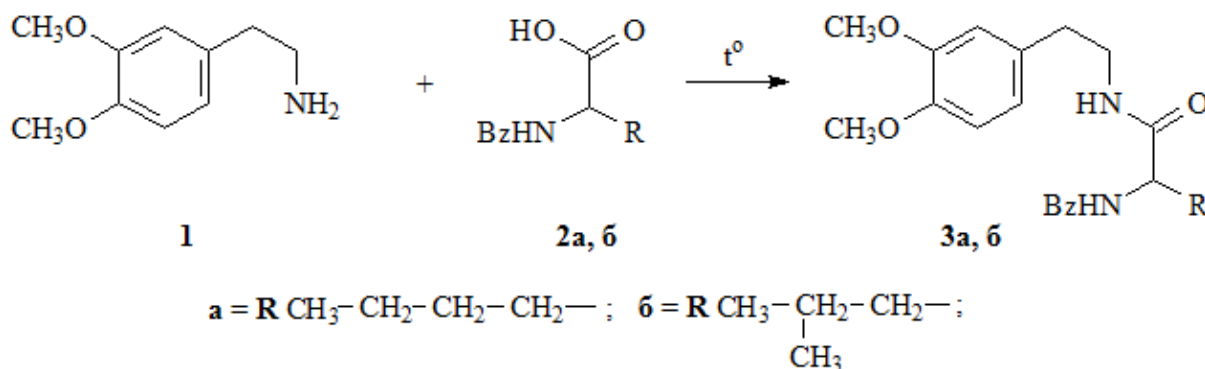
Самаркандский государственный университет,
химический факультет, Самарканд, Узбекистан

E-mail: davlatuzb@mail.ru

В природе амиды по своей значимости являются фундаментальной единицей строения химических соединений. Полученные производные вещества на основе амидных связей имеют важное и широкое применение. В частности, формирования амидной связи в реакциях N-ацилирования используемые в фармацевтической промышленности занимает ведущее место [1].

Осуществленные реакции конденсации при непосредственном нагревании одно- и двухосновных карбоновых кислот с гомовератриламином [2,3], что вызвало интерес к проведению реакций конденсации с участием α -аминокислот по этому методу.

В данной работе мы хотели представить образование амидов **3a-b** путем конденсации из смеси N-защищенной аминокислоты **2a-b** (полученный методом Шоттен-Баумана) и гомоватриламина **1** при нагревании 175-180°C.



Впервые получены амиды путём непосредственного нагрева N-бензоил- α -алифатических аминокислот с гомовератриламином. Строения полученных амидов установлены физико-химическими методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Литература

1. Roughley S. D., Jordan A. M. The medicinal chemist's toolbox: an analysis of reactions used in the pursuit of drug candidates //Journal of medicinal chemistry. 2011, №.10 (54). p. 3451-3479.
2. Saidov A. S., Levkovich M. G., Vinogradova V. I. Synthesis of 1-Alkyltetrahydroisoquinolines // Chemistry of natural compounds. 2013, №.5 (49). p. 897-901.
3. Saidov A. S. et al. Synthesis of bis-Tetrahydroisoquinolines Based on Homoveratrylamine and a Series of Dibasic Acids. 3 //Chemistry of Natural Compounds. 2014, №.3 (50). p. 503-510.

Однореакторный синтез активированных γ -азидонитрилов
Тухтаева Ф.О.,¹ Тухтаев Х.Б.,^{2,3} Иванов К.Л.,² Будынина Е.М.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
химический факультет, Ташкент, Узбекистан

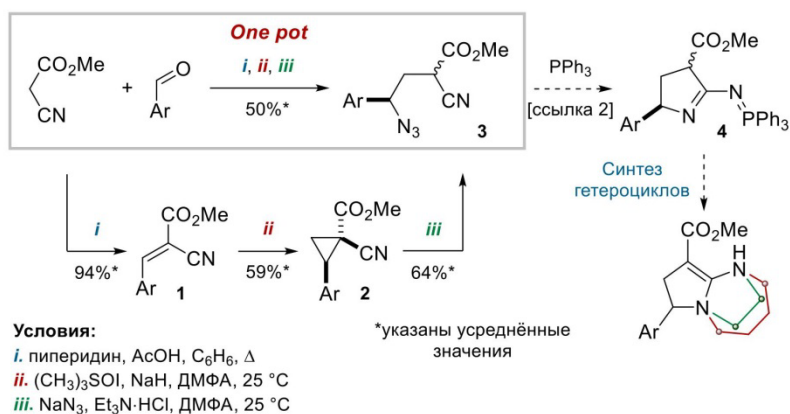
²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

³Институт биоорганической химии АН республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
E-mail: feruzat31@gmail.com

В современной органической химии одной из актуальных задач является уменьшение числа синтетических стадий, ведущих к целевым структурам. Трудоемкость синтеза исходных соединений, включая временные затраты, сдерживает как изучение более сложных молекулярных систем, так и практическое применение разрабатываемых синтетических стратегий [1].

Недавно нами был разработан способ синтеза иминофосфазенов **4** на основе внутримолекулярной *aza*-реакции Виттига с участием γ -азидонитрилов **3**. Необычность данного процесса заключается в том, что в реакцию селективно вступает нитрильная группа в присутствии активирующей сложноэфирной функции. Получаемые фосфазены **4** являются перспективными исходными соединениями для сборки различных гетероциклических систем, в том числе, биологически активных соединений. Однако синтез исходных γ -азидонитрилов **3** включает несколько стадий с выделением и очисткой промежуточных соединений [2].

В рамках данной работы удалось успешно объединить три последовательные стадии – конденсацию Кневенагеля, циклопропанирование по Кори-Чайковскому и нуклеофильное раскрытие циклопропана **2** азид-ионом – в одну. В результате был разработан эффективный *one-pot* процесс получения γ -азидонитрилов **3** из коммерчески доступных ароматических альдегидов и метилового эфира цианоуксусной кислоты.



Литература

1. Hayashi Y. Pot economy and one-pot synthesis // Chemical Science. 2016, №7(2). p. 866–880.
2. Tukhtaev H.B., Ivanov K.L., Bezzubov S.I., Cheshkov D.A., Melnikov M.Ya., Budynina E.M. *aza*-Wittig Reaction with Nitriles: How Carbonyl Function Switches from Reacting to Activating // Organic Letters. 2019, № 21(4). p. 1087–1092.

Синтез пиримидинов на основе Rh(II)-катализируемой реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с изоксазолами и 2H-азиринами

Тюфтяков Н.Ю., Стрельникова Ю.О

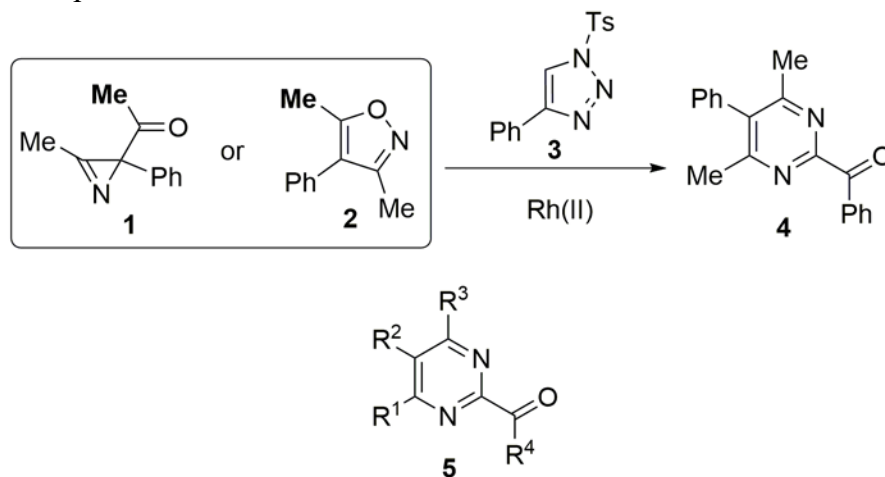
Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: n.tyuftyakov@gmail.com

Разработка новых методов синтеза гетероциклических соединений с использованием 1-сульфонил-1,2,3-триазолов в последнее время является активно развивающейся областью органической химии [1].

Ранее в нашей научной группе было показано, что Rh(II)-катализируемая реакция 2-ацетил замещенного 2H-азирина 1 с триазолом 3 приводит к образованию замещенного пиримидина 4 [2]. В рамках данного исследования выявлено, что использование в качестве субстрата 5-метилизоксазола 2, который является изомером азирина 1, также ведет к формированию продукта 4. Целью данной работы является разработка метода синтеза замещенных пиримидинов 5 на основе Rh(II)-катализируемой реакции триазолов с 2H-азиринами и их синтетическими эквивалентами – изоксазолами.



В работе был найден наиболее эффективный катализатор данного превращения и тщательно оптимизированы реакционные условия. Из замещенных 3,5-диметилизоксазолов и 1-сульфонил-1,2,3-триазолов был синтезирован широкий ряд пиримидинов с выходами 40-90%. Большое внимание в работе уделено выявлению структурных особенностей субстратов, влияющих на то или иное направление реакции, а также выяснению механизма образования конечных продуктов – 2-бензоилпиримидинов.

Литература

1. Jiang, Y.; Sun, R.; Tang, X.-Y.; Shi, M. Recent Advances in the Synthesis of Heterocycles and Related Substances Based on α -Imino Rhodium Carbene Complexes Derived from N-Sulfonyl-1,2,3-triazoles // *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 17910–17924.
2. Выпускная квалификационная работа, Хайдаров А. Р., 2017. Санкт-Петербургский государственный университет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01078). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» за помощь в выполнении работы.

Развитие подходов к синтезу бициклических пиперазинов
на основе реакции Кастаньоли-Кушмана
Усманова Л.М., Дарьин Д.В., Красавин М.

Аспирант 4-го года обучения

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

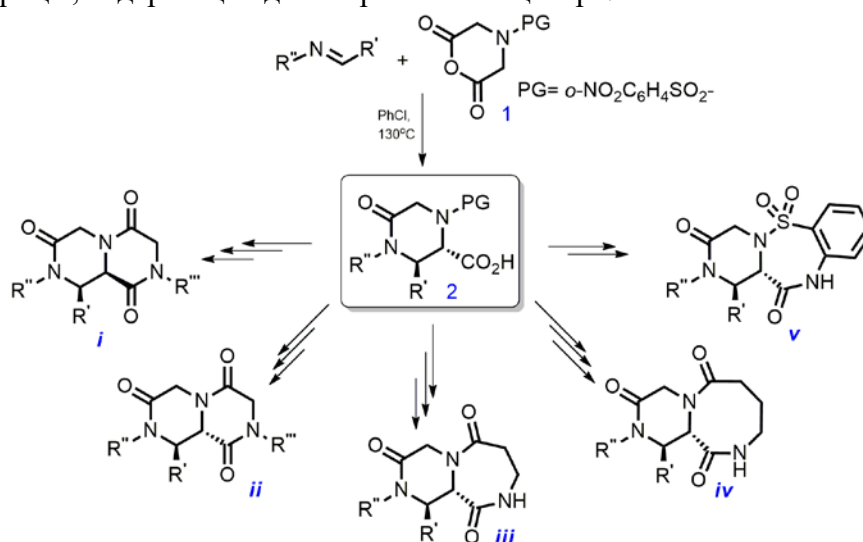
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lilia.usmanova@gmail.com

Успешное вовлечение новых циклических ангидридов дикарбоновых кислот в реакцию формального циклоприсоединения с имидами (реакция Кастаньоли-Кушмана), реализованное в нашей лаборатории, значительно расширило данную методологию и открыло возможности для получения широкого круга различных функционализированных лактамов [1-2].

По данной реакции из *N*-защищенного иминодиуксусного ангидрида **1** были получены в виде чистых *транс*-изомеров 5-оксипиперазин-2-карбоновые кислоты **2**. Последние выступили в качестве привлекательных субстратов для дальнейших преобразований, на основе которых были разработаны скаффолд-ориентированные подходы к пептидомиметическим бициклическим пиперазином вида **i-ii** (тетрагидро-1*H*-пиразино[1,2-*a*]пиразин-1,4,7-трионом), полученным в виде чистых диастереомеров по двум альтернативным синтетическим путям. Методология была расширена для доступа к ранее не описанным в литературе 7- и 8-членным версиям циклических скаффолдов на основе пиперазинона – тетрагидро-1*H*-пиразино[1,2-*a*][1,4]дiazепин-3,6,10-трионов (**iii**) и тетрагидро-1*H*-пиразино[1,2-*a*][1,4]дiazоцин-3,6,11-триона (**iv**), полученным в виде чистых *транс*-изомеров с хорошими выходами [3].

Показанные бис-лактамные соединения **i-iv** обладают пептидомиметическим характером (в частности, миметиками пептида β-поворота) и хорошим потенциалом для дизайна и разработки биологически-активных кандидатов благодаря наличию ограниченной конформационной подвижности и высоконасыщенной (так называемой high-Fsp3) матрицы, содержащей два стереогенных центра.



Помимо этого, круг разнообразия каркасов на основе пиперазинона недавно нами был пополнен бензаннелированными сультам-лактамными аналогами вида **v** (дигидро-1*H*-бензо[*f*]пиразино[1,2-*b*][1,2,5]тиадиазепин-3,12(2*H*,4*H*)-дион 6,6-диоксид), полученными всего в две стадии в виде чистых *транс*-диастереомеров.

Литература

1. Dar'in, D.; Bakulina, O.; Chizhova, M.; Krasavin, M. // *Org. Lett.* **2015**, 17, 3930-3933
2. Lepikhina, A.; Bakulina, O.; Dar'in, D.; Krasavin, M. // *RSC Adv.* **2016**, 6, 83808–83813.
3. Usmanova L. M., Dar'in D. V., Novikov M. S., Gureev M. A., Krasavin M. // *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 5859-5868.

Трехкомпонентный синтез спироиндолилпирролидинов на основе 3-арил-1-(2-пиридинил)-2-пропен-1-онов

Устинова Е.Н., Голованова А.В., Уразбаева А.Ж., Тумский Р.С.

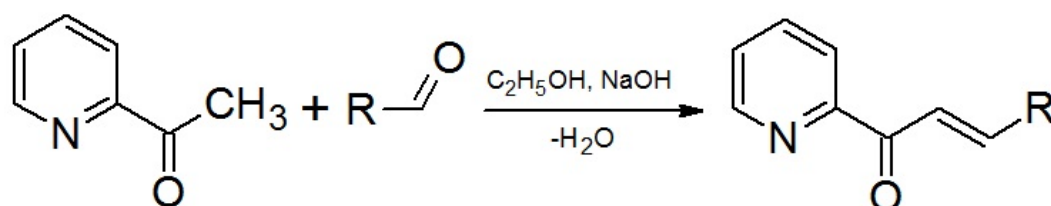
Студент, студент, студент, аспирант

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: ustinowa1996@mail.ru

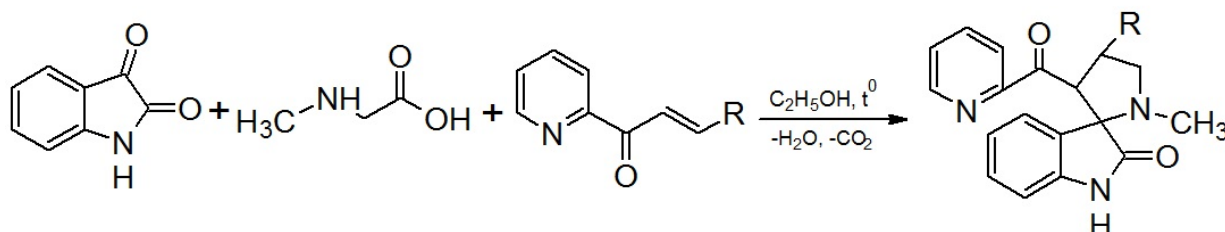
Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения являются удобным способом для построения пятичленных гетероциклических систем, проявляющих различные виды биологической активности [1,2]. В связи с этим нами продолжилось изучение регио- и стереонаправленного синтеза пирролидинов на основе 3-арил-1-(2-пиридинил)-2-пропен-1-онов (азахалконов) и азометин-илидов в качестве 1,3-диполей.

Исходные азахалконы были получены при взаимодействии 2-ацетилпиридина с ароматическими альдегидами в условиях основного катализа:



R=Ph; R=3-Py; R=тиофен-2-ил

Найдена методика трехкомпонентного синтеза спиропирролидинов с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения моноенонов с азометин-илидом, полученным на основе изатина и саркозина. Взаимодействия осуществлялись в среде этилового спирта с выходом спироиндолилпирролидинов до 67 %:



По данным ЯМР¹H, ¹³C спектроскопии, корреляционных (HSQC, HMBC, NOESY) экспериментов установлена стереоселективность и региоспецифичность взаимодействия, протекающего как тандемный синхронный процесс 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Изучены некоторые аспекты биоактивности синтезированных соединений. Полученные пирролидины оказывают бактериостатическое действие на штамм E. coli K-12 в диапазоне концентраций 100-150 мкг/мл.

Литература

1. Тумский Р.С., Устинова Е.Н., Телехов Е.М., Борисова С.В. Синтез спироиндолилпирролидинов на основе азахалконов // Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». 9-13 апреля 2018 г. М., 2018. С. 697.
2. Anis'kov A.A., Klochkova I.N., Tumskiy R.S., Yegorova A.Y. A diastereoselective synthesis of dispiro[oxindole-cyclohexanone]pyrrolidines by 1,3-dipolar cycloaddition // Molecules. 2017. V. 22. P. 2134.

Новые аналоги тубулокластина с ω -(адамантан-1-илокси)- и ω -(адамантан-1-иламино)алкан-1-олами и их производными

Фаткулин А.Р., Зефилов Н.А.*

Студент 5 курса

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

E-mail: artemifat@gmail.com

Клеточный димерный белок α , β -тубулин (молекулярная мишень для многих противоопухолевых агентов) известен своей способностью к образованию разнообразных полиморфных агрегатов. В норме в процессе деления клетки тубулин полимеризуется до микротрубочек, но он может также образовывать нетипичные структуры при определенных условиях или в присутствии некоторых ионов или молекул. Тип агрегатов, формирующихся под воздействием тубулин-направленных противоопухолевых агентов, зависит от области их связывания с белком. Так, некоторые лиганды колхицинового домена могут стимулировать образование “волнообразных” или “точечных” тубулиновых кластеров [1]. Типичным примером является тубулокластин [2] (рис. 1). Для изучения зависимости *структура – цитотоксичность – кластеризующий эффект* в данной работе нами синтезированы новые аналоги тубулокластина с ω -(адамантан-1-илокси)- и ω -(адамантан-1-иламино)алкан-1-олами и их производными.

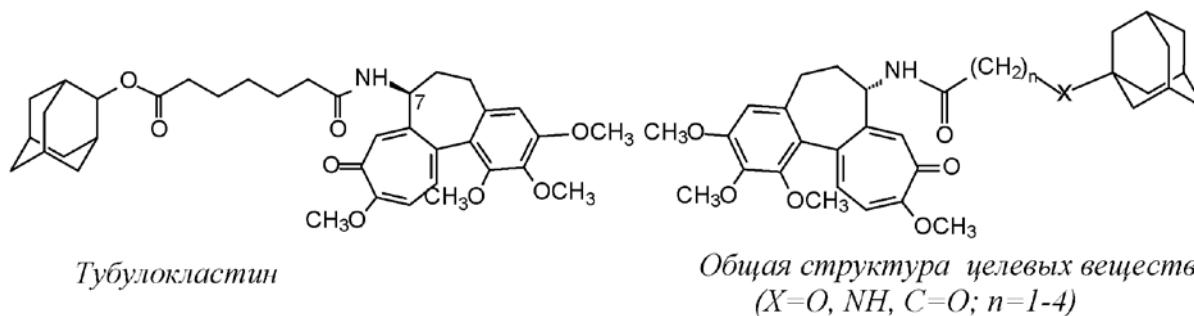


Рисунок 1. Тубулокластин и общий структурный тип его аналогов, полученных в работе.

Целевые соединения получали в несколько этапов. Исходные спирты были синтезированы по методике [3], а кислоты – окислением спиртов оксидом хрома (VI) (выход составил 60 – 64%). Реакция спиртов с ангидридом глутаровой кислоты привела к соответствующим моноэфирам, которые далее ввели в реакцию амидирования с N-дезацетилколхицином [4] в присутствии этоксикарбонил-2-этокси-1,2-дигидрохинолина (EEDQ). Кислоты были амидированы непосредственно N-дезацетилколхицином. Все соединения полностью охарактеризованы и получены в количествах, достаточных для проведения биотестирования *in vitro*.

Литература

1. O.N. Zefirova, E.V. Nurieva, B. Wobith, V. V. Gogol, N.A. Zefirov, A.V. Ogonkov, D.V. Shishov, N.S. Zefirov and S.A. Kuznetsov // *Molecular Diversity*, 2017, 21, 547.
2. O.N. Zefirova, H. Lemcke, M. Lantow, E.V. Nurieva, B. Wobith, G.E. Onishchenko, A. Hoenen, G. Griffiths, N.S. Zefirov and S.A. Kuznetsov // *Chemical Biology and Biological Chemistry*, 2013, 14, 1444.
3. G.M. Butov., V.M. Mokhov // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018, 54, № 12, 1746.
4. J.D. Bagnato, A.L. Eilers, R.A. Horton and C.B. Grissom // *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69, 8987.

*Научные руководители: д.х.н. О.Н. Зефилова, д.х.н. Г.М. Бутов (ВолГТУ)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00524).

Синтез 1-R-(6-нитроизоксазоло[4,3-b]пиридин-3-ил)метанонов

Федоренко А.К.^[1,2], Бастраков М.А.^[2], Старостников А.М.^[2]

студент

[1] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, 119991, Москва, Россия

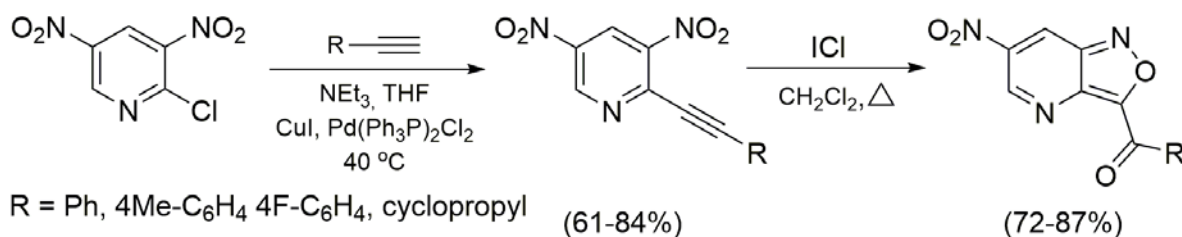
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, 119991, Москва, Россия

E-mail: alexeyfedorenko21@mail.ru

Разработка методов получения азотсодержащих гетероциклических систем - одна из важнейших задач органического синтеза, что связано в первую очередь с наличием многих видов полезной биологической активности у подобных соединений. В этой связи реакции кросс-сочетания являются одним из инструментов для синтеза различных гетероциклов и их дальнейшей функционализации.

Хорошо известно, что ароматические нитросоединения, содержащие алкинильный заместитель в орто-положении к нитрогруппе, являются подходящими предшественниками различных гетероциклов^[1,2]. В настоящее время это одна из наиболее интересных и развивающихся стратегий сборки гетероциклов.

В рамках наших работ по изучению полциклических гетеросистем нами предложен метод синтеза 1-R-(6-нитроизоксазоло[4,3-b]пиридин-3-ил)метанонов. Суть его заключается в циклоизомеризации соответствующих динитропиридилацетиленов в присутствии ICl. Указанные ацетилены были синтезированы по реакции Соногаширы на основе коммерчески доступного 2-хлор-3,5-динитропиридина.



Структура всех соединений установлена с помощью ЯМР-экспериментов (NOESY, HMBC, HSQC), а также PCA.

Таким образом, нами синтезированы новые представители ряда 1-R-(6-нитроизоксазоло[4,3-b]пиридин-3-ил)метанонов.

[1] Cikotiene, I., Intramolecular Iodine-Mediated Oxygen Transfer from Nitro Groups to C≡C Bonds. *European Journal of Organic Chemistry*, 2012(14), 2766–2773

[2] B.C.G. Soderberg, S.P. Gorugantula, C.R. Howerton, J.L. Petersen, S.W. Dantale, *Tetrahedron* 65, 2009, 7357–7363.

Синтез и антидиабетическая активность 2-бензилиденовых производных диптерокарпола и холлонгдиона

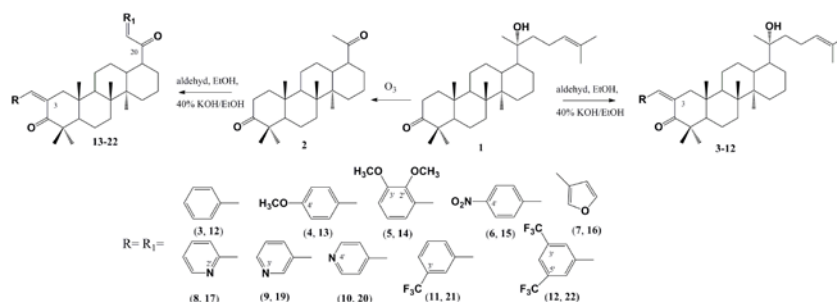
Федорова А.А., Нугайгулова Г.М., Миннибаева Э.М.

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

fedorova.aleksasha@bk.ru

Известно, что введение в структуру тритерпеноидов таких как босвелловая, олеаноловая и урсоловая кислоты бензилиденовых фрагментов по положению С-2 приводит к усилению противораковой и антидиабетической активности полученных соединений.

Взаимодействием даммарановых тритерпеноидов диптерокарпола **1** и холлонгдиона **2** (полученного ранее из диптерокарпола кипячением в уксусной кислоте, с последующим окислением боковой цепи с помощью озона) с ароматическими альдегидами в этаноле по классической альдольной конденсации Кляйзена-Шмидта (в присутствии сильного основания, 40% КОН/EtOH) синтезирована серия 3-моно и 3,20-бис-бензилиденовых производных **3-22** с выходами 64-97%, после очистки колоночной хроматографией.



Структура всех соединений подтверждена методами ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдался сдвиг С-3 карбонильного углерода с δ 212 м.д. до δ 208-209 м.д. В спектрах данных соединений наблюдались сигналы ароматических атомов углерода (протонов) в области δ 155.5-122.2 (6.8-8.1) м.д. Для соединений **5** и **14** в протонном спектре наблюдались характеристичные синглеты OCH_3 групп в области δ 3.5 -4.0 м.д.

В результате скрининга антидиабетической активности вновь синтезированных соединений в отношении фермента альфа-глюкозидазы, было выявлено, что 2-фурфурилен-диптерокарпол **7** проявил значительную активность с IC_{50} 0.04 μM , что в ≈ 4450 раз превышает активность препарата сравнения акарбозу с IC_{50} 178.25 μM .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-54005 Вьет_а).

Синтез 1-(пиридин-2-ил)-2-азабута-1,3-диенов и их трансформации в азотистые гетероциклы

Филиппов И.П.

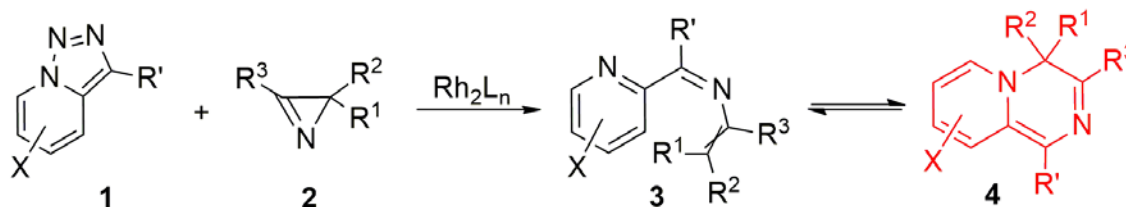
Студент (бакалавриат)

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: 25IFIL@mail.ru

Функционализированные 2-азабута-1,3-диены являются перспективными субстратами для синтеза азотистых гетероциклов, которые образуются как посредством 1,4-электроциклизации (производные 2,3-дигидроазета), так и различных 1,6-электроциклизаций с участием имеющегося в 2-азабута-1,3-диене заместителя (производные 1,3- и 1,4-оксазина, дигидропиразина и дигидропиримидина) [1]. Для изучения возможности электроциклизации 2-азабута-1,3-диенов с участием ароматического пиридинового цикла были выбраны 1-(пиридин-2-ил)-2-азабута-1,3-диены **3**, которые предполагалось получить с помощью Rh(II)-катализируемой реакции производных [1,2,3]-триазоло[1,5-*a*]пиридина **1** с 2*H*-азиринами **2**.



Было выяснено, что в зависимости от характера замещения в субстратах свойства образующихся 1-(пиридин-2-ил)-2-азабута-1,3-диенов сильно различаются. Некоторые производные **3** ($R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$) являются стабильными и не претерпевают циклизаций. Напротив, 1,6-электроциклизия в 4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиразина **4** является основным направлением при наличии циано-группы в триазоле ($R' = \text{CN}$) или метильной группы в азирине ($R^1 = \text{Me}$). В ряде случаев циклизация носит обратимый характер.

Кроме производных 4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиразина, в определенных условиях некоторые 1-(пиридин-2-ил)-2-азабута-1,3-диены **3** могут давать производные 1-пиридилизохинолина и имидазо[1,5-*a*]пиридина.

Производные пиридо[1,2-*a*]пиразина, в особенности их пергидропроизводные, обладают выраженной биологической активностью [2]. Число методов синтеза таких соединений крайне ограничено, поэтому разработка новых подходов к получению производных пиридо[1,2-*a*]пиразина является актуальной задачей.

Литература

1. Khlebnikov A. F., Novikov M. S. *Tetrahedron*, **2013**, vol. 69, 3363-3401;
2. Hermecz, I. *Advances in heterocyclic chemistry*, **2011**, vol. 104, 1-126.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60130). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» за помощь в выполнении работы.

Синтез 2,2,4-алкил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинов на цеолитах

Хасанова А.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

Уфимский Государственный Нефтяной Технический университет, технологический факультет, Уфа, Россия

E-mail: albinahasanova10@gmail.com

1,5-Бензодиазепины являются важным классом биологически активных соединений, которое находят широкое применение в качестве противосудорожных, седативных средств [1, 2].

1,5-бензодиазепины получают кислотно-катализируемой конденсацией 1,2-фенилендиамина с кетонами.

Нами исследована активность и селективность цеолитов H-Beta и H-Ymmm в синтезе 2,2,4-алкил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинов (1, 2) взаимодействием 1,2-фенилендиамина с кетонами (ацетон, бутан-2-он) (схема).

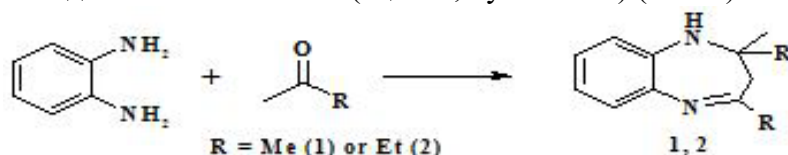


Схема. Взаимодействие 1,2-фенилендиамина с кетонами под действием цеолитов.

Образец цеолита H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) приготовлен с помощью ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в образцах Na-Beta. Способ приготовления микро-мезо-макропористого цеолита Ymmm в H-форме ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.2$) описан в [1].

В результате исследования активности и селективности катализаторов с микропористой структурой (цеолит H-Beta) и микро-мезо-макропористой структурой (H-Ymmm) установлено, что на последнем конверсия 1,2-фенилендиамина была выше, чем на цеолите H-Beta – 96-99% и 60-85%, соответственно. С ростом длины углеводородной цепи кетона селективность образования 1,5-бензодиазепинов (1, 2) уменьшалась с 99% до 81%.

Литература

1. Кутепов Б.И. // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. № 1, С.70.
2. Pango SS, Remya PU, Indian J Chem. 2013; 52B: p. 136-140.
3. W. Ben-Cherif, et. al. Biol. 333, 2010, p. 214-219.

Синтез и исследование свойств фосфазанов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов

Хисамов Р.М.

Студент, 2 курс магистратуры

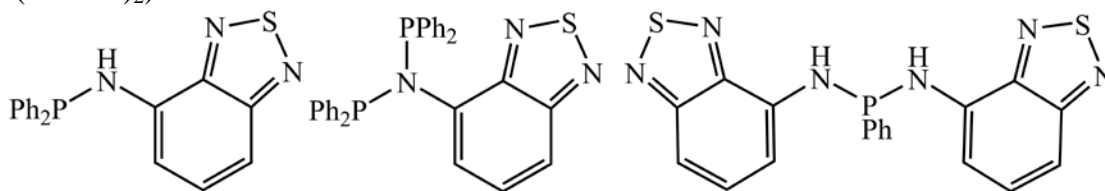
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

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

E-mail: khisrm@gmail.com

В последнее время активно изучается химия фосфазанов. Сами фосфазаны и их координационные соединения обладают рядом интересных свойств, что делает перспективным их применение в области функциональных материалов и в металлокомплексном катализе. Так, например, в литературе описываются комплексные соединения фосфазанов, обладающие люминесцентными свойствами [1]. Фосфазаны с люминесцентными свойствами можно получить путем введения в молекулу хромофорного фрагмента. Одним из широко применяемых хромофоров является 2,1,3-бензотиадиазол (btd). Производные btd обладают интересными фотофизическими и электрооакцепторными свойствами и могут быть применены для создания органических светодиодов, солнечных батарей и органических полевых транзисторов [2]. Таким образом, получение фосфазанов с фрагментом btd является интересной задачей с точки зрения изучения их фотофизических свойств.

В данной работе для синтеза фосфазанов, обладающих люминесцентными свойствами, проводили реакции 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола с хлорфосфинами. Был получен ряд фосфазанов, содержащих фрагмент btd: N-дифенилфосфино-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ($\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$), N,N-бис(дифенилфосфино)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ($(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd}$) и бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-амино)-фенилфосфин ($\text{PhP}(\text{NH-btd})_2$).



$\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd}$

$\text{PhP}(\text{NH-btd})_2$

Также были получены комплексы на основе синтезированных фосфазанов: $[\text{Co}_2(\text{NH-btd})(\text{Ph}_2\text{PN-btd})_3]$, $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd}\}_3][\text{CuCl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PhP}(\text{NH-btd})_2)_2]$, $[\text{Zn}(\text{PhP}(\text{N-btd})_2)_2]$.

Полученные соединения охарактеризованы с помощью РСА и других физико-химических методов. Для некоторых соединений проведено исследование фотофизических свойств: поглощения и эмиссии, квантового выхода люминесценции и времен жизни возбужденного состояния.

Автор выражает благодарность научным руководителям – к.х.н. Сухих Т.С. и к.х.н. Баширову Д.А.

Литература

1. Kathewad, N., Pal, S., Kumawat, R.L., Ehesan Ali, M., Khan, S. Synthetic Diversity and Luminescence Properties of $\text{ArN}(\text{PPh}_2)_2$ -Based Copper(I) Complexes // Eur. J. of Inorg. Chem. 2018. V. 2018. №22. p. 2518-2523.
2. Konstantinova, L.S., Knyazeva, E.A., Rakitin, O.A. Recent developments in the synthesis and applications of 1,2,5-Thia- and selenadiazoles. A review // Org. Prep. Proced. Int. 2014. V. 46. №6. p. 475-544.

Структурные особенности низкомолекулярных реактиваторов онкосупрессора p53, созданных на основе индол-2,3-дионового скаффолда

Хрол Д.Д.

Младший научный сотрудник

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

e-mail: orlova.daria.d@gmail.com

В нашей лаборатории посредством компьютерного моделирования и высокоэффективного скрининга (HCS) был отобран ряд соединений на основе индол-2,3-дионового скаффолда, позволяющих стимулировать функцию белка-онкосупрессора p53. Эти соединения имеют в структуре основание Манниха в положении 1 и основание Шиффа в положении 3 индол-2,3-диона.

Основания Шиффа исследуемых соединений обладают E/Z-изомерией и не могут быть разделены. По данным компьютерного моделирования, энергии связывания E- и Z-форм различаются на порядок. ЯМР-эксперименты с основаниями Шиффа позволили количественно изучить E/Z равновесие. Молярное соотношение составляет 4:1 как в ДМСО-d₆, так и в хлороформе. Поскольку молекула способна подстраиваться под структуру сайта связывания, а ΔG меньше у E-формы, в условиях взаимодействия с белком предположительно в первую очередь будет связываться E-изомер, после чего свободный реактиватор будет достигать исходного E/Z равновесия и снова связываться в E-форме. Таким образом, в условиях биологического эксперимента будет проявлять себя более активная форма.

Основания Манниха исследуемых соединений подвержены гидролизу и определение кинетических параметров разложения активных веществ позволит выявить структурные элементы, повышающие устойчивость исследуемых соединений. В качестве объектов исследования выбраны модельные соединения с различными заместителями в бензольном кольце – электронодонорными, электроноакцепторными, а также электронеутральными. При переходе от бензилпиперазиновых производных к пиперонилпиперазиновым скорость разложения оснований Манниха падает в 2-3 раза. Выявлено, что при исследовании биологической активности на клеточных тест-системах за время эксперимента не происходит существенного снижения концентрации активных соединений, обусловленного гидролизом оснований Манниха. Однако дальнейшей оптимизации целесообразно подвергать соединения, сконструированные на основе электронодонорных заместителей, т.к. при близкой по значению расчетной энергии комплекса активной молекулы с белком мишенью MDM2 и неразличимой биологической активности они обладают значительно более высокой стабильностью.

Синтез метаболитов прогестерона и их 16,17-циклогексаноаналогов

Церфас М.О.,¹ Черкасова А. С.²

Аспирант, 2 год обучения

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

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

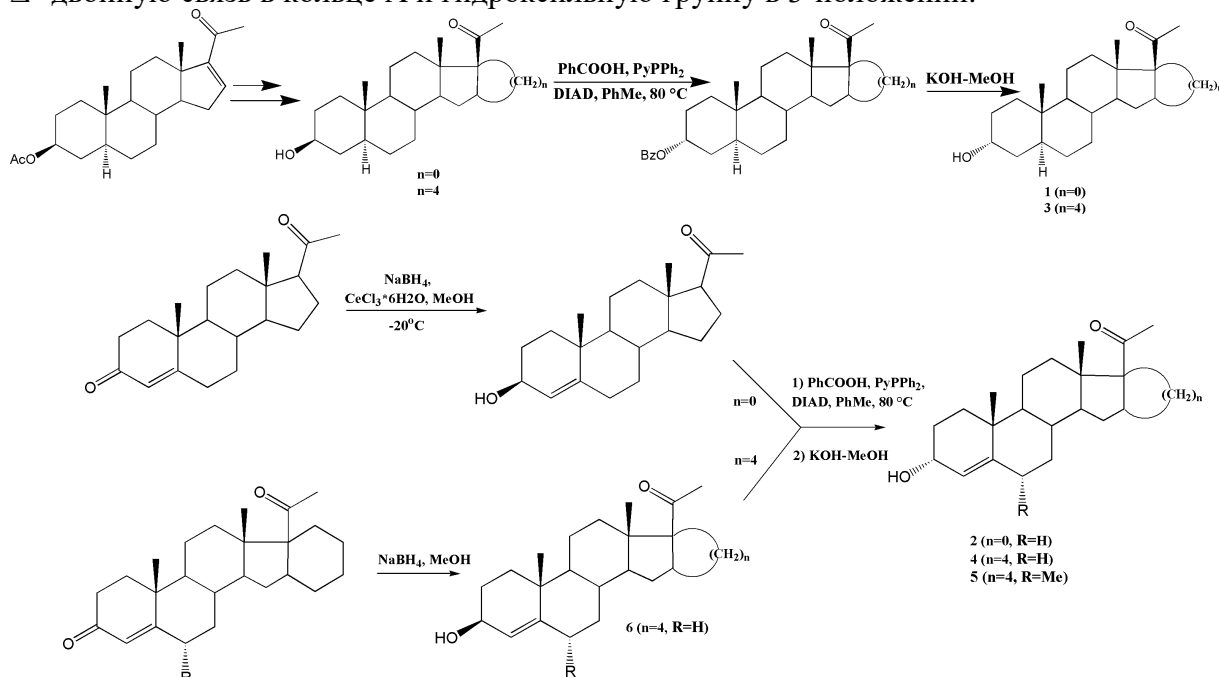
E-mail: maria-tserfas@mail.ru

Биотрансформация эндогенного прогестерона приводит к двум основным метаболитам: 5 α -прегнан-3 α -ол-20-он (аллопрегнанонон) **1** и Δ^4 -прегн-3 α -ол-20-он **2**.

Они обладают широким спектром эффектов, включая антидепрессантные, анестезирующие, антиконвульсантные и нейропротекторные свойства. В то же самое время оба метаболита **1** и **2** могут проявлять пролиферативную и антипролиферативную активность на клеточных линиях [1, 2].

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован новый класс прогестинов с дополнительным циклогексановым заместителем в 16 α ,17 α -положениях кольца D (D'-пентараны). Недавно в нашей лаборатории было показано сходство путей метаболизма D'-пентаранов и эндогенного прогестерона. Мы разработали удобный путь синтеза метаболитов **1**, **2** и их аналогов **3** - **6**. Ключевой стадией для синтеза целевых 3 α -гидроксистероидов явилась реакция Мицунобу.

Соединения **2** и пентараны **4**, **6** проявили выраженную антипролиферативную активность на клетках MCF7 рака молочной железы. Эти результаты показывают, что для проявления антипролиферативной активности молекула стероида должна содержать Δ^4 -двойную связь в кольце А и гидроксильную группу в 3-положении.



Литература

1. Pawlak K.J., Wiebe J.P. Regulation of estrogen receptor (ER) levels in MCF-7 cells by progesterone metabolites // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2007, 107. p. 172–179.
2. Wiebe J.P. Progesterone metabolites in breast cancer // Endocr. Relat. Cancer. 2006, 13. p. 717–738.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00-246.

Синтез новых лигандов хинонредуктазы 2 (MT3/QR2) с помощью специфического цианирования и селективного восстановления производных 2-оксиндола

Цымяков М.Д., Безсонова Е.Н., Ефремов А.М.

Студенты 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

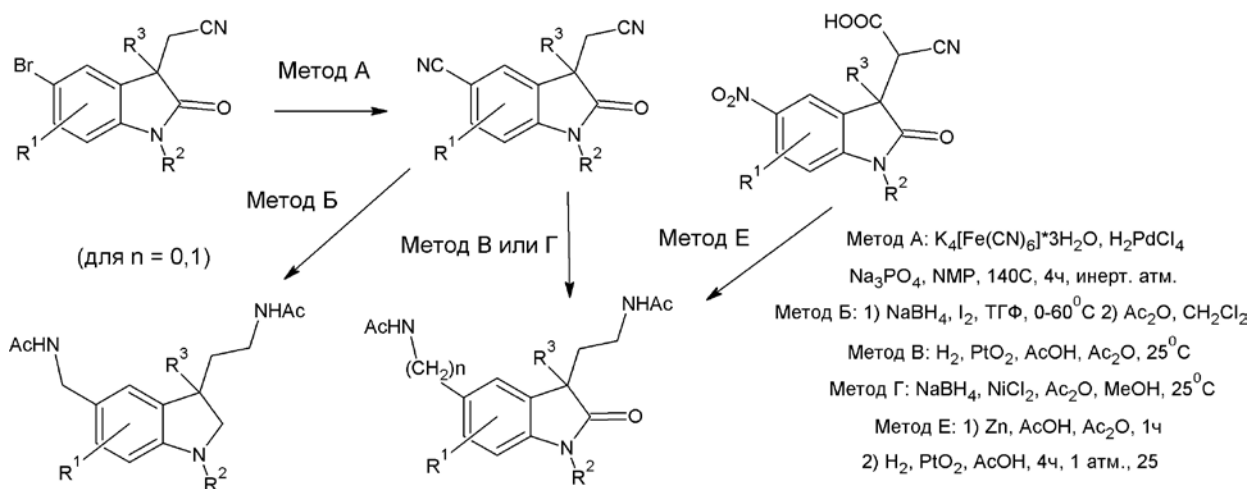
E-mail: tsymmd@gmail.com

MT3/QR2 является низкоафинным мелатониновым рецептором, функции которого включают в себя, по данным некоторых исследований, нейропротекторную и антиоксидантную активность, а также снижение внутриглазного давления (ВГД). Новый метод получения лигандов, обладающих аффинностью к MT3/QR2 (и к MT1, MT2 в случае 2,3-дигидроиндолов) был предложен в этой работе. Ранее было показано, что амидная группа в 5 положении является фармакофорной и присутствует во многих соединениях, проявляющих активность по отношению к MT3[1].

Согласно результатам молекулярного моделирования и РСА, заместитель в 5 положении индольной системы должен быть удлинён на один $-CH_2-$ фрагмент до амидной группы. Предположительно, если амидная группа будет расположена на один углеродный атом дальше от индольного ядра, меньше молекул воды сможет находиться внутри активного центра, что сделает связывание более эффективным.

Циано- и нитро- производные были выбраны в качестве прекурсоров для модификации, так как они могут быть совместно восстановлены до аминов, а затем совместно ацилированы с другой цианогруппой в 3 положении, что привело к минимизации количества стадий в синтезе.

Палладий-катализируемое кросс-сочетание с гексацианоферрат (II) ионом было выбрано в качестве предпочтительного метода цианирования из-за высоких выходов реакции и отсутствия свободных цианид-ионов, следы которых нежелательны в целевом лекарственном препарате. Таким образом, новые биоизостеры мелатонина были получены с хорошими выходами. Также в работе был предложен новый метод селективного восстановления циано-групп и амидной группы во 2 положении оксиндольной системы.



Литература

1. Volkova M.S., Jensen K.C., Lozinskaya N.A. // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 2012, Vol. 22, P. 7578–7581

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 17-03-01320)

Синтез и оптические свойства позиционных изомеров 4-, 6-дизамещённых пиридинов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент

Чунихин С.С., Алексеева А.Ю.

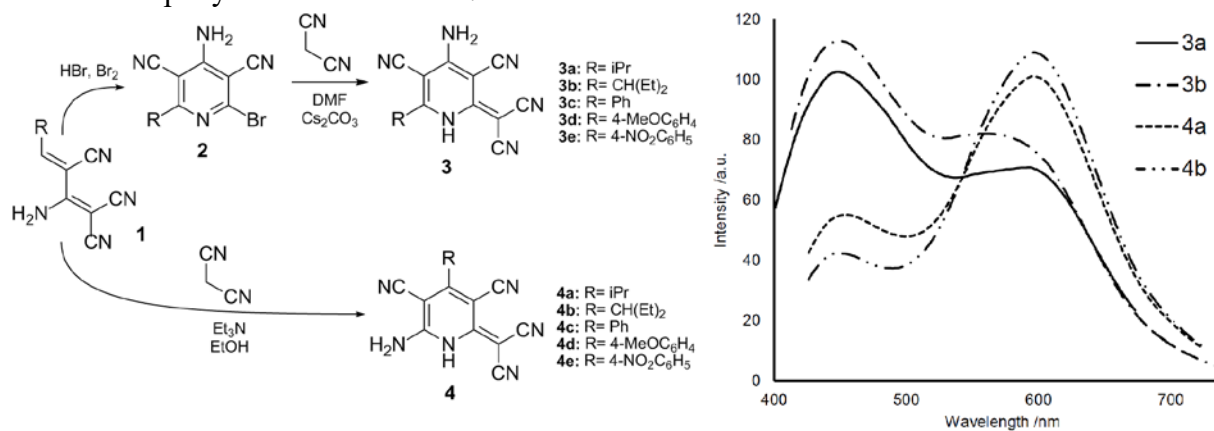
Аспирант

ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова», химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: chunikhinss@mail.ru

Пиридины, содержащие трицианобутадиеновый фрагмент (ТСРу), представляют собой перспективные соединения для построения хромофоров пуш-пульного типа. Ранее описанные в литературе способы их синтеза позволяют получать пиридины, сопряженные лишь с акцепторными группами. В данном исследовании мы изучили возможность создания ТСРу, содержащих в сопряжении электронодонорную аминогруппу и арильный или алкильный заместитель. Разработанные нами способы позволили впервые синтезировать оба возможных позиционных изомера для 2-(дицианометилиден)-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила (5-CN-ТСРу **3** и **4**). При этом оба изомера были получены на основе одного и того же исходного соединения – илиденпроизводного димера малононитрила **1**.

Синтез 6-R-4-NH₂-5-CN-ТСРу **3** включал в себя две стадии. На первой, при действии на субстрат **1** брома и бромоводорода был получен соответствующий 2-галогенопиридин **2**. Далее в результате замещения атома галогена на малононитрильный фрагмент был синтезирован целевой ТСРу **3**. Синтез 4-R-6-NH₂-5-CN-ТСРу **4** осуществили прямым взаимодействием субстрата **1** и малононитрила в этаноле в присутствии основания.



Другой задачей исследования было изучение полученных ТСРу, с целью выявления корреляционных характеристик между положением различных заместителей в пиридиновом кольце и оптическими свойствами соответствующих соединений. Исследования показали, что флуоресценция соединений **3a-b** и **4a-b** в пиридине характеризуется двумя пиками различной интенсивности в областях 450 и 590 нм. На примере изомеров **4a-b** показано, что внедрение алкильных заместителей в 4 положение цикла приводит к гиперхромному эффекту длинноволнового пика флуоресценции, наблюдаемого на фоне ослабления интенсивности флуоресценции коротковолновой полосы. Примечательно, что позиционные **3a-b** изомеры проявляют обратные эффекты флуоресценции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

Синтез новых производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина для флуоресцентного детектирования оптически активных аминоспиртов и катионов металлов

Шаферов А.В., Григорова О.К.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: avshaferov@gmail.com

Для флуоресцентного детектирования энантиомеров органических соединений предложены хиральные соединения, полученные Pd-катализируемым аминированием 3,3'-дибромбифенила (Схема 1) и 2,7-дибромнафталина (Схема 2) рядом оптически активных аминов с последующим введением флуорофорных групп – дансила, кумарина и хинолина. В целях сравнения синтезированы и макроциклические производные на основе бифенила, содержащие экзоциклические хиральные и флуорофорные заместители.

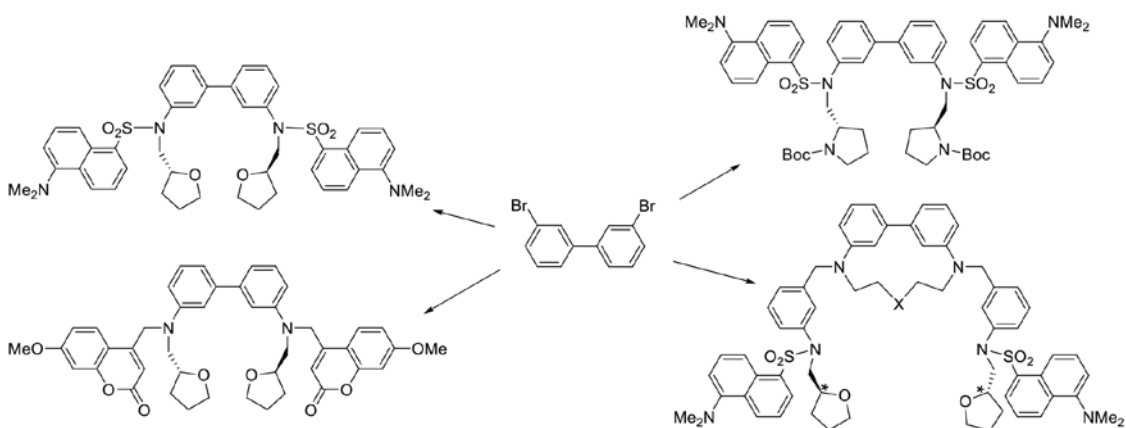


Схема 1.

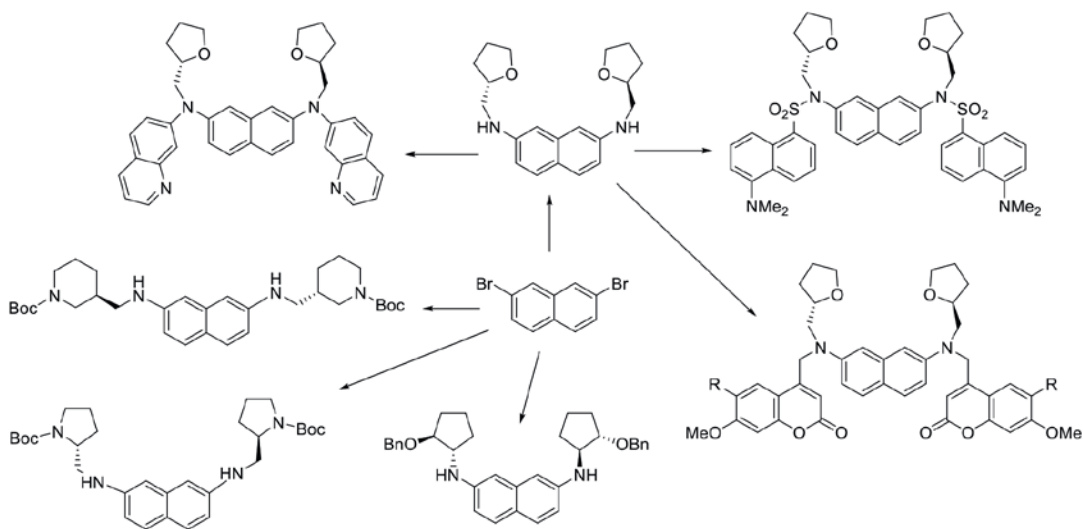


Схема 2.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00709)

Изучение влияния кавитандов на спектрально-люминесцентные свойства спиропиранов

Шестопёрова Е.И.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
Москва, Россия

E-mail: vish.max@yandex.ru

Фотохромные соединения способны претерпевать обратимые превращения между двумя формами при возбуждении молекулы на определенной длине волны. Spiropyran, фотохромные органические соединения, существуют в виде двух форм: неокрашенной закрытой SP и окрашенной открытой MC [1]. Если процесс переключения является контролируемым, то фотохромные молекулы могут быть использованы в наноразмерных устройствах, в оптических запоминающих устройствах и в качестве фоточувствительных материалов или сенсоров [2].

В работе было рассмотрено влияние природы растворителя на фотохромные свойства спиропиранов с использованием молекул SP-4 и SP-11. Измерены спектры поглощения и флуоресценции растворов веществ в полярных протонных (этанол, вода), в неполярных (толуол, гексан), в полярных апротонных (ацетонитрил) растворителях.

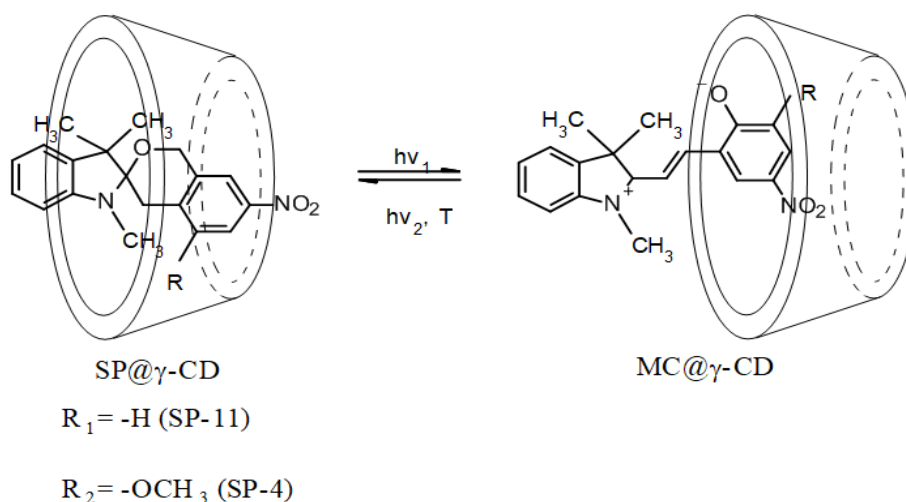


Рис. 1. Возможное SP-MC превращение в полости циклодекстрина

В литературе встречается ряд примеров, описывающих образование комплексов включения «хозяин-гость» между фотохромным красителем и водорастворимым кавитандом (Рис. 1) [3]. Для изучения поведения молекулы «гостя» в полости молекулы «хозяина» и оценки устойчивости комплексов были получены супрамолекулярные комплексы фотохромных красителей с γ -циклодекстрином. Было установлено, что краситель в составе комплекса может выдерживать несколько циклов окрашивания-обесцвечивания.

Литература

1. Suman Iyengar, Michael C. Biewer Observation of photochromic γ -cyclodextrin host-guest inclusion complexes//Chem. Comm. 2002. P. 1398–1399.
2. Barachevsky V.A. Journal of Photochem. Photobio. A – Chem., 2017, 354 61-69.
3. Jesper R. Nilsson, Cátia Parente Carvalho, Shiming Li, José Paulo Da Silva, Joakim Andréasson, Uwe Pischel Switching Properties of a Spiropyran-Cucurbit[7]uril Supramolecular Assembly: Usefulness of the Anchor Approach//ChemPhysChem. 2012. P. 3691-3699.

Синтез хиральных фталидов и изоиндолонов на основе (S)- и (R)-1-фенилэтанамин

Шibaкова А.С., Шишкина И.Н., Демьянович В.М., Лапин А.В.

Студент, 6 курс специалитета

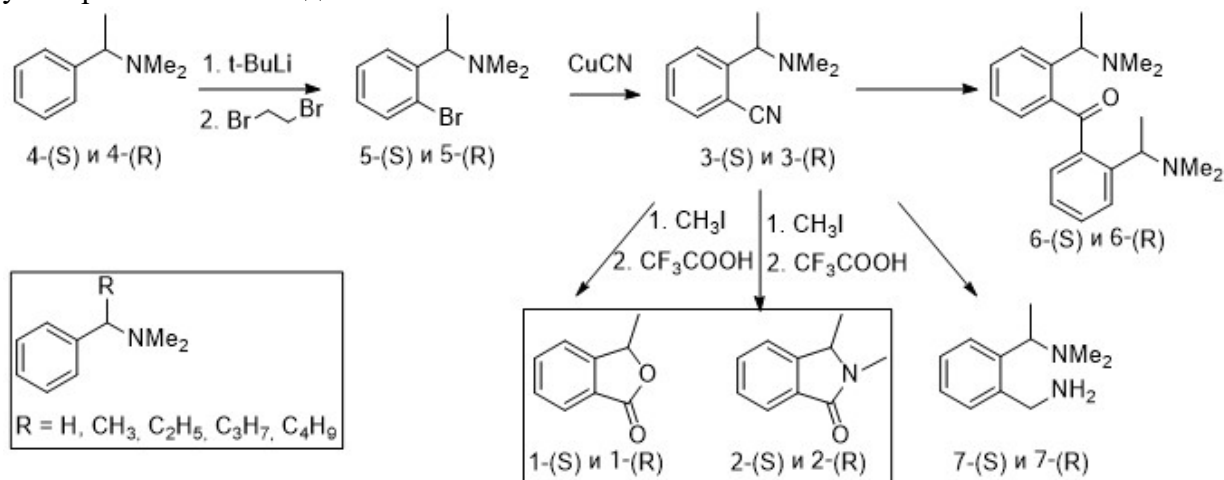
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alinashibakova@gmail.com

Структурным фрагментом многих биологически активных соединений как синтетического, так и природного происхождения являются фталидный и изоиндолоновый скелеты. Эти соединения проявляют широкий спектр физиологической активности: антибактериальной, противовирусной, противоопухолевой, а также применяются при лечении сердечнососудистых заболеваний [1]. С другой стороны, они используются как универсальные билдинг-блоки в синтезе более сложных органических молекул, в частности тетрациклиновых антибиотиков [2].

Мы предлагаем синтез хиральных (3S)- и (3R)-3-метил-2-бензофуран-1(3H)-онов **1** и (S)- и (R)-2,3-диметилизоиндолин-1-онов **2**, в результате каскада реакций гидролиза орто-нитрильной группы нитрила **3** с последующей циклизацией. Аминонитрилы **3** были синтезированы из чистых энантиомеров 1-фенилэтанамин (*S*)-**4** и (*R*)-**4** орто-литоированием с последующим введением брома. Далее проводили медь-катализируемое замещение брома на нитрильную группу. Йодметилат аминонитрилов **3** гидролизовали в трифторуксусной кислоте и получали соединения **1** и **2** в соотношении 1:1, которые разделяли хроматографически. Строение полученных соединений было подтверждено методами ЯМР-, ИК-, и МАСС- спектроскопии. Аналогичные результаты были получены на различных замещенных бензиламинах, что подтверждает универсальность метода.



Литература

1. Karmakar R. et al. //Chem. Rev. 2014. V. 114. №. 12. P. 6213-6284.
2. Donner C. et al. //Tetrahedron. 2013. V. 69. №. 19. P. 3747-3773.

Синтез диспироиндолинонов, полученных на основе (\pm)-1-(1-фенилэтил)-изатина, и их разделение на стереоизомеры

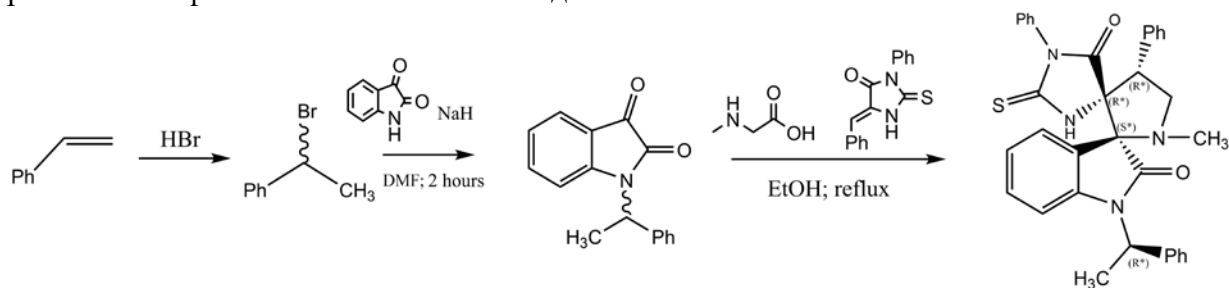
Шикуть Н.Л., Барашкин А.А., Белоглазкина Е.К.

Студент

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

Email: nshikut@yandex.ru

Перспективным направлением в развитии противоопухолевых препаратов является разработка новых потенциальных ингибиторов взаимодействия белков p53-MDM2, контролирующего клеточный цикл. В [1,2] показано, что высокой эффективностью для данных целей могут обладать замещенные спироиндолиноны, а также диспироиндолиноны, получаемые из изатина, тиогидантоина и саркозина в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Существенными проблемами при работе с данными соединениями являются низкая растворимость субстратов в биологических жидкостях и высокая трудоемкость их разделения на стереоизомеры, имеющие различия в биологической активности. В настоящей работе предлагается способ, позволяющий значительно упростить разделение диспироиндолинонов на энантиомеры путем введения в целевую молекулу легко удаляемой функциональной группы, содержащей дополнительный хиральный центр. Целью работы стал синтез диспироиндолинонов на основе замещенного (\pm)-1-(1-фенилэтил)-изатина с дальнейшим выделением продукта в виде диастереомерной пары, а также описание ранее неизвестного соединения различными физико-химическими методами анализа.



Литература

1. Nunes R.C., Ribeiro C.J.A., Monteiro Â., Rodrigues C.M.P., Amaral, J.D., & Santos, M.M.M.: In vitro targeting of colon cancer cells using spiro-pyrazoline oxindoles // European journal of medicinal chemistry. 2017, V.139. p.168-179.
2. Ivanenkov Y.A., Vasilevski S.V., Beloglazkina E.K., Kukushkin M.E., Machulkin A.E., Veselov M.S., ... Majouga A.G.: Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2015, V.25. №.2. p. 404-409.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-33-01159

Нуклеофильная активность первичных алкиламинов в реакции размыкания экзоцикла феофорбида *a* и метилового эфира феофорбида *a*

Шилина Ю.С.

Студент, 2 курс магистратуры

ФГБОУ ВО «МИРЕА» – Российский технологический университет»,
кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и
органической химии имени Преображенского Н.А, Москва, Россия

E-mail: shlinajuliya@gmail.com

В настоящее время ряд порфириновых производных широко используется в различных областях, например в катализе, материаловедении и оптоэлектронике, но наилучшее применение данные соединения нашли в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [1]. Размыкание циклопентанового кольца феофорбида *a* является наиболее простым способом введения функциональных групп на периферию хлоринового макроцикла, причем предполагается, что данная реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения [2]. Известно, что наибольшей реакционной способностью обладают нуклеофилы, содержащие аминогруппу [3].

Целью данной работы было осуществление реакции раскрытия экзоцикла феофорбида *a* и его метилового эфира под действием ряда первичных алкиламинов с длиной алкильной цепи от 4 до 12 атомов углерода (рис. 1) для оценки их нуклеофильной активности.

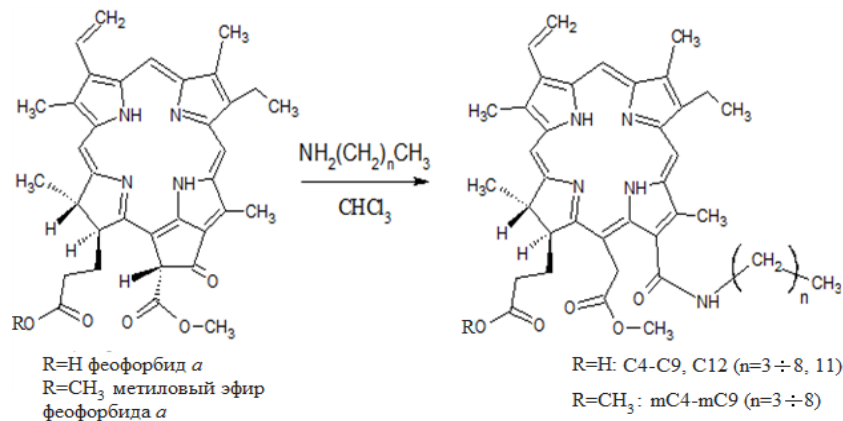


Рис. 1. Реакция раскрытия экзоцикла под действием алкиламинов.

Реакцию раскрытия экзоцикла проводили с 20000-кратным молярным избытком амина при комнатной температуре и при нагревании. Было показано, что с увеличением длины алкильной цепи первичного амина от 4 до 9 атомов углерода возрастает скорость реакции размыкания, в то время как для алкиламинов, содержащих более 9 атомов углерода мы наблюдали уменьшение константы скорости по мере увеличения количества метиленовых групп. Эксперименты с 10000- и 40000-кратными молярными избытками алкиламина показали, что увеличение его количества приводит к возрастанию константы скорости реакции, причем это возрастание предположительно нелинейно.

Литература

- [1] De Oliveira K.T., Momo P.B., de Assis F.F. et al. Chlorins: natural sources, synthetic developments and main applications. // Current Organic Synthesis. 2014, v. 11, p. 42-58.
- [2] Андреев В.П., Соболев П.С., Ларкина Е.А., Ткачевская Е.П. Комплексообразование цинксодержащих металлопорфиринов и реакции нуклеофильного замещения с участием пиридинов. // Химия гетероциклических соединений. 2012, №3, с. 529-537.
- [3] Мальшакова М.В. Синтез и химическая модификация amino- и гидрокси-хлоринов. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иваново. 2006.

Синтез и флуоресцентные свойства 6-стирилзамещённых пиридинонов

Шишликова М.А.

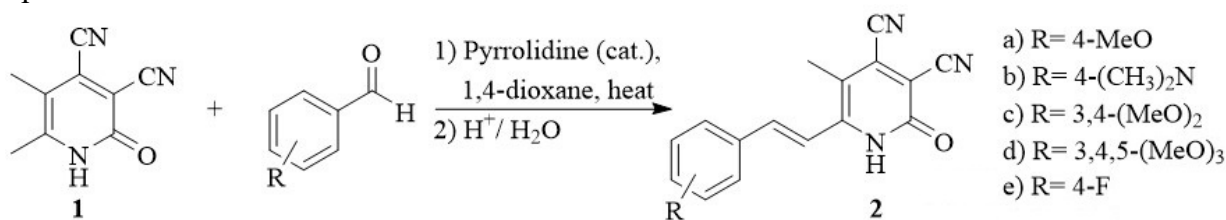
Студент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтических факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: mashutka2801@yandex.ru

Актуальной задачей в современной органической химии является изучение оптических свойств соединений различного строения. Ранее сообщалось, что 3,4-дицианозамещённые пиридин-2-оны с алкильными заместителями в 5 и 6 положениях обладают флуоресценцией с высоким квантовым выходом. Однако, область флуоресценции вышеописанных соединений варьируется довольно в узких пределах, поэтому перед нами стала задача расширить данный показатель с целью усиления прикладного потенциала соединений этого типа. Для реализации поставленной задачи нами был использован метод наращивания цепи сопряжения посредством реакции конденсации пиридонов строения **1** с замещёнными ароматическими альдегидами.

С целью изучения влияния строения используемых альдегидов на флуоресцентные свойства конечных продуктов, в качестве модельного пиридин-2-она был взят 5,6-диметил-2-оксопиридин-3,4-дикарбонитрил **1**, максимум флуоресценции которого приходится на 450 нм.



Изучение флуоресцентных характеристик синтезированных пиридонов **2a-e** показало, что внедрение стирильного заместителя в шестое положение гетероцикла приводит к bathochromному сдвигу максимума флуоресценции на от 50 до 160 нм, в зависимости от донорной силы внедряемого компонента (рис. 1).

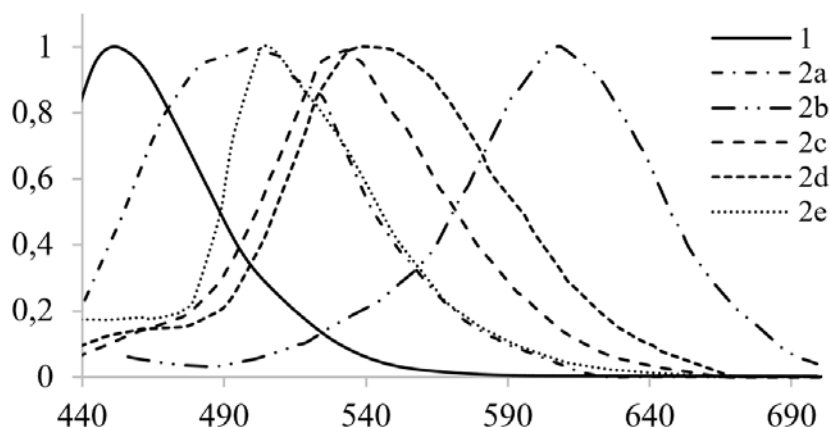


Рис. 1. Нормализованный спектр флуоресценции соединений **2a-e** в пиридине.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России № 4.6283.2017/8.9.

Синтетический дизайн бискарбоцианиновых красителей на основе различных гетероциклов

Шмыкова А.М., Кривелева А.С.

Студент 6 курса

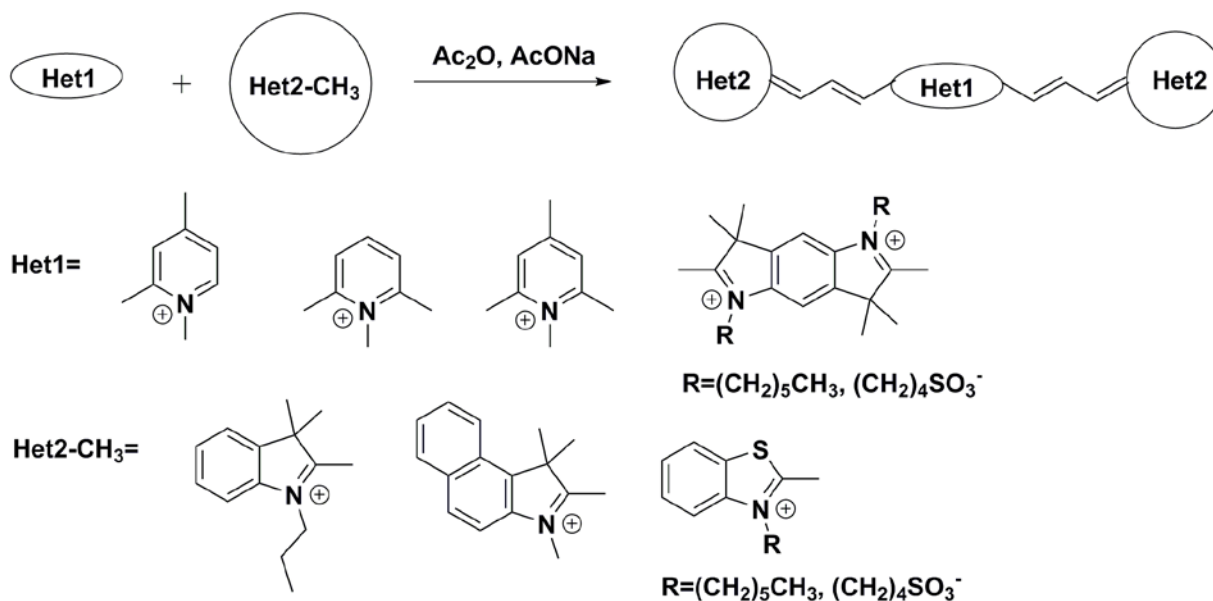
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anya-shm@mail.ru

Бискарбоцианиновые красители представляют большой интерес с точки зрения их потенциального использования в качестве биомаркеров благодаря способности флуоресцировать. Эту гипотезу также подтверждают проведенные ранее в нашей лаборатории эксперименты по исследованию связывания бисцианинов с транспортным белком БСА. Полученные данные хорошо коррелировали со значениями констант связывания красителей данного класса с БСА и α -фетопротеином, приведенными в литературе. [1]

На сегодняшний день класс бисхромофорных цианинов остается малоизученным и представлен небольшим количеством структур. [2] Таким образом, синтетический дизайн новых моделей и исследование зависимости структуры-свойство могут служить инструментом для направленного синтеза и осознанного изменения фото-физических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-13-00463.



Литература

[1] Kostyukov A.A., Pozdnyakova N. V., Shevelev A. B. et al. Complexes of Alpha-Fetoprotein and Serum Albumin with Biscarbocyanine Dye // High Energ. Chem. 2017. V. 51(3). P. 233-235.

[2] Klochko O.P., Fedyunayeva I.A., Khabuseva S.U., Semenova O.M., Terpetschnig E.A., Patsenker L.D. Benzodipyrroline-based biscyanine dyes: Synthesis, molecular structure and spectroscopic characterization. // Dyes and Pigments. 2010. №85. P. 7–15.

Реакция арилирования органических силанов, катализируемая никелевыми комплексами с диазабутадиеновыми лигандами

Шнайдер В.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: shnayderviktoriya@gmail.com

Кремнийорганические соединения получили широкое применение в различных областях науки, например, в органическом синтезе (реакции кросс-сочетания по Стилле и Сузуки) [1], в медицинской химии [2] и др. В связи с этим, исследование новых методов синтеза соединений этого класса представляет большой научный и практический интерес. В настоящее время особое место уделяется каталитическим методам получения ароматических силанов с использованием дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh и др). Таким образом, актуальной задачей является разработка более доступных катализаторов, в роли которых могут быть использованы соединения никеля – широко распространенного и дешевого металла.

В настоящей работе изучены синтетические возможности никелевых катализаторов с диазабутадиеновыми лигандами в реакции сочетания ароматических галогенидов с различными силанами (Et_3SiH , PhMeSiH_2 и т.д.). При подборе оптимальных условий проведения реакции варьировались такие параметры, как температура реакции, природа растворителя, количество восстановителя, типы диазабутадиеновых лигандов, а также влияние солевых добавок. На следующем этапе работы была изучена область применения реакции с использованием найденных оптимальных условий с целью получения ароматических силанов различного строения.

В результате проведенного исследования были подобраны оптимальные условия никелькатализируемого арилирования силанов, а также получены ароматические силаны, содержащие арильный заместитель различного строения. Продукты реакций были выделены с выходами от умеренных до высоких (50-97%), а затем охарактеризованы комплексом современных методов физико-химических исследований.

Литература

1. Komiyama T., Minami Y., Furuya Y., Hiyama T. Palladium/Copper Dual Catalysis for Cross-coupling of Aryl(trialkyl)silanes with Aryl Bromides // *Angewandte Chemie, International Edition*. 2018, 57, p. 1987-1990.
2. Fujii S., Hashimoto Y. Progress in the medicinal chemistry of silicon: C/Si exchange and beyond // *Future Medicinal Chemistry*. 2017, 9(5), p. 485-505.

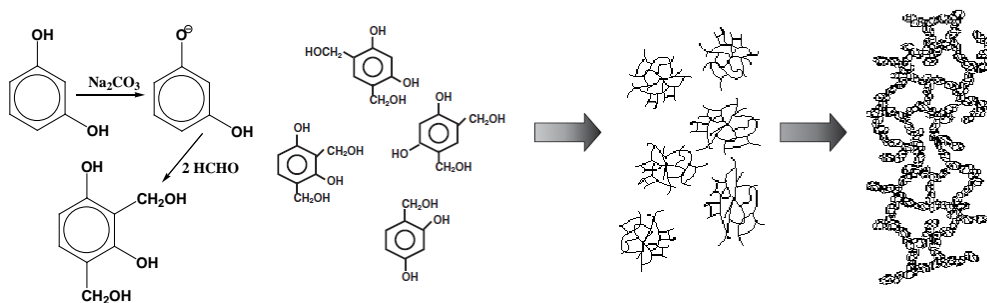
Применение сверхкритического диоксида углерода для получения ферроценсодержащих аэрогелей

Эрхова Л.В.¹, Леменовский Д.А.¹, Крутько Д.П.¹, Коел М.², Панов Ю.М.¹

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

²Institute of Chemistry, Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia
E-mail: ludmilka95@rambler.ru

Полимерные органические материалы ажурно-каркасной архитектуры являются перспективными для использования в самых различных направлениях. Одними из таких материалов являются аэрогели. Аэрогели – это высокопористые твердые тела, имеющие низкую плотность, обычно менее $0,2 \text{ г/см}^3$, и большую площадь поверхности. Процесс получения аэрогелей состоит из нескольких общих этапов. На первом этапе осуществляется синтез геля – высокопористого полимера, поры которого заполнены растворителем. На втором происходит замена растворителя, используемого при получении геля, на спирт или ацетон, которые в последствии удаляются при сверхкритической экстракции диоксидом углерода (сверхкритическая сушка). Данные операции позволяют полностью удалиться растворитель из пор материала, не разрушая при этом его химическую структуру и текстуру. Одними из наиболее освоенных мономеров для получения органических аэрогелей являются резорцин или 5-метилрезорцин и формальдегид, их поликонденсация катализируется кислотами или основаниями [1]:



Целью нашей работы является введение в состав аэрогеля железа. Для этого на стадии полимеризации помимо 5-метилрезорцина и формальдегида вводили ферроценилметилфениловый эфир и ферроценилметанол, которые вступают в реакцию поликонденсации аналогично 5-метилрезорцину. Была получена серия материалов с различным содержанием производных ферроцена. Для каждого аэрогеля были проведены исследования их ключевых свойств: определение плотности (менее $0,15 \text{ г/см}^3$), усадки (отсутствует), содержания железа (удалось ввести до 5% железа по массе), площади поверхности. Получены их ИК-спектры, структура пор изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии.

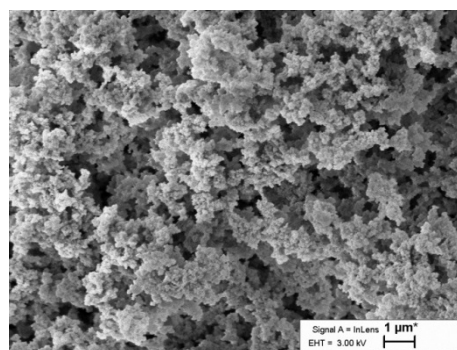


Рис. 1. СЭМ изображение аэрогеля

Литература

1. Al-Muhtaseb S. A., Ritter G.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 101–114.

Четвертичные N-арильные соли DABCO как новый тип электрофильной платформы флуоресцентного зонда для высокоселективного связывания биогенных тиолов

Юнусова З.У.,¹ Бугаенко Д.И.²

Магистр 2 курса, аспирант 2 г/о

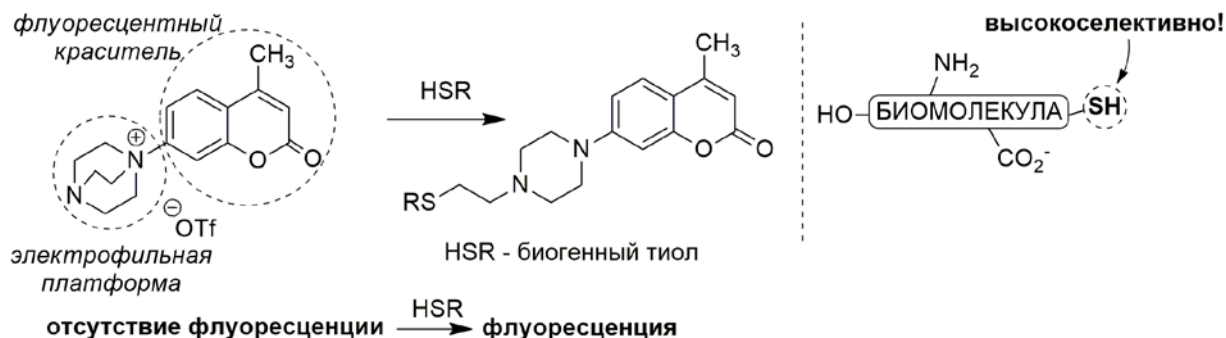
¹Филиал Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в Баку, химический факультет, Баку, Азербайджан

²Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва

E-mail: zumrudy1993@gmail.com

Биогенные тиолы выполняют ряд важных функций в организме человека и изменение их концентрации в клетках сопряжено с возникновением ряда заболеваний, таких как рак, ВИЧ, болезни Альцгеймера и Паркинсона. По этой причине методы количественного и качественного определения содержания биогенных тиолов имеют важное значение в диагностике и медико-биологических исследованиях. Используемые для этих целей реагенты включают в свою структуру два функциональных фрагмента: флуоресцентный краситель и электрофильную платформу, ответственную за связывание с биогенным тиолом.

Хотя к настоящему времени известно большое количество реагентов для определения биогенных тиолов, для каждого из них характерны недостатки. В связи с этим поиск новых более эффективных реагентов представляет собой актуальную задачу.



Мы предлагаем реагент нового типа для определения тиолов, включающий кумариновый фрагмент, ответственный за флуоресцентные свойства и катион четвертичной N-арильной соли 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана в качестве электрофильной платформы для ковалентного и необратимого связывания тиолов. Высокая селективность предлагаемых реагентов по отношению к тиолам основана на том, что четвертичные соли DABCO с тиолами взаимодействуют уже при комнатной температуре, в то время как реакции с другими функциональными группами (аминами, например) требуют более жестких условий реакции [1, 2].

1. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 2136-2149

2. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. *J. Org. Lett.*, **2018**, 20, 6389-6393

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-01100)

**Катализируемый цинком(II) синтез 5-диалкиламино-1,2,4-триазолов из
ацилгидразидов и диалкилцианамидов**

Юнусова С.Н.

Аспирант

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

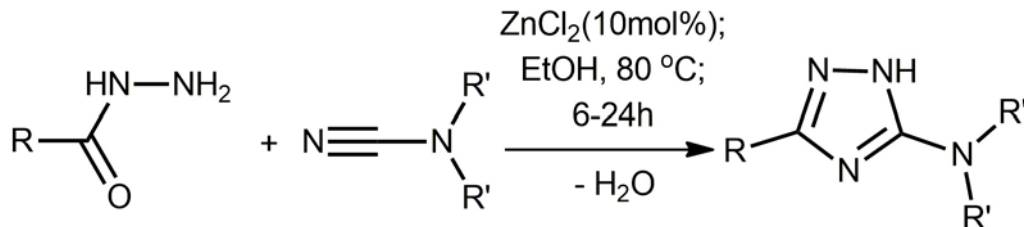
E-mail: s.n.yunusova@gmail.com

Производные 1,2,4-триазола представляют собой важный класс пятичленных гетероциклов. Увеличение количества публикаций, касающихся 1,2,4-триазолов, связано с широким применением этих субстратов как в химии материалов, так и в медицинской химии, поскольку они проявляют широкий спектр биологической активности, и синтетической химии в качестве прекурсоров иных гетероциклических систем.

Многие аспекты их органической и координационной химии широко изучались на протяжении многих лет. Однако, удобный и высокоэффективный способ получения 3-диалкиламино-1,2,4-триазолов до наших исследований разработан не был.

В этой работе представлена новая методика получения 5-диалкиламино-1,2,4-триазолов из ацилгидразидов и диалкилцианамидов в присутствии хлорида цинка(II). В рамках работы было получено 17 новых 3-диалкиламино-1,2,4-триазолов с высокими выходами (76–99%) в мягких условиях [1].

Кроме того, было проведено кинетическое исследование и установлено, что электронные эффекты заместителей в ацилгидразидной части не оказывают существенного влияния на скорость реакции и выход целевых триазолов, что свидетельствует о том, что в данную реакцию возможно вовлекать ацилгидразиды с широким спектром заместителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-73-20004) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Yunusova, S. N.; Bolotin, D. S.; Suslonov, V. V.; Vovk, M. A.; Tolstoy, P. M.; Kukushkin, V. Yu., ACS Omega, 2018, **3** (7), 7224-7234

Синтез диамида пиридин 2,6-дикарбоновая кислота

Юсупов А.Б., Саидов А.Ш

Докторант (PhD)

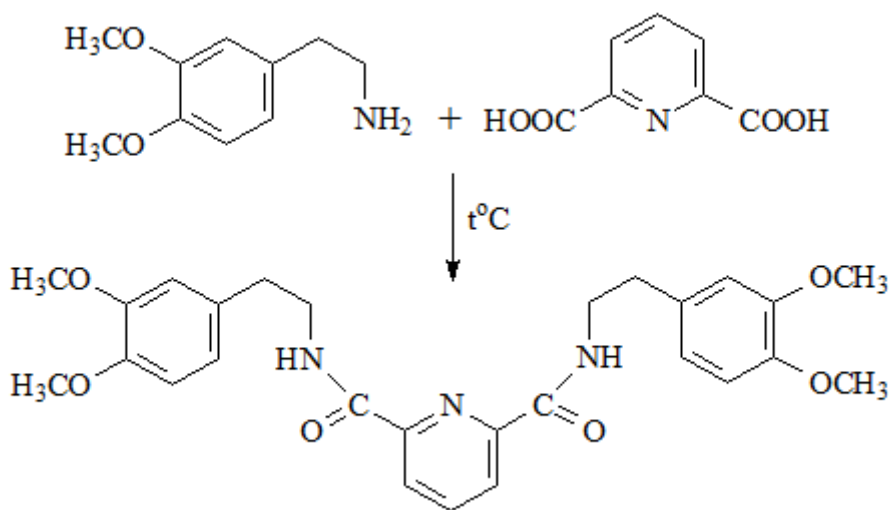
Самаркандский государственный университет,
Химический факультет, Самарканд, Узбекистан

E-mail: ayusupov.chem@gmail.com

Увеличение числа гетероатомов в структура молекулы и изменение его строения приводит к новым ранее не присущим свойствам. Работы проводимые в синтезе биологических активных соединений заслуживают особого внимания. Большинство производных пиридина и замещенные пиридиновые карбоновые кислоты используются в качестве лекарственных препаратов.

Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота представляет собой химическое соединение, которое составляет от 5% до 15% сухой массы бактериальных спор. Дипиколиновая кислота образует комплекс с ионами кальция в ядре эндоспоры. Комплекс кальций-дипиколиновая кислота также защищает ДНК от тепловой денатурации, помещаясь между нуклеиновыми основаниями, тем самым повышая стабильность ДНК. До настоящего времени дипиколиновые кислот были извлечены из первичных, вторичных аминов диамидами и в основном используются для экстракции ионов металлов из растворов [1].

Диамида дипиколиновой кислотой с гомовератриламином не получен и не изучен. С этой целью в этом исследовании мы провели реакцию с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой в конденсации с гомовератриламином (3,4-диметоксифенилэтиламин). Реакцию проводили в течение 3 часов при 170-175°C на масляной бане.



Ход реакции и индивидуальность продуктов контролировали с помощью ТСХ (система 1:10 хлороформ-метанол). Было обнаружено, что единственное пятно R_f (R_f 0,74), соответствующее продукту реакции в ТСХ, отличается от исходного продукта.

Подтверждено структура полученных веществ при помощи ИК и ^1H ЯМР-спектров.

Литература

1. Tang R., Zhao Q., Yan Z., Luo Y. Synthesis of Novel Derivatives of Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid //Synthetic communications. 2006. №.14 (36). С. 2027-2034.

Синтез и физико-химические свойства производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и их комплексов с рутением (II)

Яльцева П.А., Токарев С.Д.

Студентка, 4 курс

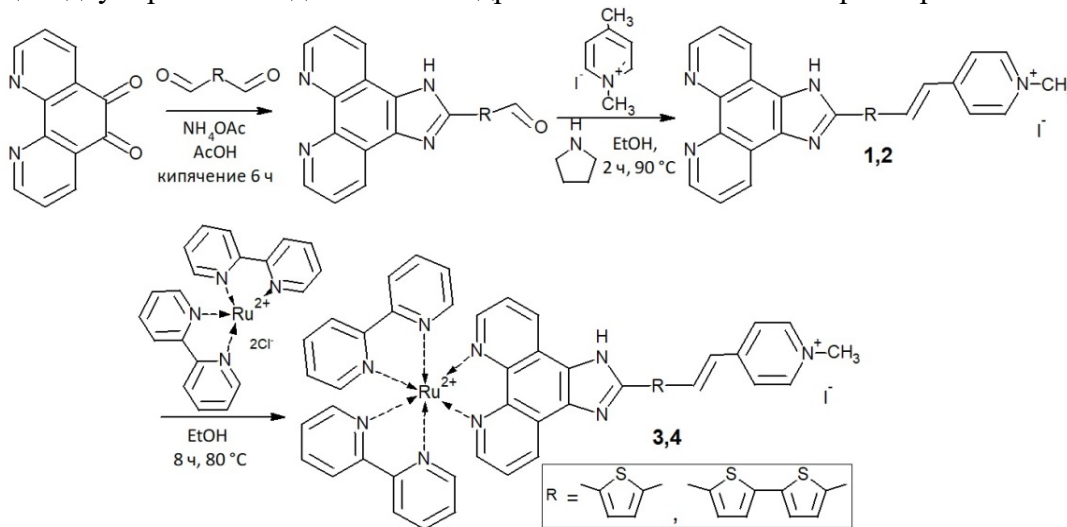
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yal-polina@yandex.ru

Производные 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов благодаря подвижной электронной системе обладают характерными оптическими свойствами – электронный переход наблюдается при поглощении света видимой и ближней УФ части спектра [1]. Поскольку молекула имеет потенциальный центр координации – фрагмент 1,10-фенантролина, такие соединения широко используются в качестве бидентатных лигандов при комплексообразовании с различными переходными металлами, такими как Cu(II), Zn(II), Hg(II), Ru(II) [1-2]. Особый интерес представляют комплексы с катионами рутения (II), они обладают рядом важных фотофизических свойств – высокой лабильностью в редокс-реакциях, интенсивным поглощением света в видимой области спектра и большим временем жизни электронно-возбужденного состояния. Такие комплексы способны к фотоиндуцированному переносу электрона, в том числе в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов, и как следствие перспективны с точки зрения фотосенсибилизации полупроводниковых оксидов олова и индия – чувствительных элементов современных газовых сенсоров.

В рамках представленной работы были синтезированы тиофен содержащие 2-замещенные производные 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **1** и **2**, а также комплексы с катионами рутения (II) **3** и **4**. Строение полученных соединений доказано с помощью двумерных методик ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии.



Соединения **3,4** исследованы методами статической и разрешенной во времени флуоресцентной спектроскопии, рассчитаны квантовые выходы люминесценции, времена жизни возбужденных состояний и изучены процессы релаксации возбужденных состояний молекул.

1. Zhang X., Li L.L., Liu Y. Fluorescent detection and imaging of Hg^{2+} using a novel phenanthroline derivative based single- and two-photon excitation // *Mater. Sci. Eng.*, C. 2016. V. 59. P. 916-923.

2. Sotnikova Y., Lukovskaya E., Boblyova A., Fedorov Y., Novikov V., Peregudov A., Anisimov A., D'Aléo A., Fages F., Fedorova O. Cation-dependent structural diversity of zinc(II), calcium(II) mono- and binuclear complexes of aryl-imidazo-1,10-phenanthroline derivatives. // *Inorg. Chim. Acta*. 2016. V. 445. P. 103-109.

Synthesis of Peptide Nucleic Acid Monomers Containing the pyrimidine Nucleobases

Abdelbaky A S^{1,2}, Shvets V I¹ and Kirillova YG^{1,3}

Postgraduate student, 4th year, speciality bioorganic chemistry

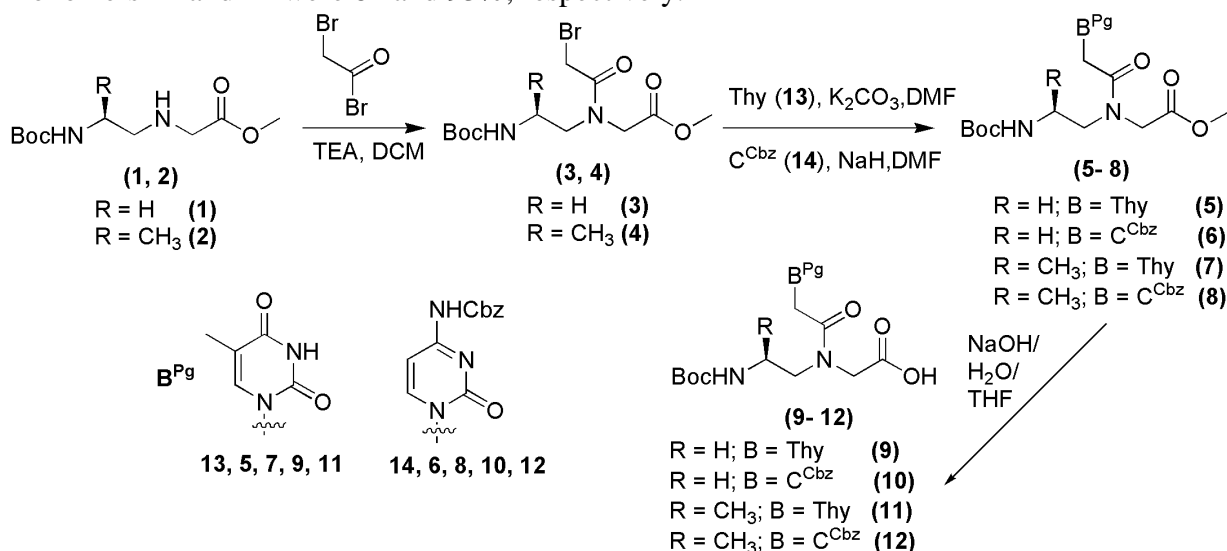
¹MIREA - Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russian Federation

²Fayoum University, Faculty of Agriculture, Biochemistry Department, Fayoum, Egypt

³Department of Biophysics, Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine, Moscow, Russian Federation

E-mail: ahmed.abdelbaki@yandex.ru

Currently, it is of a great interest in the field of medicinal chemistry and molecular biology developing modified oligonucleotides mostly because of their potential properties making them possible for use as therapeutic agents and other applications in the field of diagnosis and as bimolecular tools [1], but in the same time searching for new mimetics DNA having other properties remain relevant. A new promising class of DNA mimetic is called peptide-nucleic acids (PNA), which has been described for more than twenty-five years ago, first reported by Nielsen and coworkers in 1991 [1]. The PNA structure is obtained by replacing the sugar-phosphate backbone of DNA with a neutral and achiral N-(2-aminoethyl)glycine repeating units. PNA has several remarkable features, including high binding affinity and sequence specificity for the target DNA/RNA sequences and resistance to enzymatic degradation toward proteases and nucleases [2]. We were obtained pyrimidine *aeg*- and γ -(*S*)-methyl PNA monomers (**Scheme 1**). Pseudopeptides *aeg*- (**1**) and γ -(*S*)-methyl- (**2**) were obtained via Mitsunobu condensation with subsequent removal of the ortho-nitrosulfonyl group by thiolysis. The alkylation of heterocyclic bases (**13**) and (**14**) with bromoacetamide derivatives of pseudopeptides (**1**) and (**2**) was carried out with average yields (78-87%). The target monomers (**9-12**) were obtained by basic hydrolysis by the action of sodium hydroxide solution in an aqueous-organic medium, with good yields, 76-81%. At the same time, *aeg*-monomers **9** and **10** were isolated with yields of 86 and 94%, respectively, while γ -(*S*)-methyl monomers **11** and **12** were 82 and 93%, respectively.



REFERENCES

- Nielsen, P. E., Egholm, M., Berg, R. H., Buchardt, O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science*. 1991, v. 254(5037), p. 1497-1500.
- Egholm, M., Buchardt, O., Christensen, L., Behrens, C., Freier, S. M., Driver, D. A., Berg, R.H.; Kim, S.K.; Norden, B.; Nielsen, P.E. PNA hybridizes to complementary oligonucleotides obeying the Watson-Crick hydrogen-bonding rules // *Nature*, 1993, v. 365(6446), p. 566-568.

РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ

Жюри:

к.х.н., доц. Бадун Геннадий Александрович (председатель)

асп. Шнитко Алексей Валерьевич (секретарь)

к.х.н., в.н.с. Панкратов Денис Александрович

к.х.н., доц. Петров Владимир Геннадиевич

к.х.н., доц. Северин Александр Валерьевич

к.х.н., доц. Чернышева Мария Григорьевна

к.х.н., н.с. Гопин Александр Викторович

м.н.с. Матвеев Петр Игоревич

**Исследование взаимодействия солей Ra/Ba с поверхностями металлического
железа и никеля**

Абдуллов Р.Г., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л.

Младший научный сотрудник

*Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных
реакторов, г. Димитровград, Ульяновская область, Россия*

E-mail: orip@niiar.ru

В настоящее время в АО «ТНЦ НИИАР» ведутся работы по созданию производства короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{227}Th и др.). Наиболее удобный способ их получения - периодическое генерирование из долгоживущих материнских радионуклидов ^{227}Ac и ^{228}Th , которые в свою очередь можно получить, облучая ^{226}Ra нейтронами.

Для облучения радия используется смесь $\text{RaPbO}_3/\text{PbO}$, упакованная в оболочку из нержавеющей стали. После растворения облученного материала в HCOOH отмечается присутствие в растворе больших концентраций солей железа, которые затрудняют выделение и очистку ^{227}Ac . Известно, что скорость коррозии используемых марок стали в муравьиной кислоте любых концентраций ничтожно мала, даже при температуре кипения раствора. Предварительное прокаливание образцов на воздухе при температуре 800°C в течение 8 ч не оказывает существенного эффекта. При этом прокаливание образцов с солями бария приводит к интенсивному извлечению компонентов стали в раствор. Рентгенофазовый анализ показал, что барий на поверхности стали находится в основном в виде соединений BaCrO_4 , BaCr_2O_4 , $\text{BaCrO}_{2,9}$. Аналогичный эксперимент с солями радия приводит к образованию образца, в рентгенограмме которого большинство рефлексов относятся к неизвестным ранее соединениям.

С целью идентификации полученных соединений было решено провести отдельные эксперименты по прокаливанию солей радия (и бария в качестве имитатора) с отдельными компонентами нержавеющей стали. Для создания равномерного слоя солей радия на полированные металлические пластины наносили суспензию соответствующих солей в этиловом спирте. Высушенные пластины прокаливали на воздухе при температуре 800°C . В докладе представлены результаты рентгенофазового исследования продуктов реакции металлического железа и никеля с нитратами и карбонатами бария и радия. Обсуждается возможность образования соединений состава ABO_{3-x} (где $A = \text{Ba}$ или Ra , $B = \text{Fe}$ или Ni).

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00145».

**Адсорбция меченных тритием гуминовых веществ на детонационных
наноалмазах**

Абметко И.В.

Магистр 1 г/о

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

E-mail: ira_abmetko@mail.ru

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных органических соединений, которые образуются в результате разложения растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Проявляя поверхностную активность гуминовые вещества способны адсорбироваться на различных гидрофобных и гидрофильных поверхностях, а также образовывать комплексы с наночастицами.

В настоящей работе исследована адсорбция ГВ на детонационных наноалмазах (ДНА), которые представляют собой агрегаты, состоящие из 4-5 нм алмазных частиц, покрытых оболочкой функциональных групп, преимущественно кислород- и азотсодержащих. В работе проведено сравнение адсорбции ГВ на наноалмазах, обладающих в водной среде положительным и отрицательным электрокинетическим потенциалом.

Для проведения адсорбционных экспериментов использовали меченные тритием гуминовые вещества, полученные с помощью метода термической активации трития [1]. К раствору [^3H]ГВ с известной концентрацией и радиоактивностью добавляли суспензию наноалмазов. Эксперимент проводили при концентрации ГВ от 2 до 120 мг/л. Суспензии инкубировали при 25°C в течение 48 ч, затем центрифугировали и измеряли радиоактивность раствора над ДНА для определения равновесной концентрации и обратимо сорбированного количества ГВ. Осадок декантировали и отмывали водой, измеряли распределение частиц в суспензии и электрокинетический потенциал с помощью метода динамического рассеяния света. Затем после центрифугирования и декантирования осадка заливали его сцинтилляционной жидкостью, оставляли на 2-7 суток, после чего измеряли радиоактивность для определения количества необратимо сорбированных ГВ.

Показано, что равновесие в системе достигается за 2 суток. Изотерма адсорбции ГВ на наноалмазах имеет Ленгмюровский вид в исследуемом диапазоне концентраций. Постоянное значение достигается при концентрации ГВ близкой к 40 мг/л.

Предельное значение адсорбции ГВ определяется зарядом поверхности ДНА. Для изначально положительных наноалмазов показано, что электрокинетический потенциал (знак и абсолютное значение) комплекса ДНА-ГВ определяется количеством необратимо связанных ГВ. Для отрицательных наноалмазов предельная адсорбция была почти в 3 раза ниже, при этом размер агрегатов в одной суспензии и электрокинетический потенциал оставались постоянным после адсорбции ГВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-03-00985-а, 18-33-20147-мол_а_вед).

Литература

1. G.A. Badun, M.G. Chernysheva, Z.A. Tyasto, N.A. Kulikova, A.V. Kudryavtsev, I.V. Perminova. A new technique for tritium labeling of humic substances. // *Radiochimica Acta*. 2010. V. 98 № 3. P. 161–166

Конформационный анализ N-гетероциклических фосфиноксидов

Андреади Н. Г.

аспирант 1 года обучения

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

E-mail: NikolayAndreadi@gmail.com

Фосфиноксидные экстрагенты – перспективные лиганды, применяемые при экстракции редкоземельных и трансурановых элементов. В данной работе были исследованы фосфиноксиды на основе пиридина, бипиридина и фенантролина (рис. 1).

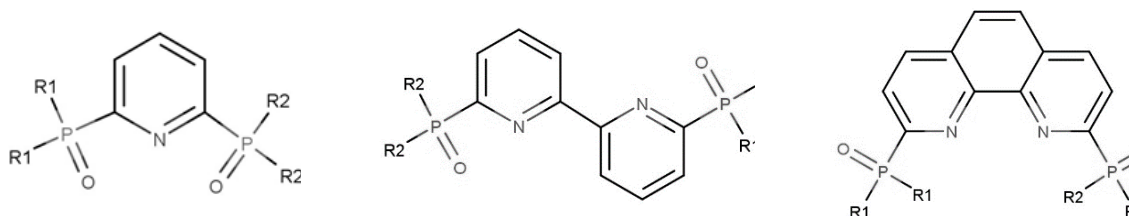


Рис. 1. Общий вид структуры исследуемых экстрагентов.

Оказалось, что бипиридиновые экстрагенты имеют коэффициенты распределения $D(\text{Am}) = 0-2$ и не проявляют селективности по отношению к актинидам и лантанидам. Фенантролиновые же экстрагенты, в зависимости от боковых заместителей, обладают широким диапазоном $D(\text{Am}) = 1-130$, но имеют низкий $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 1-2$. Пиридиновые фосфиноксиды также меняют экстракционную способность в зависимости от боковых заместителей, однако проявляют и большую селективность по отношению к $\text{Am}(\text{III})$ в присутствии $\text{Eu}(\text{III})$ (таблица 1), поэтому они были выбраны для дальнейших исследований. Было показано, что пиридиновые фосфиноксиды с необъемными заместителями (L1, L4-8) обладают высокими коэффициентами распределения D , а у экстрагентов L2-3 и L9, у которых заместители R1 и R2 являются объемными, – коэффициенты распределения крайне малы.

Табл. 1. Экстракционные свойства исследуемых экстрагентов

Шифр	R1	R2	$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	$SF(\text{Am}/\text{Eu})$
L1	фенил	фенил	1,38	0,37	4
L2	фенил	третбутил	0,05	0,06	1
L3	третбутил	третбутил	0,001	0,001	1
L4	фенил	3,5-диметилфенил	91	5	18
L5	3,5-диметилфенил	3,5-диметилфенил	317	11	28
L6	2-этилфенил	2-этилфенил	4	1,2	3
L7	фенил	октил	19	6	3
L8	октил	октил	0,19	0,87	5
L9	циклогексил	циклогексил	>0,001	>0,001	N/A

Данная тенденция объясняется тем, что при образовании комплекса молекулам экстрагентов необходимо занять другую конформацию, и чем меньше энергия такой перестройки (энергия предорганизации), тем выше будут коэффициенты распределения по отношению к актинидам и лантанидам. Для подтверждения данной гипотезы был проведен конформационный анализ лигандов методами квантово-химического моделирования. Были использованы разные подходы к решению данной задачи, которые показали высокую корреляцию с экспериментальными данными.

**Влияние природы буферного агента на соотношение химических форм галлия - 68
в радиофармацевтических препаратах**

Арефьева Е.С.¹, Ларенков А.А.^{1,2}, Макичян А.Г.²

студент 6 курса специалитета

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

*²Государственный научный центр — Федеральный медицинский биофизический центр
имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*

E-mail: helenaref@gmail.com

68 галлий – перспективный радионуклид для целей ядерной медицины. Оптимальный период полураспада (68 мин.), тип распада и энергия испускаемых частиц ($E_{\beta^+} = 1900$ кэВ) обеспечивают его широкое применение для диагностики различных заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Основными соединениями галлия, которые позволяют визуализировать опухоли являются рецепторспецифические меченные соединения, производные октреотида, такие как ^{68}Ga -DOTA-TOC, ^{68}Ga -DOTA-TATE и т.п. используемые для идентификации нейроэндокринных опухолей [1, 2].

В настоящее время, все большую популярность приобретают исследования [3], посвященные антигену рака предстательной железы (PSMA), что можно объяснить тем, что рак предстательной железы занимает первое место в мире среди мужской онкологии.

Необходимым компонентом радиофармацевтического препарата (РФП) является буферный агент. Его природа и концентрация может оказывать сильное влияние на образование различных форм галлия [4]. В то время как содержание химических примесей в готовом РФП строго нормировано.

В данной работе были исследованы буферные растворы – члены одного гомологического ряда: ацетатный (используемый широко в фармакопеи), формиатный и пропионатный а также буфер HEPES (который пока не одобрен для внутривенного введения, но является перспективным именно для РФП на основе ^{68}Ga).

Полученные в работе данные представлены впервые, и могут быть использованы для оптимизации синтеза РФП [^{68}Ga]Ga-DOTA-PSMA

Литература

1. Ambrosini V, Fanti S ^{68}Ga -DOTA-peptides in the diagnosis of NET // PET Clin. 2014, №9. p. 37–42.
2. Velikyan I. ^{68}Ga -Based radiopharmaceuticals: production and application relationship // Molecules. 2015, №20. p.12913– 12943.
3. Maurer T., Eiber M., Schwaiger M., Gschwend J.E. Current use of PSMA–PET in prostate cancer management // Nat. Rev. Urol. 2016. №13. p. 226–235.
4. Larenkov A., Maruk A. Radiochemical Purity of ^{68}Ga -BCA-Peptides: Separation of All ^{68}Ga Species with a Single iTLC Strip // Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. 2016, №10(9). p 1120-1127

**Сорбционное поведение радионуклидов в поверхностном слое донных осадков
Карского моря**

Артюшова Е.В.

студентка 6 курса

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

E-mail: lizaeny@mail.ru

В июле-августе 2015-17 годов были проведены научно-исследовательские морские экспедиции на НИС «Академик Мстислав Келдыш», одним из результатов которых стало определение содержания техногенных радионуклидов (прежде всего ^{137}Cs и ^{90}Sr) в донных осадках Карского и моря Лаптевых. Радиэкологическая обстановка данных районов оценивается как удовлетворительная [1]. Так, в образцах донного осадка из залива Седова и открытого Карского моря содержание ^{137}Cs составляет 49,3 Бк/кг и 5,2 Бк/кг соответственно, а ^{90}Sr – менее 0,5 Бк/кг. Первый осадок был выбран в качестве объекта исследования сорбционного поведения радионуклидов ввиду проблемы потенциального загрязнения в случае чрезвычайной ситуации (активность захороненных ТРО составляет до 111,8 ТБк), второй обладал иным соотношением глинистых минералов и других сорбционных характеристик.

Проведены фракционирование по механическому составу, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, количественный и качественный минеральные анализы проб, определена площадь поверхности. С целью определения сорбционных свойств осадка, лабораторные эксперименты проводили в деионизированной и смоделированной морской воде, имитирующей состав воды Карского моря. Измерения ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{243}Am проводили с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Tri-Carb 2700TR.

Содержание иллита в первом и втором осадках составляет 39,4 и 17,6 вес.% соответственно, хлорита – 14,6 и 3,5 вес.%, каолинита – 3,4 и 4,7 вес.%, смектит присутствует лишь во втором осадке – 20,4 вес.%. Площадь поверхности – 6,42 и 37,8 м²/г.

В ходе изучения зависимости сорбции Cs, Sr и Am на донных осадках Карского моря от pH получены следующие результаты:

1) Cs сорбируется преимущественно по механизму ионного обмена как в морской, так и в деионизированной воде. Процент сорбции вторым осадком выше.

2) Для Sr в морской воде определен ионообменный механизм для обоих осадков. Процент сорбции у второго осадка ниже. Для деионизированной воды в обоих случаях основным механизмом сорбции определено комплексообразование. Однако для разных осадков этот механизм определен для различных диапазонов pH. Для первого осадка – во всем исследованном диапазоне, для второго – при условиях pH от 5,5 до 8.

3) Для Am в морской воде определен механизм комплексообразования для обоих осадков. Процент сорбции также одинаков. Для деионизированной воды в первом осадке определен ионообменный механизм, во втором – комплексообразование.

Установлено, что на механизмы сорбции радионуклидов различное влияние оказывают состав глинистой фракции, площадь поверхности и ионная сила раствора. Получены изотермы сорбции для Cs, Sr и Eu (использованного в качестве аналога Am), которые наилучшим образом могут быть описаны уравнением Генри. В результате работы были вычислены коэффициенты распределения (K_d).

Литература

1. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Мирошников А.Ю., Крупская В.В., Асадулин Э.Э., Семенов И.Н., Усачева А.А., Закусин С.В., Терская Е.В. Геохимическая структура и радиационное состояние прибрежных ландшафтов заливов Карского моря Новой Земли // Доклады Академии наук, Серия География. 2016. С.467, 342–346.

**Радиохимическое разделение актинидов, получаемых в ядерных реакциях
многонуклонных передач**

Бодров А.Ю.^{1,2}, Божиков Г.А.², Аксенов Н.В.², Альбин Ю.В.², Дмитриев С.Н.²
аспирант 1 года обучения

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

²-Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им.
Г.Н. Флерова, Дубна, Россия
E-mail: aybodrov@jinr.ru

В настоящее время возрос интерес к использованию реакций многонуклонных передач, как способу получения нейтронно-избыточных ядер трансплутониевых элементов [1, 2]. Характерные особенности реакций передач делают невозможным использование физических сепараторов и позволяет использовать только радиохимические методы выделения и разделения тяжелых актинидов из продуктов ядерных реакций [3]. Мы рассмотрели хроматографический процесс с точки зрения теории теоретических тарелок без учета диффузии в динамике и получили зависимость коэффициентов распределения от концентрации α -ОИБ. В результате разработана методика выделения с последующим разделением и регенерации на основе катионообменной хроматографии под давлением с α -ОИБ с использованием радиоизотопов Ln (III) в качестве метчиков An(III). Проведен радиохимический анализ сборников в экспериментах по облучению мишеней ^{243}Am , $^{242,244}\text{Pu}$ и ^{249}Bk ускоренными ионами ^{48}Ca . Показано, что в ходе облучения образуются долгоживущие нейтроноизбыточные изотопы ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{243}Am , ^{243}Cm , ^{244}Cm . Кроме того, можно предположить образование ^{240}Cm , ^{242}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{248}Cm , ^{250}Cm , ^{247}Bk , ^{249}Bk , ^{248}Cf , ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{252}Es и короткоживущих изотопов указанных элементов с близкими массовыми числами, об образовании которых свидетельствует обнаружение продуктов их распада.

Литература

1. A. V. Karpov, V. V. Saiko. Modeling near-barrier collisions of heavy ions based on a Langevin-type approach // Phys. Rev. C. 2017, V. 96, 024618.
2. M.T. Magda. Multinucleon transfer reactions – an alternative path to heavy element synthesis // Frontier Topics in Nuclear Physics. 1994. V.332. P.169-180.
3. V.I.Zagrebaev, W.Greiner. Production of heavy trans-target nuclei in multinucleon transfer reactions // Phys. Rev. C 87, 2013, 034608.

**Исследование поведения радионуклидов ^{131}I , ^{106}Ru , ^{89}Sr и ^{152}Eu на стадиях
выделения и очистки ^{99}Mo .**

Борзова А.В., Аббязова В.Г., Черноокая Е.В., Енизеркина А.Ю.

инженер

АО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград, Россия

E-mail: orip@niiar.ru

Радионуклид $^{99\text{m}}\text{Tc}$ применяется в медицине для диагностики онкологических и некоторых других заболеваний, получают радионуклид с помощью $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторов. Основной способ производства ^{99}Mo – облучение урансодержащих мишеней в ядерном реакторе [1, 2]. Этот процесс обеспечивает наработку целевого радионуклида с высокой удельной активностью. В то же время, деление ядер урана сопровождается образованием большого спектра радиоактивных осколков деления, и лишь 6% ядер урана делится с образованием ^{99}Mo . Поэтому основной задачей радиохимической технологии переработки облученных мишеней является глубокая очистка ^{99}Mo от примесных радионуклидов. Требования по содержанию различных примесей, радионуклидной, радиохимической чистоте, предъявляемые к конечному продукту ^{99}Mo , указаны в Европейской фармакопее. Технология переработки должна гарантировать качество исполнения всех технологических операций.

Имеющиеся литературные данные [3], описывающие поведение основных примесей, могут быть использованы частично, поскольку в процессе адаптации технологии в АО «ГНЦ НИИАР» параметры отдельных операций были изменены, поведение примесей должно быть исследовано дополнительно. Цель работы - экспериментальное исследование поведения радионуклидных примесей в процессе получения препарата радионуклида ^{99}Mo . Было изучено поведение радионуклидов ^{131}I , ^{106}Ru , ^{89}Sr и ^{152}Eu (имитатор редкоземельных элементов), на стадиях удаления радиоактивного йода, сорбционного выделения ^{99}Mo на оксиде алюминия и ионообменного концентрирования, и очистки на анионообменной смоле Bio-Rad AG 1-X8.

В результате работы были определены суммарные коэффициенты очистки ^{99}Mo от ^{131}I , ^{89}Sr , ^{106}Ru и ^{152}Eu , и на отдельных стадиях. Суммарные коэффициенты от ^{131}I , ^{89}Sr , ^{106}Ru и ^{152}Eu составили $1,8 \cdot 10^4$; $2,9 \cdot 10^6$; $8,4 \cdot 10^3$ и $7,4 \cdot 10^4$, соответственно. Полученные коэффициенты очистки от стронция, рутения и редкоземельных элементов позволяют обеспечить соответствие требованиям по их содержанию в конечном продукте.

Литература

1. Кодина, Г.Е., Красикова, Р.Н. Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины [Текст]. - М.: Издательский дом МЭИ, 2014. – 282 с.
2. Sameh, A.A., Ache, H.J. Production techniques of fission molybdenum-99 [Text] // Radiochimica Acta. - 1987. - Vol.41. – P. 65-72.
3. Muenze, R., Beyer, G.J., Ross, R., Wagner, G., Novotny, D., Franke, E., Jehangir M., Pervez, Sh., Mushtaq, A. The Fission-Based ^{99}Mo Production Process ROMOL-99 and Its Application to PINSTECH Islamabad [Text] // Science and Technology of Nuclear Installations. - Vol. 2013. – P. 1-9.

Роль подложки в распределении трития в пептиде даларгин

Буняев В.А.

аспирант 2 года обучения

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vitalii1992@mail.ru

При использовании метода термической активации трития реакция изотопного замещения водорода протекает преимущественно по радиальному механизму. Как следствие тритий включается в алифатические фрагменты молекул, замещение в ароматических молекулах происходит с меньшей вероятностью. Кроме того, в результате побочных реакций образуются продукты гидрирования и замещения функциональных групп. Недавно было обнаружено, что при реакции атомов трития с пептидом даларгином (тирозил-D-аланил-глицил-фенилаланил-лейцил-аргинина диацетатом), нанесенном на активированный уголь, возможно изменение распределение трития в пользу увеличения его содержания в аминокислотном остатке фенилаланина [1]. Такой результат свидетельствует о том, что подложка может играть важную роль в реакции изотопного обмена и способствовать изменению ее механизма.

Для подтверждения этого явления в данной работе были использованы другие углеродные подложки, отличающиеся структурной организацией поверхности и ее химическим составом: одностенные углеродные нанотрубки (SWNT) и оксид графена (GO), а также GO, восстановленный аспарагиновой кислотой. Даларгин наносили на углеродные материалы адсорбцией из метанола и полученный композит подвергали воздействию атомов трития, полученных на вольфрамовой проволоке при 1850 К при охлаждении стенок реактора до 77 К. После кислотного гидролиза пептида получали производные фенилизотиоцианата, которые разделяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с определением оптического поглощения и радиоактивности элюата.

Было найдено, что распределение трития по аминокислотным остаткам даларгина зависит от того, на какую подложку нанесен пептид. Высокое содержание трития в фенилаланине для всех рассмотренных углеродных подложек подтверждает возможность протекания реакции по электрофильному механизму. Однако было обнаружено значительное изменение содержания трития в других аминокислотных остатках, что возможно связано с различием структур адсорбционных слоев пептида, образующихся на рассматриваемых углеродных материалах. В докладе обсуждаются варианты расположения молекул даларгина на SWNT, GO и восстановленном GO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 18-33-20147-мол-а-вед).

Литература

1. Разживина И.А., Бадун Г.А. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 1, С. 56–62.

**Расчет энергетических состояний неорганических солей трехвалентных
актиноидов**

Волкова А.В.

студент 5 курса

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

E-mail: annvolkova96@gmail.com

Изучение систем актиноидов является интересной и нетривиальной задачей. Ряд актиноидов обладает токсичными и радиоактивными свойствами, что делает работу с этими элементами трудной и дорогостоящей. Несмотря на это, ведутся работы по синтезу новых актиноидных систем. Их анализ требует комплексного подхода, который невозможен без совершенствования применяемых теоретических методов. Для развития этой области необходим эффективный метод, точно описывающий свойства актиноидов и требующий при этом доступных вычислительных мощностей. Его реализация предполагает создание базы данных, на которой возможна параметризация новых функционалов.

Целью данной работы являлось создание базы данных соединений актиния, америция, берклия, кюрия и калифорния. Задачами были выбор теоретических методов расчета, оптимизация геометрии и расчет энергии выбранных систем.

В работе рассмотрены актиноиды: Ac, Am, Bk, Cm, Cf в степени окисления (III), в качестве лигандов выбраны небольшие анионы: F⁻, OH⁻, NO₃⁻, COO⁻. Все расчеты выполнены в программном пакете ORCA.

Для оптимизации геометрии и расчета энергии систем выбраны квантово-химические теории:

Теория	Базис для актиноидов	Базис для остальных атомов
Теория функционала плотности (DFT)	SARC-DKH-TZVP	def2-SVP
Теория малых возмущений	SARC-DKH-TZVP	DKH-def2-TZVP
Теория связанных кластеров (CC)	CBS	CBS

- Оптимизация геометрии систем
- Оптимизация геометрии и расчет энергии систем
- Расчет энергии систем

В литературе описаны экспериментальные данные кристаллических структур некоторых исследуемых соединений [1]. В результате работы создана база данных из 20 соединений актиноидов, результаты вычислений сопоставлены с экспериментальными данными.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего исследования актиноидосодержащих систем.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. The chemistry of the actinide and transactinide elements. V. 2. 2008

**Динамика плотности потока и объемной активности радона в почвенном
воздухе в зимний период**

Гаврильев С.Г.¹, Петрова Т.Б.¹, Микляев П.С.²

студент 5 курса специалитета

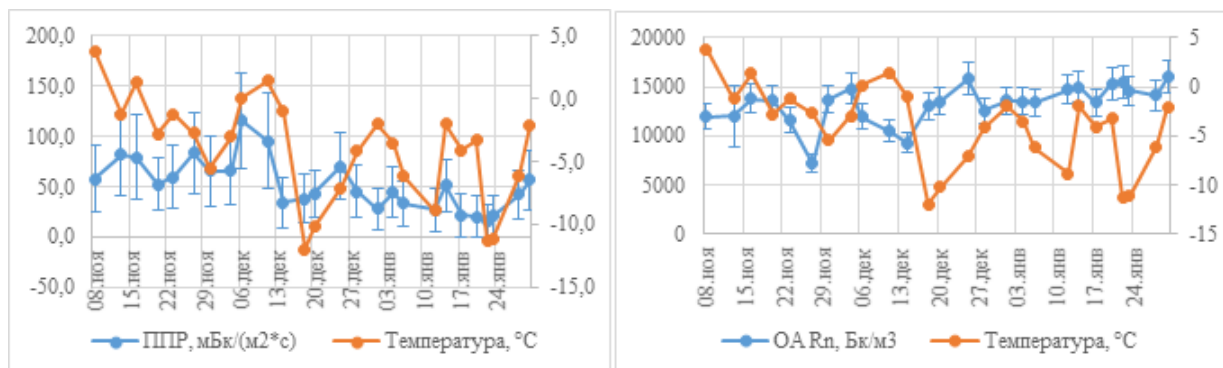
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт геоэкологии им. Е.М.Сергеева РАН, Москва, Россия

E-mail: sparklesweetieponycider@gmail.com

Радон-222 – основной изотоп радиоактивного благородного газа радона, газа без цвета и запаха, который образуется при распаде природного урана-238. В силу своей химической инертности и достаточно длинного периода полураспада (3,8 дня), радон-222 легко переносится из почвы в атмосферный воздух и в воздух помещений. Продукты распада радона представляют собой альфа- и бета-радиоактивные металлы с короткими периодами полураспада (до 27 минут), которые оседают в легких и представляют значительную угрозу внутреннего облучения. Радон и продукты его распада в обычных условиях составляют около 40% (1,2 мЗв) от средней ежегодной дозы облучения человека (3 мЗв).

В данной работе исследовалась динамика плотности потока радона (ППР) с поверхности грунта и объемной активности (ОА) радона (на глубине в 0,5 м) на экспериментальной площадке в зимний период и составлялась корреляция ППР и ОА с метеорологическими факторами. Обнаружено, что ППР хорошо коррелирует с температурой воздуха ($R=0,57$), в то время как ОА радона в почвенном воздухе обратно коррелирует с температурой воздуха ($R= -0,41$). Данные закономерности хорошо согласуются с результатами, полученными в зимний период для хорошо проницаемых грунтов г. Екатеринбурга [1]. Однако для слабопроницаемых суглинков Москвы такая зависимость получена впервые.



На основании полученных данных по динамике ППР и ОА радона, свойств грунта на экспериментальной площадке, была построена модель переноса радона и оценено значение эффективного коэффициента диффузии радона в грунте, равное $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Полученное значение эффективного коэффициента диффузии хорошо укладывается в диапазон, характерный для дисперсных отложений ($1,3 \cdot 10^{-7} - 9,6 \cdot 10^{-6}$) [2].

Литература

1. Климшин А.В., Антипин А.Н., Микляев П.С., Петрова Т.Б., Цапалов А.А. Влияние уровня грунтовых вод на перенос радона в почвенном воздухе на полигоне в Екатеринбурге // АНРИ. 2014. № 2 (77). С. 45-52.
2. Ganesh P., Tetsuo I. et al. Estimation of radon diffusion coefficients in soil using an updated experimental system // Review of Scientific Instruments 83, 093503 2012.

Углеродные наноматериалы как носители ^{213}Bi
Гаращенко Б.Л.¹, Яковлев Р.Ю.¹, Васильев А.Н.²

младший научный сотрудник

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

²Институт ядерных исследований РАН, Москва, Россия

E-mail: bogdan@geokhi.ru

Благодаря отличительным физико-химическим и биологическим свойствам, которые возникают в наномасштабе, а также уникальному по отношению к другим наночастицам набору свойств, нанодиамаз (ND) и оксид графена (GO) могут быть использованы как носители радионуклидов в составе радиофармпрепаратов (РФП). Создание РФП на основе частиц ND и GO с модифицированной поверхностью подразумевает возможность получения наночастиц с заданным размером и программируемой скоростью десорбции радионуклида в организме, сорбции радионуклидов в различных химических состояниях, удержания их на поверхности и обеспечение адресной доставки [1].

^{213}Bi – один из перспективных радиоизотопов для РФП – стал первым альфа-эмиттером, прошедшим к стадии полномасштабных клинических исследований в таргетной альфа-радиоиммунотерапии. В настоящее время исследуются препараты на основе ^{213}Bi для терапии лейкемии, неходжкинской лимфомы, рака молочной и поджелудочной железы, глиобластомы, меланомы, множественной миеломы, рака простаты [2].

Полученные в работе образцы углеродных наночастиц охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного и динамического рассеяния света. Изучены сорбционные свойства полученных образцов углеродных наноматериалов по отношению к ^{213}Bi на различных типах поверхности ND и GO. Показано, что ND практически полностью (> 98%) извлекают ^{213}Bi за 3 мин из водного раствора (pH = 6), тогда как GO – около 80%. Полученные результаты показывают перспективность использования ND как носителей ^{213}Bi в составе современных РФП.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-33-01140 мол_а и грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-4306.2018.3.

Литература

1. Chow, E.K., Zhang, X.-Q., Chen, M., Lam, R., Robinson, E., Huang, H., Schaffer, D., Osawa, E., Goga, A., Ho, D. Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment // Sci. Transl. Med. 2011, Vol. 3. p. 73ra21.
2. Jurcic, J.G., McDevitt, M.R., Sgouros, G., Ballangrud, A., Finn, R.D., Geerlings, M.W. et al. Targeted alpha-particle therapy for myeloid leukemias: A phase I trial of bismuth-213-HuM195 (anti-CD33) // Blood. 1997, № 90(10). p. 2245.

Поведение U(VI) и Np(V) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов

Гусев И.В.

студент 4 курса

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

E-mail: igusev97@mail.ru

Разработка методов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) – это одна из актуальнейших проблем с современной радиохимии. В России принято захоранивать ЖРО в глубинные пласты-коллекторы (ПК). Пласт-коллектор – это водоносный горизонт пористых пород, отделенный от верхних водоносных горизонтов и от биосферы глинистыми водоупорными слоями для предотвращения вертикальной миграции. Из литературы известно, что некоторые актиниды с большим периодом полураспада способны связываться с твердой фазой в условиях ПК. При этом не известен механизм их связывания и роль продуктов гидролиза катионов ЖРО и песков ПК. Таким образом, целью данной работы является определение поведения Np(V) и U(VI) в условиях ПК ЖРО.

Для этого были проведены эксперименты в гидротермальных условиях (150°C, 50 ч. – 1 нед.), в которых варьировались значения pH, а также присутствие кварца, глины и песков пласта-коллектора, для выявления влияния температуры на поведение Np(V), она варьировалась от 25°C до 150°C. Для определения форм нахождения U(VI) и Np(V) в условиях эксперимента было исследовано их поведение при кислотном выщелачивании (pH=1,3) и последовательное выщелачивание по методике Тессьера.

В ходе работы был выяснен состав твердой фазы, образующейся при гидротермальной обработке раствора, симулирующего ЖРО при температуре 150°C в течение 50 часов. Основными фазами являются различные (мета)гидроксиды алюминия: байерит, бемит и дойелит. При этом Mn(II), Ni(II) остаются в растворе.

Для U(VI) было выяснено, что при взаимодействии с раствором, симулирующим ЖРО, при увеличении значения pH происходит монотонное увеличение процента его связывания. При этом добавление кварца в систему не оказывало значительного влияния на результат. При введении в систему породы ПК, процент связывания U(VI) значительно повышается. Аналогичное повышение степени связывания наблюдается при добавлении в систему глинистых минералов, являющимися одними из основных компонентов песков ПК. При низких значениях pH (до 3,5), наличие глины является решающим фактором в поведении U(VI), при высоких значениях pH (3,5 – 5,5) происходит одновременная сорбция урана на глинах и (мета)гидроксидах алюминия. Также было установлено, что при кислотном выщелачивании десорбция урана в системе, содержащей кварц, повышается со временем с 10 до 55% и достигает равновесия за 45 дней. В случаях, когда U(VI) связан с породой и/или (мета)гидроксидами алюминия степень десорбция не превышает 30% (более года.) Из последовательного выщелачивания видно, что основной формой нахождения урана является нерастворимый остаток.

В случае Np(V) было показано, что процент его связывания с твердой фазой при значениях pH до 4,5 не превышает 20%, однако в отличие от U(VI) трудно определить какой отдельный компонент песков ПК вносит решающий вклад в поведение актинида. В случае Np(V), при кислотном выщелачивании, аналогичный урану процент десорбции достигается за более короткий промежуток времени (менее нед.), что можно объяснить более слабым связыванием актинида с твердой фазой. Также даже при комнатной температуре без изменения pH для нептуния характерна десорбция, которая наименее заметна для систем с глиной. Последовательное выщелачивание нептуния показало, что он еще в большей степени, чем урана находится в труднорастворимом остатке.

Изготовление мишеней из гафния

Густова Н.С.

Сотрудник

Объединенный институт ядерных исследований, лаборатория ядерных реакций, Дубна,
Московская область, Россия

E-mail: nataliagust@jinr.ru

На базовых физических установках Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (SHELS, MASHA, DGFRS) получают и изучают химические свойства сверхтяжелых элементов, получают нейтрон-избыточные и нейтрон-дефицитные ядра, изучают сечения ядерных реакций. Важнейшими частями эксперимента являются мишени, как правило, из лантаноидов, актиноидов и свинца на подложках из титановой фольги толщиной 1,5 – 2 мкм.

Для изготовления мишеней применяются различные методы: нанесение полимерных плёнок, напыление и электрораспыление, намазывание, получение интерметаллидов, осаждение из раствора и электроосаждение, в том числе молекулярное осаждение [1]. Руководствуясь достоинствами и недостатками известных методов и конкретных методик, в каждом отдельном случае подбирается наиболее подходящий способ нанесения покрытия. Преимуществами электроосаждения являются достаточно высокие выходы наносимого компонента и достаточно равномерные слои даже при изготовлении мишени сложной формы. Метод молекулярного осаждения давно и успешно применяется для изготовления циклотронных мишеней [2].

Для некоторых экспериментов требуется изготовить не лантанидную или актинидную мишень по известной методике, а подобрать новую методику, как, например, в случае с мишенью из гафния. Известны способы изготовления циклотронных мишеней из гафния методами электрораспыления [3] и электроосаждения: из водного раствора оксалата мочевины [4] и из водного раствора фторида калия [5].

В настоящей работе опробованы методики электроосаждения гафния. В работе [4] осаждение не проводилось на титановой фольге, поэтому мы не смогли воссоздать все условия. При использовании метода [5] титановая фольга толщиной 1,5 – 2 мкм проедалась насквозь. Поэтому мы опробовали метод молекулярного осаждения по аналогии с [2] на основе методик [4, 5]. Аликвоту водного раствора гафния в 1М растворе фторида калия или в 82,4 г/л щавелевой кислоты добавляли в ячейку, наполненную изопропанолом, и тщательно перемешивали. Осаждение проводили при напряжении 990В, плотность тока составляла 0,5-1,5мА/см².

В отличие от [2], осаждение проходило на аноде, а не на катоде, что объясняется образованием анионных комплексов $[\text{HfF}_6]^{2-}$ и $[\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$. Выходы составили 47% в присутствии фторида калия и 75-100% в присутствии щавелевой кислоты. Мишени, полученные добавлением аликвоты гафния в водном растворе щавелевой кислоты в изопропанол, гладкие и не имеют трещин. При прокаливании слоя до 200 мкг/см² на воздухе при температуре 350-400°C покрытие практически не трескается.

Литература

1. J.B. Roberto et al // Nuclear Physics. 2015. A 944. P. 99–116.
2. Vascon A. Molecular plating of thin lanthanide layers with improved material properties for nuclear applications: PhD Thesis. Mainz (Germany), Department of Chemistry, Pharmacy and Geosciences, Johannes Gutenberg Univ., 2013.
3. Yu. Ts. Oganessian et al // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 1992. N. 18. P. 393-399.
4. Rane A.T. // Prec. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 1980. V. 89, N. 4. P. 333 – 336.
5. Яровая Т.П. и др. // Электрохимия. 1994. Т. 30. N. 11. С. 1395 – 1396.

**Адсорбция солей четвертичных аммониевых оснований на нанодиамазах
детонационного синтеза по данным метода радиоактивных индикаторов**

Гуськов А.В.

Студент, 6 курс специалист.

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

E-mail: toxagus@yandex.ru

Нанодиамазы, образующиеся в результате взрыва смеси гексогена с тринитротолуолом в закрытом объеме, обладают развитой поверхностью, покрытой большим количеством функциональных групп. Функциональный состав поверхности нанодиамазов зависит от способа их очистки и обработки. Такое строение обеспечивает их высокую адсорбционную способность по отношению к веществам различной природы.

Ранее исследовалось образование адсорбционных комплексов нанодиамазов с поверхностно-активным лекарственным средством – хлоридом бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммония (коммерческое название Мирамистин®) [1], где были обнаружены различия в механизме адсорбции миримистина на нанодиамазах, обладающих в водной суспензии положительным и отрицательным электрокинетическим потенциалом. Для уточнения полученных закономерностей в данной работе проведено исследование адсорбции трех членов гомологического ряда бромидов алкилтриметиламмония (додецил, тетрадецил и гексадецил) на нанодиамазах с разным функциональным составом.

Для получения изотерм адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на нанодиамазах использовали метод радиоактивных индикаторов и в молекулы ПАВ вводили тритиевую метку с помощью метода термической активации трития. В работе использовали нанодиамазы производства PlasmaChem (Германия), которые изначально обладали положительным электрокинетическим потенциалом в водной суспензии. Дополнительно нанодиамазы подвергали отжигу на воздухе, при этом на поверхности образовывались дополнительные карбоксильные группы и электрокинетический потенциал становился отрицательным. Адсорбционный эксперимент проводили по методике, приведенной в работе [1]. Помимо определения концентрации ПАВ на поверхности по его радиоактивности получали зависимость электрокинетического потенциала от поверхностной концентрации ПАВ.

Показано, что на обоих типах нанодиамазов изотермы адсорбции ПАВ имеют Ленгмюровский тип. Область плато достигается при значениях равновесной концентрации ПАВ близких к критической концентрации мицеллообразования. При этом тангенс угла наклона изотерм в области Генри и максимальное значение адсорбции исследуемых ПАВ на отожженных алмазах существенно выше, чем на исходных, что свидетельствует в пользу электростатических взаимодействий между карбоксильными группами на поверхности нанодиамазов и сорбатом. Однако отсутствие влияния ионной силы на десорбцию ПАВ с поверхности положительных нанодиамазов говорит о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий ПАВ с поверхностью нанодиамазов, имеющих положительный электрокинетический потенциал.

Обнаружено изменение распределения электрокинетического потенциала наночастиц после адсорбции ПАВ по сравнению с исходным сорбентом, хотя среднее значение электрокинетического потенциала практически не изменялось.

Особенности и закономерности адсорбции катионных ПАВ на нанодиамазах с разным функциональным составом поверхности обсуждаются в докладе.
Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-03-00985-а).

Литература

1. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. // Colloids Surfaces A. 2019. V. 565. P. 25-29.

**Разработка матриц для иммобилизации радиоактивных отходов на основе
природных минералов**

Дмитриева А.В.

аспирант 2 года обучения

МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

e-mail: avd.msk11@mail.ru

В настоящее время перед странами, эксплуатирующими атомные электростанции, стоит амбициозная цель – замыкание топливного цикла. Одной из ключевых задач является разработка комплекса мероприятий по обращению с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ), в частности с точки зрения переработки смешанного нитридного уран-плутониевого ОЯТ предполагается использование хлоридного электролита LiCl-KCl по пирохимической или комбинированной технологии. Однако промышленное применение пирохимической переработки не может осуществляться, пока не будут определены способы захоронения образующихся при этом радиоактивных отходов.

Исследования стекол и композиционных материалов на основе стекла показывают, что для надежной фиксации значительного количества хлоридов щелочных металлов необходима их предварительная подготовка и перевод в форму фосфатов или оксидов, т.е. необходима дополнительная технологическая операция. Более надежной альтернативой стеклу являются керамические матрицы. Кроме того для снижения диффузии радионуклидов из матрицы в биосферу компактирующий материал по своему химическому и фазовому составу должен быть максимально близким к вмещающим породам захоронения. Поэтому в данной работе мы предлагаем исследовать природные глинистые минералы как возможный материал для создания матриц. Эти тонкодисперсные материалы обладают большой удельной поверхностью, становятся очень прочными при отжиге и способны удерживать ионы щелочных металлов благодаря своей слоистой структуре.

В рамках работы эмпирическим путем отобраны составы и температурно-временные режимы для компактирования отработавшего электролита LiCl-KCl с продуктами деления, синтезированы прочные керамические образцы с высоким содержанием нерезицируемого электролита. Выявлено образование новых минеральных фаз в процессе отжига, а также обнаружено отсутствие влияния радиационного воздействия на следующие характеристики матрицы с включенным отходом: механическая прочность, морозоустойчивость и водостойкость, фазовый состав, морфологическая структура, химическая и гидролитическая стабильность.

Сорбционные свойства ферментативного гидроксиапатита

Долгова В.К., Иванов-Пряничников И.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

Москва, Россия

E-mail: varya.dolgova@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений развития ядерной медицины является разработка радиофармпрепаратов (РФП). Классический дизайн РФП подразумевает создание комплекса из множества компонентов, что является достаточно непростой задачей.

Альтернативой может служить целевая доставка с помощью неорганических наночастиц. Одним из наиболее перспективных является гидроксиапатит (ГАП, неорганический матрикс костной ткани) в связи с такими его свойствами как биоактивность, биосовместимость и остеокондуктивность. Также ГАП обладает хорошими сорбционными свойствами.

Одним из методов синтеза ГАП является ферментативный гидролиз глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы. Такой способ позволяет варьировать важные для медицинских задач параметры: размер кристаллов и агрегатов, локализацию фазообразования, скорость формирования осадка.

В данной работе были изучены возможности применения ферментативного ГАП как возможного носителя медицинских радионуклидов Zn и Cu.

При ферментативном синтезе на первом этапе происходит осаждение плотных аморфных частиц фосфата кальция, которые постепенно растут и перекристаллизуются в сферические агрегаты ГАП со сложной морфологией (рис. 1) и развитой поверхностью. Для синтезированных образцов были определены кинетические параметры сорбции ионов меди и построена изотерма сорбции. Было установлено, что максимальная сорбция составляет 227 мг/г. Также было проведено сравнение сорбции ионов меди и цинка на образцах ферментативного и наноразмерного ГАП. Полученные данные в дальнейшем будут использованы для разработки РФП на основе данного морфологического типа ГАП и перспективных радионуклидов для диагностики и терапии – $^{65,69m}\text{Zn}$, $^{64,67}\text{Cu}$.

Для получения ^{65}Zn с целью его дальнейшего тестирования в комплексе с ГАП была разработана методика выделения из медной мишени с помощью экстракции 80% раствором ТБФ и последующей колоночной хроматографии с Cu-resin. Выход составил 40%.

Таким образом, развитая поверхность и высокие значения максимальной сорбции позволяют сделать вывод, что ферментативный ГАП может являться перспективным носителем радионуклидов медицинского назначения.

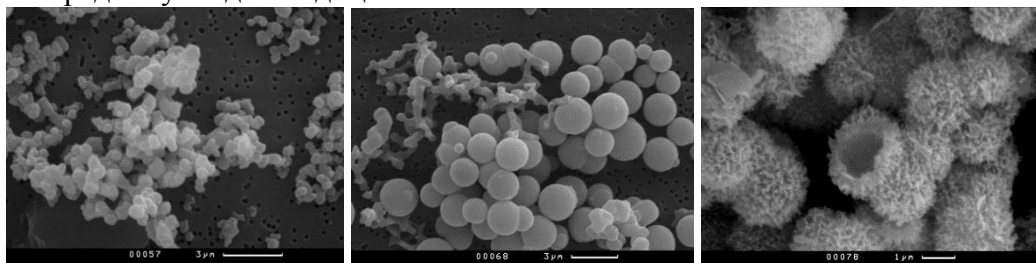


Рис. 1. Микрофотографии ферментативного гидроксиапатита через 1 час, 1 сутки и 7 суток после начала реакции соответственно

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00432.

Исследование процесса экстракционного извлечения урана

Дюндик А.С.

Студент, 4 курс специалитета

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия

E-mail: ndyundik@ya.ru

В настоящее время основным промышленным методом концентрирования урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания является сорбция. Образующиеся десорбаты подвергаются осаждению с последующей прокалкой до октаоксидатриурана (U_3O_8). Полученный при этом урановый концентрат должен легко фильтроваться, промываться и высушиваться и не должен содержать существенных примесей. Чаще всего в качестве осадителя используется пероксид водорода, аммиак или гидроксид натрия. В случае пероксида, образующийся при прокалке U_3O_8 практически химически инертный и не соответствует требованиям ядерной чистоты, вследствие чего необходима дополнительная переработка. К существенному недостатку пероксидного осаждения относится низкая фильтруемость осадков, а также получение крупнозернистых порошков, непригодных для фторирования и непосредственного прессования для получения сердечников ТВЭЛов [1]. В связи с этим рассматривается возможность перехода от прямого осаждения урана к экстракционному.

Экстракционный метод осаждения заключается в том, что уран из водных растворов переходит в несмешивающийся с ним органический растворитель и позволяет осуществить выделение урана и более тонкую очистку от примесей – аффинаж. Преимуществами экстракционного метода перед осадительным являются его избирательность, быстрота процесса и возможность получения высоких коэффициентов разделения. В качестве экстрагента из азотнокислых растворов наибольшее распространение получил трибутилфосфат $(C_4H_9)_3PO_4$. Таким образом, применение аммиачной селитры для десорбции урана с анионообменных смол позволяет использовать ТБФ или его синергетических смесей с аминами в качестве экстрагента [2].

Для получения закиси-окиси урана (U_3O_8), удовлетворяющей требованиям ядерной чистоты, эффективно применение твердофазной реэкстракции урана в виде полиуранатов различного состава с последующим прокаливанием. В качестве реэкстрагента при этом используется NH_4OH или $NaOH$. Получаемая таким способом закись-окись урана не только удовлетворяет требованиям ядерной чистоты, но и является химически активной, что делает возможным её непосредственное фторирование для дальнейшей переработки. Альтернативным методом получения U_3O_8 является термическое разложение аммонийуранилтрикарбоната $((NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3])$, который образуется, если в качестве реэкстрагента применять карбонат аммония.

Таким образом, замена прямого осаждения экстракционным позволяет не только получить более чистый продукт, но и исключает несколько стадий схемы переработки, тем самым снижая экономические затраты.

Литература

1. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – М.: Издательство «Атомэнергиздат», 2006. – 576 с.
2. Тураев Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.

Жидкостная экстракция и экстракционная хроматография Am(III), Cm(III), лантанидов(III) диамидом фенантролиндикарбоновой кислоты: влияние типа высаливателя и типа аниона.

Евсюнина М. В.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

e-mail: mashko-ya-e@mail.ru

На сегодняшний день одной из главных проблем ядерной энергетики является обращение с высокоактивными отходами. Одним из предлагаемых подходов к решению этой проблемы является концепция «фракционирования и трансмутации», которая заключается в выделении минорных актинидов (Np, Am, Cm) и последующей их трансмутации нейтронами высоких энергий в короткоживущие радионуклиды или стабильные элементы. Осуществление данной концепции приведет к сокращению суммарной активности в долгосрочной перспективе. Так как некоторые лантаноиды являются «нейтронными ядами», для реализации этой концепции необходимо выполнить разделение актинидов (An(III)) и лантанидов (Ln(III)). Однако отделение трехвалентных актинидов от трехвалентных лантанидов является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства двух групп элементов очень похожи. Наиболее приемлемым методом в химической технологии для этого является жидкостная экстракция. В случае лабораторных исследований может быть использована экстракционная хроматография

Ранее было установлено, что диамиды фенантролиндикарбоновых кислот обладают хорошими экстракционными свойствами по отношению к An(III) и Ln(III), а также показывают селективность для разделения пар Am(III)/Eu(III) и Am(III)/Cm(III). Один из представителей данного класса соединения (лиганд, L) и является объектом исследования данной работы.

Цель данной работы заключается в установлении влияния на экстракционную способность лиганда (как в жидкостной экстракции, так и в экстракционной хроматографии) различных компонентов системы: типа высаливателя и типа аниона.

В качестве растворителя лиганда использовали метанитробензотрифторид. Были проведены экстракционные эксперименты из водных сред, содержащих 3М HNO₃, 3М HCl, 3М CH₃COOH, 3М HCOOH, 3М HClO₄. При экстракции из сред, содержащих слабые органические кислоты, были получены низкие значения коэффициентов распределения (D(Am), D(Eu) << 1).

Для изучения влияния типа высаливателя экстракционные эксперименты проводили в присутствии нитратов лития, натрия, калия и аммония. Было установлено, что при замене азотной кислоты на нитраты, как коэффициенты распределения, так и селективность разделения уменьшаются.

Были рассчитаны сольватные числа для экстракции Am и Eu из 3М HNO₃, 5М HNO₃, 3М HClO₄, 3М LiNO₃. Концентрации лиганда находились в диапазоне 0,001 – 0,1 М.

В данной работе были исследованы свойства твердофазных экстрагентов (ТВЭКСов) на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы, на которой нековалентно закреплён экстрагент. Для того чтобы найти оптимальные условия разделения Am/Eu и Am/Cm, сорбционные эксперименты проводили из водных сред, содержащих различные концентрации азотной или хлорной кислоты. В результате работы для ТВЭКСов были получены такие же коэффициенты распределения и селективности, как и в случае жидкость-жидкостной экстракции. Таким образом, было установлено, что «закрепление» лиганда на полимерной матрице не влияет на качество его экстракционной способности.

Выделение ^{177}Lu из облучённой тормозными фотонами гафниевой мишени

Екатова Т. Ю.

Студент 6 курса специалитета

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

e-mail: taisia.ekatova@protonmail.com

Лютеций-177 (6,7 сут, 100 % β^- , $E_{\beta(\text{макс})}$ 498,3 кэВ, $E_{\beta(\text{средн})}$ 163,2 кэВ) часто используется в ядерной медицине в качестве радионуклида для диагностики и радиотерапии. Существует два основных метода получения ^{177}Lu : облучение нейтронами ^{176}Lu (прямой метод) и через реакцию $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ (косвенный метод) [1] [2]. Оба метода имеют недостатки. В случае прямого метода присутствует носитель и возможно образование долгоживущего ^{178}Lu (160 сут). Косвенный метод требует обогащения Yb; процесс разделения Yb и Lu сложен и включает в себя много стадий, а сечение ядерной реакции мало [3].

В данной работе предложен прямой метод получения ^{177}Lu без носителя путём облучения $^{\text{nat}}\text{HfO}_2$ тормозными фотонами. Данный способ должен иметь явные преимущества перед существующими: низкое содержание $^{177\text{m}}\text{Lu}$ и отсутствие носителя, а химическое разделение гафния и лютеция не представляет трудностей.

В работе использовали изотопы гафния и лютеция, полученные при облучении гафниевой мишени тормозными фотонами с энергией 55 МэВ.

Для разделения Hf(IV) и Lu(III) была выбрана экстракционная хроматография на сорбенте Ln resin (Triskem Int). Определены параметры взаимодействия Hf(IV) и Lu(III) с сорбентом в среде различных минеральных кислот. Найдены оптимальные условия, при которых без носителя количественно выделяется $^{177}\text{Lu(III)}$. Выработан метод регенерации мишенного материала. Подтверждена возможность использования описанной методики выделения лютеция из массивных мишеней.

В докладе обсуждаются результаты облучения мишеней на основе природного гафния тормозными фотонами; приводятся оптимальные условия разделения Hf(IV) и Lu(III) от стадии растворения мишени до получения раствора $^{177}\text{Lu(III)}$ без носителя. Дается оценка изомерного соотношения $^{177\text{m}}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$.

Литература

1. Park U. J., Lee J. S., Choi K. H., Nam S. S. and Yu K. H. Lu-177 preparation for radiotherapy application // Applied Radiation and Isotopes. 2016, №115, pp. 8–12.
2. Golabian A., Hosseini M. A., Ahmadi M., Soleimani B. and Rezvanifard M. The feasibility study of ^{177}Lu production in Miniature Neutron Source Reactors using a multi-stage approach in Isfahan, Iran // Applied Radiation and Isotopes. 2018, №131, pp. 62–66.
3. Siiskonen T. Excitation functions for proton-induced reactions on natural hafnium: Production of ^{177}Lu for medical use // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009, №267 (21–22), pp. 3500–3504.

Радиоэкологический мониторинг в районах Арктики.

Емельянов А. М.

аспирант 1 года обучения

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
e-mail: ksander93@mail.ru

Регионы Арктики играют неопределимую роль на планете в стабилизации биосферных процессов и климата. Природа Арктической зоны чрезвычайно уязвима к антропогенному вмешательству из-за замедленного круговорота уровня масс- и энергообменов в холодных широтах. Радиоактивное загрязнение водной среды Арктического бассейна помимо сбросов радиоактивных отходов атомного флота, обуславливается влиянием атмосферных выпадений продуктов аварии на Чернобыльской АЭС, переносом радионуклидов морскими течениями с западноевропейских радиохимических предприятий, а также речным переносом реками Обь и Енисей продуктов деятельности ядерно-энергетических комплексов, расположенных на Урале и в Сибири. Наиболее актуальным направлением современных радиоэкологических исследований Арктического района остается изучение закономерностей поступления техногенных радионуклидов, оценка миграционной способности последних и их накопления в шельфовой зоне.

Пробы отбирали в ходе экспедиционных исследований на НИС «Академик Мстислав Келдыш» в Карском море и в различных заливах архипелага Новая Земля, а также устьев рек Оби и Енисея. Работы проводили в местах захоронения радиоактивных отходов, в доступных (по глубине) для прохода судна и проведения палубных работ областях.

Концентрацию нептуния в растворах определяли по методике люминесцентного анализа, на люминесцентном фильтровом анализаторе в ближнем ИК диапазоне (1713 нм). Плутоний определяли альфа-спектрометрически, ^{137}Cs – гамма-спектрометрически.

Исследования показали, что содержание плутония в воде несколько выше глобального. При этом ^{238}Pu в воде не обнаружен, что показывает низкое соотношение изотопов 238 и 239+240 плутония. Это свидетельствует о том, что основным источником поступления плутония в морскую среду, скорее всего являются, глобальные выпадения. Хотя содержание нептуния в глобальных выпадениях почти на два порядка ниже содержания плутония мы выявили, что активность нептуния в воде на порядок превышает активность плутония (0,76-1,89 Бк/м³).

Исследование бентоса показали, что содержание радиоцезия и плутония в отобранных образцах находится ниже предела обнаружения при навеске 100-200 г сырого веса (0,1 Бк для ^{137}Cs и 0,001 Бк для $^{239,240}\text{Pu}$). Поэтому содержание этих радионуклидов в бентосе ниже 1 Бк/кг для ^{137}Cs и 10-2 для $^{239,240}\text{Pu}$. Однако, содержание нептуния в образцах бентоса выше предела обнаружения (1-80 Бк/кг сырого веса). Это характерно только для заливов архипелага Новая Земля, где проводили захоронение радиоактивных отходов. Это содержание нептуния в бентосе может является одним из индикаторов радиоактивного загрязнения морской среды, наравне с содержанием плутония и радиоцезия в донных отложениях.

**Сорбция и диффузия короткоживущих медицинских альфа-эмиттеров Ra-223,
Ac-225 на частицах гидроксиапатита**

Еникеев К.И.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kamil.enikeev.msu@gmail.com

Ядерная медицина использует радионуклиды в диагностических и терапевтических целях и в настоящее время развивается чрезвычайно интенсивно. Терапевтический эффект обусловлен ионизирующим излучением радионуклидов, разрушающим раковые клетки. Действие альфа-эмиттеров связано со свойствами альфа-излучения, которое обладает высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ) и коротким пробегом в биологических тканях (до 50 мкм). Такие свойства обеспечивают целенаправленное разрушение опухолей на начальных стадиях и микрометастаз после хирургически удаленных опухолей.

Радий-223 и актиний-225 являются перспективными радионуклидами для таргетной альфа-терапии, которые уже используются в клинических условиях [1]. Большой интерес представляет целенаправленная доставка радионуклида к раковым клеткам с использованием транспортеров на основе неорганических наночастиц. Частицы гидроксиапатита (ГАП) могут служить носителями для радионуклидов. ГАП — неорганическая составляющая человеческих костей и зубов, полностью совместим с организмом [2]. Таким образом, изучение свойств сорбции и диффузии альфа-эмиттеров на частицах гидроксиапатита необходимая задача для создания радиофармацевтического препарата на основе ГАП.

В настоящей работе проведен ряд исследований по выявлению особенностей и закономерностей сорбции и выщелачивания радионуклидов на гидроксиапатите. Получены оптимальные условия сорбции (зависимость от pH раствора, соотношения твердой/жидкой фазы, кинетика сорбции) на наночастицах ГАП, построены изотермы сорбции для получения термодинамических параметров, смоделирована и реализована экспериментальная ячейка для изучения диффузии радионуклидов через слой сорбента.

На основании полученных результатов сделано предположение о закономерностях и механизмах сорбции и диффузии актиния и радия на частицах ГАП.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00432.

Литература

1. Haberkorn UA, Giesel F, Morgenstern A, Kratochwil C. The future of radioligand therapy: Alpha, beta or both? // J Nucl Med. 2017, v.58, p.1017-1018.
2. Dorozhkin SV. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. // Acta Biomater 2010, v.6, p.715–734.

Получение комплексов Cu^{2+} с бензо-азакраун эфирами и их устойчивость в сыворотке крови

Замуруева Л.С.¹, Пашанова А.В.²

студент 6 курса специалитета

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова

E-mail: Lyubovzam@mail.ru

Радионуклиды различных металлов широко применяются в диагностике и лечении раковых заболеваний, в том числе и радиоизотопы меди. Из известных наибольший интерес представляет изотоп ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,7$ ч.), характеризующийся β^- и β^+ излучениями, что позволяет использовать его в радиофармпрепаратах терапевтического назначения и диагностического (для позитронно-эмиссионной томографии). К тому же, некоторые другие изотопы меди (^{60}Cu , ^{61}Cu , ^{62}Cu , и ^{67}Cu) также представляют интерес в этой области.

Для адресной доставки радионуклидов непосредственно к опухолевым клеткам необходимо связать их с биологическими вектором в составе устойчивого комплекса через хелатирующий лиганд. Поэтому в настоящее время идет поиск органических лигандов, образующих с одной стороны устойчивые комплексы с радионуклидами металлов, применяемых в медицине, с другой стороны – высокой скоростью связывания металла. В данной работе для исследования были выбраны бензотриаза-15-краун-5 (лиганд 1) и его производные (лиганд 2 и лиганд 3).

Определение констант устойчивости комплексов Cu^{2+} с данными лигандами проводили с помощью потенциометрического титрования. Полученные значения констант устойчивости ($\lg K(\text{CuL}_1)=15,6\pm 0,1$, $\lg K(\text{CuL}_2)=16,8\pm 0,1$, $\lg K(\text{CuL}_3)=22,4\pm 0,1$) позволяют сказать, что эти комплексы представляют интерес для дальнейших исследований с целью применения их производных в составе радиофармпрепаратов.

В данной работе были получены комплексы ^{64}Cu и ^{61}Cu с тремя лигандами. Были подобраны ТСХ-системы для определения эффективности мечения, оптимальные концентрации каждого лиганда и значения pH для получения комплексов.

Для изучения устойчивости комплексов в условиях *in vitro* растворы, содержащие комплексы и ацетатный буфер, смешивали с 10-кратным (по объему) избытком сыворотки крови (при температуре 37 °C). Затем белки сыворотки осаждали этанолом в определенные моменты времени и получали зависимость доли перехелатированного белками радионуклида от времени.

Наиболее устойчивым оказался комплекс с лигандом 2 – 78% комплекса оставались несвязанными с белками в первую минуту (с лигандом 1 – 13%, с лигандом 3 – 40%).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-73-10035

Применение мессбауэровской спектроскопии для диагностики функциональных групп гуминовых веществ

Зимбовская М.М.

Аспирант 4 г.о.

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

E-mail: anuchina_mariya@mail.ru

Воды открытых водоемов, почвы и органогенные породы содержат в своем составе высокомолекулярные органические соединения природного происхождения - гуминовые вещества (ГВ). ГВ, обладая большим количеством разнообразных функциональных групп, способны вступать в окислительно-восстановительные, сорбционные и комплексообразующие взаимодействия с железом, как одним из самых распространённых в земной коре элементом.

Ранее нами было показано, что ГВ в зависимости от структурно-группового состава, связанного с их происхождением, способны избирательно сорбироваться на слабоосновных анионитах (СОА). Так в случае ГВ угольного происхождения сорбция на СОА осуществляется благодаря карбоксильным группам в ароматических фрагментах, тогда как для производных лигносульфонатов, взаимодействие реализуется посредством сильнокислотных сульфогрупп. Таким образом, в процессе сорбции ГВ на СОА осуществляется фракционирование отдельных функциональных групп природных полиэлектролитов, что позволяет исключить их из дальнейших взаимодействий, например, с ионами железа. Следовательно, железо, являясь мессбауэровским элементом, может выступать в качестве зонда структурных фрагментов ГВ способных к образованию координационных связей.

Для демонстрации возможностей такого подхода фракционирования функциональных групп ГВ в настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии изучали импрегнированный ГВ СОА после адсорбции на нем растворов хлорида железа-57. Рассматривали два препарата ГВ: гумат калия угольного происхождения - «Сахалинский» и выделенный из лигносульфонатов гумат натрия - «Лигногумат». Мессбауэровские спектры получали как для влажных замороженных до температуры жидкого азота продуктов адсорбции, так и для высушенных образцов при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры представляют собой уширенные, ассиметричные дублеты (рис.1), которые могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией двух или трех подспектров симметричных дублетов, соответствующих различным окружениям зондового атома.

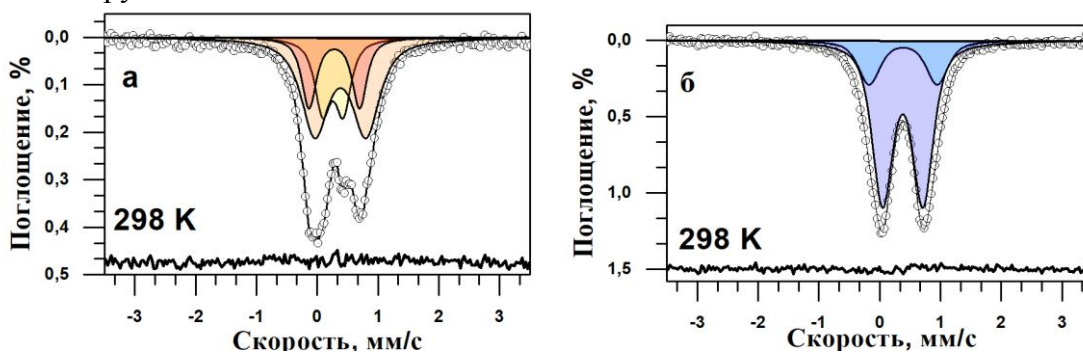


Рис.1. Мессбауэровские спектры, после взаимодействия железа-57 с гуматами: а) калия - «Сахалинский», б) натрия - «Лигногумат», импрегнированными на СОА.

Таким образом, в работе апробирована методика фракционирования функциональных групп ГВ для изучения природы связи «ГВ – железо». Показано, что железо может занимать две или три неравнозначные позиции при связывании с фракционированными по функциональным группам ГВами.

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством Панкратова Д.А.

Радиационная устойчивость сорбентов в медицинских генераторах $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$.

Зобнин В.А.

Студент, 6 курс

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

E-mail: vladislav-zobnin@yandex.ru

^{225}Ac ($T_{1/2} = 9,9$ д.) и ^{213}Bi ($T_{1/2} = 45,6$ мин.) являются одними из наиболее перспективных альфа-эмиттеров. Высокая линейная передача энергии и небольшой пробег в биологических тканях α -частиц в сравнении с β -частицами позволяет эффективно уничтожать отдельные клетки и их скопления (микрометастазы, клетки лейкемии), не повреждая здоровые ткани.

Получать ^{213}Bi , являющийся продуктом распада ^{225}Ac , удобно с помощью изотопных генераторов из-за его малого периода полураспада. Изотопные генераторы позволяют получать короткоживущие радионуклиды по стандартной относительно простой и экспрессной методике непосредственно в медицинском учреждении.

В литературе встречается несколько различных типов $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, с одним из них (прямой генератор на основе катионообменной смолы типа AG MP-50), проводятся клинические испытания. Исходная активность ^{225}Ac пока ограничивается возможностями его производства. В настоящее время предложена технология получения больших активностей ^{225}Ac , например, облучением природного тория протонами средних энергий [1]. С ростом активности растут и радиационные и радиолитические нагрузки на сорбент, поэтому обоснованным является вопрос устойчивости таких сорбентов.

В рамках данной работы рассмотрены шесть сорбентов: UTEVA Resin, AC Resin, AG 50-MP, Sr Resin, DGA Resin и TRU Resin, первые три используются в существующих генераторах, описанных в литературе, остальные применяются при выделении актиния из облученного протонами тория, соответственно также подвергаются высоким радиационным нагрузкам и определение устойчивости данных материалов является важным вопросом в производстве медицинского актиния.

Для каждого сорбента были подобраны условия облучения, дозы облучения от 300 кГр до 2 МГр, и один образец оставался необлученным для изучения химической устойчивости. Облучение проводилось в институте физической химии и электрохимии РАН на линейном ускорителе электронов.

Радиационную устойчивость сорбентов изучали, рассматривая следующие их характеристики – это массовый коэффициент распределения, который определяли экспериментально, из него вычисляется коэффициент удерживания, и третий параметр – емкость сорбента.

Коэффициенты удерживания и емкость сорбентов определяли методом радиоактивных индикаторов, для чего использовали растворы радионуклида с носителем (емкость сорбента) и без носителя (коэффициенты удерживания). Результаты эксперимента контролировались методом гамма-спектрометрии.

Результаты настоящей работы актуальны при использовании рассмотренных сорбентов в условиях радиационного воздействия, и, в частности, будут использованы при разработке $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторной системы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10465).

Литература

1. Aliev, R. A., Ermolaev S. V., Vasiliev A. N. et al. Isolation of medicine-applicable actinium-225 from thorium targets irradiated by medium-energy protons // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2014, №32(5), p. 468–477.

Изучение взаимодействия железа с нитратами щелочных металлов

Зорин И.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: zorin_igor@list.ru

Перспективный метод получения различных неорганических соединений и материалов, который отличается высокой технологичностью, простотой в управлении и низкой стоимостью оборудования и реагентов, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Ранее была предложена технология получения методом СВС соединений железа в высших степенях окисления (с.о. +4, +5, +6) [1]. Из синтезированных таким образом материалов с помощью выщелачивания водой могут быть получены растворы ферратов, концентрации которых зависят от условий проведения СВС. Для увеличения содержания целевого феррат-иона необходимо понимание механизмов протекания указанного СВС.

С этой целью в работе изучали взаимодействие железа со смесью нитратов калия и натрия в условиях СВС. Для этого варьировали относительное содержание солей калия и натрия в исходной шихте с шагом не более 5% при сохранении общего содержания нитрат-ионов. Взаимодействие исходных веществ и образующиеся в результате СВС продукты исследовали комплексом физико-химических методов. Так методами видеографии и термического анализа (ТА) изучены кинетические характеристики СВС для образцов с относительным содержанием калия 0, 80 и 100%. Показано, что даже частичное замещение нитрата калия на нитрат натрия снижает скорость распространения волны превращений. С другой стороны, согласно данным ДТА взаимодействие исходных веществ с содержанием калия от 30 до 100 мол. % сопровождается двумя экзоэффектами, тогда как при меньшем содержании калия наблюдается только один экзоэффект. Продукты взаимодействия исходных веществ, содержащих 100 и 80% калия, после первого и второго экзоэффектов исследовали методами мессбауэровской спектроскопии (МС), СЭМ и ДТА. Конечные продукты СВС изучены методом МС для всего диапазона содержания нитрата калия. По данным МС при комнатной температуре продукты СВС всех образцов содержат компоненты, относящиеся как к исходному металлическому железу, так и к соединениям железа в с.о. от +2 до +4, причем содержание соединений железа (+4) в зависимости от состава исходной шихты составляло от 1.0 до 14.7%. Выщелачивание полученных продуктов СВС приводит к диспропорционированию соединений железа (+4) до соединений железа (+6) и (+3), с образованием растворов феррат-ионов, характеризующихся наличием полос поглощения при 510 и 800 нм. На основании полученных спектрофотометрических данных определена зависимость выхода феррат-ионов от соотношения щелочных металлов в исходных прекурсорах. Таким образом, в рамках данной работы показано, что взаимодействие металлического железа с нитратами щелочных металлов, протекает по сложному, как минимум, двухстадийному механизму, а состав конечных продуктов СВС зависит от соотношения компонентов в исходной шихте.

Литература

1. Панкратов Д.А., Макунин А.В., Малин А.Г. // Патент РФ «Композиция для синтеза кислородных соединений железа со степенями окисления (+4), (+5) и (+6), способ её получения и способ её применения». RU 2600346.

**Комплексообразование меди, иттрия, висмута с конъюгатами ингибиторов
простатического специфического мембранного антигена**

Калмыкова Т.П., Мачулкин А.Э.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: taisia2906@rambler.ru

Рак предстательной железы является наиболее распространенным злокачественным новообразованием у мужчин, и второй по значимости причиной смерти от рака. Несмотря на то, что рак предстательной железы является медленно растущим видом рака, он потенциально смертельный при метастазировании. Таким образом, его раннее выявление важно для эффективного лечения.

Простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) является хорошо известной мишенью для диагностических и потенциальных терапевтических применений, т.к. почти все опухоли предстательной железы демонстрируют сверхэкспрессию PSMA как в первичных, так и в метастатических очагах, поэтому молекулы, содержащие радионуклид, обладающие сродством к ПСМА, могут использоваться как биологические векторы в диагностике и терапии РПЖ.

В нашей работе использовались ингибиторы ПСМА на основе мочевины NODAGA-ПСМА и DOTA-ПСМА, которые были синтезированы на кафедре органической химии МГУ. Были использованы как стабильные катионы металлов, так и радионуклиды для отработки методики связывания конъюгатов ингибиторов ПСМА с радионуклидами.

Стехиометрия, а также константа комплексообразования для комплекса Cu-NODAGA-ПСМА определены методом спектрофотометрического титрования. Полученное значение константы комплексообразования отличается от известного из литературы значения для комплекса Cu-NOTA ($\lg K = 20-22$), что может свидетельствовать о влиянии пептидной части на связывание катиона.

Константы комплексообразования Bi-DOTA-ПСМА и Y-DOTA-ПСМА были рассчитаны с использованием метода тонкослойной хроматографии в присутствии или отсутствии конкурирующего хелатора ДТРА с дальнейшим измерением радиоактивности методом γ -спектрометрии или жидкостно-сцинтилляционного счета (ЖСС). Рассчитанные значения константы аналогично Cu-NODAGA-ПСМА немного отличаются от значений для комплексов с самим лигандом DOTA.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы: «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу» (Номер договора 752/17).

**Последовательное выщелачивание Pu из донных осадков водоемов В-17 и В-4
ПО "Маяк"**
Кангина О. А.

Студент, 3 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

E-mail: kangina1998@mail.ru

Донные осадки играют роль «геохимического барьера» в процессах миграции радионуклидов. Подвижность радионуклидов в донных осадках зависит от механизмов прочности связи и поглощения, которые определяются химическими свойствами радионуклидов, состоянием и формами их присутствия в осадках, физико-химическими особенностями донных отложений и их сложным особым минералогическим и химическим составом, что определило актуальность данной работы. Исследуемые водоемы: В-17 «Старое болото» ($S_{\text{поверх.водн.зек.}} = 0,13 \text{ км}^2$, $V_{\text{воды}} = 0,3 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, $A_{\text{Pu}} = 5,2 \cdot 10^{14}$ Бк) и В-4 ($S_{\text{поверх.водн.зек.}} = 1,3 \text{ км}^2$, $V_{\text{воды}} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, $A_{\text{Pu}} = 6 \cdot 10^8$ Бк) [1]. Целью исследования было определить формы нахождения $^{238,239,240}\text{Pu}$ в донных осадках водоемов В-17 и В-4 ПО «Маяк».

Последовательное выщелачивание радионуклидов проводили по методу Тессьера [2]. В методике исследовали пять фракций: обменная (MgCl_2), Fe-Mn оксидная ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), карбонатная (NH_4Ac), связанная с органическими веществами (30% H_2O_2) и нерастворимая ($\text{HNO}_{3\text{конц}}$, HF , $\text{HCl}_{\text{конц}}$). Для оценки статистических погрешностей метод был проведен для трех образцов донных осадков.

Из полученных фракций, используя смолу анионит АВ-17х8 был выделен плутоний. Определение удельной активности было выполнено соосаждением плутония на фильтры с фторидами церия и дальнейшим измерением на α -спектрометре (CANBERRA Model 7401).

Исходная активность осадка составляла $3,8 \cdot 10^4$ Бк. Использовали по три образца донных осадков каждого водоема ($m=0,05\text{г}$). В качестве метки радиохимического выхода использовали Pu-236. Были подтверждены литературные данные о распределении плутония среди фракций, независимо от его изотопа. Также результаты показали, что изотопы плутония преимущественно находятся в биологически недоступной, неподвижной фракции (85%), в оксидной - 13%, остальные содержат равное соотношение. Перевод в подвижное состояние возможен только под действием сильных кислот-окислителей. Это может указывать на возможность образования микрочастиц диоксида плутония или аморфных коллоидных частиц, которые, старея, уменьшают миграционную способность изотопов Pu.

Литература

1. Стукалов П.М. Промышленный водоем ПО «Маяк» Старое Болото. Общая характеристика и история эксплуатации // Вопросы радиационной безопасности. 2000
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

Закономерности поступления радона в здания г. Балей Забайкальского края

Карл Л.Э.

Магистр 2 курса)

Российский университет дружбы народов, экологический факультет, Москва, Россия

E-mail: lidiakarl@yandex.ru

По данным Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ), наибольшая часть дозы облучения, получаемой населением в обычных условиях, определяется природными источниками ионизирующих излучений.

Разные исследования показали, что до 80 % от общей получаемой населением дозы формируется за счет радиоактивного газа радон (^{222}Rn) и продуктов его распада, которые, доказано, вызывают радиационно-индуцированный рак легкого. Население, в том числе дети, проводят более 70 % времени в жилых и общественных зданиях, в связи с этим, контроль его содержания в помещениях необходим.

В рамках контрактных работ в ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России провели обследование жилых и общественных зданий г. Балей на содержание радона в помещениях. В качестве основного средства измерения использовались пассивные экспозиметры РЭИ-4 из комплекта аппаратуры «ТРЕК-РЭИ-1М», размещаемые в обследуемых помещениях на 2 – 4 месяца в теплый и отопительный период года.

Целью данной работы является установление закономерностей поступления радона в здания г. Балей Забайкальского края.

Провели статистическую обработку данных. Значения объемной активности радона (OARn) подчиняются логнормальному закону распределения.

Был рассчитан критерий Стьюдента для выборок значений OARn в зависимости от различных факторов. Было обнаружено:

1. Различие между значениями OARn в отопительный и теплый периоды статистически незначимо. ($t=0,74$, $P>0,05$);

2. Различие между первыми этажами и этажами выше статистически значимо ($t=5.35$, $P<0.05$), что говорит о преимущественном конвективном поступлении радона в здания;

Наибольшие значения OARn относятся к деревянным одноэтажным зданиям, старой постройки. Причиной превышений являются, прежде всего, геологические особенности территории.

Провели картирование территории по потенциальной радоноопасности и проанализировали корреляции с геологическими картами. Выяснили, что участки с превышениями OARn в зданиях расположены вдоль геологического разлома, а также на суглинках и глинах.

Полученные данные послужат основой для наиболее эффективных мероприятий по снижению уровня радона в зданиях г. Балей.

Взаимное влияние лизоцима и даларгина при конкурентной адсорбции на границе раздела фаз водный раствор-ксилол

Касперович А.В.

Магистр, 1 год обучения

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

E-mail: aleksandra-kasperovich@mail.ru

Олигопептид тирозил-D-аланил-глицил-фенилаланил-лейцил-аргинина диацетат, известный под названием даларгин, применяется для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки. При попадании в организм лекарственный препарат контактирует с белками с возможным образованием комплексов. В литературе отсутствуют данные о влиянии белков организма на свойства даларгина и наоборот.

Целью данного исследования было определение взаимного влияния белка лизоцим и даларгина на коллоидно-химические свойства в системе несмешивающихся жидкостей. Лизоцим выбран в качестве объекта исследования поскольку этот белок входит в состав слизистых оболочек человека.

Для проведения экспериментов использовали меченые тритием лизоцим и даларгин полученные с помощью метода термической активации трития и очищенные с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (эксклюзионной и обращеннофазовой соответственно).

Исследование коллоидно-химических свойств смеси лизоцим-даларгин проводили с помощью метода сцинтиллирующей фазы, модифицированного для исследования смесей веществ [1]. Растворы даларгина и лизоцима готовили в Na,K-фосфатном буфере (PBS, pH 7,3±0,1; 0,16 М). Концентрацию лизоцима в растворе поддерживали постоянной 0,01 г/л, концентрацию даларгина меняли от 0,01 до 1 г/л. К раствору [³H]вещества добавляли раствор второго компонента, не содержащий радиоактивную метку. Аккуратно добавляли органическую фазу, в качестве которой использовали пара-ксилол с добавкой 2,5-дифенилоксазола. Двухфазные системы инкубировали в течение 2 суток при температуре 25°C. Измеряли скорость счета β-излучения трития в двухфазной системе и в аликвоте органической фазы. Таким образом, определяли количество меченого вещества в объеме ксилола и на межфазной границе жидкость-жидкость на фоне другого нерадиоактивного компонента.

В докладе обсуждается влияние даларгина на коэффициент распределение лизоцима между фазами и его адсорбцию на межфазной границе жидкость-жидкость, а также влияние лизоцима на адсорбцию даларгина на межфазной границе и его коэффициент распределения в системе вода-ксилол.

Константу образования комплекса лизоцим-даларгин в объеме водной фазы определяли из данных флуоресцентного анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_a_вед).

Литература

1. M.G. Chernysheva, O.A. Soboleva, G.A. Badun // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2012. V. 409 P. 130-137

Термодинамический изотопный эффект трития в растворе нитрата натрия

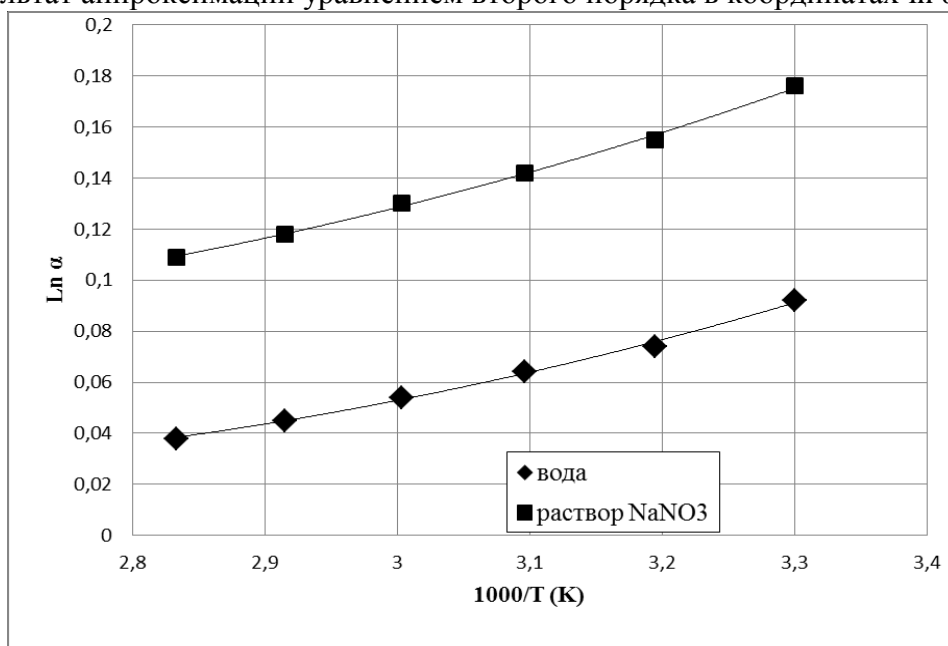
Кондакова Ю.В., Покальчук В.С., Шестаков И.А.

аспирант 3 года обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт
материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия

E-mail: yulyochick@mail.ru

Деятельность предприятий ядерного топливного цикла связана с образованием большого количества жидких радиоактивных отходов, содержащих тритий. Тритий является одним из самых подвижных радионуклидов. В настоящее время не существует барьеров, препятствующих поступлению трития в окружающую среду: ни биологических, ни искусственных. Биологическая опасность трития может быть не до конца оцененной, так как, являясь изотопом водорода, тритий способен проникать в биологические ткани и молекулы и замещать собой неактивный протий. Поэтому его необходимо улавливать и концентрировать непосредственно на тех предприятиях ядерной энергетики, где возможно его попадание в окружающую среду. Однако существующие способы извлечения трития из технологических сред весьма энергозатратны. Это делает актуальным тему настоящего исследования по определению термодинамических изотопных эффектов трития в растворах борной кислоты. В связи с этим нами было исследовано изотопное равновесие трития в системе «водяной пар – водный раствор NaNO_3 » при различных температурах T . Полученные значения коэффициента разделения α при концентрации NaNO_3 30% мас. представлены на следующем рисунке, где точки соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии – результат аппроксимации уравнением второго порядка в координатах $\ln \alpha - 1/T$.



Из полученных данных следует, что коэффициент обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$ для раствора соли при 70-80 °С оказывается в три раза больше, чем для чистой воды [1]. Причина этого «солевого» эффекта – дополнительные электростатические и обменные взаимодействия растворенных ионов с молекулами воды. Таким образом, при добавлении к тритийсодержащей воде растворимого в ней хлорида лития термодинамический изотопный эффект усиливается, что может быть использовано при выделении трития методом солевой ректификации.

Эта работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-33-00225.

Литература

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: ИздАТ, 2000. С.189.

Комплекс висмута с бензоазакраун-эфиром: получение и устойчивость

Конопкина Е.А.¹, Матазова Е.В.¹, Пашанова А.В.²

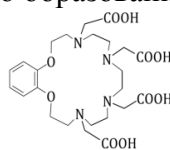
Студент 4 курс специалитета

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской Академии наук

E-mail: konopkina.kate@gmail.com

Использование перспективных альфа-излучателей ²¹²Bi и ²¹³Bi для терапии связано с необходимостью выбора подходящего хелатирующего агента. Соответствующий лиганд должен обеспечивать надежное удерживание иона металла и конъюгацию с биологическим вектором, который отвечает за доставку радионуклида к поврежденным тканям. Используемые в настоящее время лиганды обладают рядом недостатков. Так, H₄DOTA медленно связывает катионы металлов, а комплексы с H₅DTPA оказываются недостаточно устойчивы *in vivo*. В качестве хелатирующего агента был предложен азакраун-эфир L, обладающий высокой скоростью образования комплекса при T_{комн.}



Методом потенциометрического титрования были определены константы протонирования лиганда, необходимые для расчета константы устойчивости комплекса.

С использованием методов экстракции и гамма-спектрометрии по линии E=570кэВ ²⁰⁷Bi (T_{1/2}=31,5лет) была определена стехиометрия комплекса (1:1) и вычислена константа устойчивости комплекса lgK_{BiL}=34±1.

Для экспериментов по подбору условий синтеза комплекса и оценке устойчивости *in vitro* использовали метод ТСХ. В качестве неподвижной фазы использовалась целлюлоза на алюминиевой подложке, в качестве элюента - NaOH (0,01 М): NaCl (0,9%). Долю свободного Bi³⁺ и комплекса контролировали с помощью гамма-спектрометрии.

Элюент	Bi-blank	BiL
NaOH (0,01M): NaCl (0,9%)	R _f =0	R _f =0,7-0,9

Была определена степень мечения комплекса при варьировании концентрации лиганда. Показано, что уже для концентраций 10⁻⁴ М степень мечения достигает 94±4%.

Исходя из концентрации лиганда, обеспечивающей достаточную степень мечения, были проведены исследования устойчивости комплекса в изотоническом растворе и 100-кратном избытке сывороточных белков. Показано, что комплекс устойчив (94±4%), по крайней мере, в течение 2 суток. Идентичность комплекса в присутствии избытка хлорид-ионов и сывороточных белков подтверждена методом ТСХ.

Высокая устойчивость комплекса в биологических средах согласуется с высоким значением константы устойчивости, что позволяет сделать вывод о перспективности данного хелатора и необходимости дальнейших экспериментов по оценке устойчивости комплекса BiL *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке гранта: РФФ 18-73-10035.

**Сорбция ^{99}Tc на наноалмазах детонационного синтеза
Корсакова В.А.^{1,2}, Гаращенко Б.Л.², Яковлев Р.Ю.²**

Студент, 4 курс специалитета

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

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
Россия*

E-mail: korsavik2@mail.ru

В настоящее время радионуклиды активно используются в диагностике и терапии раковых заболеваний. Всё больше исследований проводится на основе радиофармацевтических препаратов (РФП). $^{99\text{m}}\text{Tc}$ является одним из самых перспективных и распространенных радионуклидов, пригодных для применения в ядерной медицине. На его основе выпускается множество РФП, которые имеют определенную тропность к органам за счет размеров и свойств комплексообразующего органического лиганда или белковых глобул, например, альбумина [1]. Однако введение радиоактивного изотопа в организм человека ведет к возникновению риска развития неблагоприятных побочных последствий. Поэтому главной задачей (РФП) является адресная доставка радионуклида к очагу поражения с помощью систем доставки.

Детонационный наноалмаз (ДНА) обладает уникальными свойствами: малый размер частиц (4-5 нм), высокоразвитая удельная поверхность (250-400 м²/г); наличие на поверхности большого количества функциональных групп, радиационная стойкость, биосовместимость, нетоксичность, что делает его перспективным наноносителем для диагностики и лечения широкого спектра заболеваний человека [2].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбционного поведения ^{99}Tc на поверхности модифицированного ДНА марки УДА-ТАН (СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург), определение степени извлечения радионуклида из модельных сред.

Для создания условий надежного закрепления радионуклидов на поверхности ДНА необходима его предварительная модификация и создание на поверхности функционального слоя, способного удерживать радионуклид. Модифицирование поверхности ДНА осуществлялось путем газо- и жидкофазными химическими реакциями. Были получены ДНА с -Н, -ОН, -СООН, -NH₂ функциональными группами и рядом привитых веществ-комплексонов. В результате были получены данные по кинетике сорбции ^{99}Tc на промышленных и модифицированных образцах ДНА. Показана зависимость сорбции от концентрации ДНА. Рассчитаны K_d для каждого типа сорбента. Предложен механизм удерживания ^{99}Tc на поверхности модифицированных ДНА.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-33-01140 мол_а.

Литература

1. Chokkappan, K., Kannivelu, A., Srinivasan, S., & Babut, S. B. Review of diagnostic uses of shunt fraction quantification with technetium-99m macroaggregated albumin perfusion scan as illustrated by a case of Osler-Weber-Rendu syndrome. *Annals of thoracic medicine*. 2016. 11(2), p. 155.
2. Yakovlev, R.Y., Solomatin, A.S., Leonidov, N.B., Kulakova, I.I., Lisichkin, G.V. Detonation diamond – a perspective carrier for drug delivery systems. *Russ. J. Gen. Chem*. 2014. 84(2), p. 379.

Влияние pH и ионной силы на образование комплексов U(VI) с глюконат-ионом

Костин М.С.

Студент 6 курса

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: maxim01234@yandex.ru

Комплексообразование депротонированных форм D-глюконовых кислот (α -изосахарината и D-глюконата), являющихся продуктами деградации целлюлозы, с уранильным ионом (UO_2^{2+}) представляет интерес из-за появления таких соединений в местах захоронения ядерных отходов [1]. Комплексы уранил-D-глюконата проявляют высокую стабильность в основных условиях, что особенно важно для хранилищ, т.к. присутствие цемента обеспечивает щелочную среду. Если отходы не поддерживаются в приемлемых условиях, они могут стать источником радиоактивного загрязнения [1, 2].

Линейный уранил-ион $[O=U=O]^{+2}$ является жестким ионом и имеет тенденцию образовывать связи с кислородсодержащими лигандами в его экваториальной плоскости. В случае D-глюконата известно, что карбоксильная группа лиганда принимает участие в комплексообразовании. Различные структуры были предложены как для кислых, так и для щелочных условий. В кислых условиях предпочтительным является 4- или 5-членное хелатное кольцо, в то время как при высоком pH имеется доказательство наличия только 6-членного кольца [2,3].

Целью данной работы было определить влияние pH и ионной силы на образование комплексов U(VI) – глюконат. Так как растворы, содержащие уран (VI) и избыток глюконата натрия, поглощают свет в ближней ультрафиолетовой области [4, 5], то в качестве основного метода исследования использовалась спектрофотометрия. Спектры поглощения урана(VI) анализировались в зависимости от концентрации глюконат-иона, значения pH, ионной силы. Измеренное светопоглощение увеличивается с повышением концентрации глюконата в системе [5]. Кроме того, отмечено смещение длины волны светопоглощения, что указывает на образование комплексов U(VI) – глюконат. Данные исследования позволяют определять константы устойчивости комплексов U(VI)-GH₄ в широком диапазоне условий.

Литература

1. Zhang, Z., Helms, G., Clark, S. B., Tian, G., Zanonato, P., & Rao, L. Complexation of Uranium (VI) by Gluconate in Acidic Solutions: a Thermodynamic Study with Structural Analysis. *Inorganic Chemistry*, (2009), 48(8), 3814–3824.
2. Macgregor, S. A. Computational chemistry of molecular inorganic systems. *Dalton Transactions*, (2011), 40(42), 110657.
3. Sawyer, D.T.: Metal–gluconate complexes. *Chem. Rev.* (1964), 64, 633–643.
4. Sawyer, D.T., Kula, R.: Uranium (VI) gluconate complexes. *Inorg. Chem.* (1962), 1, 303–309 (1962).
5. Colàs, E., Grivé, M., & Rojo, I. Complexation of Uranium (VI) by Gluconate in Alkaline Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, (2013), 42(7), 1545–1557.

Изучение продуктов восстановления U(VI) гидразином в различных условиях

Краснова К.Г., Неволин Ю.М., Гербер Е.А.

Студентка 4 курса

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

E-mail: krnkrsnv@gmail.com

Одним из наиболее распространенных материалов топливных элементов современных энергетических реакторов является диоксид урана UO_2 . В промышленности традиционно используется способ получения изделий на его основе, заключающийся в высокотемпературном восстановлении соединений U(VI) до U(IV) с последующим спеканием в восстановительных атмосферах на основе H_2 . Однако известны альтернативные способы получения UO_2 , позволяющие исключить его энергоёмкий синтез в жестких условиях. Одним из таких подходов является восстановительное осаждение соединений U(VI) гидразин-гидратом ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Указанный процесс протекает при относительно низких температурах (менее 200 °C) и позволяет получать порошки UO_2 надлежащего качества. Однако структура промежуточных продуктов осаждения и продуктов их восстановления при термической обработке не является достоверно установленной к настоящему моменту. Нами была предпринята попытка восполнить указанные пробелы, что и стало целью данной работы.

Исходные осадки в системе U(VI)-гидразин получали постепенным добавлением 0.1 – 3 М гидразин-гидрата к 0.1 М раствору $UO_2(NO_3)_2$ при постоянном перемешивании в течение 15 минут. По данным жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии нами было показано, что в течение первых пяти минут наблюдается полное осаждение продукта реакции желтого цвета.

Спектр оптического поглощения взвесей осадков содержал набор сильно уширенных полос поглощения, характерный для катиона уранила. Спектры оптической люминесценции осадков были получены только при температуре кипения жидкого азота, т.к. при комнатной температуре наблюдалось тушение люминесценции. В спектре люминесценции осадка, полученного под действием 0.1 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ в районе $\lambda = 550$ нм наблюдался набор полос, характерный для уранильного фрагмента структуры. При этом осадки, полученные действием 3 М $N_2H_4 \cdot H_2O$, не люминесцировали. Спектры комбинационного рассеяния полученных осадков содержали полосы колебаний, аналогичные таковым для оксигидроксидов U(VI) со структурой скупита. Фазовый состав образующихся осадков изучали методом порошковой дифракции. Одним из предположений о структуре образующихся осадков было то, что аналогичные продукты осаждения могут наблюдаться в системе U(VI)-аммиак, что и подтвердилось далее. В случае осаждения 0.1 М раствором $N_2H_4 \cdot H_2O$ наиболее интенсивными являлись отражения, соответствующие соединению с брутто-формулой $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, помимо этого, наблюдали рефлексы фазы состава $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$. При использовании 3 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ наблюдали аналогичную картину, при этом возрастало содержание аморфизованного продукта осаждения. Таким образом, можно сделать вывод, что полученные продукты осаждения в системе U(VI)- $N_2H_4 \cdot H_2O$ представляют собой гидразинаты, чья природа схожа с аналогичными продуктами осаждения U(VI) аммиаком. Далее изучали процесс восстановления урана в полученных гидразинатах как в маточном растворе в присутствии гидразина, так и в твердом виде. Для этого использовали методы термогравиметрии с идентификацией газообразных продуктов реакции, порошковой дифрактометрии с возможностью нагрева образцов и просвечивающей электронной микроскопии. Полученные в ходе экспериментов результаты в настоящее время уточняются.

Физико-химические формы Pu(VI) в водных и высокосолевых растворах

Кузенкова А.С.

Студент, 1 з/о магистратуры

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kuznastya@mail.ru

Растворимость и образование различных физико-химических форм плутония в водных и высокосолевых растворах представляют особый интерес для создания надежных хранилищ радиоактивных отходов в подземных солевых шахтах. При захоронении отходов для их стабилизации часто используются цементные материалы. При попадании воды в хранилища возможна коррозия цементной матрицы с плутонием с образованием высокосолевых растворов и последующей его миграцией. Изотопы плутония проявляют химическую и радиологическую токсичность, а также имеют высокоэнергетический альфа-распад и чрезвычайно большие периоды полураспада. Именно поэтому миграция плутония и загрязнение окружающей среды являются одной из важнейших проблем на сегодняшний день. В растворах плутоний может присутствовать в четырёх степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI), причём химическое поведение каждой из них отличается. Ранее в литературе уже была изучена растворимость четырёх- и пентавалентного плутония в водных и высокосолевых растворах, но до сих пор отсутствуют данные по растворимости Pu(VI).

Целью данной работы является определение физико-химических форм плутония в водных и высокосолевых растворах. Для её достижения были поставлены следующие задачи: синтез раствора Pu(VI), контроль процесса осаждения твёрдой фазы из водного раствора при различных значениях pH, а также исследование образования физико-химических форм Pu(VI) в водных растворах методом спектрофотометрии в видимом диапазоне.

Были приготовлены 5 растворов Pu(VI) в воде при различных значениях pH: 4,2; 6,7; 8,85; 9,4 и 12,2. Эксперименты по растворению проводились на воздухе при нормальных условиях. С течением времени наблюдалось постепенное увеличение процента осаждения из раствора, однако при высоких значениях pH > 8 после 130 часов осадок начинает постепенно растворяться. Спектрофотометрические данные показали, что при повышении значений pH, пик, соответствующий Pu(VI) (830 нм) постепенно смещается в сторону больших длин волн с образованием различных гидролизных форм: PuO_2OH^+ (842 нм), $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (845 нм), $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4^0$ (850 нм) и $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ (864 нм). К тому же, наблюдается постепенное восстановление Pu(VI) до Pu(V) (при pH < 10) и до Pu(IV) (при pH = 12).

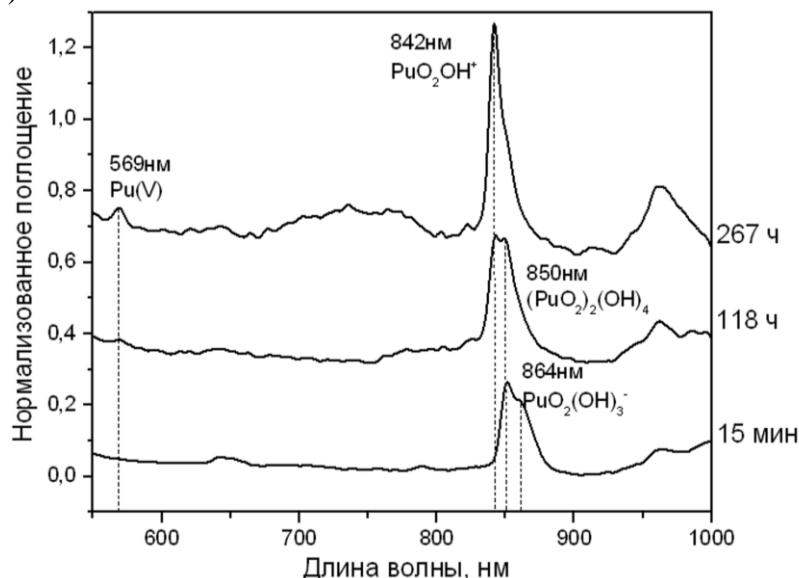


Рисунок 1. Спектр поглощения раствора Pu(VI) при pH=9,4

Влияние хлоридов на свойства магний-калий-фосфатного компаунда

Куликова С.А., Белова К.Ю.

Младший научный сотрудник, аспирант

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

Развитие атомной энергетики России ориентировано на замыкание ядерного топливного цикла с использованием реакторов на быстрых нейтронах (БН). Для переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) реакторов БН предложена комбинированная (гидрометаллургическая и пирохимическая) технология, которая позволит перерабатывать СНУП ОЯТ с малым временем выдержки и обеспечит высокую степень очистки делящихся материалов. В результате пирохимической переработки СНУП ОЯТ, то есть растворения его в расплаве LiCl-KCl с последующим электролитическим осаждением урана и плутония, отработавший электролит (LiCl-KCl) не подлежит рециклированию и после многоступенчатой очистки является удаляемым РАО, относящимся к высокоактивным отходам (ВАО).

Согласно действующей концепции обращения с ВАО перед длительным хранением и/или захоронением их необходимо переводить в устойчивые твердые компаунды, что способствует максимальной радиоэкологической безопасности для окружающей среды. В настоящее время в качестве матричных материалов для отверждения данного вида ВАО рассматривают стекло и цемент, однако хлориды негативно влияют на свойства этих материалов. В этой связи актуальность работы состоит в необходимости продолжать поиск эффективных матричных материалов для иммобилизации новых и сложных видов ВАО, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов. К перспективным матричным материалам для иммобилизации ВАО, обеспечивающих невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду, относят магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [1], являющуюся синтетическим аналогом природного минерала К-струвит.

Синтезированы образцы МКФ компаунда путем отверждения CsCl (до 15 мас.%) и имитатора отработавшего электролита LiCl-KCl-CsCl (до 20 мас.%), в том числе были получены компаунды, содержащие до 28,6 мас.% цеолита с целью предварительного связывания цезия. Изучены фазовый состав, структура, механическая прочность, термическая (180°C; 450°C) и гидролитическая (в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 (23±2)°C и тестом РСТ (90±2)°C) устойчивость полученных компаундов. Установлено, что полученные компаунды состоят из основной кристаллической фазы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, а цезий входит в структуру основной фазы путем замещения ионов калия на цезий. Введение цеолита увеличивает механическую прочность, термическую и гидролитическую устойчивость компаундов. Механическая прочность образцов, содержащих цеолит, составляет 20-30 МПа, что значительно превышает требования НП-019-15 к цементному компаунду (не менее 4,9 МПа). Скорость выщелачивания Cs из компаундов (наполнение LiCl-KCl-CsCl - 20 мас.%) при (23±2)°C составляет $<5,0 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут, а при (90±2)°C составляет $<2,9 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут., что соответствует требованиям НП-019-15 для цементного компаунда ($<10^{-3}$ г/см²·сут). Установлено, что физико-химические свойства МКФ компаунда после отверждения хлоридов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к цементному компаунду.

Литература

1. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Перспективы использования магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения жидких радиоактивных отходов // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2017. – Вып.2 (89). – С. 32-39.

Изучение продуктов фотоядерных реакций ^{74}Se

Куличенко А.М.,¹ Казаков А.Г.²

Студентка, 4 курс бакалавриата

¹Национальный исследовательский университет «МИФИ»,

Инженерно-физический институт биомедицины, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия

E-mail: mednucleus@gmail.com

Радионуклиды, испускающие позитроны, применяются для диагностики онкологических заболеваний. Одним из перспективных медицинских радионуклидов является ^{72}As ($T_{1/2} = 26$ ч, энергия позитрона = 2.5 МэВ), который может быть получен в генераторе из ^{72}Se .

В данной работе проводилось фотоядерное получение изотопа мышьяка ^{72}As из селена естественного изотопного состава. Образование ^{72}As происходит двумя путями – по прямой реакции $^{74}\text{Se}(\gamma, np)^{72}\text{As}$, а также в результате распада ^{72}Se , образующегося по реакции $^{74}\text{Se}(\gamma, 2n)^{72}\text{Se}$. Порошок облучали фотонами, полученными в результате торможения 55 МэВ электронов на вольфрамовой пластинке на разрезном микротроне в НИИЯФ МГУ. Гамма-спектры продуктов реакций регистрировали на спектрометре с детектором из сверхчистого германия [1]. Показано, что метод может быть использован для наработки ^{72}Se и ^{72}As .

Литература

1. Belyshev S.S., Ermakov A.N., Ishkhanov B.S., Khankin V.V., Kurilik A.S., Kuznetsov A.A., Shvedunov V.I., Stopani K.A., Studying photonuclear reactions using the activation technique. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 133-137, 2014.

**Комплексообразование Cu^{2+} и Bi^{3+} с пиколинат содержащими
азакраун-эфирами**

Лихошерстова Д.В.¹, Калмыкова Т.П.¹, Зубенко А.Д.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

E-mail: dasha91196@rambler.ru

Изотопы Cu^{2+} и Bi^{3+} находят широкое применение в радиомедицине, как для визуализации, так и для терапии раковых опухолей [1,2,3].

В настоящее время комплексообразование известных лигандов, применяемых в ядерной медицине, с медью и висмутом происходит либо при повышенных температурах [1], что чаще всего не приемлемо для биологических векторов, либо требует длительного времени реакции [1], что приводит к значительным потерям за счет радиоактивного распада. Таким образом, необходимо найти такие лиганды, которые бы образовывали устойчивый комплекс с данными радионуклидами за непродолжительное время и при невысоких температурах.

Одним из подходов для улучшения кинетики связывания макроциклическими лигандами металлов является добавление пиколиновых фрагментов [4], которые демонстрируют сильную координационную способность связывания переходных металлов в макроциклических и ациклических лигандах.

В данной работе исследовалось связывание новых лигандов с разным числом гетероатомов в макроцикле, содержащих фрагменты пиколиновой кислоты - МА-227 и МА-228 с катионами металлов.

Методом потенциометрического титрования были определены константы протонирования, а также константы комплексообразования данных лигандов с катионами висмута и меди.

Были изучены условия образования комплексов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), с дальнейшим измерением радиоактивности методом γ -спектрометрии. Для комплексов Cu -МА228, Cu -МА227, Bi -МА228 были подобраны условия проведения ТСХ, при которых возможно определение радиохимического выхода реакций меченя и соотношения связанный в комплекс - несвязанный катион.

Определены оптимальные условия получения комплексов Cu -МА228, Cu -МА227, при которых достигается максимальная степень меченя при минимальной концентрации лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №18-33-20152

Литература

1. M.S. Cooper, M.T. Ma. Comparison of ^{64}Cu -Complexing Bifunctional Chelators for Radioimmunoconjugation: Labeling Efficiency, Specific Activity, and in Vitro/in Vivo Stability. // Bioconjugate Chemistry. 2012. p.1029-1039.
2. Z. Cai and C.J. Anderson. Chelators for copper radionuclides in positron tomography radiopharmaceuticals. // LabCompRPCs. v57 .2014. p.224-230.
3. H. A Song. Efficient Bifunctional Decadentate Ligand 3p-C-DEPA for Targeted r-Radioimmunotherapy Applications. // Bioconjugate Chemistry. v22. 2011. p.1128-1135.
4. M.P. Lima, Z. Halime. Monopicolinate Cross-Bridged Cyclam Combining Very Fast Complexation with Very High Stability and Inertness of Its Copper(II) Complex. // InorgChem. v.53. 2014. p. 5269-5279.

Формы нахождения тяжелых естественных радионуклидов в дерново-подзолистой почве Московской области

Магомедова К.М.

Студент 2 курса магистратуры

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
факультет почвоведения, Москва, Россия*

E-mail: karina-mag07@yandex.ru

Было проведено измерение активности и изучение форм нахождения тяжелых естественных радионуклидов, путем выделения их методом последовательной экстракции Павлоцкой [1, 2]. Исследуемая почва была отобрана в пределах Московской области на территории УО ПЭЦ МГУ «Чашниково». Этот тип почв характерен для южной тайги, которая наиболее освоена и распахана среди остальных таежных подзон человеком [3]. Данные о поведении естественных радионуклидов могут быть интересны специалистам в сфере экологии и проектирования.

Установлено, что в целом ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th распределяются в исследуемой почве по элювиально-иллювиальному типу. Для всех трех изученных радионуклидов наибольшее значение активности отмечается в горизонтах ВТ1 и С. Четкой дифференциацией по профилю выделяется ^{226}Ra , существенно повышенное содержание его подвижных фракций наблюдается в нижних горизонтах, по-видимому, благодаря подзолистому процессу. Полученные результаты о формах нахождения подтвердили общие представления о том, что по миграционной способности радионуклиды выстраиваются в ряд $^{226}\text{Ra} > ^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$ [4, 5]. Радий наиболее склонен к образованию мобильных соединений. Уран с одной стороны, трудно выщелачивается из минеральной части, с другой стороны также способен образовывать подвижные соединения, хоть и в меньшей степени. Торий же имеет тенденцию к образованию труднорастворимых соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-04-00584 А.

Литература

1. Архипов Н.П., Федорова Т.А., Февралева Л.Т. Соотношение форм соединений тяжелых естественных радионуклидов в почвах // Почвоведение, 1986. № 1. – с. 69–72.
2. Горяченкова Т.А. Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды. Радиохимия, 2005. – М.: 47, №6. – с. 550-555.
3. Природные зоны СССР. Изд. 2-е, доп. и перераб. / Мильков Ф.Н./ - М.: Мысль. 1977. – 293с.
4. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И., Таскаев А.И. - Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) // Почвоведение, 2010 - № 6 - с. 698 –705.
5. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере. Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Алексахина Р.М./ – М.: Наука. 1990. – 368с.

**Разработка ускорительных мишеней из интерметаллидов актинидов для
получения и изучения химических свойств сверхтяжелых элементов**
*Мельник Е.В.¹, Аксенов Н.В.¹, Штайнеггер П.¹, Айхлер Р.², Пищальников И.Г.¹,
Божиков Г.А.¹, Дмитриев С.Н.¹*

Сотрудник

¹Объединенный институт ядерных исследований, лаборатория ядерных реакций им.

Г.Н. Флерова, Дубна, Московская область, Россия

²Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

E-mail: elizamelnik@jinr.ru

В свете создания первой в мире «Фабрики сверхтяжелых элементов» в ЛЯР ОИЯИ разработка новых технологий изготовления ускорительных мишеней является одной из важнейших проблем. Поскольку интенсивность пучков тяжелых ионов на новом ускорителе ДЦ-280 увеличена с 1 ч/мкА до 10 ч/мкА, к мишеням для получения сверхтяжелых элементов предъявляются строгие требования [1]. Они должны выдерживать высокие тепловые и радиационные нагрузки, т.е. должны быть химически стойкими, иметь необходимую механическую прочность и активное вещество мишени – актиниды, должно быть равномерно распределено по поверхности фольги 1-2 мкм тонким слоем 300-400 мкг/см². Среди методов, изготовления таких мишеней наибольшее распространение нашли – электроосаждение из растворов и напыление в вакууме. Новым подходом является получение мишеней из интерметаллических соединений актинидов [2]. Для получения таких мишеней мы предлагаем использовать подход, который совмещает достоинства каждого из вышеуказанного метода (рисунок 1).

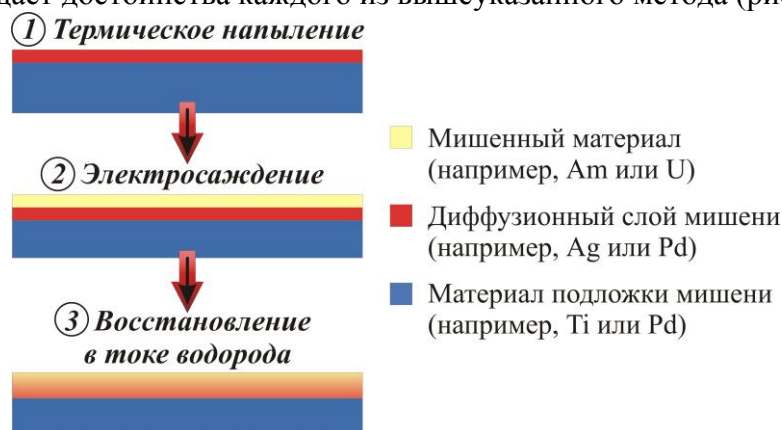


Рисунок 1 – Предлагаемый подход к изготовлению мишеней

Суть подхода состоит в трехэтапной подготовке мишени. Методом термического напыления на фольгу наносится «диффузионный слой» тугоплавкого металла, поверх которого методом молекулярного электроосаждения наносится слой актинидного материала с последующим совместным восстановлением в токе водорода при температуре 900 °С. В докладе обсуждается выбор комбинаций материалов для этих трех слоев, который основан на использовании модели «Eichler-Miedema» [3].

Литература

1. Dmitriev S.N., Popeko A.G. High-power radioactive targets as one of the key problems in further development of the research program on synthesis of new superheavy elements // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015, № 305(3). p. 927-33.
2. Usoltsev I. et al. Preparation of Pd-based intermetallic targets for high intensity irradiations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2012, Vol. 691. p. 5-9.
3. Rossbach H., Eichler B. Adsorption of metals on metal surfaces and the possibilities of its application in nuclear chemistry// Materials science (B2240). 1984, № ZFK-527 (17). p. 65

Новые комплексы ^{68}Ga для создания остеотропных радиофармпрепаратов

Митрофанов Ю.А.

Студент, VI курс, специалист

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

E-mail: mitrofanoff.yura@ya.ru

Метастатические поражения скелета сопровождают большинство онкологических заболеваний, поэтому диагностика патологических изменений костной ткани занимает значительное место в клинической практике. Соединения, содержащие ди- и полифосфонатные группы, являются перспективными бифункциональными компонентами радиофармпрепаратов (РФП) на основе радионуклидов металлов. Они обладают сродством к костному матриксу и могут образовывать прочные комплексы с радионуклидом [2].

Целью данной работы стал поиск условий проведения реакции комплексообразования ^{68}Ga с новыми тетрафосфонатами, поиск метода анализа продуктов реакции и исследование остеотропного потенциала получаемых соединений.

В качестве новых лигандов для создания остеотропного РФП на основе ^{68}Ga были использованы два тетрафосфоната: 1,7-диамино-4-окса-гептан-1,1,7,7-тетрафосфоновая кислота и 1,7-диамино-4-гироксикарбонил-гептан-1,1,7,7-тетрафосфоновая кислота [3,1].

Для оценки выхода реакции комплексообразования был выбран метод ТСХ с радиометрическим детектированием. В ходе работы был проведён подбор хроматографических систем, позволяющих определить содержание основных радиохимических примесей.

В результате проведённых экспериментов были найдены условия, позволяющие получить комплексы ^{68}Ga с обоими лигандами с выходом не менее 90% в различных условиях.

Проведены эксперименты по определению стабильности получаемых комплексов в 0,9% водном растворе NaCl, буфере Трис-HCl (pH 7,4) и сыворотке телячьей крови.

Оценка остеотропного потенциала получаемых соединений проведена с помощью экспериментов по связыванию с гидроксиапатитом. Комплексы ^{68}Ga с обоими лигандами показали высокое накопление в гидроксиапатите, что говорит о перспективности данных соединений в качестве основы для создания остеотропных радиофармпрепаратов. Обнаружено, что условия проведения реакции комплексообразования оказывают существенное влияние на результаты экспериментов по сорбции.

Литература

1. Ларенков А.А., Митрофанов Ю.А., Марук А.Я. и др. Исследование комплексов ^{68}Ga с тетрафосфонатами в качестве основы для создания остеотропных радиофармпрепаратов // Тезисы докладов XIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2018». Россия, Москва, 4–6 декабря 2018г., с. 224–226.
2. Кодина Г.Е., Малышева А.О., Клементьева О. Е. Остеотропные радиофармацевтические препараты в технологиях российской ядерной медицины // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. No. 2. С. 350-362.
3. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П. и др. Исследование взаимодействия 1,7-диамино-4-оксагептан-1,1,7,7-тетрафосфоновой кислоты с катионом Sm^{3+} методом ЯМР. Журнал общей химии. 2016. Т 86. No 3. С. 499-504.

**Точное определение энантиомерной чистоты радиотрейсеров группы аминокислот
для позитронной эмиссионной томографии**

Надпорожский М.А.

Студент 5 курса

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

E-mail: nadporojskii@mail.ru

Меченые ^{11}C и ^{18}F -аминокислоты являются важнейшим классом радиофармпрепаратов (РФП) для диагностики опухолей методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Параметры качества РФП для ПЭТ должны соответствовать нормам, допустимым для введения пациентам. Важной характеристикой РФП является энантиомерная чистота (ЭЧ), то есть соотношение D- и L-изомеров целевой аминокислоты [1]. Содержание L-изомера должно быть более 90%. Существуют две распространенные ВЭЖХ методики для определения данного параметра – на колонке Crownpak(+) Daicel (силикагель с привитым краун-эфиром), или на колонке Chirobiotic T (силикагель с привитым гликопротеином тейкопланином). Результаты определения ЭЧ меченых РФП по первой методике всегда показывают меньшее значение для содержания L-изомера. Расхождение значений ЭЧ между двумя хроматографическими системами составляет от 1 до 4%, причем оно сохраняется при анализе аминокислот, содержащих как углерод-11, так и фтор-18 ($[^{11}\text{C}]$ метил метионин и $[^{18}\text{F}]$ фторэтилтирозин).

Целью данной работы является выяснение того, какая именно хроматографическая система является достоверной. Был выполнен анализ растворов с заданными соотношениями D-и L-изомеров аминокислоты (калибровка по стандартам) в двух хроматографических системах с УФ-детектором и выявление закономерностей расхождения показаний ЭЧ.

В качестве стандартной аминокислоты был выбран метионин. На выборке разбавлений растворов стандартов L-метионина и L-D-метионина от 1 / 1 до 20 / 1 было показано, что существует достоверное отличие в результатах определения ЭЧ в двух хроматографических системах. Колонка Crownpak(+) Daicel показывает завышенное значение содержания D-изомера, тогда как Chirobiotic T его занижает. Отклонение от рассчитанного значения составляет от 0,3 до 1%.

Работа выполнена в лаборатории радиохимии Института мозга человека им. Н.П. Бехтерева РАН, Санкт-Петербург.

Литература

1. Кодина Г.Е., Красикова Р.Н. Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины. М.:МЭИ. 2014.

**Выявление особенностей поведения Cl^- ионов при сорбционном взаимодействии
 MgCl_2 , меченного ^{36}Cl , с наногидроксиапатитом**

Пауль М.Э.

Студент 6 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: maksimpauls@gmail.com

Одним из наиболее перспективных материалов для заместительного восстановления органо-тканевых участков в пораженной области организма является гидроксиапатит, который уже давно и активно используется в мировой медицинской практике в качестве лекарственного препарата, и как материала для трансплантатов и имплантатов, а также носителя других лекарственных форм или композитов. Добиться более выраженного результата возможно, создавая биокомпозиты с природными биополимерами или биоактивными металлами, например, с магнием, который является одним из наиболее распространённых катионов в организме человека. Для разработки подобных композитов необходима информация о сорбционном взаимодействии не только катиона с потенциальным носителем, но и его противоиона. В данной работе таким противоионом является хлорид-ион. Выявление особенностей его сорбционного поведения тем более важно, поскольку он является основным анионом в физиологической среде. Тем более что предварительные эксперименты показали существенное влияние ионов хлора на изотерму сорбции магния в подобной среде.

Таким образом, целью работы являлось исследование особенностей и закономерностей сорбционного поведения ионов хлора в процессе совместной с катионами магния сорбции на ГАП в широком исследуемом диапазоне концентраций сорбата. Для контроля концентрации ионов хлора в системе был использован радионуклид ^{36}Cl , который в виде Na^{36}Cl был введен в исходный раствор хлорида магния. Контроль активности радионуклидной метки осуществляли методом ЖСС с использованием сцинтиллятора «Ultima Gold» на приборе Tri-Carb 1600TR. Предварительные эксперименты показали линейную зависимость между концентрацией хлорида магния в растворе и измеряемой скоростью счета. Эксперименты по кинетике сорбции показали, что при концентрации хлорида магния (0,05 и 0,187 моль/л) хлорид-ион преимущественно остается в растворе. В случае концентрации 0,375 моль/л происходит очень быстрое (2-5 мин) поглощение твердой фазой части ионов хлора с последующим выходом на стационар. Эксперимент по влиянию концентрации хлорид-ионов на их поглощение твердой фазой показал, что начало этого процесса происходит только при концентрации исходного вещества на уровне (0,51-0,62 моль/л). Дополнительным подтверждением возможного протекания твердофазной реакции на поверхности наночастиц ГАП стали данные РФА, которые показали, что при высоких концентрациях хлорид-ионов происходит образование новой фазы, предположительно витлокита. Кроме того, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был выявлен состав и энергетическое состояние атомов приповерхностного слоя наночастиц ГАП после сорбции. Исследование показало наличие хлорид-ионов в его структуре.

Таким образом, при относительно высоких концентрациях хлорида магния в процессе его сорбции на наночастицах гидроксиапатита возможно протекание поверхностных твердофазных реакций с образованием смешанного кальций-магниевого хлор-апатитов или витлокита. Данный процесс необходимо учитывать при разработке подобных композиционных материалов для заместительной терапии костных или мышечных дефектов.

Применение СВЧ излучения для получения порошка диоксида урана из триоксида урана в восстановительных условиях

Пилюшенко К.С.

аспирант 1 года обучения

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

e-mail: kostjt@mail.ru

Уран при переработке руд получают в виде уранилнитрата и UO_3 . Из этих продуктов готовят порошки UO_2 керамического качества, из которых прессуют «сырые» таблетки и спекают их в керамические таблетки оксидного ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время эти процессы (многоступенчатые) осуществляют в электропечах при высоких температурах при конвективном способе передачи тепла с большими затратами электроэнергии. Так как оксиды урана (UO_2 и U_3O_8) являются диэлектриками, способными интенсивно поглощать энергию СВЧ излучения и быстро разогреваться до высоких температур, то открываются эффективные, инновационные подходы по использованию СВЧ излучения в термических радиохимических процессах при производстве ОЯТ.

В данной работе изучено превращение инертного по отношению к СВЧ-излучению UO_3 в поглощающий СВЧ-излучение UO_2 в присутствии органических восстановителей, содержащих аминогруппы, в атмосфере восстановительной газовой смеси (ВГС) $Ar + 10$ об.% H_2 . Указанные восстановители инициируют начальный этап восстановления $U(VI)$ до $U(IV)$, который далее, поглощая энергию СВЧ излучения, разогревает реакционную массу, способствуя её термическому восстановлению в ВГС до порошка UO_2 .

Экспериментально показано, что ацетгидроксамоновая кислота и глицин являются эффективными инициаторами восстановления UO_3 до UO_2 при воздействии СВЧ излучения в токе ВГС. Минимальным мольным отношением UO_3 к реагентам для проведения этого процесса является отношение равное 1 к 0,1. Расход реагента инициатора и ВГС на 1 моль UO_3 составит 0,1 моля реагента инициатора и 2,4 моля H_2 .

Чтобы сделать заключения о том, отвечают ли порошки UO_2 , получаемые из UO_3 при воздействии СВЧ-излучения нормативным требованиям, предъявляемым к порошкам керамического качества, необходимо дальнейшее совершенствование условий их получения с последующими тестовыми испытаниями их физико-химических и технологических свойств, совокупность которых будет обеспечивать получение качественных керамических таблеток ОЯТ.

Работа проведена в рамках проекта «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» и при поддержке гранта РФФИ (№ 17-03-00326а). Автор выражает благодарность коллективу радиохимической лаборатории ГЕОХИ РАН за помощь в проведении работы и обсуждении полученных результатов.

Термодинамический изотопный эффект трития в растворах некоторых полимеров
Покальчук В.С., Шестаков И.А., Кондакова Ю.В.
Студент

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, институт
материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*
E-mail: ver.pok26@gmail.com

Тритий является биологически значимым радионуклидом, он легко окисляется на воздухе, а его окись хорошо всасывается через неповрежденную кожу и слизистые. Концентрирование трития на клеточном и молекулярном уровнях исследовалось для систем вода – биологически важные мономеры и полимеры [1]. Но верхний предел коэффициента распределения ранее получен не был. Для этого нами были проведены эксперименты с растворами полиэтиленгликолей различных молекулярных масс 400,1500,2000. Для исследования распределения трития в водных растворах полимеров использовалась модифицированная методика, описанная ранее [2]. Значения рассчитанных коэффициентов распределения между гидратной и свободной водой, гидратной водой и водяным паром и среднеквадратичные отклонения расчётных данных от экспериментальных Δ представлены в таблице:

	α_2	α_{12}	$\Delta, \%$
ПЭГ-400	1,07	1,22	2,022
ПЭГ-1500	0,91	1,2	1,718
ПЭГ-2000	0,99	1,55	1,286

Соответствие обработки полученных расчетных данных проверялось теоретическими оценками с использованием методов квантовой химии и статистической термодинамики. Для этого производились расчёты силового поля молекул в рамках теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и модели поля растворителя COSMO, в программном комплексе ORCA 3.0.3 [3]. Для расчётов использовался набор базисных функций 6-311++G** (D3). Следует отметить, что данные полученные экспериментальным путем хорошо согласуются с коэффициентами полученными квантово-статистическим расчетом.

	Связанный	Несвязанный
ПЭГ	1,421	1,293

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-00225.

Список литературы

1. Baumgertner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
2. Мариянац А.О., Шестаков И.А., Горшкова О.С., Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1 (85). С. 80.
3. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73-78. 18. Krishnan R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions //The Journal of Chemical Physics. – 1980. – Т. 72. – №. 1. – С. 650-654.

Поиск и анализ «горячих» частиц в природных образцах

Полякова Т. Р.

Студентка пятого курса

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

e-mail: pt-97@yandex.ru

«Горячие» частицы, попадающие в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия, аварий и штатной работы предприятий ядерно-топливного цикла, представляют опасность, так как они содержат альфа-излучающие радионуклиды, наиболее долгоживущие и радиотоксичные. В силу высокой кинетической стабильности «горячие» частицы могут изменять среду обитания: из почвы переходить в аэрозоли, затем попадать в грунтовые и поверхностные воды. Поэтому необходимо проводить мониторинг «горячих» частиц и подобрать при этом неразрушающий метод поиска и анализа частиц. Таким образом, задачами этой работы стал поиск «горячих» частиц в природных образцах, а также, их неразрушающий анализ.

Традиционным методом анализа альфа-излучения (в «горячих» частицах, в том числе) является альфа-спектрометрия. Подготовка проб к этому виду анализа представляет собой растворение образца, то есть его разрушение, искажение исходных физико-химических форм радионуклидов, что препятствует прогнозу их миграционного поведения.

Поэтому для решения поставленных задач был использован ряд неразрушающих методов анализа: цифровая радиография с использованием запасающих пластин Imaging Plate и альфа-трековая радиография.

В работе представлены результаты поиска и анализа «горячих» частиц в образцах мха и почвы, отобранной в районе города Припять (Чернобыль), к северо-западу от ЧАЭС, и в образцах донных осадков водоема-17 (НПО Маяк).

Поиск частиц проводили при помощи последовательного экспонирования пробы на запасающих пластинах Imaging Plate и альфа-трековой радиографии с использованием твердотельных трековых детекторов (CR-39). Частицы отделяли от пробы механическим путем и анализировали элементный состав и морфологию с использованием анализов РЭМ с РСМА.

Разрабатывались приемы учета вклада радиоактивности «горячих» частиц в общую радиоактивность пробы. Анализ проводили путем трехкратного экспонирования небольших частей проб (от 1 до 2 грамм) на запасающих пластинах Imaging Plate. После этого проводили сканирование пластины и обрабатывали полученное изображение в программе OptiQuant. Сигнал, получаемый при экспонировании пропорционален радиоактивности. Проводили измерение единиц DLU на участках изображения, соответствующих более сильному сигналу на пластине. Вклад активности частицы оценивали, исходя из значений DLU в частице и в пробе всего.

На данном этапе исследования выделено 5 «горячих» частиц и выявлена морфология трех из них. Оценен вклад активности частиц в пробах, он составляет от долей до десятков процента.

Использование вторичных аминов в качестве комплексообразователя в жидкость – жидкостных системах разделения изотопов бора

Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Иванов П.И.

студент 5 курса специалитета

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра
технологии изотопов и водородной энергетики, Москва, Россия*

E-mail: dpyanin@mail.ru

В качестве альтернативы имеющимся промышленным методам разделения изотопов бора [1, 2] может служить экстракция борной кислоты H_3BO_3 из фазы водного раствора в фазу органического комплексообразователя (например, вторичного амина или его раствора). Величины однократных изотопных эффектов и фазовых коэффициентов распределения бора в некоторых экстракционных системах ранее рассматривались в работах [3, 4], при этом в работе [4] отмечалась соизмеримость величин коэффициентов разделения изотопов бора в экстракционных системах с коэффициентами разделения изотопов бора промышленных способов.

В качестве комплексообразователей в данной работе были использованы: диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$, дибутиламин $(C_4H_9)_2NH$, диамиламин $(C_5H_{11})_2NH$. В качестве характеристики фазового распределения борной кислоты между водной и органическими фазами были получены соответствующие изотермы экстракции борной кислоты при температуре (293 – 298) К, соотношении объемов фаз 1:1 и варьировании исходной концентрации борной кислоты в пределах (0,10 – 0,75) М.

По полученным результатам работы можно сделать вывод о преимущественном концентрировании борной кислоты в органической фазе в случае использования дибутиламина, а значения коэффициентов распределения изменялись в пределах: при использовании 0,5 М раствора диэтиламина в о-ксилоле увеличивались от $(0,095_6 \pm 0,005_4)$ до $(0,54_1 \pm 0,03_0)$; при использовании диамиламина и дибутиламина уменьшились с $(1,6_8 \pm 0,1_2)$ до $(0,85_2 \pm 0,03_1)$ и $(11,6 \pm 4,0)$ до $(1,95_8 \pm 0,05_7)$, соответственно. Таким образом, для осуществления процесса разделения изотопов, при использовании рассматриваемых вторичных аминов, может быть наиболее целесообразно использование дибутиламина, работая в начальной области изотермы экстракции борной кислоты, что может позволить использовать меньший объем органической фазы по сравнению с используемым объемом водной фазы.

Рассматривая полученные данные по экстракции борной кислоты вторичными аминами с точки зрения возможной величины коэффициента разделения изотопов бора, учитывая данные работы [4], в первом приближении можно спрогнозировать, что величина однократного изотопного эффекта должна находиться в интервале от $1,006_7 \pm 0,003_5$ до $1,025_0 \pm 0,005_0$.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Литература

1. Nettley P.T., Cartwright D.K., Kronberger H. The production of ^{10}B by low-temperature distillation of boron trifluoride // In: Proc. Of the Intern. Symp. on isotope separation. Amsterdam: North Holl. Pub. Co., 1958, P. 385-407.

2. Katalnikov S.G. Physico-chemical and Engineering Principles of Boron Isotopes Separation by Using $BF_3 - Anisole \cdot BF_3$ System // Separation Science and Technology, 2001, Vol. 36, No 8&9, P. 1737-1768.

3. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A. Yu. Lithium and boron isotope effects in extraction systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No 5, P. 633-637.

4. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 1099. DOI: 10.1088/1742-6596/1099/1/012006

**Пути миграции искусственных радионуклидов в водоемах В-17 и В-4
Производственного объединения «Маяк»**

Рожкова А.К.

Студент, 6 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: rozhkovaak@gmail.com

Производственное объединение «Маяк» (Челябинская область) является одним из крупнейших ядерных объектов Российской Федерации. Водоем В-17 использовался с 1954 года как хранилище жидких среднеактивных радиоактивных отходов. Водоем В-4 используется для хранения жидких низкоактивных радиоактивных отходов. Целью исследования является изучение путей миграции радионуклидов в резервуарах.

В результате полевых работ были отобраны следующие образцы: вода, донные осадки, бентос (хириномиды), тростник (разделен на корни, листья и стебли), зоо- и фитопланктон (В-17; В-4), моллюски (беззубка), рыба (щука и плотва, разделены на органы) (В-4). Все образцы были проанализированы с помощью гамма-спектрометрии (Canberra GR 3818), стронций-90 определялся с использованием жидкостно-сцинтилляционного счета (Tri-Carb 2700TR). Альфа-спектрометрия использовалась для определения альфа-излучающих радионуклидов (CANBERRA Model 7401). Для разделения радионуклидов использовалась экстракционная хроматография с соосаждением CeF_3 на фильтры (TEVA, UTEVA, DGA (TrisKem International)). Также были выполнены следующие виды анализов: цифровая автордиография, электронная микроскопия, последовательное выщелачивание радионуклидов из донных осадков.

Значения радиоактивности в водоеме В-17 на 2-3 порядка выше, чем в В-4. Основными дозообразующими радионуклидами в биотических компонентах являются ^{90}Sr (до 55%) и ^{137}Cs (до 47%), в абиотической (вода, донные осадки) – ^{137}Cs (до 80%), ^{90}Sr (до 17%) и ^{241}Am (2,5%). Количество других радионуклидов менее 1%. Наибольший коэффициент концентрации (КК) был обнаружен для Am-241 во всех компонентах экосистемы для двух резервуаров. Фитопланктон накапливает больше радиоактивности, чем зоопланктон. Водные растения аккумулируют больше в корнях, чем в листьях и стеблях. Распределение накопленной активности в органах рыб: мышцы → жабры → чешуя → кости → кровь. Активность альфа-излучающих радионуклидов во внешних органах на 2-3 порядка выше, чем во внутренних. Выявлено следующее накопление радионуклидов донными осадками (КК осадок/вода от наивысшего к наименьшему): $\text{Am} \rightarrow \text{Pu} \rightarrow \text{Cs} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{U}$. Донные осадки сильно загрязнены и в процессах миграции радионуклидов играют роль геохимического барьера. Наибольшее количество ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$ обнаружено в нерастворимой фракции, для ^{241}Am характерно комплексобразование с карбонатами. Основной путь миграции радионуклидов в водоемах происходит при переносе частиц донных отложений обитателями водоема, а у крупных представителей фауны связан с пищевой цепью.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета

**Комбинированное радиационно-ультразвуковое воздействия на бактериальные
клетки *Lactobacillus casei***

Саранцев А. В.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: alexfm283@mail.ru

Ультразвук и γ -излучение по отдельности широко используются в медицине. Имеется также ряд примеров успешных примеров их комбинированного применения в терапии злокачественных опухолей. Однако в настоящее время не выявлены физико-химические закономерности и не определены параметры, позволяющие оптимизировать схемы комбинированного применения этих факторов в медицине.

Целью работы была оценка влияния размеров клеток на их устойчивость к комбинированному действию ультразвука и гамма-излучения. Исследование проведено на двух штаммах бактерий *Lactobacillus casei* – промышленные лиофилизированные культуры (средняя длина клеток $12,45 \pm 3,84$ мкм ширина клеток $4,87 \pm 0,85$ мкм) и природная популяция бактерий, выделенная из пищевых отходов пещеры Снежная (Абхазия) (средняя длина клеток $11,46 \pm 1,51$ мкм, ширина - $4,67 \pm 0,43$ мкм). В работе оценивали сочетанное действие ультразвука с частотой 0,88 МГц, интенсивностью 2 Вт/см² и ионизирующего излучения (¹³⁷Cs, 2,3 Гр/мин.) на бактерии в изотонической водной суспензии клеток. Перед экспериментом проводили восстановление лиофилизированной культуры в течение двух часов в культуральной среде обрат при 37°C.

Ранее автором были показаны различия в характере морфологических изменений бактерий при раздельном действии ультразвука и γ -излучения и суперрадикативный эффект их гибели, при комбинированном воздействии. В последнем случае величина эффекта зависела от порядка воздействия величин поглощённых доз. В данной работе установлено, что значимым параметром, определяющим устойчивость клеток, как к раздельному, так и к комбинированному воздействию, является их размер.

Сопоставление функций распределения по размерам выживших после воздействия клеток с контролем показало, что в первую очередь элиминируются более крупные клетки с длиной более 15 мкм. Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что преимущественно эти клетки подвергаются механическим разрушениям. Устойчивость природной популяции бактерий к сочетанному воздействию оказалась выше на 20%, что можно объяснить более мелкими размерами клеток.

Полученные результаты позволят оптимизировать режимы комбинированного применения ультразвука и ионизирующего излучения и определить направление дальнейших исследований в этой области.

Адсорбционные комплексы наноалмаз-мирамистин-хитозан: получение и стабильность по данным метода радиоактивных индикаторов

Синолиц А.В

аспирант, 2 год обучения

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

e-mail: mighty-mouser@yandex.ru

Детонационные наноалмазы (ДНА) рассматриваются в качестве многофункциональной платформы для доставки лекарственных препаратов благодаря относительно низкой токсичности и биосовместимости. Мирамистин (бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммонийхлорид моногидрат) является антимикробным препаратом широкого спектра действия. Ранее было показано, что мирамистин адсорбируется на ДНА с разным функциональным составом поверхности [1] и связывается с животными клетками как в свободном виде, так и в виде композита с ДНА [2]. Предполагаемая модель лекарственного средства включает комплекс антибиотика с носителем, покрытый пленкой, при биодegradации которой высвобождается лекарственное средство.

В данной работе получен материал состава ДНА-мирамистин-хитозан. Количество мирамистина и хитозана в составе материала определяли с помощью меченных тритием веществ, полученных с помощью метода термической активации. Использовали ДНА производства Aldrich и AdamasNano, а также ДНА этих производителей, отожжённые на воздухе при 450 °С в течение 1 часа. Такая обработка приводит к увеличению кислородсодержащих групп на поверхности и изменению знака электрокинетического потенциала ДНА в водной суспензии с положительного на отрицательный.

На первой стадии исследовали адсорбцию хитозана на ДНА, модифицированных мирамистином. Для этого к водной суспензии ДНА добавляли раствор мирамистина в воде, суспензии инкубировали в течение 2 суток при 25 °С. Затем ДНА отделяли центрифугированием, декантировали и промывали водой. К полученному композиту ДНА-мирамистин добавляли раствор меченного тритием хитозана в 0,02 н соляной кислоте. Суспензии снова инкубировали в течение 2 суток при 25 °С, отделяли ДНА центрифугированием, декантировали и промывали водой и измеряли радиоактивность осадка. Показано, для окисленных ДНА при предварительном модифицировании мирамистином предельное значение адсорбции хитозана снижается в 1,5 – 2 раза, а для исходных – практически не изменяется для ДНА (Aldrich) и возрастает в 1,5 раза для ДНА (AdamasNano). Причины наблюдаемого эффекта обсуждаются в докладе.

С помощью меченного тритием мирамистина показано, что около 30% мирамистина замещается на поверхности исходного ДНА хитозаном при адсорбции последнего. Десорбцию мирамистина из-под слоя хитозана изучили для исходного ДНА при 37 °С в присутствии воды, PBS и раствора альбумина в PBS с концентрацией 40 г/л. Для всех условий показано, что десорбция мирамистина не превышает 35%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00985-а)

Литература

1. M.G. Chernysheva, A.G. Popov, V.N. Tashlitsky, G.A. Badun // Colloids Surface A. 2019. V. 565. P. 25-29.
2. M.G. Chernysheva, N.S. Melik-Nubarov, I.D. Grozdova, I.Yu. Myasnikov, V.N. Tashlitsky, G.A. Badun // Mendeleev Communications. 2017. V.27. P. 421-423

Влияние мирамистина на поведение лизоцима на границе раздела фаз вода-ксилол

Скребкова А.С.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: skrebkova.a@gmail.com

Белок лизоцим входит в состав биологических жидкостей животных организмов и выполняет защитную функцию, будучи антибактериальным агентом, поэтому контактирует с лекарственными средствами. Образование комплексов лизоцима с лекарственными средствами активно исследуется в настоящее время. При образовании комплексов белок-лекарство возможно изменение физико-химических свойств белка, которые могут сопровождаться изменением его структуры.

В данной работе исследовано взаимное влияние лизоцима и мирамистина при конкурентной адсорбции на межфазной границе водный раствор-ксилол и распределении в объеме системы несмешивающихся жидкостей. Для определения концентрирования веществ на межфазной границе и определения их концентрации в объеме контактирующих фаз использовали меченные тритием соединения и жидкостную сцинтилляционную спектрометрию в варианте сцинтиллирующей фазы.

Эксперимент проводили при концентрациях лизоцима 0,1 и 0,01 мг/мл. Концентрацию мирамистина варьировали в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ммоль/л. Растворы водной фазы готовили в PBS (pH $7,3 \pm 0,1$), тритиевая метка содержалась в одном из компонентов смеси (белок или мирамистин). К 1 мл раствора водной фазы добавляли 3 мл ксилола с добавкой 2,5-дифенилоксазола (8 г/л). Системы выдерживали при 25°C в течение 2 суток, затем измеряли скорость счета бета-излучения трития в двухфазной системе (I) и в аликвоте (I_1) органической фазы объемом 1 мл. Из полученных данных рассчитывали значения концентрации меченного тритием вещества в органической фазе ($c_{орг}$) и адсорбцию на границе раздела фаз (Γ):

$$c_{орг} = \frac{I_1}{\varepsilon \times 1 \times a_{уд}}$$

$$\Gamma = \frac{I - \frac{I_1}{3}}{\frac{1}{2} \varepsilon \times S \times a_{уд}}$$

Где ε – эффективность регистрации бета-излучения трития, которую определяли для каждого измерения исходя из характеристики спектра с помощью полученной независимо кривой гашения, $a_{уд}$ – удельная (молярная) радиоактивность меченного тритием вещества.

Показано, что в исследуемом диапазоне концентраций мирамистин не влияет на концентрацию лизоцима в органической фазе при этом вытесняет его из адсорбционного слоя на межфазной границе жидкость-жидкость при концентрации меньшей критической концентрации мицеллообразования, которая для мирамистина в PBS составляет 5×10^{-5} М.

Для определения взаимодействий лизоцима и мирамистина в объеме водной фазы провели флуоресцентный анализ растворов смесей лизоцима с мирамистин. Показано увеличение флуоресценции лизоцима с ростом концентрации мирамистина, свидетельствующая об изменении окружения аминокислотных остатков триптофана в белковой глобуле.

Особенности взаимодействия лизоцима и мирамистина обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_а_вед).

Влияние цезия-137 на биометрические показатели лука репчатого в условиях гидропонного эксперимента

Сломинская Е.О., Годяева М.М.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: slominskayae@mail.ru

Цезий-137 (^{137}Cs) является приоритетным экотоксикантом чернобыльских выпадений. Исследованию его воздействия на человека посвящено значительное количество исследований, однако основное внимание уделено воздействию данного радионуклида на конечного потребителя – человека, а эффектам воздействия радиоцезия на сами растения уделяется существенно меньше внимания.

Процессы корневого потребления ^{137}Cs луком репчатым (*Allium cepa*) и влияние радионуклида на биометрические характеристики растения изучались в условиях гидропонного опыта. ^{137}Cs -содержащий раствор создавался на основе $^{137}\text{CsCl}$ и имел активность 247,5 кБк/л. Эксперимент проводился в течение 21 дня с дополнительной подсветкой фитолампой и непрерывной аэрацией. Контролем опыта служили растения лука, выращиваемые в аналогичных условиях на водопроводной воде. Повторность в каждом варианте эксперимента была 10-кратной.

Первые проростки листьев лука, как в опыте, так и в контроле, были обнаружены на шестой день прорастивания луковиц; усредненная максимальная длина листьев при выращивании на ^{137}Cs -содержащем растворе составляла 2,5 мм, на контрольном – 2,8 мм. При этом в опыте наблюдалось 2 проросших растения, в контроле 5.

Некоторое отставание в ходе роста и развитии листовой массы лука под влиянием ^{137}Cs отмечалось на протяжении всего периода вегетации растений. По окончании эксперимента у лука, который выращивался на растворе с внесенным ^{137}Cs , максимальная длина листа – 420 мм – фиксировалась у луковицы контрольного ряда. Усредненное значение максимальной длины листа в контроле образца получилось равным 324 мм (с диапазоном колебания величин от 269 до 393 мм), а в присутствии в гидропонном растворе радионуклида – 299 мм (с диапазоном колебания величин от 203 до 420 мм). При этом количество развившихся листьев в опыте в среднем составляло 4,0, в контроле – 3,5, что привело к сравнительно малой итоговой разнице между величинами средней сырой листовой биомассы ($2,48 \pm 0,49$ г/экз. в опыте и $2,33 \pm 0,58$ г/экз. в контроле) и абсолютно сухой биомассы ($0,14 \pm 0,03$ г/экз. в опыте и $0,13 \pm 0,04$ г/экз. в контроле).

В отношении влияния ^{137}Cs на биометрические параметры корней лука репчатого отмечались неоднозначные эффекты. Только при выращивании лука на ^{137}Cs -содержащей гидропонной среде у ряда растений отмечался некроз на кончиках и нижней трети корней. Средняя длина корней составляла 237 мм в опыте и 276 мм в контроле, однако при этом не фиксировались эффекты подавления биопродукционного процесса: величины средней сырой и абсолютно сухой биомассы корней в опыте и в контроле различались незначительно ($1,66 \pm 0,47$ г/экз. и $1,45 \pm 0,35$ г/экз.; $0,08 \pm 0,02$ г/экз. и $0,09 \pm 0,02$ г/экз. соответственно).

В целом, в ходе роста и развития растений лука репчатого общий прирост биомассы растений составлял 115% в опыте и 75% в контроле.

Таким образом, присутствие ^{137}Cs в питательной среде несколько подавляет процессы прорастания, а также ограничивает развитие линейных параметров листьев и корней, однако фактически не отражается на характеристиках биомассы листовой и корневой фракций растений.

**Теоретическое и экспериментальное исследование радиационной стойкости
диамидов и фосфиноксидов N-гетероциклических соединений**

Смирнова А.А.

Студентка 6 курса

*Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail: smirnova.anastasia2304@gmail.com*

В процессе работы атомных реакторов образуется отработанное ядерное топливо (ОЯТ), неспособное эффективно поддерживать цепную реакцию и подлежащее дальнейшей переработке, заключающейся в разделении и выделении различных компонентов. Основным промышленным способом для этих целей является жидкость-жидкостная экстракция, однако поиск оптимальных экстракционных систем является актуальной задачей. В процессе промышленного экстракционного разделения предполагается многократное использование органической фазы, при этом важно учитывать высокую дозовую нагрузку на экстрагент. В связи с чем одним из важных требований к экстрагентам является высокая радиолитическая устойчивость. Однако проведение модельных экспериментов по исследованию радиолитического разложения требует длительного времени и не всегда возможно в лабораторных условиях или на промышленных объектах. В связи с этим важной задачей является построение теоретической модели, позволяющей предсказывать радиолитическую устойчивость экстрагентов.

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное изучение устойчивости к облучению растворов лигандов на основе диамидов и фосфиноксидов N-гетероциклических соединений. Экспериментально проведено гамма-облучение образцов в диапазоне 0-50кГр и исследован состав образцов после облучения с помощью метода хромато-масс-спектрометрии. Расчетная часть работы связана с квантово-химическими вычислениями и направлена на изучение механизма радиолитической деградации. Расчеты проведены методом DFT (D3-B3LYP, def2-TZVPD уровень теории).

Были рассчитаны значения индексов Фукуи и двойного дескриптора, с помощью которых проведена оценка реакционной способности соединений исходя из электронных свойств молекул. Также проведена оценка стерической доступности атомов в молекулах по отношению к атакующим частицам. Два описанных выше теоретических подхода объединены в единую модель оценки устойчивости молекул к радиолитическому разложению.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20179.

Зависимость констант устойчивости от структуры диамидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты и ионов лантаноидов

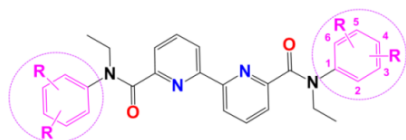
Сумянова Ц.Б.

Аспирант, 3 года обучения

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

E-mail: ts.sumyanova90@gmail.com

Проведено исследование влияния природы и положение заместителей в структуре N,N'-диарил-N,N'-диэтиламидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты на устойчивость их комплексов с Ln^{3+} в ацетонитриле.



R = 2,4-diMe (1); 2,5-diMe (2); 3,4-diMe (3); 3,5-diMe (4); 2-F (5); 3-F (6); 4-F (7)

В растворе образуется одна комплексная частица с соотношением металл-лиганд 1:1. Константы устойчивости комплексов определяли методом спектрофотометрического титрования, результаты были обработаны с помощью программы НурСпек2014.

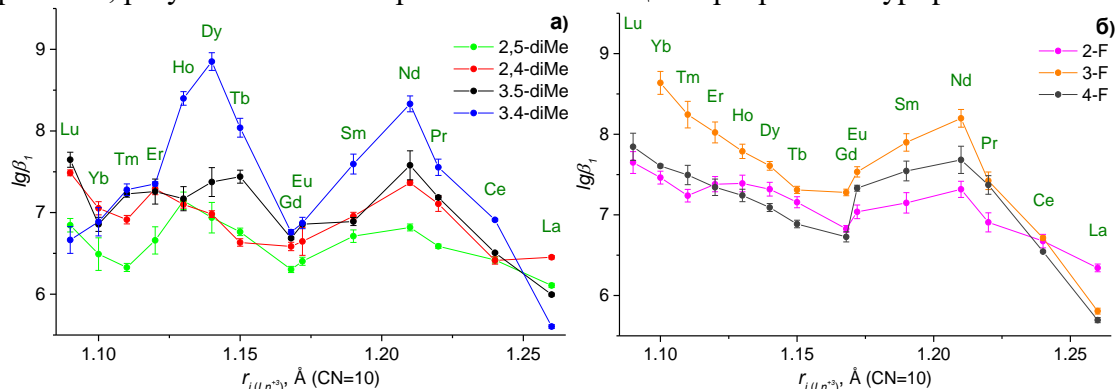


Рисунок 1. Зависимость $\lg\beta_1$ комплексов от ионного радиуса лантаноида: а) 1-4 и б) 5-7.

Вне зависимости от природы заместителя присутствуют две различные зависимости для начала и конца лантаноидного ряда, и при этом их вид определяет природа заместителя. Для лигандов 1-4 наблюдаем две колоколообразные кривые. Тогда как для лигандов 5-7 присутствует одна колоколообразная кривая от La до Gd, а для конца ряда – монотонный рост значения $\lg\beta_1$. Подобные зависимости наблюдаются только в ацетонитриле с низким (40 м.д.) содержанием воды, однако для высоких содержаний (400 м.д.) – кривые выравниваются, а экстремумы исчезают. Наиболее высокие значения $\lg\beta_1$ наблюдаются для анилидов 3 и 6, содержащие заместители в *m*-положении. В то время как наименьшие значения наблюдаются для реагентов, содержащих заместители в *o*-положении. Вероятно, это связано со стерическими препятствиями при образовании комплексов. Методом РСА установили структуры комплексов с большинством исследуемых лигандов (рис. 2), вероятно необычная селективность амидов связана с координацией тетрадентатного лиганда подобной лариат-краунэфирам.

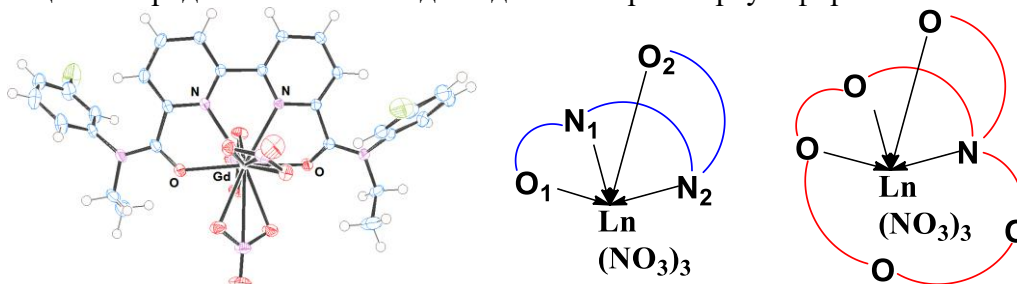


Рисунок 2. Структура комплекса $\text{L6Gd}(\text{NO}_3)_3$ (слева), координация тетрадентатного лиганда (посередине) и лариат-краунэфира (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00626\18

Комплексы скандия с конъюгатами DOTA-тетрапептид и DOTA-пентапептид

Титченко Н.А.¹, Якушева А.О.²

Студент, 4 курс, специалист

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

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

E-mail: nikolaytitchenko@yandex.ru

Клетки нейроэндокринных опухолей характеризуются повышенной экспрессией соматостатиновых рецепторов. Для узнавания гормона соматостатина рецептором ключевой является последовательность аминокислот Phe—D-Trp—Lys—Thr. Предполагается, что пептиды, включающие эту последовательность, способны проявлять цитотоксическую и противоопухолевую активность.

Существует два изотопа скандия, представляющих интерес для ядерной медицины: ⁴⁴Sc(β^+) и ⁴⁷Sc(β^-). При их совместном использовании в радиофармпрепарате (РФП) открывается возможность проведения тераностики раковых заболеваний.

Целью данной работы является оценка перспективности применения в качестве РФП меченных скандием конъюгатов коротких пептидов DOTA-Phe-D-Trp-Lys-Thr(OMe) - (DOTA-P1) и DOTA-Thz(R)-Phe-D-Trp-Lys-Thr(OMe) - (DOTA-P2).

Радионуклид ⁴⁴Sc был получен с помощью генератора ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc. Был проведён подбор условий анализа исследуемых комплексов методом тонкослойной хроматографии. Анализ полученных хроматограмм методом автордиографии показал, что для разделения пятен свободного Sc³⁺ и Sc-DOTA-пептид оптимальным является использование целлюлозы в качестве неподвижной фазы и 0,01 М ЭДТА в качестве элюента.

Были подобраны оптимальные условия синтеза комплекса Sc-DOTA-P1 в зависимости от концентрации конъюгата, температуры, pH и продолжительности синтеза. Максимальная степень мечения составила 95% при концентрации лиганда 0,05 мМ, pH=4, 90°C и времени синтеза 20-30 минут. Установлено, что в аналогичных условиях максимальная степень мечения комплекса Sc-DOTA-P2 составляет лишь 40%.

Устойчивость полученного комплекса Sc-DOTA-P1 проверяли в 10-кратном избытке сыворотке и в присутствии биогенных катионов (Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Устойчивость в сыворотке проверяли путем осаждения сывороточных белков этанолом и анализа маточного раствора с помощью гамма-спектрометрии. Показано, что перехелатирования катиона белками сыворотки практически не наблюдается (90% катиона в комплексе) в течение 90 минут. В присутствии катионов Cu²⁺ и Zn²⁺ (с(Cu²⁺) = 0,1 мМ, с(Zn²⁺) = 0,1 мМ) комплекс не диссоциирует (100%), по крайней мере, в течение 60 минут; а в присутствии Ca²⁺ и Mg²⁺ (с(Mg²⁺) = 5 мМ, с(Ca²⁺) = 5 мМ) за то же время высвобождается 27-28% катиона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №18-03-00891.

Определение удельной активности трития в облученном ядерном топливе

Тихонова Д.Е., Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов А.С.

Младший научный сотрудник

Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов, Димитровград, Ульяновская область, Россия

E-mail: darya.tihonova93@yandex.ru

В настоящее время распространенным методом переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) являются водно-экстракционные технологии. Отсутствие стадии предварительного выделения трития из ОЯТ перед его переработкой приводит к образованию большого объема тритийсодержащих радиоактивных отходов. Одним из предлагаемых путей решения данной проблемы является процесс волоксидации (объемное окисление), позволяющий удалять тритий в начале технологической схемы переработки. Для контроля эффективности процесса волоксидации, верификации расчетных кодов, уточнения параметров проектируемого узла переработки ОЯТ на строящемся в г. Северск опытно-демонстрационном энергокомплексе (ОДЭК) необходима надежная методика количественного определения трития в ОЯТ.

Разработана и метрологически аттестована методика определения удельной активности трития в облученном ядерном топливе с погрешностью, не превышающей 14%. Процедура анализа включает стадии растворения ОЯТ, получения конденсата путем дистилляции части исходного раствора ОЯТ и определения содержания трития в конденсате методом жидкостно-сцинтилляционного счета (ЖСС).

В серии экспериментов определена величина коэффициента пропорциональности (K_n), учитывающего долю трития, перешедшего из раствора в конденсат. При объеме исходного азотнокислого раствора смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ 250 см³ и объеме конденсата 50 см³ $K_n=0,24\pm 0,02$. Показано, что величина K_n не зависит от кислотности раствора и пропорциональна соотношению мольных долей водорода и трития в исходном растворе ОЯТ и конденсате.

С применением предложенной методики определено содержание трития в образце СНУП топлива, облученного в реакторе БОР-60, с выдержкой на момент анализа 8 лет. Содержание трития в образце ОЯТ составило $(8,5\pm 1,1)\cdot 10^6$ Бк/г [1].

Предложенная методика определения трития также была применена для оценки эффективности операции волоксидации СНУП ОЯТ. Показано, что предложенные сотрудниками АО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара режимы волоксидации позволяют снизить содержание трития в СНУП ОЯТ до уровня <0,23% от его содержания в неволоксидированном образце.

Литература

1. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. Радиохимический анализ образца облученного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива // Радиохимия. 2017, т. 59, № 4, с. 325-330.

«2+1» трикарбонильные комплексы технеция-99,99m и рения с этилизоцианацетатом

Тюпина М.Ю.

Научный сотрудник

Радиовый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

Аспирант 1-ого года обучения

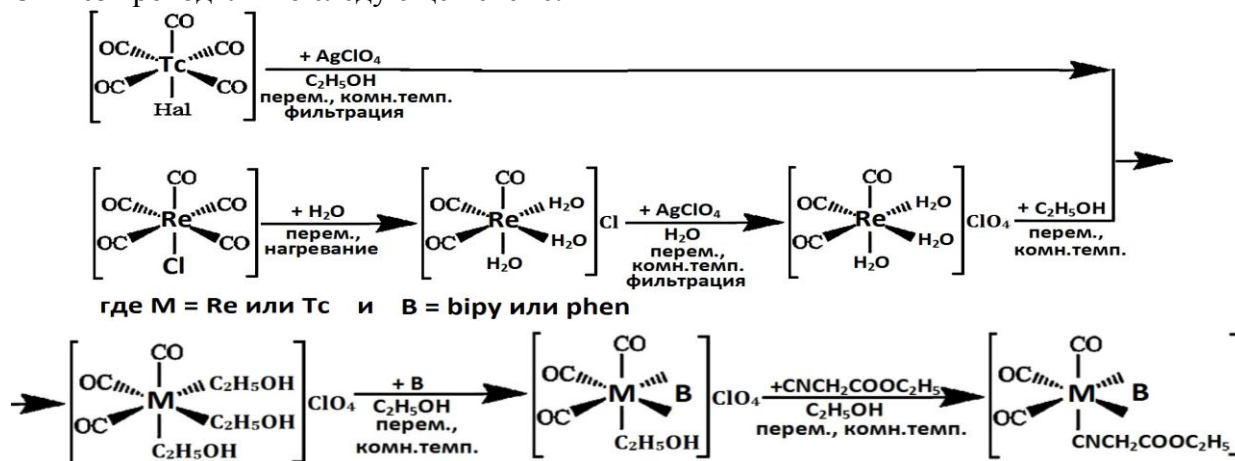
Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mtupina@mail.ru

Координационные комплексы технеций и рений в ядерной медицине используют для диагностики и терапии, соответственно. Ранее нами были проведены эксперименты по получению трикарбонильных «2+1» комплексов технеция и рения с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридиллом и трет-бутилизоцианидом с доклиническими исследованиями, было обнаружено высокое накопление в миокарде [1]. В [2] мы координировали пентакарбонильный фрагмент технеция и рения к производным жирных кислот через изоцианидную группу, но полученные комплексы оказались не устойчивы.

Целью работы является синтез «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99,99m и рения с бидентантным лигандом и этилизоцианацетатом.

Синтез проводили по следующей схеме:



Продукты были выделены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопий, высокоэффективной жидкостной хроматографией и элементного анализа. Также были получены аналогичные комплексы с технецией-99m и изучена их устойчивость.

Таким образом, нами получены и изучены новые устойчивые «2+1» трикарбонильные комплексы технеция-99,99m и рения с этилизоцианацетатом.

Литература

1. B.L. Ellis, N.I. Gorshkov, A.A. Lumpov, A. E. Miroslavov et al. Synthesis, characterization and pre-clinical evaluation of ^{99m}Tc-tricarbonyl complexes as potential myocardial perfusion imaging agents // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 2013. Vol. 56. P. 700-707.
2. Miroslavov A.E., Polotskii Yu.S., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu. et al. Technetium and rhenium pentacarbonyl complexes with C₂ and C₁₁ ω-isocyanocarboxylic acid esters // Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 53. P. 7861–7869.

Морфометрические показатели пыльцевых зерен *Brassica napus* L., 1753 и *Tilia cordata* MILL., 1768 в мёде в условиях радионуклидного загрязнения Тульской области

Федоров Д.А.

Студент (бакалавр) 4 курса,

Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА
имени К.И. Скрябина,

ветеринарно-биологический факультет, Москва, Россия

E-mail: vetbio2013@mail.ru

Пыльца высших растений очень чувствительна к негативным факторам [1]. Отбор пыльцы для палиноиндикации проводится ручным способом и является длительным процессом. За активный период жизни пчелы посещают сотни цветущих видов растений, и их пыльца неизменно присутствует в мёде. Очевидно, что использование пыльцы мёда для экологического контроля является доступным круглый год.

Данные литературы свидетельствуют, что пыльца *Tilia cordata* наиболее чувствительна к радиоактивному загрязнению [2]. *Brassica napus* сеют в Тульской области в промышленных масштабах для применения в народном хозяйстве. Пыльцевые зерна *Tilia cordata* и *Brassica napus* обладают яркими морфологическими признаками [3] и низким процентом полиморфизма. Для проведения мелиссопалинологического анализа отбор проб мёда проводили в Плавском (опыт) и Суворовском (контроль) районах.

Установлено, что удельная активность цезия-137 в почвенных профилях целинных участков Плавского района составила 2230,9 Бк/кг и соответствует плотности поверхностного радиоактивного загрязнения 18,1 Ku/km^2 . В Суворовском районе плотность поверхностного радиоактивного загрязнения равна 0,34 Ku/km^2 . Таким образом, в Плавском районе Тульской области выпали радиоактивные осадки после аварии на Чернобыльской АЭС и основным дозообразующим радионуклидом является цезий-137.

В микропрепаратах мёда не обнаружили скульптурные изменения поверхностей пыльцевых зерен *Brassica napus* и *Tilia cordata*. В этих препаратах отмечалась высокая концентрация пыльцы и её великолепная сохранность. В условиях радионуклидного загрязнения Плавского района площадь проекции пыльцевого зерна *Brassica napus* составила $530 \pm 9,4$ μm^2 , что статистически значимо меньше на 7%, чем в Суворовском районе - $570,6 \pm 10,3$ μm^2 . Морфометрические исследования показали, что площадь проекции пыльцы *Tilia cordata* в Плавском районе равна $649,6 \pm 20,9$ μm^2 и не имеет статистически значимых различий при сравнении с контрольными параметрами ($661,1 \pm 19,1$ μm^2). Низкие уровни коэффициентов вариации ($CV \sim 11\%$) подтверждают значимость результатов морфометрии пыльцы.

Таким образом, нанизм пыльцевых зерен *Brassica napus* свидетельствует о тератоморфозе в условиях радионуклидного загрязнения Плавского района. Изучение морфометрических параметров пыльцы *Brassica napus* в мёде позволяет выявить наличие гамеопатогенных радиоактивных элементов в почвах.

Литература

1. Дзюба О.Ф. Палиноиндикация качества окружающей среды. - СПб: Недра, 2006. - 198 с.
2. Роль мелиссопалинологического анализа в апимониторинге окружающей среды с использованием пчелиной обножки. - Новосибирск: НГАУ, 2015. - С. 58-68.
3. Атлас пыльцевых зерен (*Pollen atlas*). - Екатеринбург, 2015. - 288 с.

Синтез и идентификация феррата(V) калия

Фомин Е.О.

Студент 2-го курса

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

E-mail: evgeniy_fomin_2000@bk.ru

Взаимодействие оксидов щелочных металлов с железом и его оксидами является перспективным способом синтеза соединений железа в высших степенях окисления. В частности, окисление металлического железа надпероксидом калия позволяет получить соединение железа(V) [1]. Однако такие производные не устойчивы и быстро разлагаются (диспропорционируют).

Мы исследовали возможность стабилизации продуктов окисления при низкой температуре. Для этого образцы после синтеза немедленно охлаждались жидким азотом; все последующие манипуляции выполнялись при соответствующей температуре.

Такой подход позволил нам зафиксировать соединение железа(V), мессбауэровский спектр которого представлен на рис. 1.

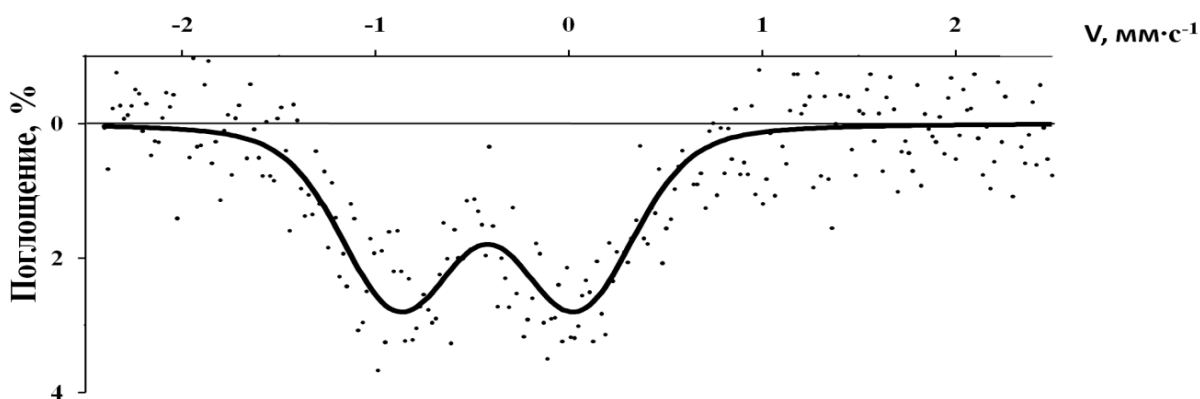


Рис.1. Мессбауэровский спектр феррата(V) калия при температуре жидкого азота.

$I_s = -0,42 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, что близко к известному значению для железа(V) в тетраэдрическом кислородном окружении [2]. Однако $^{57}\text{LNQS} = 0,92 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, что может свидетельствовать о значительном искажении координационного полиэдра.

Обнаружено, что растворение свежеприготовленного вещества в воде не приводит к появлению окраски, характерной для феррат(VI)-иона. Напротив, продукт реакции, выдержанный при комнатной температуре, дает такую окраску при взаимодействии с водой.

Литература

1. Dedushenko S.K., Perfiliev Y.D., Saprykin A.A. // *Hyperfine Interactions*, V.185, 877-882 p. 2008.
2. Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д. // *Известия РАН. Серия физическая*. Т. №81. 877 с. 2017.

Натрийалюможелезофосфатное стекло для иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих технеций-99

Фролова А.В.

Студент 5 курса, специалист

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

E-mail: annav1805@gmail.com

В настоящее время невозможно представить дальнейшее развитие атомной промышленности без решения вопросов окончательного захоронения радиоактивных отходов (РАО), которые в данный момент представляют собой одну из основных проблем в области ядерной энергетики и других сферах деятельности, использующей радиоактивные источники излучения.

Высокоактивные отходы (ВАО) представляют собой по большей части продукты деления, в числе которых Тс-99. Данный нуклид в виде пертехнетат аниона (TcO_4^-) растворим в воде, следовательно, должен быть иммобилизован в стабильную устойчивую матрицу для захоронения. В настоящее время единственной промышленной формой, пригодной для окончательного захоронения ВАО, является стекло. Так как Тс-99 летуч, то его иммобилизация в высокотемпературное борсиликатное стекло является неэффективной. Исследования показали, что более 90% Тс-99 при включении в борсиликатное стекло улетучивается [1].

Целью работы являлась изучение возможности иммобилизации отходов, содержащих Тс-99, в натрийалюмофосфатное стекло. Данное стекло имеет более низкую температуру плавления ($950\text{ }^\circ\text{C}$), что должно позволить снизить потери при включении летучих компонентов. В качестве имитатора радиоактивного Тс-99 использовался стабильный рений. Данные элементы имеют схожие физико-химические свойства, в том числе и летучесть при высокой температуре. Это позволяет предположить, что результаты, полученные для Re, будут схожими и при включении в стекло Тс-99.

Образцы стекол, содержащие 1-6 масс.% Re (в пересчете на чистый Re) были получены включением в стекло перрената калия ($KReO_4$) и перрената аммония (NH_4ReO_4) нагреванием до $950\text{ }^\circ\text{C}$, выдержкой в печи в течение 30 минут, и дальнейшей закалкой на поддоне из нержавеющей стали.

Структура полученных образцов изучена методом ИК-спектроскопии. Гидролитическая устойчивость проверена в соответствии со статическим РСТ-тестом при температуре $90\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Полученные образцы имеют высокую, в сравнении с борсиликатными стеклами, степень включения Re, имеют преимущественно аморфное строение и высокую гидролитическую устойчивость при включении до 3 масс. % Re.

Таким образом, натрийалюможелезофосфатное стекло является перспективным для иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих Тс-99.

Автор выражает благодарность научному руководителю Данилову С.С. (ГЕОХИ РАН) за помощь в выполнении научно-исследовательской работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00554).

Литература

1. Soderquist Ch. Z., Schweiger M. J., Kim D. S., Lukens W. W., McCloy J.S. Redox-dependent solubility of technetium in low activity waste glass. // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – 449. – pp. 173-180.
2. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.

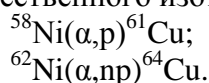
Устойчивость комплексов $^{61,64}\text{Cu}$ азакраун-эфира и конъюгата DOTA с
тетрапептидом
Хабирова С.Ю.

Студент 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: sofia19051997@gmail.com

Радиофармпрепараты (РФП), как правило, состоят из нескольких ключевых элементов: радионуклид, вектор, в качестве которого может выступать пептид или его фрагмент, и лиганд, являющийся связующим звеном между ними. Лиганд при этом должен обладать способностью быстро связывать радионуклиды металлов в устойчивые комплексы, которые не будут диссоциировать в организме, а вектор должен способствовать избирательному накоплению РФП в поражённой ткани.

В данной работе было изучено комплексообразование меди $^{61,64}\text{Cu}$ с лигандами L1 и L2 (рис.1). ^{61}Cu и ^{64}Cu были получены путем облучения никелевой мишени естественного изотопного состава на циклотроне альфа-излучением:

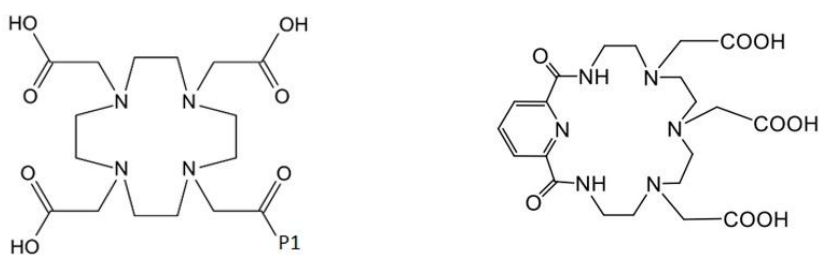


Облученную мишень растворяли в HCl (pH 2). Методом хроматографии было проведено разделение никеля и меди. Через колонку, заполненную сорбентом Cu-Resin, пропускали полученный раствор, затем промывали колонку HCl (pH 2). Медь полностью удерживалась, остальные примеси, включая никель, проходили через колонку. После этого медь смывали с колонки 8M HCl.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с последующей автордиографией были подобраны оптимальные условия, позволяющие провести определение комплексов $^{61,64}\text{Cu}^{2+}$ с L1 и L2, а также с помощью ТСХ и гамма-спектрометрии была определена степень связывания катионов изучаемыми лигандами в зависимости от концентрации лигандов.

В работе с короткоживущими радионуклидами важнейшей характеристикой комплекса является его кинетика образования. В рамках данной работы была изучена устойчивость комплексов меди с изучаемыми лигандами в сыворотке крови.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00824 мол_а).



P1 = Phe-D-Trp-Lys(BOC)-Thr(OMe)

Рис.1. L1 (слева), L2 (справа)

**Исследование процесса электроосаждения металлического никеля на
монокристаллический кремний**

Хачатурян А.Е.¹, Смирнов М.Н.²

студент 5 курса

¹ – *Дмитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», физико-технический факультет, г. Дмитровград, Россия*

² – *Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Дмитровград, Россия*

E-mail: fita.ann@gmail.com

В настоящее время в связи с появлением микросистемной техники становится актуальной проблема создания миниатюрных и энергоемких источников энергии. Наиболее перспективным вариантом такого источника энергии является бетавольтаический преобразователь, принцип работы которого основан на преобразовании испускаемого радиоактивным источником β -излучения в электрическую энергию р-п переходом полупроводника. В качестве одного из перспективных вариантов полупроводника для таких источников рассматривается пластина монокристаллического кремния, а в качестве наилучшего варианта радиоактивного вещества – никель-63.

При создании таких источников возникает проблема необходимости поиска и выбора метода нанесения и фиксации радиоактивного вещества – никеля – на поверхности полупроводниковой пластины. На сегодняшний день разрабатывается пять различных методов нанесения никеля на кремний [1]. Одним из таких методов является метод электрохимического осаждения.

В ходе данной работы рассматривалась возможность осаждения никелевых покрытий с хорошей адгезией и сплошностью на пластину монокристаллического кремния из различных модификаций сульфатных электролитов при различных режимах процесса.

Литература

1. Хачатурян А.Е., Смирнов М.Н., Ротманов К.В. Бетавольтаические источники питания на основе изотопа Ni-63 и способы их изготовления // Вестник Дмитровградского инженерно-технологического института. 2018, №2, стр. 18-24.

Сорбция 2-аминопиримидина и бензоильного производного 2-аминотиазина на наногидроксиапатите

Шаламова Е.С.

Студент 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: katty.a.s@mail.ru

Проблема диагностики и терапии онкологических заболеваний является одной из наиболее острых в медицине. Эффективное лечение таких заболеваний требует появления новых медицинских технологий и усовершенствования известных, в частности, методов лучевой диагностики и терапии, которые тесно связаны с использованием радиофармпрепаратов (РФП). Создание многокомпонентных систем, применимых как в терапии, так и в диагностике, является перспективным современным направлением в ядерной медицине. Таким РФП для возможной терапии некоторых видов лейкозов может стать препарат на основе короткоживущего нуклида ^{69m}Zn ($T_{1/2}=13,7$ ч, гамма-излучатель, $E_{\gamma}=438$ кэВ), связанного в комплекс с лигандами - ингибиторами NO-синтазы, обладающими цитостатическими и радиопротекторными свойствами. В роли биоактивного нанотранспортера для подобного комплекса в данной работе предлагается использовать наногидроксиапатит (ГАП).

В качестве лигандов в экспериментах использовали 2-аминопиримидин (вещество, на основе которого создано большое количество современных противоопухолевых препаратов) (L1) и гидробромид N(5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил) бензамида (L2), который по данным последних исследований является потенциальным эффективным цитостатиком и радиопротектором. Предварительные опыты показали, что ни выбранные лиганды, ни их комплексы с цинком не сорбируются на ГАП. В связи с этим целью данной работы является синтез допированного цинком наногидроксиапатита для возможного создания дополнительных адсорбционных центров и тестирование полученного материала на его сорбционную способность по отношению к выбранным лигандам и комплексам. В ходе работы был синтезирован препарат гидроксиапатита, допированный ионами цинка в молярном соотношении Ca:Zn=15%. Показано, что введение цинка в синтез ГАП не приводит к заметному искажению его структуры и образованию собственной фазы, однако изменяет размер кристаллов и их морфологию; а также уменьшает степень кристалличности частиц. Обнаружено, что ионы цинка равномерно распределены по поверхности (и, вероятно, по объему) нанокристаллов.

Спектрофотометрическим методом в УФ-области были построены калибровочные зависимости для изучаемых лигандов L1 и L2, а также комплекса $\text{ZnCl}_2*(\text{L1})_2$. Были проведены эксперименты по изучению сорбции лигандов L1 и L2, а также комплекса $\text{ZnCl}_2*(\text{L1})_2$ на Zn-допированном ГАП. Обнаружено, что сорбция всех исследуемых веществ незначительна и укладывается в пределы погрешности метода. Такой результат, скорее всего, связан с тем, что молекулы изучаемых веществ обладают большой гидрофобной частью, из-за чего хорошего связывания этих веществ с поверхностью ГАП не происходит. Кроме того, возможен выход в маточный раствор ионов кальция, которые, конкурируя с ионами цинка, образуют более прочные растворимые комплексы с выбранными лигандами. В связи с этим было предложено модифицировать поверхность гидроксиапатита путем предварительной адсорбции на поверхности нанокристаллов бычьего сывороточного альбумина (БСА), а затем изучить сорбцию лигандов L1 и L2, а также комплекса $\text{ZnCl}_2*(\text{L1})_2$ на модифицированном ГАП. За счет развитой поверхности и большого количества функциональных групп альбумин проявляет высокую связывающую способность по отношению к различным соединениям, в частности к ГАП. Также на мембранах клеток имеются рецепторы к альбуминам, в связи с чем введение такого РФП в организм будет в меньшей степени вызывать иммунный ответ организма.

Устойчивость гексакарбонила технеция (I) в биологической среде

Шишкина А.П.

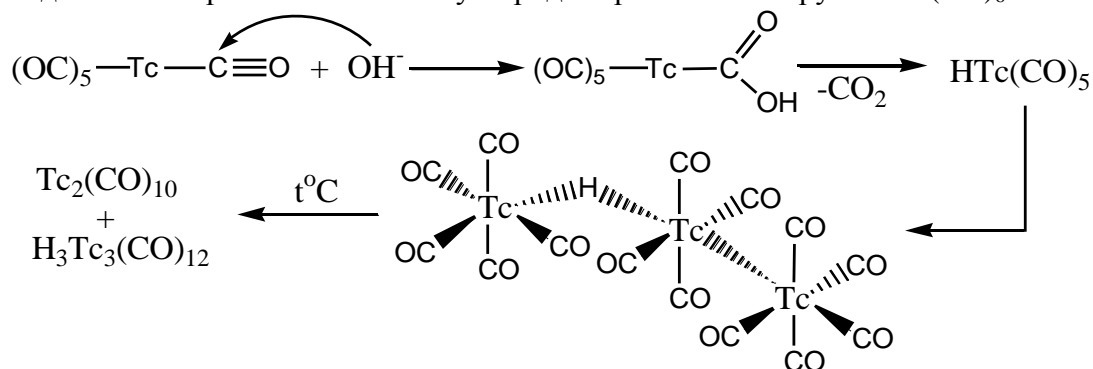
Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: annash000@gmail.com

Современные препараты для визуализации сердца обладают весьма низким накоплением в ткани миокарда, поэтому поиск их усовершенствованной замены является важной задачей. Катион гексакарбонила технеция $Tc(CO)_6^+$, недавно синтезированный и охарактеризованный нами [1], является химическим аналогом хорошо известного кардиотропного препарата $^{99m}Tc-MIBI$ [2]. Для оценки возможности его применения в радиофармацевтике мы исследовали его устойчивость при $pH=7,4$. При подщелачивании изначально слабокислого раствора $[Tc(CO)_6]ClO_4$ до $pH=7$ мгновенно выпадает желтый осадок. Рентгеноструктурный анализ показал, что это ранее неизвестный $Tc_3H(CO)_{12}$ [3]. Одновременно в газовую фазу выделяется $TcH(CO)_5$, охарактеризованный с помощью ИК-спектроскопии. При нагревании в вакууме $Tc_3H(CO)_{12}$ разлагается с образованием $Tc_2(CO)_{10}$ и $H_3Tc_3(CO)_{12}$. Таким образом, $Tc(CO)_6^+$ не устойчив при $pH=7$, что, вероятно, обусловлено нуклеофильной атакой гидроксид иона на карбонильный атом углерода карбонильной группы $Tc(CO)_6^+$.



Литература

1. Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Suglobov D.N., Sizova O.V., Maltsev D.A., Gurzhiy V.V., Polotskii Yu.S., Reaction of technetium hexacarbonyl cation with acetonitrile: Kinetics, product structure, DFT calculations // J. Organom. Chem., 2012, No. 720, p. 1
2. Okada R.D., Glover D., Gaffney T., Williams S., Myocardial kinetics of technetium-99m-hexakis-2-methoxy-2-methylpropyl-isonitrile // Circulation, 1988, No 77, p.491
3. Sidorenko G. V., Miroslavov A. E., Grigor'ev M. S., Gurzhiy V. V., Lumpov A. A., Mikhalev V. A., Suglobov D. N., Hydrolysis of $Tc(CO)_6^+$ cation in aqueous solutions. Crystal and molecular structures of the identified products: $Tc_2(CO)_{10}$ and $Tc_3H_3(CO)_{12}$ // Radiochemistry, 2011, No. 53, p. 44

**Метод тритиевого зонда – новый подход к исследованию комплексов
лизоцим — неионогенное ПАВ**

Шнитко А.В.

аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: alshnit@mail.ru

Использование соединений, меченных атомарным тритием – метод тритиевого зонда – новый и перспективный метод, который может быть использован для исследования состава и структуры приповерхностных слоев различных сложных объектов. Метод включает: обработку атомарным тритием исследуемого объекта (метод термической активации); использование меченных тритием соединений для определения их взаимного влияния при конкурентной адсорбции на границе раздела фаз (метод жидкостно-сцинтилляционного счёта (ЖСС) в варианте сцинтиллирующей фазы); анализ распределения трития в исследуемом объекте (метод тритиевой планиграфии). Одно из применений метода – исследование структурной организации и поведения на межфазной границе белков и их комплексов с неионогенными поверхностно-активными веществами (НПАВ). Найденные закономерности способствуют пониманию функционирования материалов состава белок-НПАВ в живых организмах и могут быть использованы в биотехнологии, медицине и фармакологии.

Объектом данного исследования был белок лизоцим. С помощью ЖСС исследовали влияние ионной силы и галогенид-иона на адсорбцию лизоцима на межфазной границе водный раствор-ксилол.

В докладе будут представлены результаты исследования взаимодействия глобулярного белка лизоцима с блоксополимерами пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО) состава $\text{ЭО}_a\text{ПО}_b\text{ЭО}_a$, известные как плуроники – L121 ($a = 5, b = 68$), P123 ($a = 20, b = 70$) и F127 ($a = 100, b = 65$), а также полиоксиэтиленлауриловым эфиром состава $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$ – Бридж-35. Концентрацию плуроников варьировали в диапазоне от 0,005 до 0,4 долей критической концентрации мицеллообразования (ККМ), концентрацию Бридж-35 – в диапазоне от 0,002 до 0,7 долей ККМ. В качестве водной фазы использовали растворы лизоцима и НПАВ в воде и в фосфатных буферах (рН $7,3 \pm 0,1$): (1) 8 мМ Na_2HPO_4 , 2 мМ K_2HPO_4 , 0,146 М NaCl , 8 мМ NaN_3 , (2) 8 мМ Na_2HPO_4 , 2 мМ K_2HPO_4 , 8 мМ NaN_3 . Эксперимент с Бридж-35 проводили в воде и буфере (3) 29 мМ Na_2HPO_4 , 21 мМ NaH_2PO_4 , 5 мМ NaN_3 .

Показано вытеснение молекул лизоцима молекулами НПАВ из межфазного слоя на границе раздела фаз водный раствор-ксилол. Из совокупности данных полученных с помощью метода ЖСС и тензиометрии определены параметры межмолекулярного взаимодействия между лизоцимом и НПАВ в поверхностном слое на примере плуроника P123 и Бридж-35 по модели Файнермана [1]. На основе полученных параметров были определены значения адсорбция белка и НПАВ в составе адсорбционного слоя на границе водный раствор-воздух.

Метод тритиевой планиграфии показал, что образование гидрофильных комплексов между лизоцимом и НПАВ посредством гидрофобных взаимодействий происходит даже при концентрации НПАВ меньших ККМ, при этом происходит вытеснение 40-75% белка и переворот белковой глобулы (или белка в составе комплекса с НПАВ) в смешанном адсорбционном слое. Предложена модель смешенного адсорбционного слоя лизоцим-НПАВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_a_вед).

Литература

1. Fainerman V. B., Lucassen-Reynders E. H. // Adv. Colloid Interface Sci.. 2002, v. 96, p. 295-323.

Поведение плутония и америция в оксалатных и пероксидных системах
Щербакова К.О.¹, Корнилов А.С.¹, Макаров А.О.¹, Питеркина Е.В.¹,
Дмитриева О. С.¹, Салахова А.Р.²

Младший научный сотрудник

¹Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов, Димитровград, Ульяновская область, Россия

²Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Димитровград, Ульяновская область, Россия

E-mail: kristi9-10@mail.ru

Замыкание ядерного топливного цикла, на сегодняшний день является важной задачей. В отработанном ядерном топливе энергетических реакторов накапливаются, минорные актиниды - изотопы америция, кюрия, нептуния, которые определяют высокую радиоактивность отходов переработки ОЯТ. Эффективно утилизировать минорные актиниды можно при помощи «сжигания» этих радионуклидов в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Также изотопы америция могут стать ценным сырьем для создания нового топлива [1].

При этом, большинство из описанных в литературе процессов выделения америция предназначены для получения его в виде концентратов с редкоземельными элементами с целью последующего захоронения, которые не пригодны для включения в состав топлива или матриц для «выжигания», в связи с этим необходима разработка процесса получения высокочистого америция [2].

На основании анализа химических свойств плутония и америция были выбраны пероксидно-оксалатный и оксалатно-ацетатный методы. Пероксидно-оксалатный метод заключается в предварительном отделении плутония в виде малорастворимого пероксида Pu(IV) и последующим осаждением оксалата Am(III). Оксалатно-ацетатный метод основан на селективном осаждении оксалата Am(III) в присутствии ацетат-ионов при pH более 4 и последующем осаждении оксалатов Pu(III) и Pu(IV) в сильноокислой среде. В работе обобщены результаты экспериментальной проверки условий осаждения и взаимной очистки плутония и америция в пероксидной и оксалатной системах на реальной смеси Pu, Am.

Литература

1. <http://www.atomic-energy.ru/news/2016/10/14/69663> (Атомная энергия)
2. Шумилова Ю.А. Выделение америция-241 из диоксида плутония с применением высококонцентрированного озона и фосфорсодержащих сорбентов: Автореф... дис. кан. наук. – Москва.: 2012. – 25 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I: МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Жюри:

д.х.н., в.н.с. Курамшина Гульнара Маратовна (председатель)

к.х.н., ст. преп. Колесникова Инна Николаевна (секретарь)

д.ф.-м.н., зав. каф. Столяров Андрей Владиславович

д.ф.-м.н., доц. Пазюк Елена Александровна

к.ф.-м.н., в.н.с. Пупышев Владимир Иванович

к.ф.-м.н., доц. Безруков Дмитрий Сергеевич

к.х.н., доц. Ермилов Александр Юрьевич

**Развитие метода моделирования спектра углового распределения
фотоэлектронов**

Авдонин И.С.,¹ Петрайкин Ф.А.², Бодунов А.А.¹

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

¹химический факультет,

²факультет фундаментальной медицины,

Москва, Россия

E-mail: avdonin@yahoo.com

2D фотоэлектронная спектроскопия анионов практически не развивалась до XXI в. За последние десятилетия данная область развилась в огромное поле исследований, в первую очередь из-за возможности одновременного измерения фотоэлектронного спектра и пространственного распределения фотоэлектронов, что позволяет получить информацию, которая может быть косвенным образом связана с особенностями электронного строения молекулярных систем. Данный метод позволяет исследовать не только системы, находящиеся в основном состоянии, но и метастабильные, резонансные и слабосвязанные состояния, например невалентные корреляционно-связанные состояния [1]. Более того, развитие метода позволяет получать не только стационарную картину распределения электронов, но и *in situ* изучать динамику перестройки электронной оболочки.

2D спектр углового распределения фотоэлектронов (PAD), как было показано Купером и Заром [2], может быть охарактеризован двумя однопараметрическими зависимостями: изотропной и анизотропной компонентой. Отношение этих двух величин называется параметром анизотропии бета, которое описывает характер наблюдаемых максимумов в спектре углового распределения фотоэлектронов.

Основной подход к теоретическому моделированию спектров углового распределения фотоэлектронов сложных органических молекул основан на представлении волновой функции уходящего электрона как плоской или кулоновской волнами [3]. Существует ряд молекулярных систем, (например, анион хромофора зелёного флуоресцентного белка) в которых результаты теоретического моделирования сильно отличаются от экспериментальных данных. Из анализа электронной структуры данных систем можно выявить некоторую закономерность — они обладают сильным дипольным моментом, и представление уходящей волны требует корректировки. Нами был предложен и реализован способ расчета параметров спектра PAD в случае, когда уходящий электрон описывается как несвязанное состояние заряженной частицы в поле диполя с заданным направлением и величиной. В результате на примере фенолят аниона, пара-этилфенолят аниона, анионной формы хромофора зелёного флуоресцентного белка и других систем было показано улучшение результатов теоретического моделирования, достигнутого с использованием нового подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-53-10003 КО_а.

Литература

1. Rogers J.P., Anstöter C.S., Verlet J.R.R. Ultrafast dynamics of low-energy electron attachment via a non-valence correlation-bound state // *Nature Chemistry*. 2018, 10(3), 341–346.
2. Cooper J., Zare, R. N. Angular Distribution of Photoelectrons // *The Journal of Chemical Physics*. 1968, №48, p. 942.
3. Liu Y., Ning C. Calculation of photodetachment cross sections and photoelectron angular distributions of negative ions using density functional theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2015, №143, 144310.

Изучение структуры молекул 1,2-дипропилдиазиридина и 1,2,3-триэтилдиазиридина

Агеев Г.Г.

Аспирант

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

E-mail: g26wanderer@gmail.com

Производные диазиридина менее токсичны по сравнению с производными гидразина и могут быть потенциально использованы в качестве горючего компонента. Целью данной работы является изучение структуры молекул 1,2-дипропилдиазиридина (1) и 1,2,3-триэтилдиазиридина (2) квантово-химическими (КХ) методами с привлечением данных газовой электронографии (ГЭ).

Исходные геометрические параметры молекул для структурного анализа получены с помощью КХ расчетов, которые были проведены в приближении RHF/6-31G*, а затем на более точном уровне – B3LYP/cc-PVTZ в совокупности с данными, приведёнными в [1,2]. Для молекулы (1) была оптимизирована геометрия, рассчитаны колебательные частоты, квадратичные и ангармонические силовые поля для форм симметрии C_1 , C_2 , C_{2v} , C_s . Для минимальной по энергии конформации симметрии C_1 рассчитана энтальпия образования методом G4, а также произведён расчёт характеристик ППЭ по четырём координатам, соответствующим торсионным движениям большой амплитуды, для определения неповторяющихся стационарных точек для правильного и обоснованного выбора молекулярной модели при анализе экспериментальных электронографических данных. Для молекулы (2) также были рассчитаны геометрия, колебательные частоты, квадратичные и ангармонические силовые поля для форм симметрии C_1 , C_s . Аналогично для минимальной по энергии формы симметрии C_1 рассчитана энтальпия образования методом G4, и произведён расчёт характеристик ППЭ по трём торсионным координатам, соответствующим движениям большой амплитуды.

Дифракционные картины рассеяния электронов (электронограммы) получены на приборе ЭГ-100М в лаборатории электронографии для (1) и (2) соответственно в условиях высокого вакуума для длинного и короткого расстояний между соплом испарителя и фотоплёнкой. В результате первичной обработки этих данных получены полные интенсивности рассеяния электронов на молекулах.

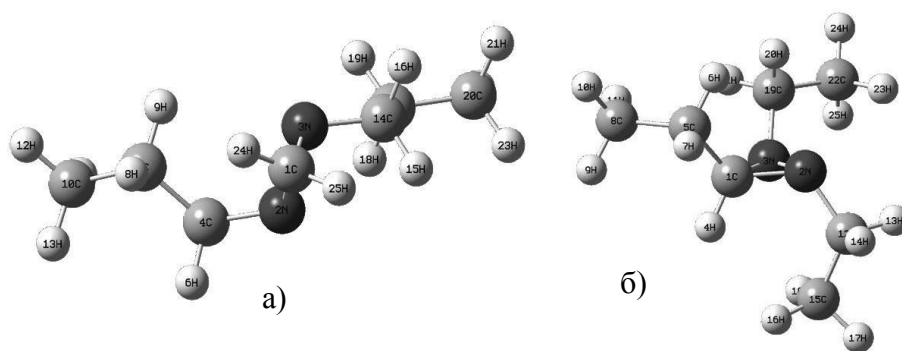


Рисунок 1. Структуры молекул 1,2-дипропилдиазиридина (а) и 1,2,3-триэтилдиазиридина (б) симметрии C_1

Литература

1. Altova E.P., Kuznetsov V.V., Marochkin I.I., Rykov A.N., Makhova N.N., Shishkov I.F. // J. Structural Chemistry, 2018, Vol. 29, № 3, P. 815-822.
2. V.V. Kuznetsov, I.I. Marochkin, A.S. Goloveshkin, N.N. Makhova, I.F. Shishkov // J. Structural Chemistry, 2017, Vol. 28, № 4, P. 1211-1221.

**Проблемы применения ИК-спектроскопии для анализа структуры природных
Тензор делокализации электронов, его собственные значения в молекулах и связь с
тензором проводимости**

Астахов А.А.

Младший научный сотрудник

ФИЦ Биотехнологии РАН, группа молекулярного моделирования, г. Москва, Россия

E-mail: andreystahoff@yandex.ru

Представление о локализации и делокализации электронов является важным понятием химии, позволяющим на качественном уровне объяснять строение и свойства химических соединений. В то же время, не существует физически однозначного способа оценки степени локализации электронов в силу эмпирического характера самого понятия. Операциональный подход, впервые намеченный Коном [1], определяет степень локализованности электронов (неизмеримую величину) через отклик электронной системы на внешнее поле (измеримую величину). Количественной характеристикой в этом подходе является тензор делокализации Ресты [2], представляющий собой второй кумулянт пространственного положения центра масс электронной системы и пропорциональный первому спектральному моменту тензора проводимости, взятому с обратным знаком. В рамках такого подхода можно не только дать физически корректное определение (де)локализации электронов, но и вычислить ее величину на основе экспериментальных данных [3]. Ранее [4] мы показали, что тензор делокализации Ресты может быть физически корректно обобщен на пространственно-разрешенный случай, причем взаимосвязь между плотностью тензора делокализации и тензором проводимости сохраняется.

Данный доклад демонстрирует, что плотность тензора делокализации можно представить в виде трех скалярных и трех векторных полей, характеризующих, соответственно, совокупность собственных значений и собственных векторов тензора. В молекулах пространственное распределение собственных значений тензора делокализации обладает максимумами в положениях валентных электронов на химических связях и неподеленных электронных пар. Найдено, что наибольшее собственное значение характеризует преимущественно пи-компоненту связи, а наименьшее – сигма-компоненту. Эти особенности распределения тензора обсуждаются на примере ароматических систем и комплексов переходных металлов с пи-электронной делокализацией. Кроме того в качестве примера работоспособности подхода для анализа реалистичных систем демонстрируется важность оценки делокализации для понимания гидролиза β -лактамных антибиотиков.

На основе проделанного анализа мы постулируем, что электроны следует считать делокализованными, если они обладают высоким откликом на внешнее электрическое поле в низкочастотной области, и локализованными, если им присущ высокий отклик в высокочастотной области. Это проводит параллель между локализацией электронов и поляризуемостью.

Работа поддержана РФФ, грант №18-74-10056.

Литература

1. Kohn W. Theory of the insulating state //Phys. Rev. 1964. V. 133. p. A171.
2. Resta R. Why are insulators insulating and metals conducting? //J. Phys.: Condens. Matter 2002. V. 14. P. 625.
3. Angyan J. Linear response and measures of electron delocalization in molecules //Curr. Org. Chem. 2011. V. 15. p. 3609–3618.
4. Astakhov A.A., Tsirelson V.G. //Int. J. Quant. Chem. 2018. V. 118. p. e25600.

**Структура парамагнитных центров в оксиде графита по данным спектроскопии
ЭПР и квантово-химических расчетов**

Аствацатуров Дмитрий Александрович, Воробьев Андрей Харлампьевич

Студент IV курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический

факультет, Москва, Россия

E-mail: ASTVaaaa@yandex.ru

Оксид графита представляет собой материал, перспективный для использования при конструировании суперконденсаторов, солнечных батарей, диодов. Известно, что оксид графита демонстрирует сигнал ЭПР. Парамагнитные свойства оксида графита на данный момент изучены недостаточно и не существует единого мнения относительно природы парамагнитных центров в оксиде графита. Целью настоящей работы является выяснение природы парамагнитных центров в оксиде графита с помощью сравнения результатов квантово-химических расчетов с экспериментальными данными, полученными из спектров ЭПР.

Проведенное в настоящей работе изучение образцов оксида графита методом ЭПР показало следующее:

- парамагнитный сигнал в оксиде графита по характеристикам ЭПР спектра существенно отличается от сигнала, регистрируемого для исходного кристаллического графита;
- в оксиде графита имеются по меньшей мере два вида парамагнитных центров с различной структурой и свойствами, общее содержание парамагнитных центров составило $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{18}$ спин/грамм;
- эти парамагнитные центры являются локализованными дефектами в структуре оксида графита;
- методом изотопного замещения водорода на дейтерий доказано, что один из типов парамагнитных центров содержит атом водорода с константами сверхтонкого расщепления $A_x = A_y = -1.59 \pm 0.22$, $A_z = 4.75 \pm 0.59$, содержание этих парамагнитных центров составляет ~20% от общего количества парамагнитных фрагментов.

Для описания полученных экспериментальных данных были предприняты расчеты методом функционала плотности с использованием пакета программ ORCA 3.0.3. В качестве возможных структур парамагнитных центров были рассчитаны радикальные фрагменты феноксильного типа, хиноидного типа и пероксидного типа, а также возможные углерод-центрированные радикалы. Эти радикальные структуры представляли собой краевые дефекты на ароматической участке, подобном графитовому слою.

По результатам расчетов произведен выбор наиболее вероятных структур парамагнитных центров в оксиде графита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №18-33-00439 мол_а и №18-29-19120)

Молекулярное моделирование амид-имидной таутомерии в растворе

Бабчук И.В.¹

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: iluxa8895@gmail.com

Явление таутомерии играет важную роль в органической химии природных соединений, одним из подобных примеров является амид-имидная таутомерия (АИТ). В работе [1] авторы указывают на то, что АИТ важна в процессе передачи протона в таких кардинально разных белковых системах как ГТФазы (комплекс RAS•GAP) и фоторецепторные домены (BLUF), при этом в растворе АИТ изучена недостаточно.

Данная работа посвящена молекулярному моделированию АИТ в различном окружении. Исследовались системы трипептидов аспарагиновой и глутаминовой кислот в газовой фазе и растворе (с учетом явного и неявного растворителей). Для стабилизации имидной формы была смоделирована система, содержащая анион PO_3^- .

Вычисления проводились различными методами: Хартри-Фока, теории функционала плотности, теории возмущений. В результате расчетов в газовой фазе системы трипептидов аспарагиновой и глутаминовой кислот амидная форма молекул оказалась стабильнее имидной в среднем на 25 ккал/моль. При учете неявного растворителя (континуальная модель с-PCM) данное значение понизилось до 10 ккал/моль. При рассмотрении системы с добавлением PO_3^- разница свободных энергий составила примерно 5 ккал/моль, но уже имидная форма оказалась стабильнее. При сравнении с референсным методом расчета MP2/cc-pVTZ был выбран наиболее близкий по результатам и в то же время быстрый вариант расчета PBE0/cc-pVDZ. Данным методом был проведён учёт поправки к континуальной модели - SMD, что повысило точность расчета. Затем был проведён расчет с учетом явного растворителя и потенциалов эффективных фрагментов (EFP), а так же расчет профиля реакции гидролиза фосфат-аниона за счет амид-имидной таутомерии.

Работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова в программном пакете Gamess US [2].

Литература

- [1] Bella L. Grigorenko, Maria G. Khrenova and Alexander V. Nemukhin - Amide-imide tautomerization in the glutamine side chain in enzymatic and photochemical reactions in proteins // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018,20, 23827-23836
- [2] "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J. // *Comput. Chem.*, 14, 1347-1363 (1993).

Новый качественный способ экспресс оценки строения органических соединений класса алкалоидов на основе ЯМР спектроскопии и квантовохимических расчетов.

Белов К.В.¹, Ходов И.А.^{2,3}, Клочков В.В.³, Ефимов С.В.³

¹ ФГБОУ ВО "Ивановский Государственный Университет", Иваново, Россия

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

³ ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, Россия
E-mail: ilya.khodov@gmail.com

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), обладает высокой информативностью, однако малой чувствительностью. [1,2]. И поэтому оптимизация времени анализа данных полученных ЯМР спектров является одной из важнейших задач. Молекула стрихнина обладает типичной для алкалоидов гетероциклической структурой, а потому является хорошим модельным соединением для апробации предполагаемого подхода.

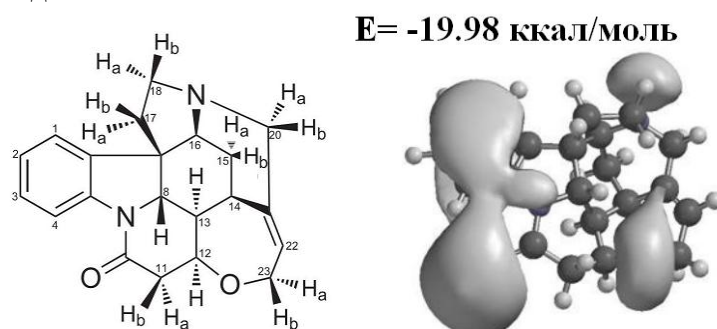


Рисунок 1. Химическая структура молекулы стрихнина (слева). Карта электростатического отрицательного энергетического потенциала молекулы стрихнина (справа).

В данной работе был предложен новый экспресс метод для отнесения линий спектров ЯМР, основанный на известном эффекте сольватационного химического сдвига, который обусловлен различными типами межмолекулярных неспецифических взаимодействий. Данный эффект проявляется в том, что при растворении одного и того же вещества в растворителях с различной полярностью, величины химических сдвигов некоторых групп могут существенно меняться. При помощи метода квантовохимического компьютерного моделирования была рассчитана карта электростатического отрицательного энергетического потенциала вокруг молекулы исследуемого соединения, а также был проведен ЯМР эксперимент для определения сигналов групп подверженных электрофильной атаке со стороны молекул растворителя.

В ходе исследований был проведен исчерпывающий анализ одно и двухмерных спектров ЯМР молекулы стрихнина в различно полярных растворителях. Был сформулирован экспресс подход к отнесению сигналов ЯМР для алкалоидов. Данный подход существенно ускоряет время анализа сигналов, а также в перспективе сможет позволить быстро оценить содержание алкалоидов в продуктах и в крови.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации:01201260481.

Литература

1. Kalmykov P.A., Khodov I.A., Klochkov V.V., Klyuev M.V. Russ. Chem. Bull. 2017. 66. 70 – 75.
2. Khodov I.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I., Journal of Molecular Structure, 2015, 426-430.

Влияние ориентации этиленовых групп на спиновое состояние Fe(III) в спин-кроссовер комплексе [Fe(Sal₂-trien)]⁺

Благов М.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: max-blagov@mail.ru

Комплексы переходных металлов с $3d^4-3d^7$ электронной конфигурацией способны проявлять спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием внешних факторов, таких как изменение температуры и давления, воздействие электромагнитного излучения (LIESST-эффект) и т.д. В случае Fe(III) (d^5) при СКП спиновое состояние изменяется: $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$. Переход электронов с t_{2g} на e_g орбиталь или наоборот оказывает большое воздействие на свойства данного комплекса, при этом изменяется магнитный момент, цвет образца, длины координационных связей. Поэтому данные соединения привлекают интерес исследователей, поскольку возможность управления спиновым состоянием иона металла открывает широкий горизонт их практического применения в качестве материала для современной электронной техники (сенсоры, дисплеи, магнитные переключатели), стремящейся к миниатюризации и быстрдействию. Комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа saltrien-типа (продукт конденсации триэтилететрамина и соответствующего R-салицилальдегида) с координацией N_4O_2 хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений [1].

С целью классифицировать возможные конформации лиганда в катионе [Fe(Sal₂-trien)]⁺, мы предлагаем рассматривать три пятичленных цикла: два $Fe(N_{im})_2(CH_2)_2$ и один $Fe(N_{am}H)_2(CH_2)_2$. В данной работе классификация по изомерии этиленовых мостиков приведена относительно L-формы. В каждом цикле этиленовая группа ($-C^1H_2-C^2H_2-$) имеет две возможные ориентации: C^1 выше C^2 относительно плоскости N-Fe-N (+) или C^1 ниже C^2 (-). Нумерация атомов углерода в цикле определяется движением против часовой стрелки начиная с атома Fe.

В ходе квантово-химических расчетов в программном пакете Gaussian09 (B3LYP/6-311++G(d,p)) было выделено 6 энергетических состояний [Fe(Sal₂-trien)]⁺ с различной ориентацией $-CH_2-CH_2-$. Данные состояния были классифицированы по положению этиленовых мостиков в три класса: **I** (все три цикла имеют одинаковый знак), **II** (знак среднего цикла $Fe(N_{am}H)_2(CH_2)_2$ отличается от знака крайних циклов), **III** «смешанная» (один крайний цикл и два оставшихся различаются по знаку между собой). Более подробно материал представлен в статье [2].

Таким образом, было показано, что конформационное состояние катиона имеет прямую взаимосвязь с магнитным состоянием Fe(III). Данная особенность структурной перестройки лиганда в катионах saltrien-типа может быть использована для объяснения затяжного характера СКП. Также материал может быть полезен для развития молекулярного дизайна лигандов с целью получения новых спин-кроссовер комплексов.

Выражаю благодарность за помощь в постановке и проведении работы научному руководителю с.н.с. ИПХФ РАН к.х.н. Спицыной Н.Г. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0011 и Программы №1 Президиума РАН. При выполнении работы использовались ресурсы вычислительного центра ИПХФ РАН.

Литература

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Ed. Halcrow, M. A. John Wiley & Sons, Ltd.: Oxford, UK. 2013.
2. Blagov, M.A.; Krapivin, V.B.; Simonov, S.V.; Spitsyna, N.G. Insights into the influence of ethylene group orientation on the iron(III) spin state in the spin crossover complex [Fe^{III}(Sal₂-trien)]⁺ // Dalton Transactions. 2018, №47. p. 16040–16043.

Особенности термического поведения продуктов щелочного гидролиза нитрата лантана

Богданов Артём Витальевич
Аспирант

Южно-Уральский государственный университет,
Химический факультет, Челябинск, Россия
E-mail: bogart-1075@mail.ru

Материалы на основе оксигидроксидов лантана находят применение в различных сферах промышленности и техники. Оксиды лантана являются основой неорганических полимерных сорбентов, катализаторов [1], а также гибридных нанокomпозиционных керамических материалов [2].

В работе изучены продукты гидролиза нитрата лантана, полученные при различных pH и времени введения гидролитического агента. Установлено, что структурообразование оксигидроксида лантана сопровождается захватом значительного количества примесных ионов – аниона исходной соли и карбонат-ионов.

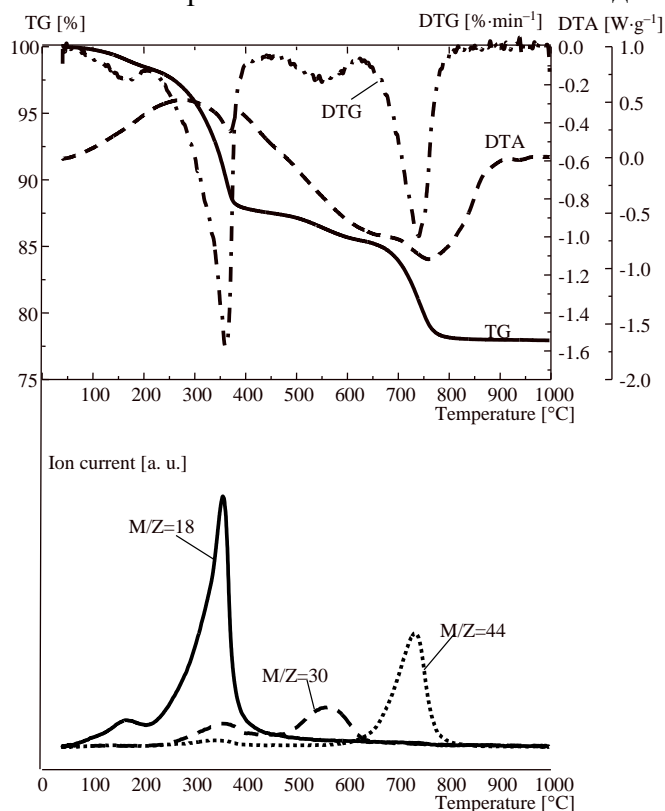


Рис. 1. Характерный вид термоаналитических и масс-спектрометрических кривых продукта гидролиза нитрата лантана

Показано, что термическое разложение продуктов гидролиза протекает в четыре этапа при быстром гидролизе. При медленном гидролизе интервалы сливаются и термическая деструкция протекает в три этапа. Продукты гидролиза нитрата лантана, нагретые до температуры 500...550 °С, фактически представляют собой оксид лантана, во внутренних областях которого содержатся нитрат- и карбонат-ионы, химически связанные с оксидной матрицей. Состав синтезированных образцов меняется при варьировании pH. Минимальное количество примесных ионов наблюдается при pH синтеза более 10 и времени введения гидролитического агента 24 ч. Полученные результаты дают основания для использования нитрата лантана в качестве прекурсора при получении структурированного оксида лантана.

Литература

1. Synthesis and physicochemical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 nanostructures / J.-G. Kang, Y.-I. Kim, D.W. Cho, Y. Sohn // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2015. – V. 40. – P. 737–743.
2. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La_2O_3 nanoparticles / M. Mendez, J. J. Carvajal, L. F. Marsal et al. // J. Nanopart. Res. – 2013. – V. 15, № 1479. – P. 1–16.

Эффективный способ вычисления параметров спектров углового распределения фотоэлектронов

Бодунов А.А.,¹ Петрайкин Ф.А.,² Авдонин И.С.¹

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

¹химический факультет,

²факультет фундаментальной медицины,

Москва, Россия

E-mail: artembodunov@mail.ru

Экспериментальное изучение анизотропии вылета электрона в процессе фотоионизации по отношению к направлению поляризации излучения стало доступно в конце 80-х годов [1], однако только недавно появились программы, позволяющие проводить теоретическое моделирование таких процессов для достаточно больших органических молекул [2]. Основные приближения, лежащие в основе современных представлений о моделировании этих спектров следующие: (1) процесс фотоотрыва протекает по принципу Франка-Кондона; (2) процесс является однофотонным; (3) экспериментально наблюдаемый спектр регистрируется как результат равновероятных усредненных по всем ориентациям молекул. Эти приближения позволили свести задачу к вычислению усредненных по ориентациям одноэлектронных матричных элементов следующего вида:

$$M^{IF}(\theta_k, \varphi_k, \alpha, \beta, \gamma, k) = \langle \Psi_F | \mathbf{r} | \Psi_I \rangle, \quad (1)$$

где исходная орбиталь $|\Psi_I\rangle$ вычисляется методами квантовой химии либо как дайсоновская орбиталь, либо как одна из высших занятых орбиталей, отвечающих каналу уходящего электрона, а конечное состояние $\langle \Psi_F |$ обычно описывается как плоская или кулоновская волна. Таким образом, процедура моделирования спектра на сегодняшний день требует расчета матричных элементов, трехмерных интегралов вида (1) с последующим усреднением по ориентациям. Усреднение проводится переходом в молекулярную систему координат, что требует одновременного поворота и направления поляризации света, и направления вылета электрона, что приводит к двойным суммированиям по D функциям Вигнера.

В настоящей работе предложена альтернативная процедура расчета параметров спектров анизотропии. Ключевым отличием является более сложная аналитическая процедура перевода молекулярной орбитали в лабораторную систему координат. Итогом аналитических выражений стали простые выражения непосредственного вычисления параметров спектра углового распределения фотоэлектронов через вычисление ряда одномерных интегралов от радиальных компонент одноцентрового разложения молекулярной орбитали.

Предложенная процедура была проверена на ряде молекул, изученных теоретически и экспериментально, а также применена для развития теории расчетов спектров с более сложной формой уходящей волны, отвечающей состояниям непрерывного спектра электрона в поле диполя. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-53-10003 КО_a.

Литература

1. Chandler, D. W.; Houston, P. L. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization // Journal of Chemical Physics 1987, 87, 1445.
2. Yuan Liu and Chuangang Ning. Calculation of photodetachment cross sections and photoelectron angular distributions of negative ions using density functional theory. // J. Chem. Phys. 2015, 143, 144310.

Диполь-связанные и резонансные электронные состояния в фотоэлектронных спектрах молекулярных анионов

Бойченко А.Н.

Аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: antonibo@mail.ru

Фотоиндуцированный перенос электрона играет большую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В настоящее время механизмы образования и релаксации метастабильных электронных состояний, являющихся ключевыми в захвате электрона нейтральной молекулой, а также динамика молекулярных систем в резонансных состояниях изучены мало, что, в первую очередь, связано с очень коротким временем жизни таких состояний. Анион-радикал нитробензола – модельное соединение со сравнительно большим дипольным моментом нейтрального остова (4 D). Фотоэлектронные спектры анион-радикала нитробензола, полученные в широком диапазоне энергий возбуждения, свидетельствуют о существовании диполь-связанного состояния, а также о наличии резонансных состояний валентного типа (группа проф. Верле, Даремский университет, Великобритания). Целью данной работы является установление роли диполь-связанных и резонансных состояний в механизме фотоиндуцированного отрыва электрона в анион-радикале нитробензола.

В работе предложена методика расчета энергии связи диполь-связанных состояний с использованием стабилизационной техники в рамках многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте ХМСQDPT2. Для описания состояний валентного типа и молекулярного остова используются базисные наборы aug-ss-pVT(Q)Z. Для расчета энергии диполь-связанного состояния проводится серия расчетов с базисными наборами, которые включают в себя серию диффузных функций spd типа с уменьшающимся показателем экспоненты. Для расчета вертикальной энергии срыва электрона в базисный набор также добавляются функции p типа с очень маленьким показателем экспоненты. Активное пространство выбирается таким образом, чтобы одновременно описывать состояния валентного, невалентного и ионизационного типов. Энергия диполь-связанного состояния рассчитывается относительно вертикальной энергии срыва электрона в рамках одного расчета.

Рассчитанные значения вертикальных энергий возбуждения и вертикальной энергии срыва электрона в анион-радикале нитробензола хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют интерпретировать фотоэлектронные спектры. Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и фешбаховским резонансам, что согласуется с их различным проявлением в фотоэлектронных спектрах. Рассчитанное значение энергии связи диполь-связанного состояния варьируется в пределах от 6 до 10 мэВ в зависимости от геометрической конфигурации молекулярного остова. Экспериментальная оценка энергии связи составляет 28 мэВ. Расхождение, вероятно, связано с различной геометрической конфигурацией остова в диполь-связанном состоянии и основном состоянии нитробензола, что свидетельствует о необходимости учета факторов Франка-Кондона при оценке энергии связи в процессе колебательной автоэмиссии электрона из диполь-связанного состояния. Обсуждается природа специфичности колебательной автоэмиссии из диполь-связанных состояний молекулярных анионов.

Автор выражает благодарность руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №17-00-00402 КОМФИ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Анализ спин-орбитальных взаимодействий в $A^1\Sigma^+-b^3\Pi$ и $D^1\Pi-d^3\Pi$ комплексов
молекулы LiRb
Бормотова Е.А.¹

Аспирантка, 4й год

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: bormotova.e.a@gmail.com

В последние годы ультрахолодные молекулы стали находить все больше применений. Теперь они используются не только для метрологии и изучения ультрахолодной химии, но и в таких областях, как физика элементарных частиц, разработка квантовых симуляций и изучение новых квантовых эффектов. Для охлаждения молекул до температур порядка $1\mu\text{K}$ с фазопространственной плотностью (количество частиц на кубическую тепловую длину волны Де Бройля) около 1 или больше (при таком значении начинается квантово-вырожденная область и наблюдаются нестандартные квантовые эффекты) существуют два основных подхода. Первый – охлаждение буферным газом (как правило Гелий). Второй – лазерное охлаждение. У первого метода есть проблема того, что газ охлаждается только при расширении, а второй метод отличается высокой сложностью, связанной со сложной структурой возбужденных электронных уровней молекулы. Для успешной реализации лазерного охлаждения необходимо заранее знать точные потенциалы и матричные элементы взаимодействия.

В этой работе проведен неадиабатический анализ $A^1\Sigma^+-b^3\Pi$ и $D^1\Pi-d^3\Pi$ комплексов с использованием новых аналитических потенциалов с правильным асимптотическим поведением. Рассчитанные высокоточные неэмпирические потенциальные кривые и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия [4] в «а» случае связи по Гунду взяты в качестве нулевого приближения последующего уточнения этих кривых с использованием *vsx* имеющихся в литературе прецизионных спектроскопических данных [1-3], отнесенных к исследуемым состояниям.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ 18-33-00753.

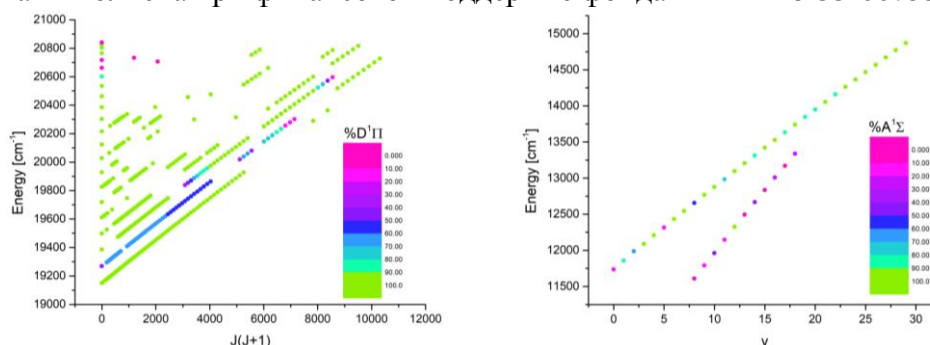


Рис. 1. смешивание состояний в комплексах $D^1\Pi-d^3\Pi$ (слева) и $A^1\Sigma^+-b^3\Pi$ (справа) для имеющихся экспериментальных термов [2-4].

Литература

1. Bormotova E.A., Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Long-range behavior of the transition dipole moments of heteronuclear dimers XY (X, Y = Li, Na, K, Rb) based on ab initio calculations // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018, №20. p.1889-18961.
2. Ivanova M., Stein A., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. The B1Π and D1Π states of LiRb // Journal of Chemical Physics. 2013, №138. p.94315.
3. Stevenson I.C., Blasing D.B., Chen Y.P., Elliott D.S. The d3Π state of LiRb // Physical Review A. 2016, №94. p.062503.
4. Stevenson I.C., Blasing D.B., Chen Y.P., Elliott D.S. The C1Σ+, A1Σ+, and b3Π0+ states of LiRb// Physical Review A. 2017, №94. p.062503.

Исследование супрамолекулярного комплексообразования алкилзамещенных BODIPY с сывороточными альбуминами

Бочаров П.С.,¹ Ксенофонтов А.А.,² Антина Е.В.²

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

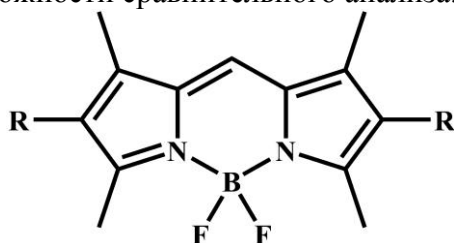
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: bochpavl@gmail.com

Бор(III)дипиррометенаты (BODIPYs) – одни из самых универсальных люминесцентных красителей с широким диапазоном применения, что связано с их высокими коэффициентами экстинкции и квантовыми выходами люминесценции, термической и кинетической стабильностью, а также настраиваемыми спектрально-люминесцентными свойствами. Большинство красителей данного класса относится к гидрофобным соединениям, что позволяет использовать их в исследованиях локализации гидрофобных сайтов биологических молекул.

Сывороточные альбумины (SA) являются транспортными белками, которые считаются подходящей моделью для различных *in vitro* исследований лиганд-белковых взаимодействий. Бычий сывороточный альбумин (BSA) можно рассматривать как модель для изучения взаимодействий BODIPY с белками из-за его структурного сходства с человеческим сывороточным альбумином (HSA).

Целью данного исследования было изучение процесса супрамолекулярного комплексообразования BSA с алкилзамещенными-BODIPY с варьируемой длиной С-цепи ($n = 0, 1-4$) алкильных заместителей в β -положениях индаценового остова с использованием спектральных методов и молекулярного докинга, а также влияния увеличения алкильных заместителей на термодинамические и спектрально-люминесцентные характеристики системы BODIPY-белок. Кроме того, был проведен молекулярный докинг системы с HSA для биорелевантности исследования и возможности сравнительного анализа.



R: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

R-BODIPY-R

Было проведено спектрофлуориметрическое титрование систем «BSA-R-BODIPY-R, фосфатный буфер (PBS, pH=7.42), ДМСО (2.5 об.%)» в диапазоне температур 298-308 К, которое показало, что для R - H, CH₃ с увеличением концентрации BSA мы наблюдаем уменьшение интенсивности флуоресценции, однако, дальнейшее увеличение алкильной цепи (начиная с R-C₂H₅) приводит к разгоранию флуоресценции R-BODIPY-R с увеличением концентрации BSA. Результаты молекулярного докинга позволяют сделать вывод о том, что связывание BODIPY с BSA происходит в сайтах, образованных остатками гидрофобных ароматических аминокислот (тирозин, триптофан, фенилаланин), а также о самопроизвольности процесса комплексообразования. Методами синхронной и флуоресцентной 3D спектроскопии было показано, что связывание BODIPY с BSA происходит за счет π -стекинга ароматического ядра BODIPY с тирозиновым остатком BSA. Совокупность полученных результатов свидетельствует о перспективности использования данных R-BODIPY-R для маркировки гидрофобных участков белков.

Расчет электростатического потенциала полипептидов методом FMO и сравнение с методами на основе силовых полей

Брехов А.Т.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

Электростатический потенциал на поверхности белка играет важную роль в белок-белок и белок-лигандных взаимодействиях. Поэтому докинг, широко используемый метод в медицине, нуждается в точном значении данного параметра. Обычно для моделирования электростатических взаимодействий в больших молекулярных системах, таких как белки, используют приближение силовых полей. В данном подходе электростатический потенциал системы описывается с помощью точечных зарядов, расположенных на ее атомах. Достоинством этого подхода является нетребовательность к вычислительным ресурсам, однако точность результата может быть невысокой. Одним из наиболее популярных программных пакетов для расчета электростатики белков является APBS (Adaptive Poisson-Boltzmann Solver), использующий решение классического уравнения Пуассона-Больцмана на сетках разной плотности.

В задачах, требующих большей точности, используют квантово-механические методы. Однако сложность традиционных квантово-химических методов нелинейно растет в зависимости от размера системы, и для белков оказывается слишком высокой. Альтернативой является использование методов с линейной масштабируемостью, позволяющие сократить время расчета систем. Одним из таких методов является метод Молекулярных Орбиталей Фрагментов (Fragment Molecular Orbital method - FMO). Целью работы является проверить применимость метода FMO для описания электростатического потенциала биомолекул.

В качестве объекта тестирования была взята молекула тетра-аланина и её цвиттер-ион. Была проведена серия расчетов электростатического потенциала в газовой и водных средах в рамках приближений силовых полей и FMO-1. В качестве образца для сравнения использовался расчет той же системы с помощью метода теории функционала плотности (DFT) в варианте PBE0/cc-pVDZ. Разделение пептида на фрагменты в методе FMO проводилось по C_{α} атомам. Отдельные фрагменты описывались методом DFT (PBE0/cc-pVDZ). Для описания атомов в методе силовых полей использовались параметры силового поля PARSE. Оптимизация молекул, расчет энергии и электростатического потенциала проводились с использованием программного пакета GAMESS (US). Расчет электростатического потенциала методом силовых полей проводились с использованием программного обеспечения PDB2PQR и APBS. На основе полученных данных, было выявлено, что электростатические потенциалы, посчитанные с помощью метода FMO, дают более точный результат в сравнении с APBS, а сложность расчета задачи близка к линейной, в сравнении с классическими квантово-механическими методами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00043). В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Анализ продуктов фотоокисления меланолипофусциновых и липофусциновых гранул времяпролетной масс спектрометрией вторичных ионов и спектрометрией флуоресценции

Васин А.А.^{1,2}, Гулин А.А.^{1,2}, Астафьев А.А.², Айбуш А.В.², Надточенко В.А.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

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

² Институт химической физики РАН им. Н.Н.Семенова,
отдел динамики химических и биологических процессов, Москва, Россия

E-mail: a2vasin@yandex.ru

Возрастные изменения приводят к увеличению содержания фототоксичных липофусциновых (ЛГ) и меланолипофусциновых (МЛГ) гранул. Считается, что данные изменения приводят к развитию дегенеративных заболеваний сетчатки глаза. Механизмы фотоокислительного воздействия ЛГ и МЛГ до сих пор недостаточно изучены [1]. В данной работе мы подвергали ЛГ и МЛГ облучению светодиодом с цветовой температурой 6500 К, и фиксировали изменения спектров флуоресценции и масс-спектров гранул через разные временные промежутки облучения. Было использовано 2 вида излучения: «белый» свет (без светофильтра) и «синий» свет (светофильтр $\lambda < 500$ нм).

Известно, что продукты фотоокисления ЛГ и МЛГ обладают флуоресценцией при возбуждении светом с длиной волны 365, 430 и 450 нм [1,2]. В спектрах флуоресценции были обнаружены области последовательного роста ее интенсивности в зависимости от продолжительности облучения (рис. 1а). Также были обнаружены области, в которых интенсивность флуоресценции растет до 20 минут облучения, а затем уменьшается (рис. 1б). Следует обратить внимание на то, что подобное поведение характерно для ЛГ и МЛГ при облучения как белым, так, и синим светом.

На масс-спектрах, полученных при помощи масс-спектрометра вторичных ионов (ToF-SIMS), были обнаружены пики ряда ионов с аналогичным поведением – сигнал достигал максимального значения при 20-минутном облучении, а затем уменьшался. Эти данные позволяют рассматривать два механизма фотоокисления: во-первых, монотонное накопление флуоресцирующего продукта (рис. 1а), во-вторых, фотоокисление с образованием флуоресцирующего интермедиата, который разрушается при продолжительном облучении (рис. 1б). Отсутствие заметных различий при облучении белым и синим светом, подтверждает, что фотоокислительное воздействие вызвано светом с длиной волны менее 500 нм.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00940.

Литература

- [1] Яковлева М. А., Донцов А. Е., Сакина Н. Л., Арбуханова П. М., Фельдман Т. Б., Борзенко С.А., Островский М. А. Механизмы окислительного действия света на липофусциновые гранулы из клеток ретиального пигментного эпителия глаза человека: роль супероксидных радикалов // Сенсорные системы. 2017. Т. 31. No. 3. С. 227-236
- [2] Dontsov A. E., Sakina N. L., Ostrovsky M. A. Loss of melanin by eye retinal pigment epithelium cells is associated with its oxidative destruction in melanolipofuscin granules // Biochemistry. 2017. V. 82. No. 8. P. 916-924

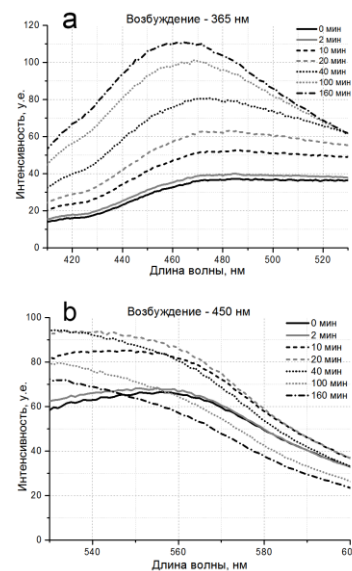


Рис. 2. Изменение спектров флуоресценции ЛГ в зависимости от длительности их облучения светодиодом. а – длина волны возбуждения 365 нм, б – длина волны возбуждения 450 нм.

Молекулярная структура дикарбагемипорфиразинов никеля и цинка по данным dft-расчетов.

Веретенников В.В., Мерлян А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, неорганический
факультет, Иваново, Россия
E-mail: revosierra@gmail.com

В настоящей работе было определено геометрическое строение дикарбагемипорфиразинов никеля и цинка $\text{NiC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$ и $\text{ZnC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$ (рис.1). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисным набором cc-pVTZ в программе Gaussian 09. Расчеты включали оптимизацию геометрических параметров молекул, а также вычисление частот колебаний для оптимизированных структур. Проведенные вычисления выявили отсутствие мнимых частот. Это доказывает, что изученные структуры являются равновесными. Согласно результатам оптимизации, данные соединения обладают симметрией C_{2v} с значительным седловым искажением структуры.

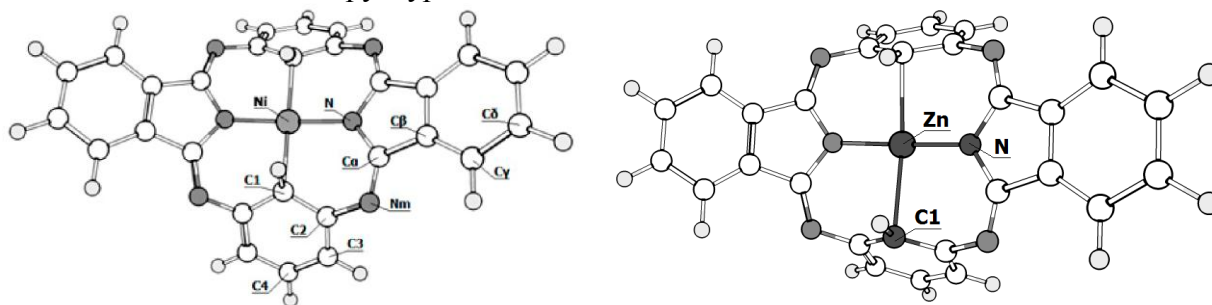


Рисунок 1. Молекулярная структура исследованных соединений.

Для рассматриваемых структур было также выполнено исследование ближайших конформеров. Частоты колебаний для всех рассмотренных структур являются действительными числами. Равновесные структуры всех рассмотренных таутомеров выше по энергии, чем исходные Zndchp и Nidchp , в которой атомы водорода во внутренней части цикла химически связаны с углеродами, принадлежащими бензольному фрагменту.

Степень искажения в форме седла молекул Nidchp и Zndchp может быть описана введением двух двугранных углов (рис.2): (1) между плоскостями изоиндольных фрагментов и (2) между бензольными плоскостями.

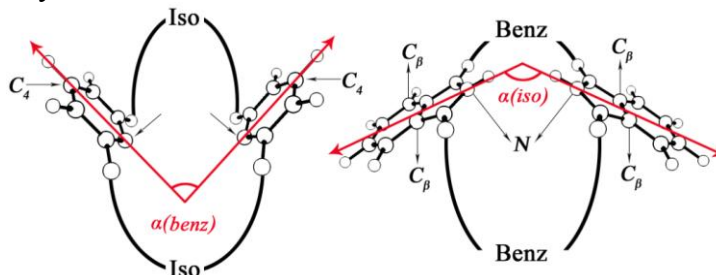


Рисунок 2. Схема двугранных углов, характеризующих искажение молекул Nidchp и Zndchp в форме седла.

Таблица 1. Углы $\alpha(\text{benz})$ и $\alpha(\text{iso})$.

	$\alpha(\text{benz})^0$	$\alpha(\text{iso})^0$
$\text{Nidchp} (C_{2v})$	89.2	132.3
$\text{Zndchp} (C_{2v})$	59.4	137.6

Авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку исследований (грант № 17-73-10198).

Использование квантово-механических расчетов для оценки реакционной способности протонированной формы фосфонийодониевого илида.

Вознярский Андрей Юрьевич

Студент 4-ого курса

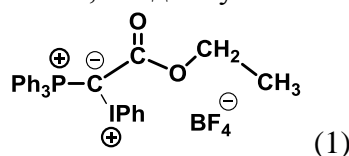
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический

Факультет, Москва, Россия

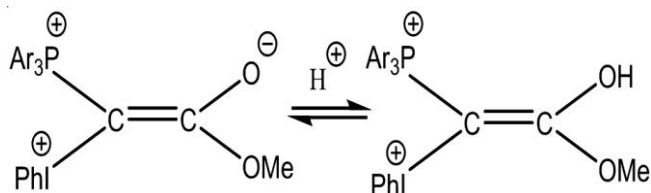
E-mail:9024av@gmail.com

Смешанные фосфониево-йодониевые илиды представляют большой интерес для синтетической химии. В молекуле таких илидов (1) имеется несколько реакционных центров, они могут вступать в широкий круг реакций нуклеофильного замещения и циклоприсоединения, также могут использоваться в качестве исходных реагентов для синтеза гетероциклических соединений. Важной задачей является нахождение механизма этих реакций. Установлено, что одной из ключевых стадий всех процессов с участием фосфониево-йодониевых илидов является гомолитический разрыв связи C-I. От ее прочности напрямую зависит реакционная способность смешанного илида.[1]

В рамках данной работы был проведен квантовохимический расчёт, с применением комплекса Гауссиан [2] (с использованием трех функционалов - B3LYP, PBE0, M062X и базисного набора DGDZVP), устойчивых геометрических структур [2-оксо-2-фенил-1-(трифенил-λ-фосфанилиден)этанона](фенил)иодония тетрафторбората и его протонированной формы, сопоставление теоретических данных по структурам и колебательным спектрам рассмотренных соединений, анализ влияния протонирования на молекулярные свойства, в частности, на длину связи C-I.



На всех уровнях расчета, длины связей C-I в протонированной форме больше чем в непротонированной, что согласуется с экспериментальными данными. Данное различие приводит к тому что протонированная форма более реакционноспособна чем непротонированная.



Литература

1. Т. Д. Некипелова, Т. А. Подругина, Д. С. Виноградов, П. И. Демьянов, В. А. Кузьмин. Кинетика и катализ, 2019, т. 60, № 1, с. 45–53
2. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Gaussian 09, Revision A.02, M.

Влияние вибронного взаимодействия и функционалов TD-DFT на расчетные спектры поглощения арилгидразоноциклопентадиеновых красителей

Герасимов И.С.^{1,2,3}

Студент, 2 курс бакалавриата

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

²Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

E-mail: i.s.ger@ya.ru

Активное развитие солнечной электроэнергетики требует возможности теоретически предсказывать спектры поглощения веществ, потенциально подходящих для использования в солнечных батареях. Один из наиболее эффективных способов моделирования спектров - времязависимая (TD) теория функционала плотности (DFT), которая используется для определения энергии перехода между основным и возбужденными состояниями. Кроме того для получения достоверных результатов необходимо учитывать вибронное взаимодействие, которое возникает из-за изменения колебательных мод при возбуждении молекулы.

В данной работе нами было изучено влияние учета вибронного взаимодействия и функционалов DFT (PBE0-D3, CAM-B3LYP-D3 и M06-2X) в базисе def2TZVP на расчетные спектры поглощения арилгидразоноциклопентадиеновых красителей [1]. Вибронное взаимодействие было описано с помощью модели VHFC, которая использует Гессиианы основного и возбужденного состояний на геометрии основного.

Наилучшие результаты были получены с использованием функционала PBE0-D3 с использованием поправки на вибронное взаимодействие: средняя абсолютная ошибка (САО) составила около 17 нанометров. Без использования поправок на вибронное взаимодействие PBE0-D3 остаётся лучшим функционалом, однако длины волн максимального поглощения сдвигаются в коротковолновую область на 17 нанометров в среднем, и САО увеличивается до 24 нанометров.

Остальные функционалы показывают значительный сдвиг в более высокоэнергетическую часть видимого спектра (40 нанометров в среднем), что приводит к огромным САО: 60-63 нанометра без учета вибронных поправок. Учет вибронных поправок незначительно улучшает получаемые результаты: САО составляет 40-42 нанометра. Столь плохая точность этих функционалов при моделировании спектров может быть объяснена высоким содержанием точного обменного функционала, или, вероятнее, их высокой ошибкой в самосогласованной электронной плотности по сравнению с PBE0 [2,3].

Литература

1. Salikov R.F., et al. Synthesis and td-dft investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes // Dyes and Pigments. 2019, №161. p. 500–509.
2. Medvedev M.G., et al. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. 2017, №355(6320). p. 49–52.
3. Marjewski A.A., et al. Interplay between test sets and statistical procedures in ranking dft methods: The case of electron density studies // Mendeleev Communications. 2018, №28(3). p. 225–235.

Особенности геометрического и электронного строения органических производных сурьмы и висмута с салициловой и ацетилсалициловой кислотами

Гиричева М.А., Гуцин А.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: margir06.05@gmail.com

В настоящей работе проведен синтез дисалицилатов и диацетилсалицилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута. Для синтеза был использован метод, разработанный в лаборатории и основанный на взаимодействии Ph_3M с трет-бутилгидропероксидом и салициловой (HX1) или ацетилсалициловой (HX2) кислотой при комнатной температуре.

Строение продуктов подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Также выполнено компьютерное моделирование комплексов методом DFT/B3LYP-CEP-31G. Молекула $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{X}2)_2$ имеет 4 конформера тригонально бипирамидальной структуры (рис.1), отличающихся взаимной ориентацией кислотных остатков (*цис*- и *транс*-конформеры). В результате расчетов было выяснено, что конформеры имеют близкую энергию. Данные РСА показывают, что в кристаллической ячейке $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{X}2)_2$ присутствует *цис*-конформер I, геометрические параметры которого близки к полученным в расчетах (рис.1).

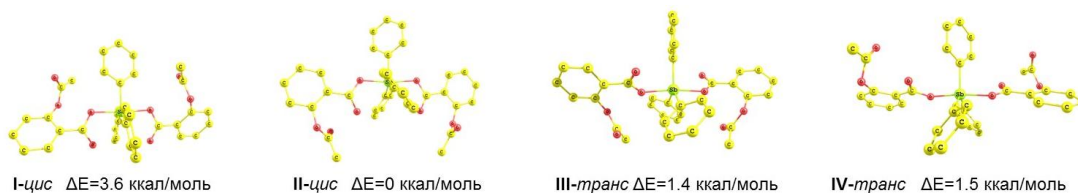


Рис. 1. Изомеры Ph_3SbX_2 , отличающиеся взаимной ориентацией кислотных остатков. Атомы водорода на рисунках не указаны.

Молекула $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{X}2)_2$ также имеет четыре конформера, сходные по строению с конформерами аналогичного соединения сурьмы (рис.1). Для определения конформации $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{X}2)_2$, стабилизированной в кристалле, был выращен кристалл $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{X}2)_2$. Кристаллическая ячейка $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{X}2)_2$ содержит шесть молекул, имеет пространственную группу $\text{C}2/c$, параметры кристаллической ячейки: $a=16.5540(6)$, $b=9.8882(5)$, $c=19.0064(7)$; $\alpha=90^\circ$, $\beta=95.783(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

Интерес представляет и природа химического связывания в молекулах Ph_3MX_2 . Существуют разные точки зрения о природе химической связи в рассматриваемых соединениях. Молекулы могут рассматриваться либо как комплексные соединения, либо как органические производные. Был выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности в молекулах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{X}2)_2$ для выяснения данного вопроса.

Была рассмотрена природа связей М-О и М-С в координационном полиэдре. Оказалось, что связь М-С может быть рассмотрена как ковалентная полярная σ -связь, образованная гибридными орбиталями атомов М и С:

$$\sigma(\text{Sb}-\text{C}) = 0.58 \cdot sp^{1.85}(\text{Sb}) + 0.81 \cdot sp^{3.58}(\text{C})$$

Величины поляризационных коэффициентов показывают, что электронная плотность данной связи смещена от атома металла к атому углерода. В то же время, согласно NBO-анализу связь М-О образована за счет донорно-акцепторного взаимодействия между неподеленной электронной парой атома О кислоты и вакантной р-АО атома сурьмы или висмута. Причем энергия этого взаимодействия для соединений сурьмы составляет ≈ 100 ккал/моль, а висмута ≈ 70 ккал/моль. Таким образом, данные соединения можно рассматривать как комплексы трифенилсурьмы и трифенилвисмута с кислотами.

Молекулярные координационные числа: новый взгляд на проблему

Гридин Д.М.¹, Банару А.М.²

Студент, старший преподаватель

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

¹факультет наук о материалах

²химический факультет

E-mail: banaru@phys.chem.msu.ru

Молекулярное координационное число (МКЧ) обычно понимается как число молекул, имеющих хотя бы одно касание с рассматриваемой, и привязано к используемой системе ван-дер-ваальсовых радиусов. Но даже в одном кристалле межмолекулярные расстояния между двумя атомами одного элемента колеблются в пределах 5%, поэтому значения межмолекулярных расстояний могут значительно отклоняться от сумм ван-дер-ваальсовых радиусов.

В первой координационной сфере энергия межмолекулярных касаний может варьироваться в широких пределах от примерно 1 до 100 кДж/моль. Энергетический подход к определению МКЧ обсуждался еще в работах П.М. Зоркого, но стал оформлен только спустя много лет. В [1] вводилось понятие энергетического координационного числа (ЭКЧ), включающего межмолекулярные контакты, у которых разница в энергии по сравнению с самым сильным из них не превышала 3%. В.А. Блатовым [2] был предложен альтернативный, геометрический подход, в котором МКЧ рассчитывается по числу граней молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД) и тоже не зависит от ван-дер-ваальсовых радиусов. Благодаря этому подходу стало достоверно известно, что в большинстве органических молекулярных кристаллов МКЧ = 14.

Молекулярный кристалл можно считать правильной системой Делоне центров масс молекул. Система точек называется (r,R) -системой, или системой Делоне, если r -окрестность каждой точки системы не содержит других точек системы, а R -окрестность каждой точки пространства содержит, по крайней мере, одну точку системы. Локально правильная система Делоне становится глобально правильной, если точки системы одинаково окружены в сфере некоторого радиуса, зависящего от R . Недавно обнаружено [3], что для трехмерного кристалла нижняя граница такого радиуса составляет $6R$, верхняя граница $10R$, но для локально центросимметричных систем эта граница уменьшается до $2R$. Таким образом, существует критический предел локального порядка, которому должны удовлетворять межмолекулярные контакты, иначе кристалл просто не сформируется. Чтобы объединить геометрический и энергетический подходы к этой проблеме, нами вводится иная характеристика: пусть некоторая молекула в кристалле окружена молекулами, пронумерованными от 1 до n , и взаимодействует с ними с энергиями $|U_1| > |U_2| > |U_3| > \dots > |U_n|$. Тогда для любого n найдется такое $1 \leq k \leq n$, что если каждую молекулу, симметрически эквивалентную исходной, так же окружить молекулами с энергиями взаимодействия $U_1, U_2, U_3, \dots, U_{k-1}$, то в полученном молекулярном ансамбле будет отсутствовать часть молекул данного кристалла. Значение $\max_{n \rightarrow \infty} k$ называется критическим энергетическим координационным числом (КЭКЧ). В докладе обсуждаются возможные значения КЭКЧ.

Литература

1. Гринева О.В. Кристаллохимический анализ алифатических α, ω -диолов: возможности подходов А.И. Китайгородского и их развитие // Журнал структурной химии. 2017, 58. С. 390–401.
2. Blatov V.A. Voronoi–Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // Crystallography Reviews. 2004, 10. P. 249–318.
3. Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbilin N., Erokhovets N.Yu., Garber A., Krivovichev S.V., Schulte E. On the origin of crystallinity: a lower bound for the regularity radius of Delone sets // Acta Crystallographica. 2018, A74. P. 616–629.

**Разработка программы для автоматизированного сканирования пространства
химической реакции**

Домнин А.В., Соловьев Я.В.

Студент

*Химико-Биологический кластер, Санкт-Петербургский Национальный
Исследовательский Университет Информационных Технологий, Механики и Оптики,
E-mail: a.v.daomnin@gmail.com*

Современные методы квантовой химии имеют большое значение для изучения химических процессов на молекулярном уровне. Использование методов теории функционала плотности (DFT) позволяет получить термодинамические параметры с хорошей точностью, даже для больших систем. Комбинирование квантово-химических методов с новейшими моделями растворителей, такими как Cosmo-RS (Conductor like Screening Model for Real Solvents) позволяет учесть параметры системы (температура, давление, концентрация и прочее), что хорошо подходит для описания поведения сложных систем.

Основной задачей, стоящей перед ученым, проводящим квантово-химические расчеты, является накопление, обработка и хранение полученных данных. При этом, накопление данных и их последующая обработка является наиболее трудо- и времязатратными исследования, также на этих этапах совершается наибольшее число ошибок. Таким образом, наша цель - создать универсальную автоматизированную платформу для систематического анализа и прогнозирования поведения сложных химических систем.

Были разработаны скрипты-парсеры для извлечения данных из выходных файлов программ ORCA [1] (квантово-химические расчеты), CosmoTherm [2] (модель COSMO-RS). Данные, полученные из квантово-химических программ, могут быть пересчитаны для новых значений температур и давлений. Также в программу включена возможность расчета разности энергии Гиббса для заданных реакций с учетом поправок CosmoTherm. Результатом работы программы является набор данных термодинамических параметров для заданных веществ и/или реакций.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 11.1706.2017/4.6), а также поддержки со стороны Европейского исследовательского совета (ERC) в рамках исследовательской и инновационной программы Европейского Союза Horizon 2020 (грантовое соглашение №725686). Автор благодарит Нидерландскую организацию научных исследований (NWO) за предоставление доступа к ресурсам суперкомпьютера.

Литература

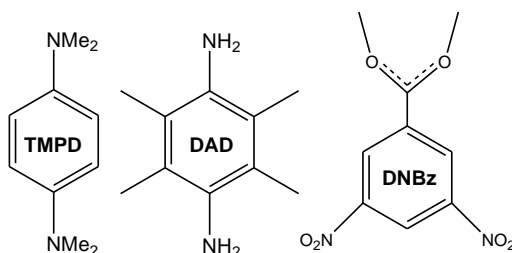
3. Neese, F. The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., **2**, 73-78 (2012).
4. Eckert, F., Klamt, A. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. AIChE., **48**, 369-385 (2002).

ESEEM-спектроскопия комплексов РЗЭ с переносом заряда
Ефимов Н.Н., Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Минин В.В.,
Новоторцев В.М.

Заведующий лабораторией
Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова,
лаб. магнитных материалов, Москва, Россия
E-mail: nnefimov@narod.ru

Высокая эффективность импульсных методов явилась определяющим фактором в становлении спектроскопии ЯМР. В последнее время методы импульсной ЭПР-спектроскопии становятся все более популярными. Методы импульсной ЭПР-спектроскопии позволяют получить более детальную информацию о взаимодействии неспаренного электрона с ядрами атомов лигандов имеющих отличный от нуля ядерный спин. В отличие от метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР, ENDOR), дающего информацию о сильных сверхтонких взаимодействиях (СТВ) с ядрами первой координационной сферы, метод модуляции электронного спинового эха (ESEEM) позволяет получить информацию о слабых СТВ с ядрами второй, а иногда и третьей координационной сферы.

Ранее нами были получены аддукты динитробензоатов лантаноидов с N,N-диметиланилином [1] и N,N,N',N'-тетраметилфенилендиамином (TMPD) [2] в которых наблюдался перенос заряда между лигандом и молекулой замещенного ароматического амина - донора электронов.



В настоящей работе рассмотрено приложение метода ESEEM-спектроскопии к исследованию механизмов переноса заряда, как в ранее исследованных, так и впервые полученных аддуктах динитробензоатов лантаноидов с 2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенилендиамином [$\text{Ln}_2(\text{DNBz})_6(\text{DMSO})_4$] $\cdot 4\text{DAD}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$; $\text{DNBz} = \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, $\text{DAD} = 1,4\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{Me}_4$). Проведены исследования магнитных свойств вновь полученных комплексов, как в статическом, так и в переменном магнитном поле.

Спектр ЭПР комплекса Y представляет собой двухкомпонентный сигнал, состоящий из узкой и широкой линий ($g = 2.00$, $A = 3$ Гс и $B = 34$ Гс), что позволяет лишь подтвердить наличие неспаренного электрона в соединении, но не дает никакой информации о его локализации. Применение ESEEM-спектроскопии, уже при комнатной температуре позволяет однозначно идентифицировать наличие спиновой плотности на ядрах азота и водорода молекул DNBz и DAD.

По результатам измерений динамической магнитной восприимчивости, комплекс Dy обнаруживает медленную магнитную релаксацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10407.

Литература

1. P.S. Koroteev, A.B. Plyukhin, N.N. Efimov, et. al. Charge transfer adducts of binuclear rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N-dimethylaniline and toluene // Polyhedron. 2015. 89 P. 238–249.
2. P.S. Koroteev, A.B. Plyukhin, N.N. Efimov, et. al. /Charge transfer adducts of rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine// Inorg. Chim. Acta. 2016 442 P. 86–96

**Оценка константы диссоциации комплексов серии лигандов с белком KRAS^{G12C}
методом жесткого докинга
Захарова Т.М., Кулакова А.М.
Студент, 3 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: tatdetekt18@gmail.com**

Известно, что белки семейства RAS отвечают за передачу клеточного сигнала роста и деления. Данные белки могут находиться в двух различных состояниях: в активном, в котором происходит передача сигнала, и в неактивном. Ввиду различных точечных мутаций происходит нарушение в функционировании белка, т.е. постоянная передача сигналов роста и деления клеток, приводящая, в том числе и к онкологическим заболеваниям.

В связи с этим важной задачей является поиск ингибиторов для подобных белков – соединений стабилизирующих их неактивную форму. В недавних исследованиях [1] показано, что для белка KRAS с мутацией G12C существует эффективный и селективный ингибитор ARS-1620.

В данной работе с помощью методов молекулярного докинга проведен ряд моделирований связывания в кармане S-IP белка KRAS^{G12C} серии лигандов с хинозалиновым основанием (Рис.1).

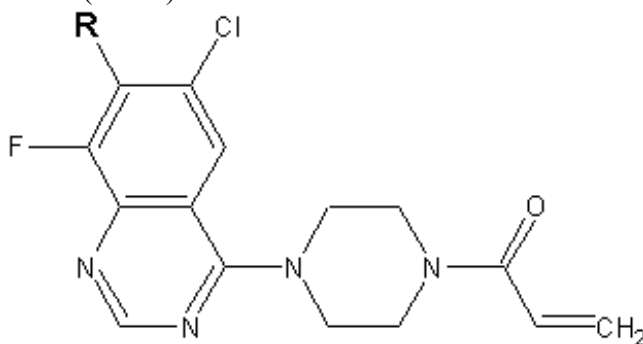


Рис.1 Общая химическая структура серии лигандов.

Трёхмерная модель белка KRAS^{G12C} построена на основе кристаллографической структуры из банка данных PDB (PDB id 5V9U). Структуры лигандов оптимизированы в программном пакете GAMESS с использованием методов DFT (B3LYP/6-31G*). Молекулярный докинг с жестким белком и гибким лигандом проводился с использованием генетического алгоритма в программном пакете AutoDock.

Полученные в ходе моделирования константы связывания сопоставлены с экспериментальными данными [1]. На основе полученной зависимости оценены TE₅₀ для других лигандов аналогичного строения.

Литература

1. Janes, M. R. et al. Targeting KRAS mutant cancers with a covalent G12C-specific inhibitor // Cell. 2018, №172(3). p. 578-590.

Квантовохимическое моделирование гидратных комплексов сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля

Игнатъев В.М.^{1,2} Емельянова Н.С.^{1,2}

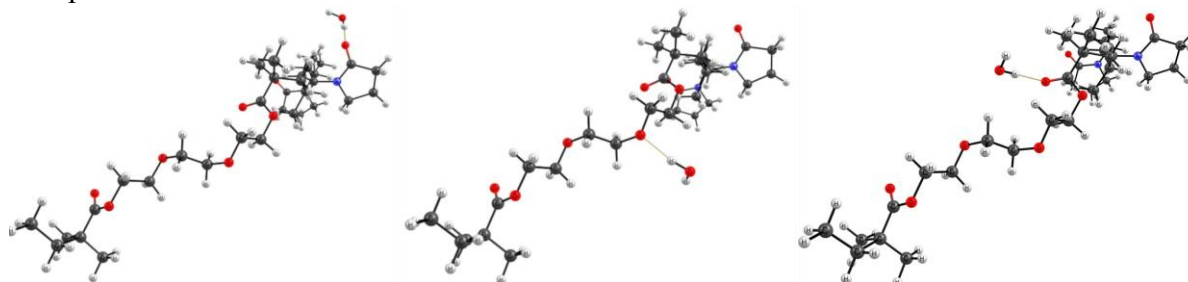
Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

E-mail: ignvm@74.ru

В данной работе рассматриваются гидратные комплексы амфифильного сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля (N-ВП с ДМТЭГ). С помощью квантовохимического моделирования было изучено взаимодействие с водой различных участков сополимера и их конформаций. Расчёты проводились в рамках теории функциональной плотности (DFT) с полной оптимизацией геометрии исходных молекул и их комплексов в программе Gaussian 09. В качестве функционала в работе использовался метагибридный функционал tpssh в сочетании со стандартным базовым набором 6-311++G**/6-31G*. Для анализа волновых функций с помощью метода QTAIM использовался программный пакет AIMALL. Полученные в работе теоретические ИК спектры предполагаемых продуктов гидратации были сопоставлены с экспериментальными данными.



В результате моделирования обнаружено, что вода может образовывать относительно устойчивую водородную связь с карбонильным атомом кислорода лактамового кольца, с эфирными и карбоксильными атомами кислорода ДМТЭГ, а также между собой, образуя вторую гидратную оболочку. Все эти водородные связи могут быть как терминальными, так и мостиковыми. Максимально на одном атоме кислорода функциональной группы могут координироваться две молекулы воды. Также, исходя из данных моделирования и эксперимента, сделано предположение о том, что полимер в водных растворах гидратируется преимущественно за счёт ВП-групп. При сравнении теоретических и экспериментальных ИК спектров, выяснено, что сополимер, выделенный из водных растворов, содержит связанную воду. Предполагается, что гидратированный сополимер может адсорбировать гидрофильные БАВ на своей поверхности и через гидратную оболочку образовывать комплексы с сополимером, преимуществом которого является малый размер (5 нм) и строение типа ядро-оболочка. При увеличении температуры такие комплексы будут распадаться с выбросом активного соединения. Кроме гидрофильных соединений, амфифильные сополимеры могут адсорбировать внутри полимерной частицы гидрофобные соединения, образуя комплексы “гость-хозяин”, которые будут стабилизированы водородной связью в водных растворах. Это открывает значительные перспективы применения амфифильных сополимеров ВП в различных биомедицинских приложениях.

Атом водорода в матрицах аргона, криптона и ксенона

Измоден Д. В.,¹ Калинина И. С.²

Студент, 3 курс специалитета

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

²*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

E-mail: dan.izmodenov@yandex.ru

В настоящее время достаточно активно развивается метод матричной изоляции, одной из основных задач которого является стабилизация высокореакционной частицы инертными матричным окружением. Исследования полученных образцов частиц в матрице проводят разными методами спектроскопии (ИК, ЭПР, УФ). Чаще всего в качестве вещества, которое образует матрицу используется инертный газ, обладающий окнами прозрачности в большом интервале волновых чисел. Матричная изоляция применяется в исследовании механизмов органических реакций, при этом в этих реакциях часто лимитирующей стадией является перенос протона, а это значит, что нам нужно понимать, как происходит это в матрице.

В результате экспериментального изучения данного процесса [1-3] был установлен факт образования нескольких стабильных сайтов захвата атома водорода матрицей инертного газа, которые разрушаются при повышении температуры (атомы покидают сайты захвата).

В данной работе теоретически была рассчитана относительная устойчивость сайтов захвата, а также были построены пути реакции миграции водорода. Самыми устойчивыми сайтами в матрице для криптона и ксенона оказалась октаэдрическая полость в центре гексагональной решетки, что согласуется с экспериментальными данными. В случае аргона самым стабильным положением является вакансия замещения атома матрицы на водород, однако экспериментов на эту тему найти не удалось.

В результате работы были также рассчитаны энергетические барьеры исследуемого процесса, которые были немного завышены по сравнению с величинами, полученными в эксперименте. Такой результат объясняется тем, что при расчете не учитываются квантовые эффекты туннелирования водорода под барьером. При их учете результаты моделирования находятся в количественном согласии с экспериментальными данными.

По итогам проделанной работы можно сделать вывод о том, что миграция водорода в матрицах криптона и ксенона происходит между октаэдрическими полостями решетки при нагревании образца, а значит именно поэтому в экспериментах сигнал образца в спектре пропадает при нагревании.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-13-0146.

Литература

1. V. E. Bondybey, G. C. Pimentel, Infrared absorptions of interstitial hydrogen atoms in solid argon and krypton. *The Journal of Chemical Physics* 56, 3832-3836 (1972).
2. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Infrared spectroscopic evidence for the stabilization of HArⁿ⁺ in solid argon at 14 K. *Journal of Molecular Spectroscopy* 46, 460-469 (1973).
3. M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. II. HXeH, HXeD, and DXeD in Xe. *The Journal of chemical*

Диводородные связи в структуре *N*-тиофосфорилированных тиомочевин

Исаев А.Ю.,¹ Чичигина Я.М.,¹ Сафин Д.А.,¹ Mitoraj M.P.²

Ассистент кафедры органической и экологической химии, Институт Химии

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²Jagiellonian University, Cracow, Poland

E-mail: a.y.isaev@utmn.ru

В последнее время пристальное внимание уделяется различным вариантам нековалентных взаимодействий. В частности, исследования показали, что неполярные контакты X–H···H–X стабилизируют структуру органических соединений [1].

Были изучены межмолекулярные взаимодействия, характерные для *N*-тиофосфорилированных тиомочевин, содержащих в своем составе ароматический фрагмент. Данные РСА для семи соединений этого ряда извлечены из Кембриджской структурной базы данных [2] (рис. 1).

Анализ молекулярной поверхности Хиршфельда [3] показал, что межмолекулярные контакты H···H составляют большую часть контактов в кристаллической упаковке: от 56.4% до 69.7% (рис. 2), при этом их насыщенность [4] колеблется в диапазоне 0.96-0.99, что характеризует эти связи, как имеющие высокую тенденцию к образованию.

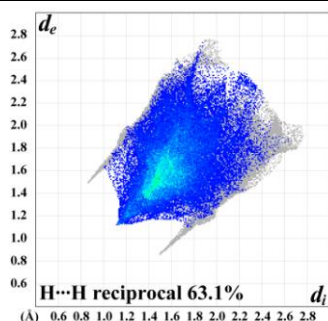
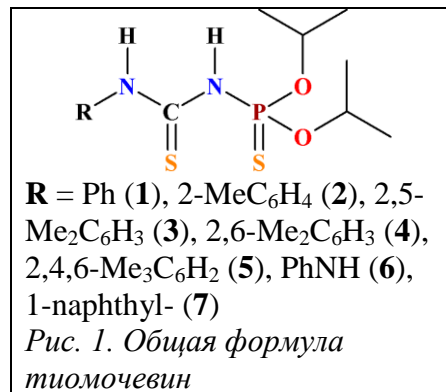


Рис. 2. Доля H···H взаимодействий на двумерной проекции молекулярной поверхности Хиршфельда для 2

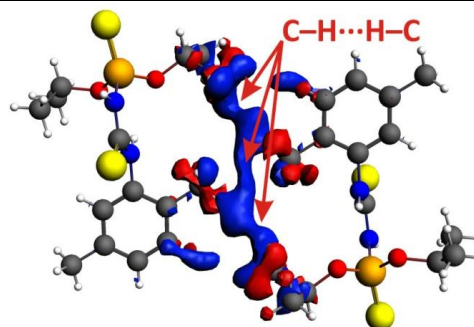


Рис. 3. Деформация электронной плотности при формировании димерного кластера 2.

Кроме этого был проведен квантово-химический расчет для кластеров молекул указанных мочевины по методу ETS-NOCV (рис. 3) [5]. Обнаружено, что энергия дисперсионного взаимодействия димеров (-5.55 – -15.58 ккал/моль) и тримеров (-25.53 – -36.23 ккал/моль) аномально высока и вносит преобладающий вклад в общую энергию стабилизации кластера.

Литература

1. Matta C.F. Hydrogen-hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals / C.F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T.H. Tang, R.F.W. Bader // Chemistry – A European Journal. 2003, №9. p. 1940-1951.
2. Cambridge Structural Database System, Version 5.39, 2018.
3. Spackman, M.A. Hirshfeld surface analysis / M.A. Spackman, D. Jayatilaka // CrystEngComm. 2009, №11(1). p. 19-32.
4. Jelsch, C. The enrichment ratio of atomic contacts in crystals, an indicator derived from the Hirshfeld surface analysis / C. Jelsch, K. Ejsmont, L. Huder // IUCrJ. 2014, №1. p. 119–128.
5. Mitoraj, M. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis / M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler // Journal of Chemical Theory and Computation. 2009, №5(4). p. 962-975.

Моделирование механизма необратимой окислительно-восстановительной фотоконверсии двухцветного флуоресцентного белка

Кабылда А.М.,¹ Петрусевиц Е.Ф.¹

Студент 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

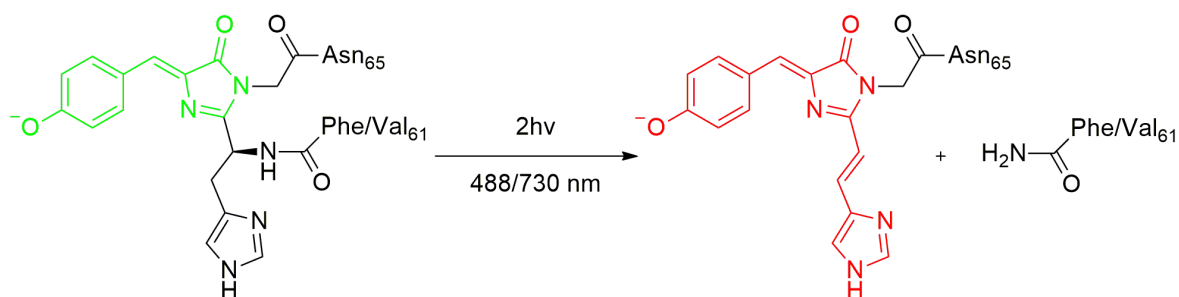
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kabylda@gmail.com

Фотоконвертируемые флуоресцентные белки широко используются в молекулярной биологии и биомедицине, например, в качестве биомаркеров для визуализации различных внутриклеточных процессов.

Недавно было установлено, что двухцветные необратимо фотоконвертируемые белки, такие как Dendra2, подвергаются эффективному фотопреобразованию не только при взаимодействии с традиционным 400 нм светом, но также и при облучении одновременно в видимом и ИК диапазонах (2D фотоконверсия) [1]. Фотоконверсия сопровождается переходом зеленой в красную флуоресцентную форму белка.

В данной работе предложен механизм фотохимической конверсии флуоресцентного белка Dendra2, где первичным интермедиатом является радикальная форма хромофора. Созданы полные атомистические модели белка в водном растворе с помощью молекулярно-динамического моделирования и метода КМ/ММ в варианте PBE0/(aug)-сс-pVDZ//CHARMM в основном электронном состоянии, а также получены структуры ряда интермедиатов и конечного фотопродукта – красной формы белка. Вертикальные энергии возбуждения рассчитывались с помощью многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 [2]. Учет влияния белкового окружения на фотофизические свойства хромофорной группы в белке в различных состояниях осуществлялся в рамках метода потенциала эффективных фрагментов. Полученные результаты подтверждают предположение, что именно радикальная форма хромофора является первичным интермедиатом в данном процессе и позволяют объяснить эффективность 2D фотоконверсии в двухцветном белке Dendra2.



Авторы благодарны научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана грантом Российского Научного Фонда (грант №17-13-01276).

Литература

1. Dempsey W.P., Georgieva L., Helbling, P.M., Sonay A.Y., Truong T.V., Haffner M., Pantazis P., *In vivo single-cell labeling by confined primed conversion* // Nature methods 2015, Vol. 12, p. 645-648.
2. Granovsky A.A., *Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multireference perturbation theory* // J. Chem. Phys. 2011, Vol. 134, article number 214113.

**Исследование нековалентных взаимодействий в конформерах C5 и C7 диамида
глутаминовой кислоты в контексте внутреннего давления электронного
континуума**

Казимир Александр Романович

Студент

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

факультет естественных наук, Москва, Россия

alex.gamma95@gmail.com

Нековалентные взаимодействия в биологических системах определяют биохимическое поведение и структурную организацию белковых молекул. Исследование стабилизирующих и дестабилизирующих нековалентных взаимодействий между образующих белок аминокислотными остатками как внутри основной, так и между основной и боковой цепями позволяет решить вопрос трехмерной архитектуры биологических молекул. В качестве объектов исследования выбрана молекула диамида глутаминовой кислоты ($\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$), имеющая длинную и гибкую боковую цепь. На примере наиболее устойчивых конформеров с конфигурацией основной цепи C5 и C7 показано, что нековалентные взаимодействия замыкают псевдоциклы, устойчивость которых различна. Для неустойчивых псевдоциклов характерно явление структурной катастрофы, когда критические точки (3, +1) и (3, -1), выявленные по данным QТАМС [1], расположены достаточно близко друг к другу (на расстоянии $< 0,2$ а. е.), что приводит в неравновесных структурах к раскрытию псевдоциклов. Для устойчивых псевдоциклов такие критические точки расположены на расстоянии $> 0,2$ а. е., и явления структурной катастрофы не наблюдается. В неравновесных структурах такие псевдоциклы сохраняются. Анализ распределения внутреннего давления электронной среды [2] для равновесных структур конформеров позволил выявить особенности поведения кинетической и обменной компонент давления в изученных конформерах вдоль линий нековалентных взаимодействий. Для устойчивых псевдоциклов на картинах распределения кинетической компоненты давления между атомами, вовлеченными в нековалентные взаимодействия, наблюдается седловая точка, а в распределении обменной компоненты - минимум. Для неустойчивых псевдоциклов эти особенности в распределении указанных компонент давления отсутствуют.

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. – 532 с.
2. Tsirelson V.G., Stash A.I. and Tokatly I.V. Bonding in Molecular Crystals from the Local Electronic Pressure Viewpoint // Mol. Phys. 2016. Vol. 114. P. 1260-1269.

Разработка и применение методов КМ/ММ

Капуста Д.П.

Аспирант

*Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия*

E-mail: limaka@mail.ru

Смешанные методы КМ/ММ совмещают в себе высокий уровень теории для химически-активной части молекулярной системы и при этом позволяют учесть влияние внешнего окружения на свойства активного сайта [1]. Они являются компромиссом между уровнем теории и затратами компьютерного времени, что делает их незаменимым средством при изучении ферментативных систем. В связи с этим, их разработка и применение является актуальной задачей современной теоретической химии [2].

Недавно в рамках молекулярно-динамического пакета NAMD 2.12 был разработан интерфейс для проведения расчетов методом КМ/ММ [3]. В данной работе разрабатывалась оболочка для взаимодействия программного пакета NAMD 2.12 с квантово-механическим пакетом Firefly 8.2.0 [4].

В качестве тестовой системы рассматривалась модель раствора 4,5-диметил-2-(2'-гидроксифенил) имидазола. Моделирование проводилось методом КМ/ММ МД в 2 вариантах: 1) NPT [5] ансамбль, периодические граничные условия, силовое поле CHARMM36 [6], КМ подсистема в составе растворенной молекулы рассчитывалась V3LYP [7]/6-31G** [8], все молекулы воды описывались как ММ подсистема, 2) NPT ансамбль, периодические граничные условия, силовое поле CHARMM36, КМ подсистема в составе растворенной молекулы и молекул воды в радиусе 5 Å с динамическим набором молекул растворителя рассчитывалась LYP [7]/6-31G**.

Литература

1. Senn H. M., Thiel W. QM/MM methods for biomolecular systems // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Т. 48. – №. 7. – С. 1198-1229.
2. Karelina M., Kulik H. J. Systematic quantum mechanical region determination in QM/MM simulation // *Journal of chemical theory and computation*. – 2017. – Т. 13. – №. 2. – С. 563-576.
3. Melo M. C. R. et al. NAMD goes quantum: an integrative suite for hybrid simulations // *Nature methods*. – 2018. – Т. 15. – №. 5. – С. 351.
4. Granovsky A. A. Firefly version 8.2. 0 [Electronic resource].
5. McDonald I. R. NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures // *Molecular Physics*. – 1972. – Т. 23. – №. 1. – С. 41-58.
6. Huang J., MacKerell Jr A. D. CHARMM36 all-atom additive protein force field: Validation based on comparison to NMR data // *Journal of computational chemistry*. – 2013. – Т. 34. – №. 25. – С. 2135-2145.
7. Parr R. G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of International series of monographs on chemistry. – 1989.
8. Rassolov V. A. et al. 6-31G* basis set for third-row atoms // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Т. 22. – №. 9. – С. 976-984.

**Квантово-химические расчеты окислительно-восстановительных потенциалов
производных циклических нитроксильных радикалов в водном растворе**

Крапивин В.Б.^{1,2} Лужков В.Б.²

Студент, 6 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: krapivin-vb@mail.ru

Нитроксильные радикалы – класс органических соединений, содержащих группировку $>N-O\cdot$, которая в большинстве стабильных нитроксидов связана с двумя третичными атомами углерода и входит в состав цикла. Интерес к нитроксильным радикалам обусловлен их уникальными химическими и парамагнитными свойствами. Окислительно-восстановительные реакции нитроксидов обеспечивают высокую антиоксидантную активность, связанную с ингибированием патологических процессов пероксидного окисления биомолекул [1]. Биохимические превращения нитроксидов включают редокс-триаду $>N=O^+ / >N-O\cdot / >N-OH$ и характеризуются низкими значениями потенциалов реакций. Водная среда оказывает существенное влияние на потенциалы окисления нитроксидов по сравнению с менее полярными растворителями [2]. В связи с этим большое значение имеет предсказание окислительно-восстановительной активности нитроксильных радикалов в воде.

В данной работе выполнены квантово-химические расчеты в теории функционала плотности потенциалов одноэлектронного окисления циклических 5-ти и 6-ти членных нитроксильных радикалов и их производных в водном растворе с использованием модели поляризуемого континуума. Для исследования были выбраны 10 молекул с различными заместителями и широким интервалом экспериментальных значений потенциала окисления, а так же нитроксильные производные хитозана и фуллерена C_{60} . Расчеты показали вклад всех низкоэнергетических конформаций в потенциал окисления, учет которых заметно улучшает корреляцию теоретических данных с экспериментальными. Результаты продемонстрировали влияние растворителя на стабилизацию определенной конформации нитроксила, которая может отличаться от конформации, наиболее устойчивой в газовой фазе, при этом электростатический вклад в свободную энергию сольватации является определяющим [3]. Кроме того, были получены равновесные геометрии исследуемых молекул в растворе: учет растворителя при оптимизации приводит не только к изменению геометрии, полученной в газовой фазе, но и к появлению новых минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Равновесные геометрии в растворе лучше согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и приводят к лучшей корреляции рассчитанных значений потенциалов окисления с экспериментальными.

Таким образом, полученные результаты выявляют недостатки метода термодинамического цикла при расчете окислительно-восстановительных потенциалов и демонстрируют необходимость построения ППЭ в растворе, а также учета всех термодинамически стабильных конформаций рассматриваемых молекул.

Литература

1. Hicks R.G., Stable radicals: Fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds, Wiley, Chichester, 2010.
2. Mendkovich A.S., Luzhkov V.B., Syroeshkin M.A., Sen' V.D., Khartsii D.I., Rusakov A.I. Influence of the nature of solvent and substituents on the oxidation potential of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl derivatives, Russian Chem. Bulletin, International Edition, 2017.
3. Krapivin V.B., Mendkovich A.S., Sen' V.D., Luzhkov V.B. Quantum chemical calculations of hydration electrostatics and electrochemical oxidation potential of cyclic nitroxide radicals, Mendeleev Commun., 2019.

Исследование поверхности потенциальной энергии взаимодействия циклопентадиенил и инденил радикалов

Красноухов В.С.¹, Гильдина А.Р.¹

Аспирант, 1 курс

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика

С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: vladya11@gmail.com

В данной работе на первом этапе находятся энергии, оптимизированные структуры реагентов, промежуточных и переходных комплексов и продуктов реакции циклопентадиенила (C_5H_5) и инденила (C_9H_7) с использованием неэмпирических квантово-механических методов теории функционала плотности B3LYP/6-311G** и B2PLYPD3/6-311G**. Колебательные частоты и энергии нулевых колебаний $E(ZPE)$ вычислялись аналогичными методами. На втором этапе энергии реагентов, комплексов и продуктов уточнялись на основе модифицированной комбинированной схемы $E_0[(MP2, G3, CCSD)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}] + E(ZPE)$, включающей расчетные методы высокого уровня.

На рисунке показаны энергии и структуры соединений, участвующих в реакции $C_5H_5 + C_9H_7 \rightarrow C_{14}H_{10} + 2H$, а также реакционные пути, ведущие к образованию трех изомеров: фенантрена (w6), антрацена (w6-1a) и бензо[f]азулена (w4-2az). Относительная энергия бензо[f]азулена (103,93 ккал/моль) является наивысшей среди полученных изомеров, хотя и имеет кратчайший путь получения. Фенантрен (67,53 ккал/моль), как показано на рисунке, энергетически является наиболее предпочтительным относительно антрацена (73,39 ккал/моль). Таким образом, при реакции пятичленного кольца циклопентадиенила и двухциклического инденила могут образоваться несколько трициклических соединений из класса ароматических углеводородов (ПАУ). Результаты данной работы важны для понимания механизмов роста ПАУ и прекурсоров частиц сажи в условиях горения углеводородного топлива.

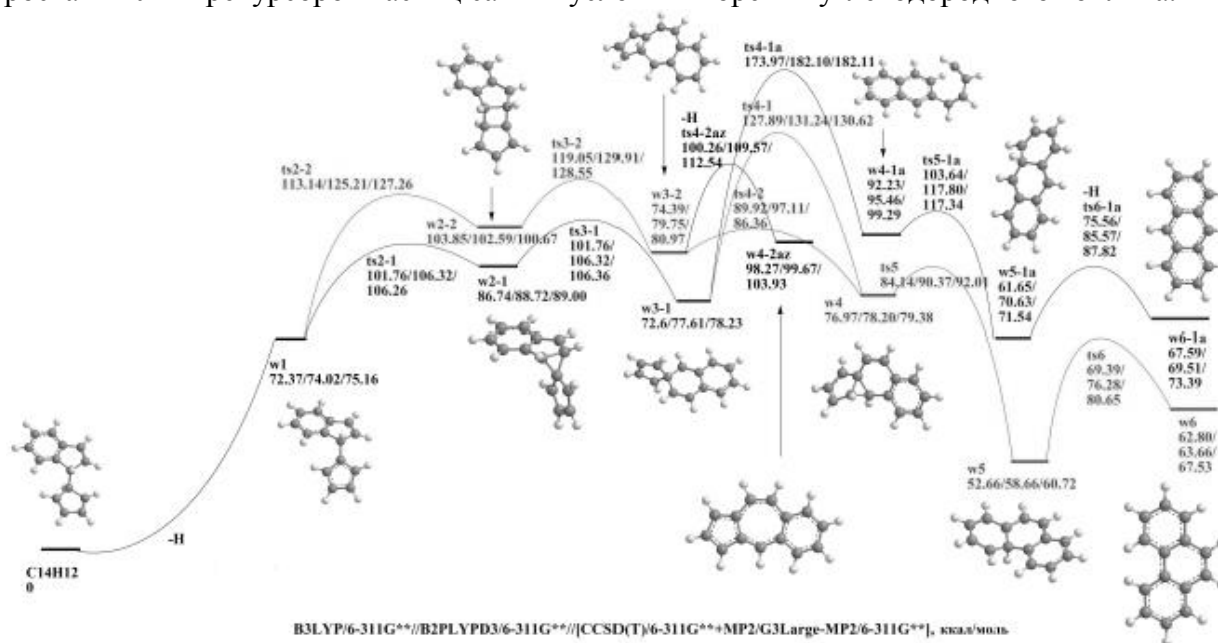


Рисунок 1. Схематическое изображение поверхности потенциальной энергии для реакции $C_5H_5 + C_9H_7$. Относительные энергии промежуточных комплексов и продуктов реакции относительно исходных реагентов, рассчитанные тремя подходами в порядке увеличения точности метода, приведены в единицах ккал/моль.

**Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств
полианилина в разных степенях окисленности**

Крылов Анатолий Анатольевич

Аспирант

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: tolya21@yandex.ru

С использованием пакета программ Schrodinger Material Science Suite проведено моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина (ПАНи). Созданы компьютерные модели олигомеров ПАНи в трех окислительных состояниях: лейкоэмеральдин, эмеральдин, пернигранилин; содержащие 8 мономерных звеньев (Программа Maestro). Предварительная оптимизация структуры моделей проведена методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS3 (Программа MacroModel). Расчет структуры выполнен методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311G^{**+} (Программа Jaguar). Прогнозирование кислотно-основных свойств проведено с использованием эмпирических данных (Программа ЕРІК).

Оптимизированные модели имеют вид спиралей, см. рис. 1.

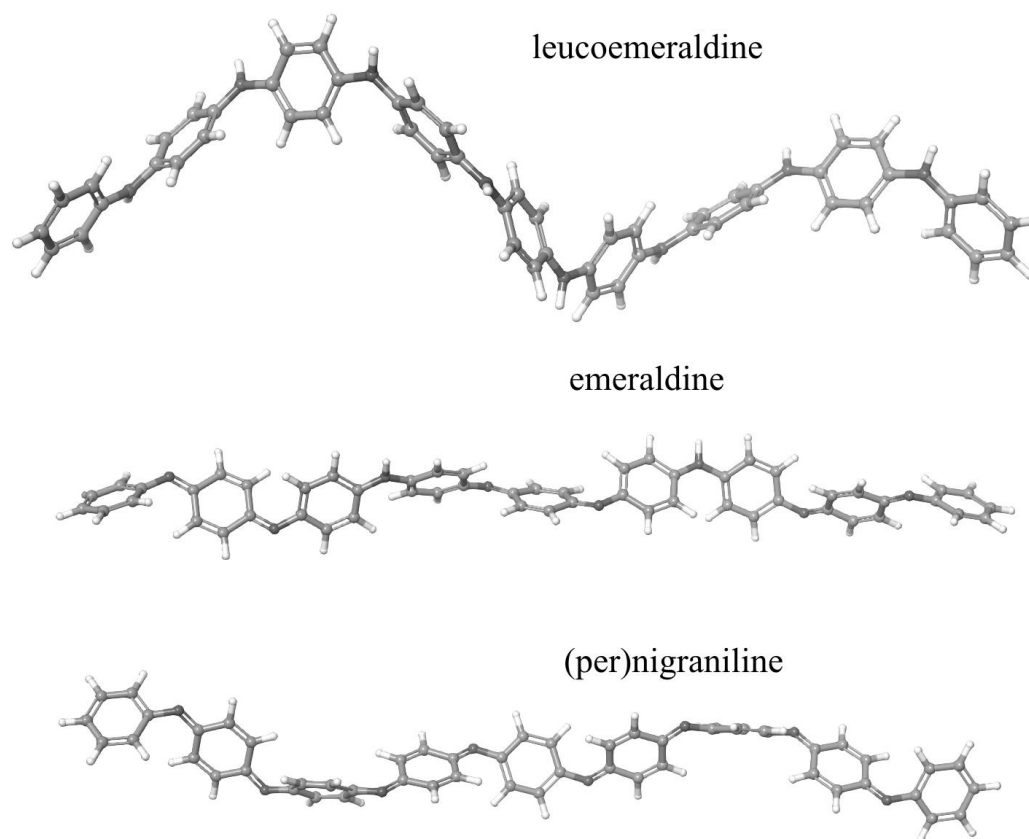


Рис. 1 Модели олигомеров ПАНи

Для дифениламинных групп лейкоэмеральдина прогнозируется значение $pK_b = 11,75 \pm 0,71$. Окисление лейкоэмеральдина в эмеральдин приводит к повышению основности атомов азота окисленных до иминохиноидных ($pK_b = 9,37 \pm 2,22$) и понижению основности оставленных не окисленными дифениламинных групп ($pK_b = 13,66 \pm 0,91$). Полное окисление до пернигранилина сопровождается некоторым понижением основности иминохиноидных групп ($pK_b = 4,17 \pm 2,22$).

Конформационный анализ 1-фенил-1-RO-силациклогексанов (R=H, CH₃)
Кузьмина Любовь Евгеньевна,¹ Чан Динь Фиен,² Шлыков Сергей Александрович¹
Аспирант, 1 курс

¹ Исследовательский институт термодинамики и кинетики химических процессов,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Отдел химии и окружающей среды, вьетнамско-российский тропический центр,
Нгуен Ван Хуен, Кау Жай, Ханой, Вьетнам
Email: Luba-8may@mail.ru

Конформационный состав и структура 1-фенил-1-метокси- и 1-фенил-1-гидрокси-силациклогексанов (**1** и **2**) были исследованы методами газовой электронографии (ЭГ) и квантово-химических расчетов. Теоретические расчеты показывают, что соединения **1** и **2** могут быть представлены 5 и 6 конформерами, соответственно. В формах с экваториальным (Ph_{eq}) и аксиальным (Ph_{ax}) расположением фенильной группы, вращение

группы метокси или гидрокси вызывает вращение фенильного кольца. Однако, вращение фенильного

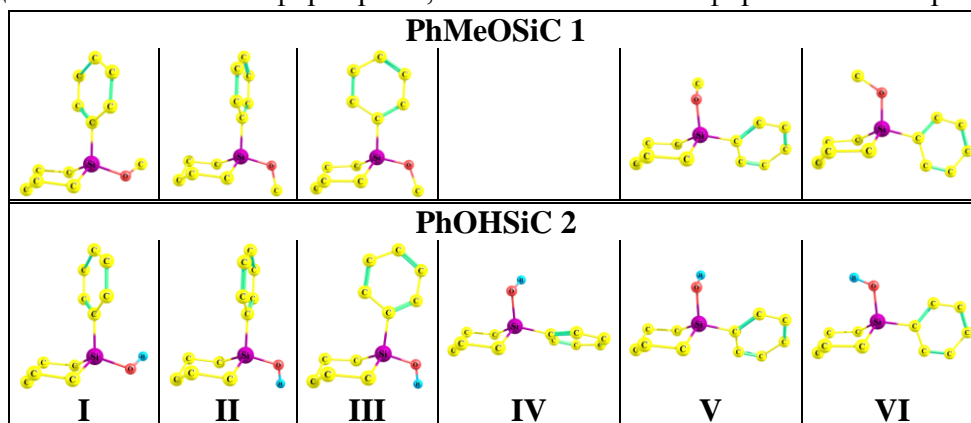


Рисунок 1. Все возможные конформеры соединения **1** и **2**

кольца слабо влияет на ориентацию других групп. Замещение атома водорода метильной группой слабо влияет на ориентацию относительно остова шестичленного цикла фенильного кольца. Следует отметить, что при попытке оптимизации структуры **IV** она конвергирует в конформер **V**, причем для молекулы **2** - только в случае использования базиса cc-pVTZ.

По теоретическим результатам, концентрация Ph_{ax} составляет 40-60% для **1** и 34-40% для **2**, в то время как по данным метода ЭГ конформационный состав для соединения **1** и **2**: I:II:V=60(15):10(10):30(15)% и I:III:V=20(20):30(20):50(15)%, соответственно.

Конформер	ΔE° , ккал/моль						$\Delta G^\circ(298K)$, ккал/моль					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Метод/базис	PhMeOSiC											
V3LYP-D3/6-311G**	0	1.07	0.89	a	0.06	0.91	0	0.88	1.03	a	0.06	0.05
V3LYP-D3/cc-pVTZ	0	1.03	0.83	a	-0.13	0.77	0	0.60	0.79	a	-0.21	-0.05
M062X/6-311G**	0	1.25	1.40	a	0.04	1.25	0	1.08	1.13	a	-0.06	1.20
M062X/cc-pVTZ	0	1.15	1.39	a	-0.15	1.14	0	0.87	1.10	a	-0.33	1.05
MP2(FC)/6-311G**	0	1.18	1.83	a	0.50	2.02	0	0.60	0.97	a	-0.04	1.68
	PhHOSiC											
V3LYP-D3/6-311G**	0	1.10	1.18	0.51	0.59	0.90	0	1.01	1.17	0.22	0.29	0.14
V3LYP-D3/cc-pVTZ	0	0.86	0.77	a	0.13	0.42	0	0.65	0.78	a	-0.05	-0.26
M062X/6-311G**	0	1.17	1.48	0.52	0.68	0.97	0	1.03	1.05	0.05	-0.02	0.18
M062X/cc-pVTZ	0	0.92	1.19	a	0.17	0.44	0	0.78	0.79	a	-0.20	-0.23
MP2(FC)/6-311G**	0	0.99	1.82	0.77	1.08	1.53	0	0.73	0.81	0.41	0.62	0.44

a – структура **IV** конвергирует в конформер **V**

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования (Проект 4.3232.2017/4.6).

**Молекулярное моделирование взаимодействия фермента KRAS^{G12C}
с соединением ARS-853**

Кулакова А.М.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: kulakova@lcc.chem.msu.ru

Белки семейства RAS катализируют гидролиз гуанозинтрифосфата (ГТФ) до гуанозиндифосфата (ГДФ) и участвуют в передаче клеточных сигналов, отвечающих за рост и деление клеток. Мутации в белках данного семейства характерны для 30% случаев раковых заболеваний у человека, поскольку способствуют постоянному пребыванию белка в активной форме. В связи с этим актуальной задачей является поиск соединений, способных стабилизировать неактивную форму белка. Белки семейства RAS имеют достаточно гладкую поверхность и не содержат энергетически выгодных центров связывания, поэтому на сегодняшний день не существует терапевтических препаратов, способных переводить их в неактивную форму. В недавних исследованиях [1,2] показано, что соединением ARS-853 селективно связывается с белком KRAS с онкогенной мутацией G12C и стабилизирует его неактивную форму.

В данной работе с помощью методов молекулярного моделирования изучается взаимодействие соединения ARS-853 с ферментом KRAS^{G12C}. На первой стадии происходит нековалентное связывание ARS-853 с белком. Расчет свободной энергии нековалентного связывания проводился методом перекрещивающихся распределений, реализованном в программном пакете NAMD. Далее происходит образование ковалентного комплекса. Расчет профиля свободной энергии реакции присоединения Cys12 к активированной двойной связи ARS-853 проводился с использованием комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Квантово-механическая подсистема описывалась в приближении теории функционала электронной плотности в варианте PBE0-D3/cc-pvdz, для описания атомов молекулярно-механической подсистемы использовалось силовое поле Amber. Вычисления проводились с использованием программного пакета NWChem.

Оценка константы скорости связывания ARS-853 и KRAS^{G12C} на основе выполненных расчетов проводилась в программном пакете KINET, и составила $202 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-13006 мк).

Литература

1. Patricelli, M. P.; Janes, M. R.; Li, L.-S.; Hansen, R.; Peters, U.; Kessler, L. V.; Chen, Y.; Kucharski, J. M.; Feng, J.; Ely, T.; et al. Selective Inhibition of Oncogenic KRAS Output with Small Molecules Targeting the Inactive State. *Cancer Discov.* 2016, 6 (3), 316-329.
2. Lito, P.; Solomon, M.; Li, L.-S.; Hansen, R.; Rosen, N. Allele-specific inhibitors inactivate mutant KRAS G12C by a trapping mechanism. *Science.* 2016, 351 (6273), 604-608.

Моделирование электронно-колебательных спектров хромофорных групп фотоактивных белков в белковом окружении

Кусочек П.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: paul_kus@mail.ru

Протонированное основание Шиффа ретиналя (PSBR) – хромофор, обнаруженный во многих белках опсилах. В этих биомолекулах свойства хромофора, такие как времена фотоизомеризации и спектры поглощения, зависят от белкового окружения, а также от начальной конформации ретиналя. В полностью транс конфигурации хромофор PSBR является фотоактивной простетической группой недавно открытого трансмембранного белка KR2. Этот белок действует как светозависимый натриевый насос, в котором фотоиндуцируемая изомеризация ретиналя является первичной реакцией при переносе иона Na^+ [1]. Целью данной работы является определение влияния белкового окружения на фотофизические свойства хромофора PSBR.

В работе был рассчитан электронно-колебательный спектр полностью транс ретиналя в белке KR2. На основе рентгеноструктурных данных с помощью молекулярно-динамического моделирования и метода КМ/ММ создана полная атомистическая модель белка в водном растворе. Расчет вертикальных энергий возбуждения, электронного дипольного момента перехода и градиента в электронно-возбужденном состоянии проводился с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ [2]. Учет влияния окружения на фотофизические свойства хромофора в белке осуществлялся в рамках метода потенциала эффективных фрагментов XMCQDPT2/EFP. Моделирование электронно-колебательных спектров было основано на прямом расчете перекрытия колебательных волновых функций различных электронных состояний в модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами.

Вертикальная энергия перехода и вибронная структура S_0 - S_1 перехода для хромофора в белке сопоставлена с аномально широкой полосой поглощения хромофора в газовой фазе, наблюдающейся экспериментально [3]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о наличии эффективного механизма управления поглощением хромофорной группы белковым окружением. Установлена связь активных колебательных мод при электронном возбуждении с реакционными модами первичной фотохимической реакции изомеризации хромофора PSBR в белке.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана Российским Научным Фондом (грант №17-13-01276).

Литература

1. Hideaki, E.K. *et al.* Structural basis for Na^+ transport mechanism by a light-driven Na^+ pump // *Nature*. 2015, №521. p.48-53.
2. Granovsky, A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2011, №134. p. 214113.
3. Knudsen, J.L. *et al.* The UV-visible action-absorption spectrum of all-trans and 11-cis protonated Schiff base retinal in the gas phase // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, №20. p.7190-7194.

Процессы самосборки в системах на основе замещенных ароматических карбоновых кислот

Лебедев Иван Сергеевич

Студент, 4 курс бакалавриата

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, Иваново,
Россия
E-mail:

В современной химии наблюдается устойчивая тенденция перехода от традиционного молекулярного конструирования к супрамолекулярной химии как химии программируемых высокоселективных нековалентных взаимодействий, в которых особую роль играет водородная связь (ВС).

Межмолекулярная ВС может возникать в системах, состоящих из замещенных ароматических карбоновых кислот или системах на их основе.

В настоящей работе рассмотрены две системы «мезоген-немезоген», в которых в качестве мезогенов выступают 4-н-пропилзоксикоричная кислота (СА) и 4-н-пропилзоксibenзойная кислота (ВА), а в качестве немезогенов молекулы 4,4'-бипиридила (ВР) и азобензола (АВ).

Исследование процессов самосборки систем СА:ВР и ВА:АВ проводилось с помощью методов квантовой химии и ИК спектроскопии.

Выполнено квантово-химическое моделирование (B97-D/6-311++G**) возможных структурных единиц в таких системах (рис. 1 снизу). Показано, что в системе СА:ВР Н-комплексы типа СА...ВР...СА обладают электронной и геометрической анизотропией и имеют большую энергию межмолекулярного взаимодействия, чем циклический димер кислоты СА...СА. В системе ВА:АВ образование Н-комплексов между компонентами ВА и АВ менее вероятно, чем образование циклических димеров ВА...ВА.

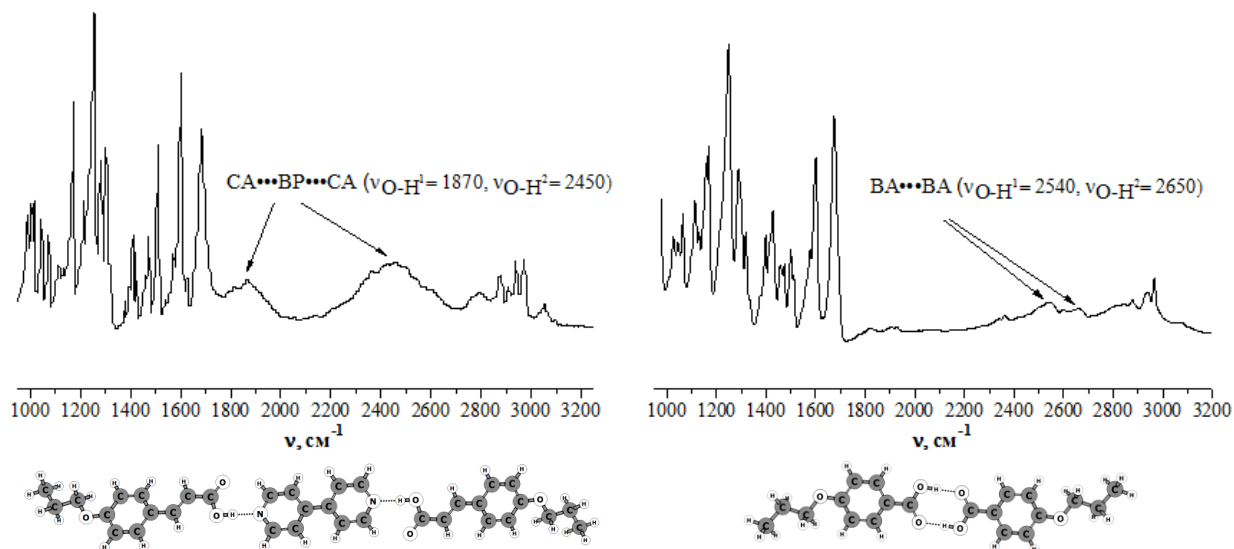


Рисунок 1. Предполагаемые структурные единицы и фрагменты ИК спектров для систем СА:ВР (слева) и ВА:АВ (справа).

Образование Н-комплексов типа СА...ВР...СА в системе СА:ВР подтверждено ИК спектрами, в которых обнаружены широкие полосы при 2450 и 1870 cm^{-1} , характерные для водородных связей типа $\text{O-H}\cdots\text{N}$. В ИК спектре системы ВА:АВ наблюдаются полосы, характерные для димеров карбоновых кислот при 2650 cm^{-1} и 2540 cm^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант 4.7121.2017/8.9).

Гидратация карбоксильной группы диклофенака натрия

Левина Елена Олеговна

Аспирант

Московский физико-технический институт (государственный университет),
факультет молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия

E-mail: 113033@mail.ru

Взаимодействия растворенное вещество-растворитель играют определяющую роль в конформационных перестройках биоактивных веществ. ИК-спектроскопия – один из основных методов изучения межмолекулярных взаимодействий, в частности, коротких (сильных) водородных связей (Н-связей). Для хорошо растворимых в воде веществ использование ИК спектров позволяет оценить количество молекул воды, связанных с растворенным веществом посредством сильных Н-связей [1]. Для плохо растворимых веществ использование данной методики затруднено. Это обуславливает необходимость совместного использования экспериментальных и теоретических подходов для описания гидратации на атомно-молекулярном уровне.

В работе [2] исследовался диклофенак натрия (NaDN), обладающий низкой растворимостью в воде, типичной для нестероидных противовоспалительных препаратов. Для установления особенностей гидратации и интерпретации ИК спектра NaDN применялись методы классической молекулярной динамики (МД) и теории функционала плотности (ТФП). МД моделирование проводилось в программе GROMACS (силовое поле OPLS-AA) в NVT ансамбле при 298 К на траекториях от 10 до 110 нс для экспериментальных значений концентрации NaDN в воде. ИК спектры комплексов аниона DN⁻ с водой (0 – 5 H₂O) рассчитывались методом ТФП (B3LYP/6-311++G**) в приближении микросольватации.

Основное внимание уделялось строению гидратной оболочки карбоксильной группы (–CO₂⁻) аниона DN⁻. В результате МД моделирования и расчетов ТФП было установлено, что в растворе формируется восьмичленный цикл, состоящий из двух молекул воды и группы –CO₂⁻, связанный тремя короткими (сильными) межмолекулярными Н-связями. Причиной возникновения восьмичленного цикла являются стерические затруднения, обусловленные строением аниона DN⁻ (внутримолекулярная N–H…O связь, различная взаимной ориентация бензольных колец, контакты O_w–H…Cl). Обертон вращательных колебаний молекул воды, участвующих в формировании этого цикла, перекрываются с деформационными колебаниями молекулы воды, которая образует кратчайшую Н-связь с –CO₂⁻ группой, что приводит к резонансу Ферми, проявляющемуся в экспериментальном спектре в области 1750 см⁻¹ [2]. Это обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием между растворенным веществом и растворителем.

Методика, развитая в данной работе, будет использована в дальнейших исследованиях строения, конформационной подвижности и сеток Н-связей в водных и спиртовых растворах биологически активных веществ с целью интерпретации экспериментальных ИК и ЯМР спектров этих веществ.

Литература

1. Durst R. A., Taylor J. K. Near Infrared Spectrophotometric Method for the Determination of Hydration Numbers // J. Res. Natl. Bur. Std. 1964. V. A68. № 6. P. 625 – 630.
2. Levina E.O., Penkov N.V., Rodionova N.N., Tarasov S.A., Barykina D.V., Vener M.V. Hydration of the Carboxylate Group in Anti-Inflammatory Drugs: ATR-IR and Computational Studies of Aqueous Solution of Sodium Diclofenac // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 302 – 313.

**Теоретическое доказательство существования нетривиального
сайта захвата матрично-изолированного атома Ва**

Лейбин И.В., Клещина Н.Н.

Студент, лаборант

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

E-mail: iosif.leibin@gmail.com

Изучение фотофизических свойств изолированного атома бария имеет принципиальное значение для верификации экспериментов EXO-200 и nEXO [1], направленного на обнаружение и измерение временных характеристик двойного безнейтринного β -распада. Они в значительной степени зависят от строения ближайшего окружения атома. Согласно экспериментальным данным [2,3], в спектре поглощения атома бария, изолированного в матрицах Ar, Kr, Xe наблюдаются три или четыре полосы, две из которых имеют триплетную структуру. В работах, посвященных моделированию данных систем, они были соотнесены с сайтами Tv и Nv (атом помещен в тетра- и гексавакансию соответственно) [2]. Третья полоса поглощения имеет асимметричную 2+1 структуру, которая ранее не наблюдалась в спектрах матрично-изолированных атомов металлов. Такое расщепление может быть объяснено более низкой симметрией сайта захвата. В работе [2] была предложена структура, в которой атом Ва находится в центре вакансии, полученной удалением из решетки пяти атомов Rg и имеющей симметрию D_{3h} . Однако, авторы [4] показали невозможность существования подобных сайтов захвата атома металла в ГЦК решетке.

В настоящей работе описан сайт захвата атома бария в матрицах Ar, Kr и Xe, строение которого позволяет объяснить наблюдаемые особенности спектра. С использованием разработанного ранее оригинального подхода [5] и прецизионных неэмпирических потенциалов рассчитаны вертикальные энергии $^1S \rightarrow ^1P$ переходов для термодинамически стабильных сайтов. Одна из вакансий, образованная удалением семи атомов Rg, обладает аксиальной симметрией, и ее полоса поглощения имеет 2+1 структуру. Энергии вертикальных переходов, а также рассчитанные формы линии поглощения и испускания, количественно согласуются с экспериментом для всех трех матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

Литература

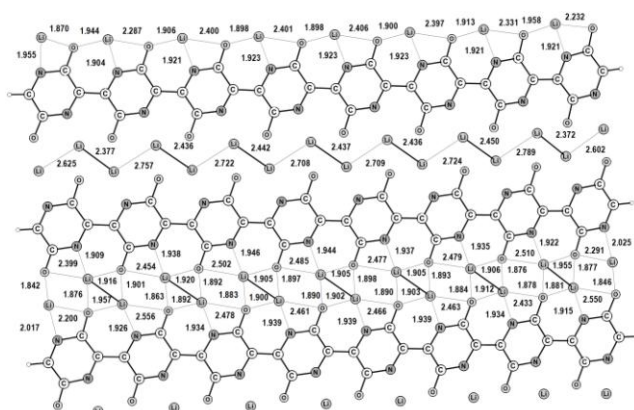
1. Y. Lin, EXO-200 Collaboration. Status and improved detector performance of EXO-200 // J. Phys.: Conf. Ser. 2017, №888, p. 1223
2. Davis B., Gervais B., Mccaffrey J. An investigation of the sites occupied by atomic barium in solid xenon—A 2D-EE luminescence spectroscopy and molecular dynamics study // J. Chem. Phys. 2018, v. 148, p. 124308.
3. Davis B., Mccaffrey, J. Luminescence of Atomic Barium in Rare Gas Matrices - A 2D-Excitation/emission Spectroscopy Study // J. Phys. Chem. A. 2018, v. 122, p. 124308.
4. Ozerov, G. K., Bezrukov, D. S., Buchachenko, A. A. Computational study of the stable atomic trapping sites in Ar lattice // Low Temp. Phys. 2019, v. 45, pp. 301–309.
5. Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. // J. Phys. Chem. A. 2017, v. 121, p. 2429

Исследования подвижности ионов лития в структуре органического катодного материала поли (2,5-диазапарахинона) при помощи методов квантовой химии и молекулярной механики

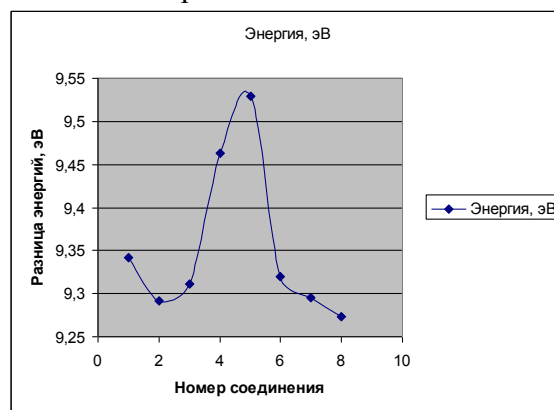
Литвиненко Михаил Александрович
Аспирант

Институт проблем химической физики РАН,
отдел кинетики и катализа, лаборатория комплексных катализаторов,
Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail: maikllitv@rambler.ru

В наше время особый интерес представляют теоретические исследования органических материалов для литиевых источников тока, для чего используются различные методы теоретической химии. В данной работе исследовано перспективное соединение, поли(2,5-диазапарахинон) ($C_4N_2O_2$)_n [1]. Структура двумерного слоя приведена на рис а. С помощью метода DFT с использованием функционала PBE и расширенным базисом для валентных электронов для псевдопотенциала SBK исследован энергетический профиль миграции дырки вдоль цепочки атомов лития в однодефектной структуре, приведенный на рис. б. Из него следуют незначительные активационные барьеры для прыжкового механизма квазиодномерной диффузии атомов лития. Для перехода к изучению структур с большим числом атомов был протестирован метод молекулярной динамики с использованием силового поля UFF при температуре 300 К, Однако оказалось, что этот подход не дает приемлемую точность для описания энергетического профиля по данным квантово-химического расчета.



(а) Структура двухмерного слоя



(б) Энергетика переноса атома лития

Вычисления проводились на Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН с помощью программы «Природа», а также на вычислительном кластере ИПХФ РАН при помощи программы Gaussian 09.

Литература

1. A. F. Shestakov, M. Litvinenko, K. J. Stevenson, "Theoretical study of the structure and specific capacity of an organic cathode based on poly (2,4-diazabenzquinone) in a lithiated state", *Mendeleev Communications*, 2018

Теоретическое моделирование реакций последовательного диссоциативного присоединения водорода к Ni-допированному магниевому кластеру



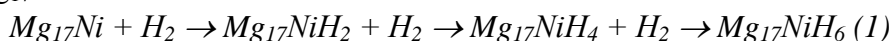
Мальцев Алексей Павлович

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: maltsevalexsej@gmail.com

Магний – перспективный материал для хранения водорода в связанном состоянии благодаря высокому содержанию водорода в гидриде (7,6 масс.), однако он уступает альтернативным материалам по кинетическим характеристикам. Существенного ускорения процессов гидрирования и дегидрирования можно добиться уменьшением магниевых частиц до наноразмерных и допированием атомами переходных металлов, в частности никелем [1]. Экспериментальные исследования реакций на наноуровне сталкиваются с серьезными трудностями, и значительную помощь при моделировании механизмов реакций магния с водородом могут оказать квантово-химические расчеты. Данная работа посвящена теоретическому моделированию реакций каталитического присоединения водорода к допированным магниевым кластерам. В рамках метода функционала плотности выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии трех начальных каталитических циклов последовательного присоединения трех молекул H_2 к кластеру Mg_{17}Ni :



Каталитические циклы [2] включают в себя: **A** – физическую адсорбцию и активацию молекулы H_2 ; **B** – хемосорбцию с разрывом молекулы H_2 и образованием связей Ni-H; и **C** – перенос атомов водорода от Ni к соседним атомам Mg с «очисткой» атома Ni и подготовкой его к присоединению следующей молекулы H_2 . Рассчитаны структуры, колебательные и энергетические параметры интермедиатов и переходных состояний вдоль минимального энергетического пути этих реакций. Найдено, что допирование атомом никеля снижает активационный барьер диссоциативного присоединения молекулы H_2 в пять раз (до нескольких ккал/моль) по сравнению с барьером гидрирования гомоядерного кластера Mg_{18} . С увеличением числа циклов (1) активационные барьеры увеличиваются, а энергетический выход реакции уменьшается в пределах $\sim 2 - 4$ ккал/моль.

В отличие от гомоядерных кластеров Mg_{17} и Mg_{18} , где барьеры поверхностной миграция атомов H малы, у допированного кластера Mg_{17}Ni на стадии C переноса атомов H и «очистки» допанта рассчитанные барьеры достигают $\sim 7 - 10$ ккал/моль, так что стадия C оказывается лимитирующей у всех трех циклов (1).

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01156-а).

Литература

1. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2018. №. 2. С. 193.
2. Михайлин А. А., Чаркин О. П., Клименко Н. М. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. N.10. С.1354.

Кинетика и механизм первичных реакций разложения высокоэнергетических нитраминов по данным высокоточных квантовохимических расчетов

Мельников И.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

E-mail: 12ewt@mail.ru

Октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан, НМХ) и бициклооктоген (цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол, ВСНМХ) являются практически важными энергетическими материалами со схожей структурой и свойствами. Информация о кинетике и механизме термического разложения нитраминов важна для понимания их термической стабильности и чувствительности, что важно для их безопасного хранения.

Несмотря на практическую важность НМХ и большое количество экспериментальных и теоретических работ по его термолузу, до сих пор существуют серьезные противоречия как относительно механизма разложения (т.е. природы доминирующих первичных реакций), так и кинетики (активационные барьеры этих реакций) [1-3].

Целью данной работы было получить достоверные значения активационных барьеров первичных каналов разложения НМХ и ВСНМХ в газовой фазе и определить доминирующий канал разложения. Для этого мы изучили различные мономолекулярные каналы: радикальный – разрыв N-NO₂ связи, и ряд молекулярных – отщепление HONO и изомеризации с участием нитроамино-групп. Кроме того, были рассмотрены реакции не исследованных ранее конформеров, которые могут играть важную роль в газовой фазе. Квантовохимические расчеты были выполнены с использованием недавно предложенной высокоточной методики DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, позволяющей достичь высокой средней точности, сравнимой с экспериментальной (~ 1 ккал/моль) при разумных затратах вычислительных ресурсов [6].

Среди изученных мономолекулярных каналов разложения НМХ и ВСНМХ радикальный разрыв N-NO₂ связи оказался наиболее энергетически выгодной реакцией с энергиями диссоциации связи 42.1 ккал/моль и 40.7 ккал/моль, соответственно. Для НМХ следующим по эффективности оказывается внедрение нитрогруппы в кольцо с образованием десятичленного цикла (46.9 ккал/моль), а для ВСНМХ - отщепление HONO (43.3 ккал/моль). Результаты данной работы важны для понимания механизма термического разложения вторичных нитраминов в газовой фазе, а также для калибровки силовых полей, используемых в молекулярно-динамическом моделировании.

Литература

1. Molt R.W. et al. The great diversity of HMX conformers: probing the potential energy surface using CCSD(T) // J. Phys. Chem. A. 2013. №117. p. 3467–3474.
2. Liu Z., et al. Decomposition mechanisms of α -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7 tetrazocine nanoparticles at high temperatures // J. Phys. Chem. C. 2017. №121(14). p. 7728–7740.
3. Sharia O., Kuklja M.M. Ab initio kinetics of gas phase decomposition reactions // J. Phys. Chem. A. 2010. №114. p. 12656–12661.
4. Гончаров Т. К., Дубихин В. В., и др. Термическое разложение цис-2,4,6,8-тетранитро-1 h,5 h-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0]октана // Известия АН серия химическая. 2011, №6. с. 1113-1118.
5. Ye C., An Q., Goddard W.A., et al. Initial decomposition reactions of bicyclo-HMX [ВСНМХ or cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole] from quantum molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. C. 2015. №119. p. 2290-2296.
6. Neese F., Software update: the ORCA program system, version 4.0 // WIREs Computational Molecular Science. 2018, №8. p. 1327-1333.

Внутримолекулярные водородные связи и ароматичность гемигексафиазина и тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина.

Мерлян А.П., Веретенников В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

неорганический факультет, Иваново, Россия

E-mail: merant88@mail.ru

Выполнено квантово-химическое исследование (в приближении B3LYP/pcseg-2) геометрического строения и ароматичности макрогетероциклических соединений гемигексафиазина (ГГФ) и тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина (ТДАГГФ, рис.1). Для таутомеров ГГФ и ТДАГГФ, отличающихся расположением трёх атомов Н внутри координационной полости, выполнена оптимизация геометрических параметров с последующим расчётом частот колебаний.

Согласно результатам расчётов, минимуму энергии отвечают структуры ГГФ и ТДАГГФ симметрии D_{3h} (рис. 1). Остальные таутомеры имеют существенно (> 45 кДж/моль) большие относительные энергии. Энергии внутримолекулярных водородных связей в таутомерах ГГФ и ТДАГГФ оценивались с помощью методов NBO и QTAIM. Обеих молекул наибольшую относительную энергию имеют таутомеры с наибольшей суммарной энергией внутримолекулярных водородных связей.

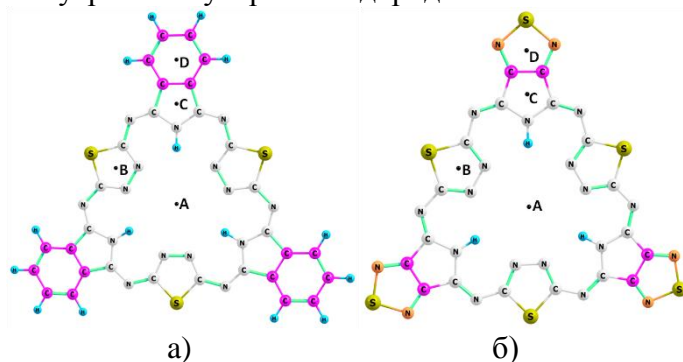


Рисунок 1. Модель молекул ГГФ и ТДАГГФ (таутомеры симметрии D_{3h}).

Ароматичность макроциклов и их отдельных циклических фрагментов для молекул ГГФ и ТДАГГФ оценивалась с использованием критериев ароматичности HOMA, NICS(0), NICS(1), а также критерия FLU [1], рассчитанного в рамках формализма теории QTAIM. Результаты расчётов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Критерии ароматичности, рассчитанные для циклических фрагментов таутомеров молекул ГГФ и ТДАГГФ.

	NICS(0)	NICS(1)	HOMA	FLU
ТДАГГФ (D_{3h})				
Центр (А)	+1.37	+0.83	0.864	0.022
Тиадиазол (В)	-8.39	-7.23	0.772	0.010
Пиррол (С)	+1.72	-0.68	0.208	0.063
Бензол (D)	-7.06	-8.94	0.991	0.001
ГГФ (D_{3h})				
Центр (А)	+1.52	+0.96	0.833	0.024
Тиадиазол (В)	-8.68	-7.60	0.801	0.009
Пиррол (С)	+4.38	+0.04	0.167	0.073
Тиадиазол (D)	-11.04	-10.43	–	0.008

Авторы благодарят Российский научный фонд (проект № 17-73-10198) за финансовую поддержку исследования.

Молекулярное моделирование мутантных форм белка iLOV на основе производных флавина с модифицированными спектральными свойствами

Метелешко Ю. И.

Аспирант, 3 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: meteleshko.yulia@gmail.com

Белок iLOV относится к флавиносодержащим флуоресцентным белкам, применяемым в качестве маркеров в молекулярной биологии, компонентов FRET-сенсоров, а также в оптогенетике. Однако флавиносодержащие флуоресцентные белки обладают весьма близкими максимумами поглощения и испускания, что ограничивает возможности их применения.

Цель данной работы – при помощи методов молекулярного моделирования предложить новые формы белка iLOV, обладающие батохромным сдвигом.

Чтобы изменить спектральные свойства iLOV, обусловленные флавиномононуклеотидом, были выбраны новые хромофоры с максимумами поглощения и испускания, лежащими в более длинноволновой области (8-аминофлавин, 8-метиламинофлавин и 1-дезафлавин). Чтобы дополнительно увеличить батохромный сдвиг, были разработаны системы, содержащие дополнительные водородные связи хромофора с его локальным окружением, путем мутаций определенных аминокислотных остатков.

Чтобы проверить стабильность новых вариантов iLOV, использовался метод молекулярной динамики. Системы со стабильными водородными связями между хромофором и замещенными аминокислотными остатками были отобраны для дальнейшего изучения. Для этих систем проводилась оптимизация геометрии комбинированным методом квантовой и молекулярной механики в варианте DFT/PBE0-D3/cc-pvdz/AMBER. Энергии поглощения и испускания рассчитывались методом XMCQDPT2/CASSCF(12/12)/cc-pvdz.

Расчет энергий вертикальных переходов показал, что предложенные варианты iLOV обладают сдвигами от 50 до 160 нм для поглощения и от 40 до 360 нм для испускания, и покрывают широкий спектральный диапазон 500-600 нм в видимом диапазоне и 700-860 нм в ближней ИК области, что делает возможным их применение для разноцветной визуализации. Также предложенные формы iLOV на основе 8-аминофлавина могут быть использованы для дизайна FRET-сенсоров.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова[1].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01051).

Литература

[1] Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012, 7, 36-39.

**Сравнительное изучение фотохимических свойств фталоцианиновых аналогов
Михина П.А.¹, Тараканов П.А.^{2,3}, Пушкарев В.Е.³, Балашова В.И.³, Мищенко Д.В.^{2,4}**

Студент

*¹МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия, ²ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; ³ФГБУН ИФАВ РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; ⁴НОЦ «Медицинская химия» МГОУ, Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail: mikhina.pb@gmail.com*

Фотодинамическая терапия является быстро развивающимся методом лечения злокачественных новообразований. В настоящее время остро стоит вопрос создания нового поколения фотосенсибилизаторов (ФС), позволяющих расширить области применения данного метода и увеличить его эффективность.

Сравнительное изучение свойств новых структурных аналогов фталоцианина (Pc) для оценки их перспективности в создании новых ФС. Для изучения фотофизических и фотохимических свойств использовали 2 типа Pc подобных структур: 1) диада, в состав которой входят 2 хромофора – метилфеофорбид и свободный Pc; 2) гетероциклический аналог Pc A₃B типа, содержащий 1,4-дiazепиновый гетероцикл с гидрофильными заместителями. Квантовый выход флуоресценции и генерации синглетного кислорода определяли методом сравнения со стандартом, используя PcZn в качестве стандарта. Флуоресценция и электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались на спектрофотометрах Varian Cary Eclipse и Agilent Cary 60. Облучение растворов ФС с 1,3-дифенилизобензофураном проводили в нормальных условиях с доступом кислорода на лазерной установке АЛХТ-Эломед.

Изучение ЭСП показало, что все новые производные Pc обладают интенсивным поглощением в области 700–710 нм. Изучение диады выявило доминирующее влияние Pc остова на фотофизические и фотохимические свойства. В случае гетероциклического аналога A₃B типа влияние 1,4-дiazепинового гетероцикла сказалось на существенном увеличении теплового пути релаксации возбужденного состояния ФС. Изученные ФС демонстрируют значительное отличие от PcZn в фотохимической и фотофизической активности, что может свидетельствовать о перспективности выбранных путей изменения структуры Pc с целью управления его свойствами. Данные ФС могут найти применение в диагностике и терапии новообразований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-73-10413). Исследования диады выполнены в рамках госзадания (тема 45.5 «Создание соединений с заданными физико-химическими свойствами»).

Оценка свободной энергии связывания 3-меркаптопирувата в белке 3-меркаптопируватсульфотрансфераза методами молекулярного моделирования

Мулашкин Ф.Д., Кулакова А.М.

Студент, 4 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: fedor.mulashkin@gmail.com

3-меркаптопируват сульфотрансфераза занимает важное место в организме как фермент, ответственный за реакции переноса серы. С ним связаны такие процессы как катаболизм цистеина, биосинтез тиосульфата и сероводорода, превращение цианида в роданид. Последние 3 реакции основаны на том, что SH-группа цистеина в 248 положении белка может превращаться в очень лабильную SSH-группу под действием 3-меркаптопирувата, поэтому детальное изучение процесса связывания фермента с данным субстратом представляет собой важную задачу.

В данной работе для оценки свободной энергии связывания были выбраны два метода: молекулярный докинг и метод перекрещивающихся распределений (H-REUS) с последующим анализом методом взвешенных гистограмм (WHAM). Модель 3-меркаптопируват сульфотрансферазы построена на основе кристаллографической структуры из банка данных PDB (PDBid : 3OLH), структура лиганда оптимизирована методом DFT (B3LYP/6-31G**) в программном пакете GAMESS.

Молекулярный докинг был проведен в приближении жесткого белка и гибкого лиганда с помощью генетического алгоритма Ламарка в программном пакете Autodock4.2. Свободная энергия связывания составила 5,77 ккал/моль.

Моделирование методом перекрещивающихся распределений было проведено в программном пакете NAMD. В качестве координаты выхода лиганда в раствор было выбрано расстояние между C β атомом 272 остатка тирозина и C β атомом 3-меркаптопирувата. Предполагаемый путь выхода лиганда в раствор был разбит на 16 окон с ограничивающими потенциалами ($k=2$ ккал/моль* Å^2), центры которых располагались с интервалом 1 Å . Свободная энергия связывания, оцененная методом анализа взвешенных гистограмм, составила 6,73 ккал/моль.

Оценка свободной энергии связывания в методе молекулярного докинга, основанном на использовании эмпирических скоринг-функций, значительно занижена по сравнению с энергией, оцененной методом перекрещивающихся распределений, основанном на применении законов статистической физики.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова

Оценка устойчивости металлокомплексов карбоксилсодержащих полимеров

Носенко К.Н.

Студент, 5 курс специалитета

Бакирский государственный университет,

химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: ksen.nosenko@gmail.com

Известно, что определение констант устойчивости металлокомплексов полимеров классическими методами часто затруднено, так как их структура отличается непостоянством состава, а также количеством функциональных групп. Тем не менее, определение порядка устойчивости металлокомплексов полимеров и выстраивание соответствующего ряда важно для разработки и внедрения различных полимерных материалов и покрытий, медицинских препаратов на основе биополимеров, оценки их сорбционных свойств и т.д.

В данной работе описан способ оценки устойчивости комплексов карбоксилсодержащих полимеров с d-металлами методом ИК-спектроскопии МНПВО на примере металлокомплексов с биополимером - цитрусовым пектином (ЦП) (таблица).

Таблица

Соединение	$\nu_{as,s}(C=O)$ ($\nu_{as}(COO)$)	$\nu_s(COO)$	$\Delta\nu_{as,s}$ (COO)	$\nu_{as,s}(C-O-C)$	$\nu(CH, CH_2)$	δ (пиранозные кольца)
ЦП	1635, 1720	1404	231	1095, 1157	2939	748 - 702
(Ni[(ЦП) ₂]) _n	1566	1412	154	1072, 1119	2939	625
(Mn[(ЦП) ₂]) _n	1605	1420	185	1026, 1188	2955	640
(Co[(ЦП) ₂]) _n	1620	1420	200	1057, 1102	2939	612 - 763
(Cu[(ЦП) ₂]) _n	1612	1412	200	1018-1196	2947-3186	625 - 771
(Zn[(ЦП) ₂]) _n	1638	1420	218	1056, 1075, 1099	2919	617, 690
(Cr[(ЦП) ₂]) _n	1631	1409	222	1038, 1127, 1194	2818, 2969	605, 673
(VO[(ЦП) ₂]) _n	1642	1417	225	1045, 1101, 1145	2940, 2976	602, 668

Настоящий метод оценки основан на установлении и сравнении значения разницы ассиметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-иона $\Delta\nu_{as,s}(COO)$ [1], участвующего в реакции комплексообразования с металлом.

Значение $\Delta\nu_{as,s}(COO)$ хорошо зарекомендовало себя в оценке хелатных комплексов металлов с аминокислотами, ЭДТА и др. карбоксилсодержащими соединениями, способными образовывать устойчивые металлокомплексы. С точки зрения структуры образующихся комплексных соединений, $\Delta\nu_{as,s}(COO)$ характеризует ассиметричность карбоксилат-иона, связанного с ионом металла, и находится в прямой зависимости от длины связи М-О [1-2].

В работе показано, что порядок увеличения значения $\Delta\nu_{as,s}(COO)$ для комплексов карбоксилсодержащих полимеров d-металлов соответствует ряду их устойчивости в пределах одного химически чистого соединения или одной партии полимера.

Таким образом, по средству к цитрусовому пектину d-металлы можно расположить в следующий ряд: $VO^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$.

Литература

- Berestova T. V., Kuzina L. G., Amineva N. A., Faizrakhmanov I. S., Massalimov I. A., Mustafin A. G. ATR-FTIR spectroscopic investigation of the *cis*- and *trans*-bis-(α -amino acids) copper(II) complexes // J. Mol. Struct., 2017. No 1137. p. 260-266.
- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley and Sons. Toronto, 1986, 221.

Метод связанных кластеров для прецизионного моделирования возбужденных состояний молекул димеров щелочных металлов

Олейниченко А.В.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alexvoleynichenko@gmail.com

Информация об энергетических и радиационных свойствах электронно-возбужденных состояний молекул необходима для построения неадиабатических моделей для описания на спектроскопическом уровне точности состояний, используемых в качестве промежуточных в технологиях многоступенчатого лазерного синтеза и стабилизации ультрахолодных молекулярных ансамблей в основном ровибронном состоянии. Наиболее перспективным инструментом для решения задач прецизионного моделирования электронной структуры и свойств гетероядерных димеров щелочных металлов представляется релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-RCC).

В настоящей работе метод FS-RCCSD был применен для расчета потенциальных кривых низколежащих электронных состояний гетероядерных молекул MCs (M=K,Rb), а также функций дипольных моментов переходов между ними. Релятивистские эффекты были учтены в модели посредством псевдопотенциалов малых остовов. В качестве вакуумного состояния было выбрано основное состояние катиона MCs²⁺. В рамках настоящей работы характерная для метода FS-RCC проблема вторгающихся состояний была решена посредством техники сдвигов энергетических знаменателей, в ряде случаев сопряженной с последующей Паде-экстраполяцией к пределу нулевых сдвигов [1]. Дипольные моменты переходов были вычислены с помощью недавно предложенного варианта метода конечного поля [2]. Все расчеты были выполнены в программе DIRAC17 [3], расширенной необходимыми для выполнения работы модификациями.

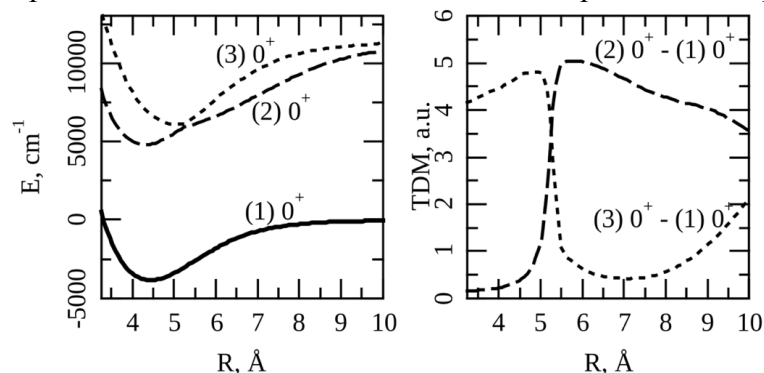


Рис. 1. Потенциальные кривые (слева) и функции дипольных моментов переходов (справа) для низколежащих 0^+ -состояний молекулы RbCs

Использование рассчитанных функций для решения обратной спектроскопической задачи для ровибронных переходов из комплекса $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ в основное состояние подтвердило их очень высокую точность в широком диапазоне межъядерных расстояний.

Литература

1. A. Zaitsevskii, E. Eliav. Padé extrapolated effective Hamiltonians in the Fock space relativistic coupled cluster method. *Int. J. Quantum Chem.*, 118, e25772 (2018).
2. A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, A. V. Kudrin, et al. Electronic transition dipole moments in relativistic coupled-cluster theory: the finite-field method. *Opt. Spectrosc.*, 124, 451 (2018).
3. L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue., et al. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC17, <http://www.diracprogram.org> (2017).

Магнитные свойства псевдотетраэдрического комплекса кобальта (II) по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР

Панкратова Я.А.^{1,2}, Павлов А.А.²

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

²Институт элементоорганических соединений Российской академии наук
ИНЕОС РАН, Москва, Россия
E-mail: yaninaalex916@gmail.com

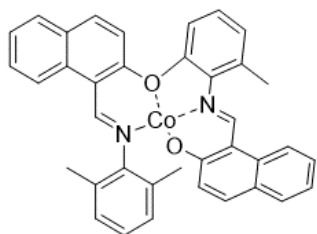


Рис. 3 Структура исследованного комплекса.

Мономолекулярные магниты (МММ) – соединения, демонстрирующие свойства классического постоянного магнита на уровне одной молекулы; перспективной идеей является создание на основе подобных соединений новых устройств хранения информации на молекулярном уровне, а также вычислительных устройств. Магнитные свойства МММ, как правило, изучают с помощью магнитометрии, однако данный метод довольно узкоспециализирован и не получил широкого распространения в научных организациях. В связи с этим разработка широкодоступного и простого подхода к изучению свойств мономолекулярных магнитов на основе парамагнитной спектроскопии ЯМР является актуальной задачей.

В настоящей работе проведена апробация нового подхода, основанного на парамагнитной ЯМР спектроскопии, для исследования магнитных свойств псевдотетраэдрического комплекса кобальта (II) (Рис.1). Анализ температурной зависимости парамагнитных сдвигов в ¹H-ЯМР спектрах (Рис.2) позволил смоделировать температурную зависимость аксиальной магнитной анизотропии (Рис.3) и получить значения параметра расщепления в нулевом поле D данного комплекса: $D = -50,4 \text{ см}^{-1}$ (при значениях компонент g -тензора $g_x = g_y = 2$, $g_z = 2.3$).

Экспериментальное значение параметра расщепления в нулевом поле по данным

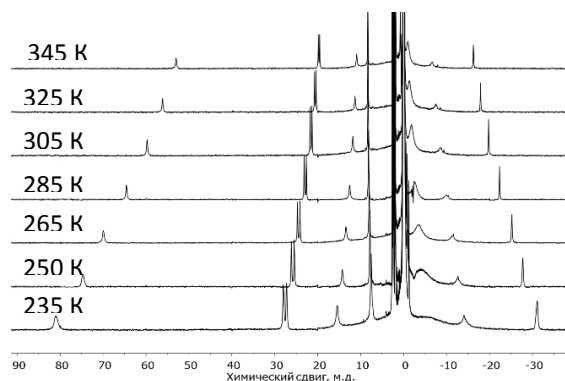


Рис. 2 Температурная зависимость ¹H ЯМР спектров.

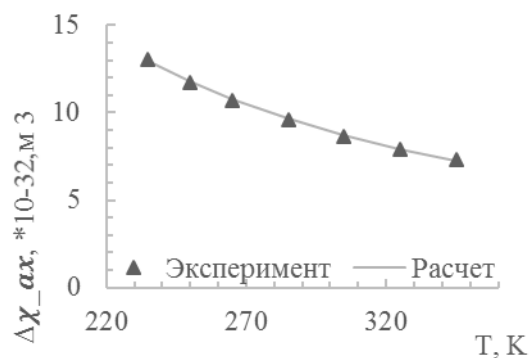


Рис. 3 Температурная зависимость аксиальной магнитной анизотропии.

ТГц-ЭПР спектроскопии составило -21 см^{-1} , что лежит в непосредственной близости от значения, установленного на основе нового подхода.

Авторы благодарны к.ф.-м.н. С.Л. Веберу (Международный Томографический центр СО РАН, г. Новосибирск) за регистрацию ТГц-ЭПР спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-00113.

Столкновительные переходы в системе ArHe

Першин А.А., Гильдина А.Р.

Аспирант 2 года обучения

Самарский национальный исследовательский университет имени С.П.Королева,
естественнонаучный институт, кафедра физики

Самара, Россия

E-mail: anchizh93@gmail.com

В ходе исследований газовых сред М. Ч. Хэвен из Университета Эмори предложил использовать атомы инертных газов (ИГ) для создания нового вида лазеров с оптической накачкой [1], которые могут стать следующей ступенью в развитии мощных лазеров с высоким качеством излучения в непрерывном режиме при мегаваттных мощностях. Данный тип лазеров на инертных газах с оптической накачкой (ЛОНИГ) является кинетическим аналогом лазеров на парах щелочных металлов (DPAL) [2], но в ЛОНИГ метастабильное состояние $(n+1)s[3/2]_2$ атома инертного газа используется как нижний лазерный уровень, тогда как в DPAL в качестве нижнего лазерного уровня выступает основное состояние щелочного атома.

В настоящее время полностью отсутствуют температурные зависимости констант столкновительной релаксации интересующих уровней ИГ, особенно важных для оценок параметров ЛОНИГ при повышенных температурах плазмы разряда. Эти данные являются ключевыми для обоснованной оценки перспектив создания эффективного непрерывного ЛОНИГ.

В данной работе были использованы квантовомеханические и молекулярнодинамические расчеты, в частности *ab initio* расчеты моделей молекулярных орбиталей для нахождения интересующих нас констант столкновительной релаксации с учетом возрастания температуры. Для расчетов использовались программные пакеты MOLPRO 2010 [3] и SHARC2.0 [4]

Получены кривые потенциальной энергии для s- и p-уровней атома Ar в зависимости от расстояния до атома He с точностью 50-100 см^{-1} . Из анализа кривых потенциальной энергии и расчетов траекторий получены оценки констант столкновительных безызлучательных переходов при комнатной температуре $k_{s45} = (7.0 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, и для $k_{p89} = (3.5 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Полученные величины согласуются с ранее опубликованными экспериментальными данными.

Литература

1. J. Han, M.C. Heaven Gain and lasing of optically pumped metastable rare gas atoms // Optics Letters. 2012, №37(11), p. 2157-2159.
2. Demyanov A.V., Kochetov I.V., and Mikheyev P.A. Kinetic study of a cw optically pumped laser with metastable rare gas atoms produced in an electric discharge // Journal Physics D: Applied Physics. 2013, №46(37), p. 375202, 2013.
3. <https://www.molpro.net/> (Molpro Quantum Chemistry Software)
4. <https://sharc-md.org/> (SHARC2.0 Surface Hopping including Arbitrary Couplings developed by the González group)

Молекулярный механизм окисления зеленого флуоресцентного белка

Петрусевиц Е.Ф.

Студентка

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

E-mail: petrusevich.1@gmail.com

Флуоресцентные белки широко используются в настоящее время в качестве биомаркеров для визуализации различных процессов в живых клетках. Окислительная фотоконверсия зеленого флуоресцентного белка, меняющего в ходе реакции цвет флуоресценции с зеленого на красный, является перспективной для мониторинга окислительно-восстановительных процессов. На данный момент структуры интермедиатов и продуктов данной реакции не установлены, но есть экспериментальные данные, характеризующие спектральные свойства продукта реакции. Понимание механизма протекания окислительной фотоконверсии позволит оптимизировать структуру белка для повышения эффективности фотопревращения, а также для повышения фотостабильности красной формы. Целью данной работы является определение механизма окислительной фотоконверсии зеленого флуоресцентного белка.

В работе на основе рентгеноструктурных данных (PDB ID: 1EMA) построена полная атомистическая модель белка S65T GFP в водном окружении с помощью метода молекулярной динамики и комбинированного метода КМ/ММ в варианте РВЕ0/CHARMM. С помощью нового варианта многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений, основанной на технике построения эффективного гамильтониана, XMCQDPT2/CASSCF(16,15)/(aug)-cc-pVDZ получены энергии вертикальных переходов и рассчитаны спектры поглощения в видимом диапазоне для продукта и интермедиатов реакции, согласующиеся с экспериментальными данными. Учет влияния окружения проводился в рамках метода потенциала эффективных фрагментов. Рассчитаны колебательные спектры зеленой и красной форм и сопоставлены с экспериментальными данными когерентной антистоксовой КР спектроскопии для аналогов этих форм в белке DsRed.

На основе полученных результатов впервые предложен механизм окислительной фотоконверсии зеленого флуоресцентного белка, проходящий через образование радикальной формы хромофора. Образование радикала происходит непосредственно из первого синглетного возбужденного состояния анионного хромофора после поглощения кванта света в видимом диапазоне (490 нм). Двухэлектронное окисление хромофорной группы и ее депротонирование сопровождается образованием хиноидной формы (410 нм), вторичное депротонирование приводит к образованию красной формы (560 нм), похожей на хромофор в белке DsRed. Гидролиз этой формы сопровождается переходом в структуру хромофора красного белка asFP595, характеризующуюся дополнительным сдвигом максимума длины волны поглощения в красную сторону (580 нм).

Автор благодарен руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана Российским Научным Фондом (грант №17-13-01276).

CF₂-функционализация триметаллнитридных эндоэдральных фуллеренов

Пыхова А.Д., Семивразжская О.О., Иоффе И.Н.

Младший научный сотрудник,

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: a.d.pykhova@gmail.com

Эндоэдральные фуллерены представляют собой класс производных фуллерена с внедрёнными внутрь углеродного каркаса одним или несколькими атомами, что во многих случаях существенно меняет электронные свойства фуллеренов и даже даёт возможность получать углеродные каркасы, не существующие в полном виде. Данный класс соединений является перспективным для использования в области фотовольтаики (в качестве компонентов солнечных батарей с объёмным гетеропереходом, светодиодов и полевых транзисторов) и медицины (в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, антиоксидантов и нейтропротекторов).

Триметаллнитридные эндоэдральные фуллерены (ТМНФ, фуллерены с внедрённым внутрь углеродного каркаса кластером Me₃N) существенно отличаются по своим структурным и электронным свойствам и химическому поведению от своих классических аналогов – полых фуллеренов. Это связано с сильным донорно-акцепторным взаимодействием атомов металла с углеродным каркасом, в результате которого последний приобретает отрицательный заряд и проявляет свойства сильного восстановителя, что обуславливает возможность протекания различных химических реакций. Тем самым можно говорить о химии ТМНФ как об отдельном направлении химических исследований.

Данная работа посвящена квантово-химическому моделированию процесса CF₂-функционализации ТМНФ и исследованию структурных и электронных свойств образующихся соединений. В качестве объектов исследования были выбраны два ключевых представителя класса ТМНФ: Sc₃N@I_h-C₈₀ и Sc₃N@D_{3h}-C₇₈, которые несмотря на кажущуюся схожесть структуры имеют ряд отличий в строении углеродного каркаса и локализации внутреннего кластера, что приводит к различиям и в химическом поведении. Для данных ТМНФ проведено сравнение двух возможных механизмов реакции – [2+1]-циклоприсоединения к углеродному каркасу синглетного дифторкарбена и недавно предложенного нами механизма нуклеофильного присоединения CF₂Cl-фрагмента, образующегося при термическом разложении дифторхлорацетата натрия. Для данных механизмов определены потенциальные барьеры реакций и геометрии интермедиатов, представлены равновесные геометрии продуктов реакции и их электронные свойства. Все расчёты осуществлены методом функционала плотности с использованием программных пакетов Priroda и Firefly.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-33-00896.

Фотокаталитические свойства квантовых точек Mn:CdS, стабилизированных тиогликолевой кислотой

Сагдеев Д. О., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.

Аспирант, 4-го года обучения

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, Казань, Россия

E-mail: demsagdi@yandex.ru

Новым направлением является исследование возможностей использования полупроводниковых наночастиц – квантовых точек (КТ) в качестве фотокатализаторов (ФК). Механизм фотокатализа с помощью КТ основан на взаимодействии поверхностных зарядов со средой. Хорошие ФК-свойства показывают квантовые точки CdS, содержащие ионы Mn^{2+} [1]. Их внедрение изменяет оптические и магнитные свойства КТ, а также оказывает влияние на поверхность наночастиц [2,3].

В данной работе изучена кинетика ФК-разложения родамина С с помощью КТ Mn:CdS, стабилизированных тиогликолевой кислотой, с разными соотношениями Cd:Mn и различным количеством стабилизатора. Разложение осуществлялось в водных растворах родамина и квантовых точек под ультрафиолетовой лампой мощностью 6 Вт и излучением с максимумом при 365 нм.

Результаты реакций исследовались методом спектроскопии поглощения. Наилучшие показатели фотокаталитической активности показали КТ с мольным соотношением Cd:Mn 9:1 (Рис. 1). По мере увеличения концентрации марганца в КТ фотокаталитическая активность КТ возрастала, достигая своего пика при концентрации около 10%, затем вновь снижаясь, что объясняется снижением эффективности переноса энергии возбуждения на ионы марганца ввиду их обменных взаимодействий и уменьшением эффективного поглощения CdS ввиду замещения ионов кадмия ионами марганца.

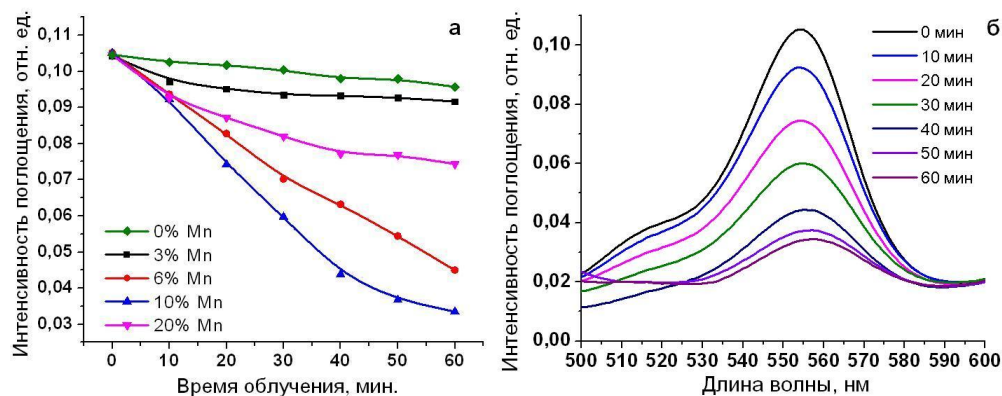


Рис. 1 – а) Кинетика уменьшения интенсивности пика поглощения родамина С с зависимости от содержания ионов Mn в КТ б) интенсивность пика поглощения родамина С в зависимости от времени реакции для КТ, содержащий 10% Mn

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Татарстан, проект 18-43-160009 p_a.

Литература

1. Hernández-Gordillo, A.; Rodríguez-González, V.; Oros-Ruiz, S.; Gómez, R. // *Catalysis Today*. 2015, 266, p.27-35.
2. Lai, J.; Qin, Y.; Yu, L.; Zhang, Ch. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, 52, p. 82–90.
3. Galyametdinov, Yu. G.; Sagdeev, D. O.; Voronkova, V. K.; Sukhanov, A. A.; Shamilov, R. R. // *Materials Research Express*. 2018, 5, 7, 075009.

**Исследование механизма термических превращений ненасыщенных
дикарбоксилатов никеля с использованием квантово-химических методов**
Сапрыкин Р.В.¹, Семёнов С.А.¹, Мусатова В.Ю.¹, Джардималиева Г.И.²

Студент, 1 курс магистратуры

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

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: romaj47j@gmail.com

Материалы на основе наноразмерных частиц, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам находят широкое применение в самых разнообразных областях химии, физики и биологии, в том числе в преобразовании и хранении энергии, катализе, измерительных приборах, формировании изображений, в магнитных носителях с высокой плотностью записи информации на их основе, люминесценции, биомедицине и многих других.

В последние годы заметно возрос интерес к карбоксилатам металлов ввиду возможности получать на их основе перспективные нанокompозитные материалы [1]: катализаторы реакций основного органического синтеза, новые типы материалов, включая магнитные, электрические, оптические, сенсорные и др., а также потенциальные реагенты для улучшения свойств традиционных полимеров.

Термолиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов нанокompозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас.% коллоидных частиц металла [2].

При проведении термоаналитических исследований ненасыщенных дикарбоксилатов никеля в сочетании с масс-спектрометрией в случае ацетилендикарбоксилата никеля на кривых ДСК наблюдается совпадение термических эффектов дегидратации и полимеризации [3]. Для получения более точных данных о механизме термолиза данного соединения был проведен расчет энергетических характеристик реакций дегидратации и полимеризации с использованием квантово-химических методов.

В настоящей работе для проведения квантово-химических расчетов и изучения механизма термических превращений ацетилендикарбоксилата никеля использована программа GAMESS VERSION 11 AUG 2011.

Расчеты полной энергии дегидратации и полимеризации ацетилендикарбоксилата никеля проводили при помощи неэмпирического метода Хартри-Фока с использованием базиса 6-31G.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что термическое разложение ацетилендикарбоксилата никеля идет по следующему пути: на первой стадии реализуется процесс отщепления двух молекул воды, затем происходит полимеризация, после чего отщепляется 3-я молекула воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00342, 19-03-00237).

Литература

1. *Potogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N.* Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites. - Berlin-Heidelberg: Springer, 2010.
2. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С.* Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
3. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И.* Термическое разложение ненасыщенных дикарбоксилатов никеля (II) // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1195.

Электронные критерии пниктогенных связей в молекулярных кристаллах нитросоединений

Собалев С.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ),

Химический Факультет, Челябинск, Россия

E-mail: ssobalev@mail.ru

Изучение свойств нековалентных взаимодействий необходимо для решения задач супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов, молекулярной биологии и для разработки наноматериалов. Пниктогенная связь – направленное нековалентное взаимодействие электростатического характера, в котором свой электрофильный сайт предоставляет атом пниктогена (N, P, As, Sb) [1]. Объектами исследования выступили

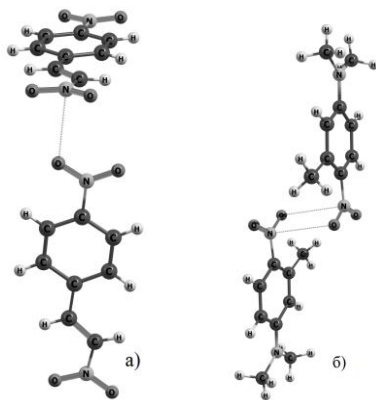


Рисунок 1 – Взаимное расположение двух NO_2 -групп в кристалле; а) «идеализированная» ориентация для пниктогенной связи, б) « π -стэкинг»

пниктогенные связи в кристаллах органических нитросоединений. Атом N нитрогруппы имеет повышенные значения электростатического потенциала, называемые π -дырка, благодаря чему он ориентируется на область неподеленных электронных пар O соседней нитрогруппы. Для анализа были выбраны 2 типа расположения нитрогрупп в кристалле: «идеализированная» пниктогенная связь O...N, отвечающая ориентации LP(O)→ π -hole (N) (рисунок 1а) и « π -стэкинг» (рисунок 1б).

Целью работы выступил поиск и тестирование электронных критериев для пниктогенных связей O...N в кристаллах. Проведен анализ функций лапласиана электронной плотности [2], электростатического потенциала и электронной плотности вдоль линии связи O...N между соседними нитрогруппами. Выполнен топологический анализ электронной плотности для поиска критических точек связи (3,-1).

Обнаружено, что контакты O...N «идеализированной» ориентации и « π -стэкинга» значимо различаются величинами минимумов лапласиана электронной плотности, отвечающих внешней электронной оболочке атома O, положением и значениями минимумов электростатического потенциала вдоль связи O...N. Таким образом, прямые расчетные характеристики свойств электронной плотности в кристаллах позволяют идентифицировать типичную пниктогенную связь, формируемую нитрогруппами, как более сильную и отличить ее от более слабых « π -стэкинг» взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-03-00406.

Выражаю благодарность научному руководителю, д.х.н. Е. В. Барташевич и коллективу лаборатории Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов ЮУрГУ(НИУ).

Литература

1. Legon, A. C. Tetrel, pnictogen and chalcogen bonds identified in the gas phase before they had names: a systematic look at non-covalent interactions / A. C. Legon // Phys. Chem. Chem., Phys. 2017. V. 19. P. 14884-14896.
2. Bartashevich E. Testing the tools for revealing and characterizing the iodine–iodine halogen bond in crystals / E. Bartashevich, I. Yushina, K. Kropotina, S. Muhitdinova, V. Tsirelson // Acta Cryst, 2017. V. B73. P. 217-226.

Синтез и исследование молекулярно-плазмонных систем порфиринов - наночастицы золота.

Сотникова О.А., Киреев А.А., Поволоцкий А.В.

Студентка

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: razzernella@gmail.com

В настоящее время установлено, что одними из перспективных материалов для создания управляемых флуоресцентных зондов являются гибридные молекулярно-плазмонные системы, которые представляют собой комбинацию различных светочувствительных молекул (флуорофоров) и наночастиц благородных металлов (золота, серебра, платины и т.д.). Данные системы обладают аддитивными свойствами исходных компонентов, что позволяет улучшить терапевтическую эффективность и использовать эти материалы в биологических исследованиях и медицинской диагностике [1,2].

Данная работа направлена на создание молекулярно-плазмонных систем на основе золотых наночастиц и порфиринов с различными функциональными группами методом последовательного синтеза из раствора, изучение особенностей электронной структуры и релаксации оптически возбужденных электронных состояний (в том числе с разделением заряда), а также определение влияния типов флуорофоров и размера наночастиц благородных металлов на функциональные свойства.

В работе синтезированы золотые наночастицы методом лазерной абляции в жидкости, изучены оптические свойства и размеры полученных наночастиц. Приготовлены концентрационные серии молекулярно-плазмонных систем порфиринов - наночастицы золота и измерены спектры поглощения и спектры люминесценции для каждой серии образцов. На основании полученных данных изучено взаимодействие порфирина и его производных с наночастицами золота путем определения констант связывания в координатах уравнения Штерна-Фольмера. Для определения типа тушения было исследовано время жизни возбужденных состояний образцов, построены кинетические кривые и получена зависимость времени жизни от концентрации наночастиц в молекулярно-плазмонных системах.

Литература

1. Zeng J., Yang W., Shi D., Li X., Zhang H., Chen M. Porphyrin Derivate Conjugated with Gold Nanoparticles for Dual-Modality Photodynamic and Photothermal Therapies In Vitro // ACS Biomater. Sci. Eng., 2018, 4 (3), pp 963–972
2. Schmid G., Corain B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Т. 2003, № 17. С. 3081–3098.

Изучение продуктов лазерной абляции оксида алюминия и их классификация

Степанов И.Г.¹, Ларичев М.Н.¹, Величко А.М.¹, Беляев Г.Е.²

Аспирант, 1 год обучения

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Москва,
Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
E-mail: ilyastep91@mail.ru

В настоящее время широкое распространение получили технологии, использующие процессы лазерной абляции для нанесения защитных и функциональных покрытий на рабочие поверхности деталей, а также для синтеза наночастиц различных тугоплавких веществ и соединений. При этом для создания продуктов с однородными свойствами в качестве «рабочего» материала используются, как правило, газофазные и наноразмерные продукты абляции, которые покидают лазерный кратер, образуемый на поверхности мишени под действием мощного лазерного импульса. В противоположность этому присутствие в составе продуктов «крупных» частиц (субмикронного, микронного и больших характерных размеров) является нежелательным фактором, поскольку их участие в процессе осаждения продуктов лазерной абляции приводит к нарушению регулярности синтезируемых структур. Специальные усилия предпринимаются при разработке лазерных технологий, чтобы минимизировать вклад подобных «крупных» частиц.

Вместе с тем наши ранние работы [1] по изучению абляции кристаллического оксида алюминия в вакууме или при пониженных давлениях аргона показали, что среди таких «крупных» продуктов абляции большой процент могут составлять тонкостенные замкнутые оболочки (пузыри) с толщиной стенки до нескольких десятков нм (явление образования пузырей). Диаметр этих оболочек может достигать нескольких мм. Пленки, образующие подобные оболочки, представляют собой двумерные структуры на основе оксида алюминия, формирующиеся в уникальных условиях раздувания пузыря из перегретого расплава оксида алюминия. Их физико-химические свойства могут представлять исключительный интерес. С целью изучения процессов, обеспечивающих образование полых замкнутых оболочек, измерения их температуры и динамики ее изменения в процессе полета частиц был разработан, сконструирован и изготовлен оригинальный двухцветный оптический пирометр, позволяющий получать изображения частиц одновременно с двух взаимно перпендикулярных направлений в разных диапазонах длин волн. Подобная конструкция пирометра позволяет не только измерять температуру отдельных частиц, но и восстанавливать траектории их движения в трехмерном пространстве, а также более точно измерять их скорости по сравнению с 2D-экспериментами. Решению таких задач и была посвящена наша работа. Наряду с непрерывно и изотропно излучающими частицами также были обнаружены частицы с пульсирующей интенсивностью свечения, для которых были определены частоты колебаний интенсивности. Также помимо частиц, летящих по прямой линии или баллистической кривой, были обнаружены частицы, движение которых не может быть объяснено законами кинематики. Полученные данные позволили провести классификацию частиц по характеру их движения, а также по характеру их свечения.

Литература

1. M.N. Larichev, A.M. Velichko, G.E. Belyaev, A.I. Nikitin, A.S. Osokin, I.A. Sigacheva, V. V. Artemov, and I. V. Yanilkin. Studying condensed phase formed upon interaction between a high-power laser pulse and crystal aluminum oxide // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2016, Vol. 80, No. 4, pp. 402–406

Влияния заместителей на барьер внутреннего вращения и энергию активации переноса водорода в молекуле FOX-7 и его замещенных

Сырко Тимофей Михайлович

Студент

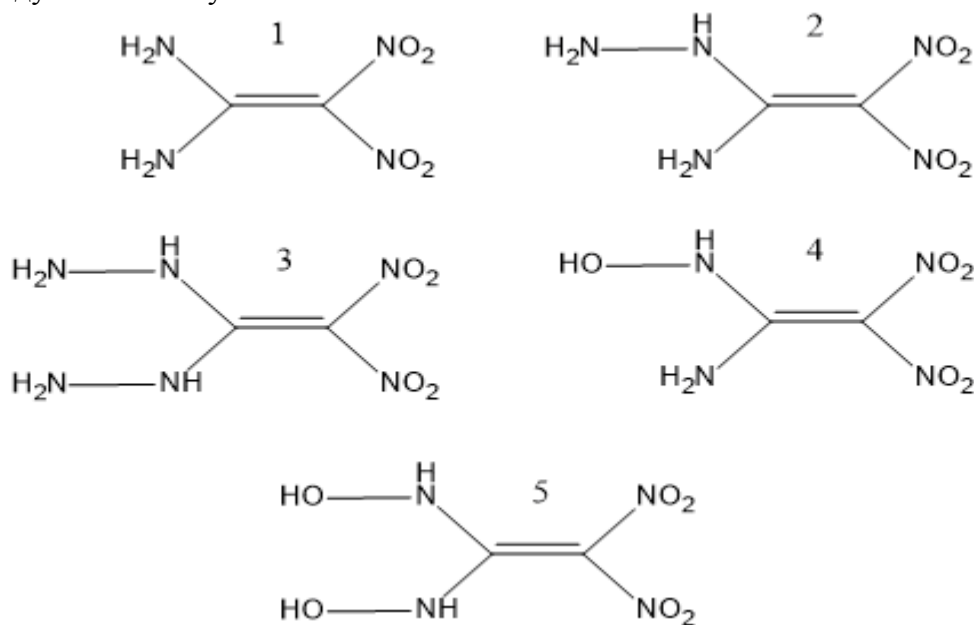
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: tim9211@mail.ru

Работа посвящена исследованию термической стабильности аминонитроэтиленов, а именно FOX-7 и его замещенных. Методами квантовой химии (программный пакет GAUSSIAN 09, расчет на уровне PBE/cc-pvDZ) исследовано влияние введенных заместителей на барьер внутреннего вращения относительно двойной C=C связи, а также на энергию активации реакции переноса водорода на углерод при нитро группах. Последняя реакция согласно литературным данным является лимитирующей стадией термоллиза FOX-7. Получены графики зависимости энергии исследуемых молекул от угла между плоскостями, образуемыми C(NH₂)₂ и C(NO₂)₂ группами. Рассчитана энергия активации переноса водорода, выявлена корреляция между этим параметром с одной стороны и барьером внутреннего вращения и энергией N-H/O-H связи, разрывающейся в ходе этой реакции с другой. Показано, что влияние заместителей сильно сказывается на значениях барьера вращения и энергии активации.

Исследования проводятся на многопроцессорном кластере в вычислительном центре ИПХФ РАН (г. Черноголовка).

Исследуемые молекулы:



Литература

1. Latypov N.V., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Bemm U. // Tetrahedron 1998. V. 54. P. 11525. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00673-5
2. Vitaly G. Kiselev and Nina P. Gritsan. Unexpected Primary Reactions for Thermolysis of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) Revealed by ab Initio Calculations//J. Phys. Chem. A 2014, 118, 8002–8008

Кинетика образования молекулярного катиона ArH^+

Терашкевич В.А.

Аспирант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: terversik@yandex.ru

Молекулярный катион ArH^+ , впервые был зарегистрирован в спектрах излучения Крабовидной туманности в 2013 году [1], благодаря отнесению наблюдаемых линий к вращательным переходам 1-0 и 2-1. Обнаружение молекулы ArH^+ в межзвездной среде вызвало повышенный интерес к исследованию кинетики процессов образования и разложения данного катиона, так как предполагается, что он играет важную роль в механизме эволюции. В настоящий момент предполагается, что наиболее вероятными процессами, ведущими к образованию катиона ArH^+ , являются реакции с переносом заряда [2]: взаимодействие нейтрального атома аргона с ионами H_2^+ , H_3^+ , или взаимодействие катиона Ar^+ с молекулой водорода или метана. Кроме того, к образованию ArH^+ могут привести реакции ассоциации нейтрального (или положительно заряженного) атомарного аргона с катионом (или нейтральным атомом) водорода соответственно [3].

В настоящей работе, на основании результатов *ab initio* расчетов высокого уровня, выполненных с использованием теории возмущения Меллера-Плессета второго порядка и базиса Aug-cc-pcv5z, было проведено исследование кинетики указанных реакций.

Для реакций с переносом заряда оптимизированы геометрии, отвечающие переходным состояниям (ПС), определены координаты реакции, соответствующие каждому из рассмотренных процессов образования ArH^+ , и построены энергетические профили исследуемых реакций. На основании рассчитанных плотностей колебательных уровней продуктов и реагентов реакций, а также частот колебаний комплексов, отвечающих ПС и реагентам, были оценены величины микроканонических констант скоростей исследуемых реакций.

Для реакций ассоциации в рамках молекулярно-кинетической теории рассчитаны сечения столкновений с использованием ранее полученных данных о высокоточных потенциалах межатомного взаимодействия [4], вычислены константы скорости соответствующих реакций.

На основании сопоставления полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными предложены вероятные механизмы образования катиона ArH^+ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00726.

Литература

[1] Barlow M. J., Swinyard B. M., Owen P.J., et al. Science. 2013. V. 342 (6164). P. 1343-1345.

[2] M. Jimenez-Redondo, M. Cueto, J. L. Domenech et al. Royal Society of Chemistry. 2014. V.4. P. 62030 – 62041.

[3] W. P. Kraemer, M. Jurek and V. Spirko, Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics, ed. D. Papoušek, World Scientific, Singapore, 1997, vol. 9, p. 516.

[4] V. A. Terashkevich, E. A. Pazuyk, A. V. Stolyarov, D S Wiebe. Ab initio interatomic potential and dipole moment revised for the interstellar ArH^+ cation (в печати).

Идентификация доноров и акцепторов водородной связи с помощью функции влияния

Терехова Екатерина Олеговна

Аспирант

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

Кафедра квантовой химии, Москва, Россия

email: katerin.terekhova@gmail.com

Структура и энергетические характеристики водородных связей варьируют в широком диапазоне энергий в зависимости от природы донора и акцептора. Исследовать природу таких взаимодействий позволяет функция влияния электронной плотности [1]

$$\rho(\mathbf{r}) = -(1/4\pi) \int \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -(1/4\pi) \sum_i \int_{\Omega_i} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

Она дает оценку нелокальных эффектов изменения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в системе на плотность в любой точке \mathbf{r} . Это влияние можно выразить через атомные вклады; объемы атомов Ω определяются согласно квантово-топологической теории атомно-молекулярных взаимодействий [2]. Цель данной работы – исследовать зависимость влияния ближайшего окружения на критическую точку водородной связи (H-bond-BCP) D-H...A.

Исследованы модельные системы, содержащие замещенные имидазолы и молекулу воды в качестве акцептора водородной связи и замещенные спирты, тиолы и молекулу воды в качестве донора водородной связи. В каждой системе определялась критическая точка водородной связи, т.е. седловая точка электронной плотности между взаимодействующими фрагментами D-H и A. Далее строились зависимости вкладов электронной плотности от D-H и A в электронную плотность в H-bond-BCP. На рис. 1 представлены результаты для систем «замещенные имидазолы – замещенные спирты». В итоге, установлено, что вклады в электронную плотность от донорного и акцепторного фрагмента H-связи для серии родственных соединений пропорциональны друг другу.

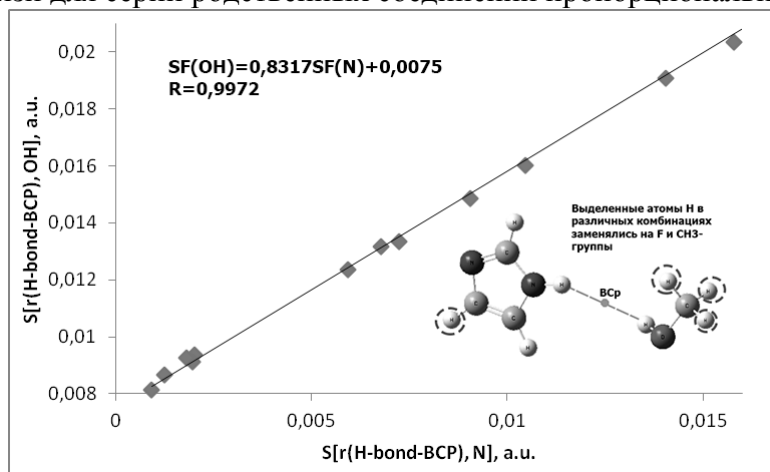


Рис. 1. Вклады электронной плотности от группы O-H и атома N в электронную плотность критической точки водородной связи

Литература

1. Gatti C. The source function descriptor as a tool to extract chemical information from theoretical and experimental electron densities //Electron Density and Chemical Bonding II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. – P. 193-285.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М: Мир. 2001.
3. Цирельсон В. Г. Квантовая химия //Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: Учеб. пос. для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010.

**Температурные зависимости констант скоростей дезактивации O₂(b)
в интервале 300-800 К**

Толстов Г.И.^{1,2}, Хватов Н.А.^{1,2}, Медведков Я.А.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Самарский университет имени С.П.Королёва,*

Факультет информатики, Самара, Россия

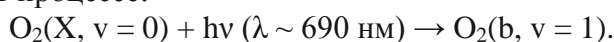
²*СФ ФИАН им. Лебедева,*

Самара, Россия

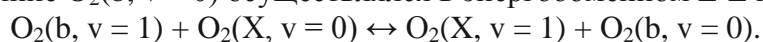
E-mail: outloot@yandex.ru

Электронно-возбуждённое состояние молекулы кислорода играет важную роль в кинетике процессов, происходящих в атмосфере [1], активной среде кислород-йодного лазера [2] и в плазменно-стимулированном горении [3]. В последние десятилетия, было собрано большое количество данных о константах скоростей тушения O₂(b) различными молекулами (<http://iupac.pole-ether.fr/>). Однако в большинстве своём, они были получены при комнатной температуре. Данных о температурной зависимости констант скоростей дезактивации O₂(b) собрано крайне мало.

В данной работе, константы скоростей тушения of O₂(b) в столкновениях с N₂O, NO, H₂, CH₄, C₂H₄ были определены в температурном диапазоне 297 to 800 К, используя метод лазерно-индуцированной флюоресценции. O₂(b) возбуждался импульсами от лазера на красителях в процессе:



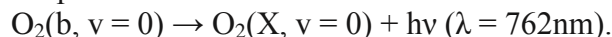
Переход в состояние O₂(b, v = 0) осуществлялся в энергообменном E-E процессе:



Константа скорости процесса



определялась из анализа временных зависимостей сигнала люминесценции на переходе



Из анализа экспериментальных данных, были получены температурные зависимости:

$$k_{\text{CH}_4} = (3.54 \pm 0.4) \times 10^{-18} \times T^{1.5} \times \exp(-220 \pm 24/T),$$

$$k_{\text{C}_2\text{H}_4} = (2.34 \pm 0.10) \times 10^{-20} \times T^{2.5} \times \exp(680 \pm 16/T),$$

$$k_{\text{H}_2} = (1.44 \pm 0.02) \times 10^{-16} \times T^{1.5} \times \exp(0 \pm 10/T),$$

$$k_{\text{N}_2\text{O}} = (2.63 \pm 0.14) \times 10^{-18} \times T^{1.5} \times \exp(590 \pm 26/T), \text{ и}$$

$$k_{\text{NO}} = (1.77 \pm 0.2) \times 10^{-24} \times T^{3.5} \times \exp(1138 \pm 37/T) \text{ см}^3/\text{с}.$$

Все константы, измеренные при комнатной температуре, согласуются с ранее опубликованными литературными данными.

Литература

1. Slanger, T.G.; Copeland R.A. Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory, *Chem. Rev.*, 2003, №103, p. 4731-4766.
2. Zagidullin, M.V.; Khvatov, N.A.; Malyshev, M.S.; Azyazov, V.N. Dissociation of Iodine Molecules and Singlet Oxygen Generation in O₂-I₂ Mixture Induced by 1315 nm Laser Generation, *Quantum electron.*, 2017, №47, p. 932-934.
3. Starik, A.M.; Pelevkin, A.V.; Titova, N.S. Modeling Study of the Acceleration of Ignition in Ethane-Air and Natural Gas-Air Mixtures via Photochemical Excitation of Oxygen Molecules, *Combust. Flame*, 2017, №176, p. 81-93.

Стерические эффекты в реакции гидролиза цефалоспориновых антибиотиков металло-β-лактамазой

Томилко Анастасия Викторовна

Студент

РХТУ им. Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия

E-mail: tominastya@gmail.com

В данной работе рассматриваются особенности взаимодействия антибиотиков цефалоспоринового ряда с активным центром металло-β-лактамазы в ходе реакции гидролиза. Интерес к тематике вызван нарастающей проблемой бактериальной резистентности, в частности, за счет гидролиза антибиотиков β-лактамазами. Ввиду крайней насущности проблемы, накоплен большой экспериментальный материал по стационарной кинетике реакции гидролиза цефалоспориновых соединений этими ферментами. Однако объяснение различий в каталитических свойствах родственных соединений остается актуальной задачей. В данной работе использованы данные о структуре переходного состояния лимитирующей стадии таких реакций и рассчитаны равновесные геометрические конфигурации аналогичных состояний для 10 соединений цефалоспоринового ряда. Структура переходного состояния лимитирующей стадии необычна: в ней образуется временная ковалентная связь O-H между переносимым протоном и атомом кислорода субстрата.

Для полученных равновесных геометрических конфигураций переходных состояний проанализированы распределения электронной плотности, а затем в рамках представлений теории функционала плотности рассчитаны электронные стерические характеристики активных центров.

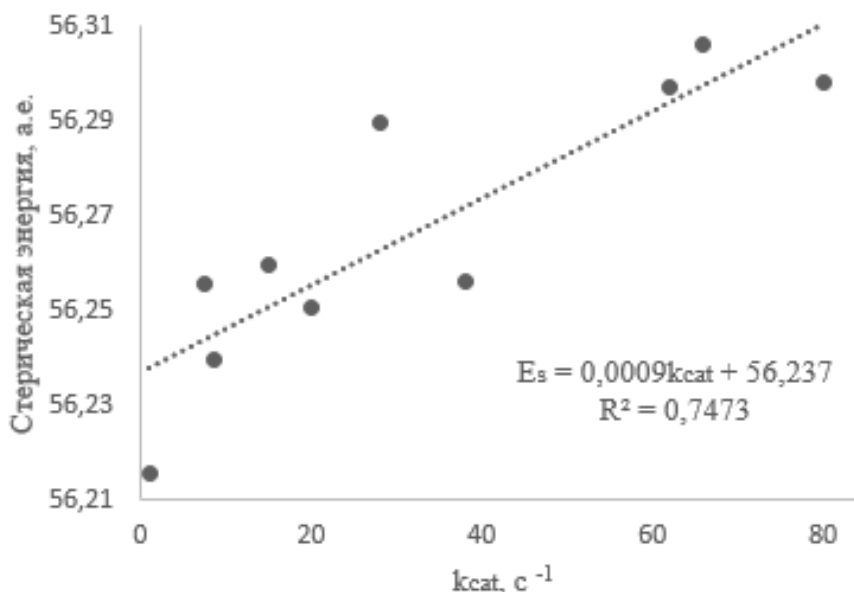


Рис. 4. Взаимосвязи наблюдаемой каталитической константы k_{cat} стерической энергии атомов кислорода в структуре переходного состояния лимитирующей стадии для шести модельных систем цефалоспориновых соединений

Обнаружено, что стерические эффекты вносят количественно фиксируемый вклад в проявляемые макроскопические свойства и могут быть использованы для характеристики каталитических свойств новых цефалоспориновых соединений.

Фотофизические свойства модифицированных хромофоров зеленого флуоресцентного белка

Фархутдинова Д.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: farkhutdinovada@gmail.com

В настоящее время аналоги хромофорных групп флуоресцентных белков широко используются для дизайна модифицированных модельных соединений с улучшенными фотофизическими и фотохимическими свойствами. Изолированный хромофор зеленого флуоресцентного белка теряет свои флуоресцентные свойства вне белкового окружения за счет наличия быстрого безызлучательного канала дезактивации, связанного с фотоиндуцированной цис-транс изомеризацией по центральной связи. Введение дифторборильного фрагмента в структуру хромофора двумя способами (рис. 1) блокирует внутримолекулярное вращение и обеспечивает высокий квантовый флуоресценции. Введение аминогруппы приводит к смещению максимумов полос поглощения и флуоресценции в красную область спектра. Целью данной работы является исследование фотофизических свойств модифицированных хромофоров зеленого флуоресцентного белка с помощью неэмпирических методов квантовой химии.

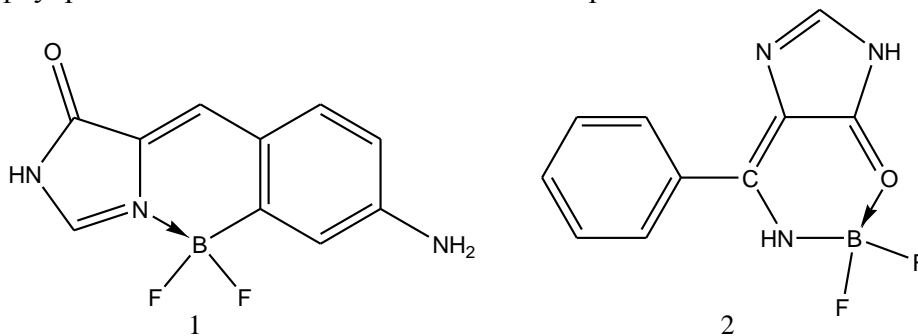


Рис. 1. Модельные хромофоры зеленого флуоресцентного белка (1 и 2)

Равновесные геометрические конфигурации хромофоров в газовой фазе в основном и возбужденных электронных состояниях, а также энергии вертикальных переходов рассчитывались с помощью многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. Расчет энергетического спектра и анализ характера низколежащих электронно-возбужденных состояний модельного соединения **1** свидетельствуют о наличии оптически разрешенного возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Учет влияния полярного растворителя на вертикальные энергии возбуждения в рамках метода XMCQDPT2/EFP приводит к батохромному сдвигу, что связано с преимущественной стабилизацией возбужденного состояния с переносом заряда. Полученные результаты позволили объяснить существенное влияние протонных растворителей на квантовый выход флуоресценции для ряда соединений **1** с алкил-замещенными аминогруппами. Расчет стокова сдвига и анализ электронных состояний модельного соединения **2** позволили объяснить неожиданный гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения и аномально большую величину стокова сдвига (~1 эВ), наблюдаемые экспериментально.

Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-00-00402 КОМФИ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Фотоперенос электрона с эозина на европий в присутствии
кукурбит[6-8]урилов в воде
Федотова Т.В.**

Студент

*Московский физико-технический институт (государственный университет),
факультет молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия
Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
E-mail: en-sourian@yandex.ru*

Ионы металлов часто выступают в качестве реагентов в окислительно-восстановительных фотореакциях [2]. Эффективность фотопереноса электрона возможно регулировать при помощи комплексообразования с кавитандами, в частности, с кукурбит[6-8]урилами, при этом образование комплексов оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства участников переноса [3]. Кукурбитурилы (КБ) – сравнительно новый класс макроциклических соединений. Они представляют собой молекулярные контейнеры, построенные из повторяющихся гликоурильных фрагментов, соединенных между собой метиленовыми мостиками. Ранее было показано [1], что аквакомплексы лантаноидов способны образовывать комплексы с КБ [6,7] за счет прямой координации металла атомами кислорода, а также за счет водородных связей.

В настоящей работе приведены результаты спектрально-кинетического изучения реакции фотоокисления эозина в триплетном состоянии европием (III) в отсутствие и в присутствии КБ [6-8]. Особенностью эозина является его способность при фотовозбуждении образовывать полуокисленную и полувосстановленную формы в результате реакции диспропорционирования. Эффективность переноса электрона оценивали по значению константы скорости затухания фосфоресценции эозина, а так же по значению константы скорости дезактивации триплетного состояния красителя. Доказательством реакции фотопереноса электрона между эозином в триплетном состоянии и европием является увеличение выхода полуокисленной формы красителя. В отсутствие КБ константа скорости тушения фосфоресценции эозина европием составляет $1.9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Добавление КБ7 и КБ8 практически не оказывает влияния на эффективность переноса электрона, в то время как КБ6 ускоряет перенос в 1,5 раза.

Литература

1. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. Супрамолекулярная химия кукурбитурилов // Успехи химии. 2002, Т. 71, № 9, С. 840-861.
2. Захарова Г.В., Лифанов Ю.И., Чибисов А.К. Тушение триплетного состояния эозина неорганическими ионами в водных растворах // Химия высоких энергий. 1981, Т. 15, № 1, С. 68-72.
3. Gadd e S., Kaifer A.E. Cucurbituril complexes of redox active guests // Current Organic Chemistry. 2011. V. 15. P. 27

Парамагнитные комплексы 9,10-антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами циркония на поверхности ZrO_2

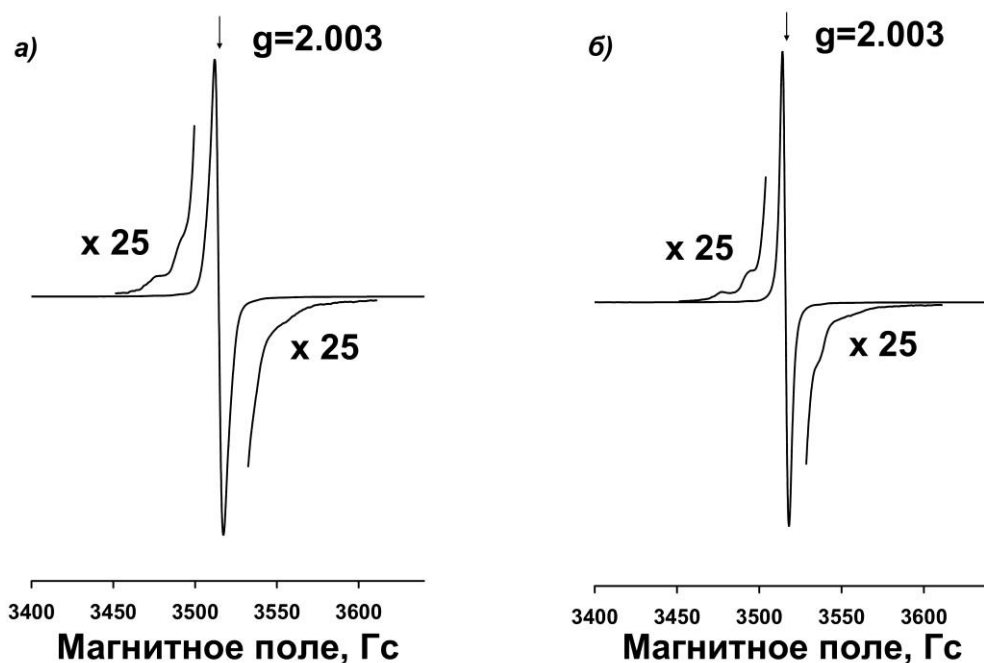
Фионов Юрий Александрович

Студент

Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и
естественных наук, Москва, Россия

E-mail: fionovurii@icloud.com

В структуру льюисовских кислотных центров, образующихся при дегидроксилировании поверхности оксидных катализаторов, входят координационно-ненасыщенные катионы металла (например, алюминия или галлия), входящего в состав оксида. Их изучают с помощью метода ЭПР адсорбированного 9,10-антрахинона [1]. В настоящей работе детально изучены спектры ЭПР парамагнитных комплексов, образующихся при взаимодействии 9,10-антрахинона (рис. а) и октадейтеро-9,10-антрахинона (рис. б) с дегидроксилированной поверхностью ZrO_2 . Показано, что при температуре адсорбции 473 К, в спектре ЭПР адсорбированного 9,10-антрахинона наблюдается вклад спектра, содержащего 6 компонент СТС с константой 14 ± 0.5 Гс. С учетом того, что природное содержание изотопа ^{91}Zr (ядерный спин 5/2) составляет 11.23% [2], этот спектр можно интерпретировать как комплекс 9,10-антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами циркония. Замещение протонов молекулы-зонда на дейтерий приводит к уменьшению ширины линии спектра, что говорит о наличии в спектре ЭПР скрытой СТС от протонов 9,10-антрахинона.



Литература

1. Фионов А.В. Парамагнитные комплексы 9,10-антрахинона и 9-флуоренона на поверхности оксидов металлов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2009, № 3, С.526-538.
2. Справочник химика, под ред. Б.П. Никольского, Т.1 // М.-Л., Химия, 1966.

**Квантово-химическое моделирование адсорбционного понижения прочности
силоксановой связи**

Флягина Ирина Сергеевна

Научный сотрудник

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: Irina.fliagina@gmail.com

Прочность силикатов при контакте с водными растворами часто значительно ниже, чем в инертной среде. Считается, что разрушение силикатов осуществляется в процессе автокаталитической реакции с гидроксил-анионом в качестве катализатора [1,2]. Однако, возникает вопрос о том, как адсорбция других компонентов водных растворов влияет на деформационные характеристики силикатов и почему именно гидроксил-анион вызывает наибольший эффект понижения прочности. Чтобы ответить на него, было проведено квантово-химическое моделирование деформации растяжения силоксановой связи в присутствии ряда адсорбатов на атомистическом уровне.

Квантово-химические расчеты были проведены в программе ORCA (версия 4.0) [3] в методе wB97X-D3 и с базисным набором def2-TZVP def2/J. Силоксановая связь моделировалась с помощью максимально простого кластера $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$, а адсорбционное понижение прочности - путём добавления молекулы/иона OH^- , Cl^- , H^+ , H_3O^+ или H_2O к модельной системе.

В Таблице 1 представлены некоторые расчётные значения разрыва силоксановой связи в отсутствие и в присутствии адсорбатов. Расчётные энергии активации для случая вакуума и OH^- хорошо согласуются с экспериментальными значениями для вакуума и водной среды, соответственно. Расчётные данные также указывают на то, что механизм нуклеофильного замещения более кинетически предпочтителен, чем электрофильного замещения, и прочность силоксановой связи уменьшается с ростом нуклеофильности адсорбата. Также найдено, что энергия активации коррелирует с изменением электронной плотности в присутствии адсорбатов, а не с теплотой адсорбции.

Таблица 1. Расчётные характеристики разрыва силоксановой связи в присутствии различных адсорбатов.

Модельная система	Теплота адсорбции, кДж/моль	Энергия активации, кДж/моль	Работа разрыва, кДж/моль	Заселенность электронами разрываемой связи Si-O	
				Связывающая орбиталь	Разрыхляющая орбиталь
OSi_2H_6	-	540	540	1.99	0.02
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}^+$	-55	277	277	1.99	0.03
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}_3\text{O}^+$	-159	191	127	1.99	0.03
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}_2\text{O}$	-12	211	28	1.99	0.03
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{Cl}^-$	-90	194	194	1.94	0.13
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{OH}^-$	-282	113	113	1.93	0.18

Литература

- [1] Берштейн В.А. Механо-гидролитические процессы и прочность твёрдых тел. Ленинград: Наука 1987.
- [2] Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // Коллоидный журнал. 2012, №2(74), 239-256.
- [3] Neese F. The ORCA program system, version 4.0, WIREs Comput Mol Sci 2017, e1327. doi: 10.1002/wcms.1327.

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ
В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ
СОСТОЯНИЯ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ**

Ходов И.А.^{1,2} Белов К.В.¹ Киселев М.Г.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,
Россия*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: ilya.khodov@gmail.com*

Современные полимерные технологии нашли свое применение во многих отраслях промышленности, таких как медицина, машиностроение и сельское хозяйство. Благодаря своим уникальным свойствам полимеры практически полностью вытеснили природные материалы, существенно уступающие им по характеристикам. Поэтому дальнейшее изучение основных свойств такого рода соединений является одной из актуальных задач современной физической химии. На сегодняшний день все больший интерес, в научном сообществе, вызывает изучение сорбции полимеров в сверхкритических растворителях, в основном таковым является диоксид углерода (CO₂), выбор данного растворителя обусловлен экономической выгодой, экологичностью и простотой извлечения из полимера по окончанию проводимого химического процесса. Одним из информативных инструментов для изучения сорбционных свойств является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Целью данной работы стала разработка и апробация системы высокого давления ЯМР спектрометра для решения подобного рода задач.

В ходе работы был получен ряд ¹³C ЯМР спектров высокого давления некоторых полимеров при сверхкритических параметрах состояния. Зависимость интегральных интенсивностей спектров ЯМР от времени сможет дать кинетическую информацию о сорбции полимеров в растворе CO₂. В работе будет представлен новый подход (метод) получения количественной информации сорбции полимеров при сверхкритических параметрах состояния. В перспективе результаты данной работы, помогут пролить свет в вопросе оценки параметров сорбции полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода на молекулярном уровне.

Работа выполнена на УНУ «Комплекс молекулярной флюидной спектроскопии» за счёт средств федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 (Номер проекта: 14.616.21.0097).

Квантовохимический расчёт структуры и энергии изомерных форм N,N-диметилбигуанида

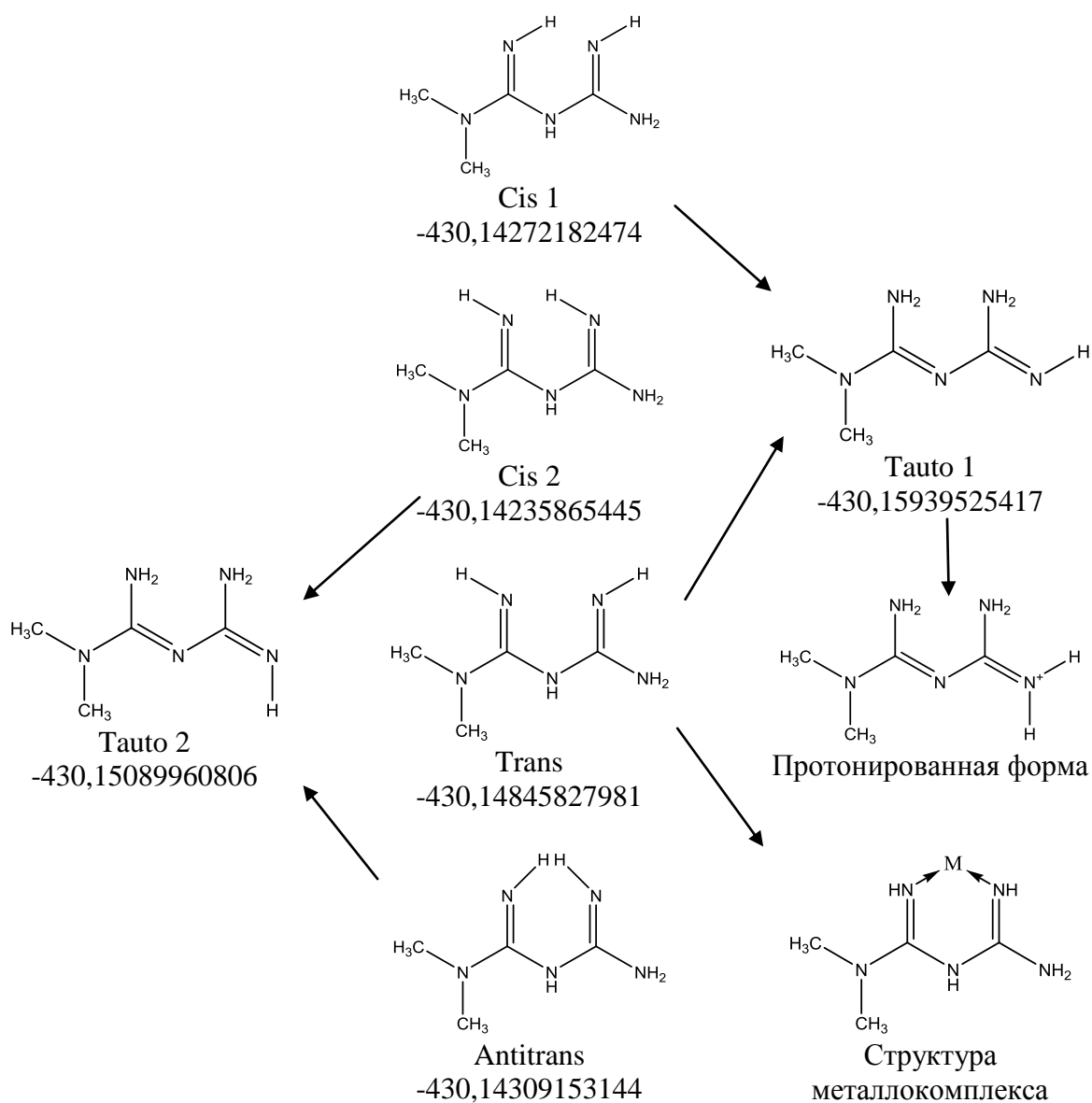
Цветкова О.И.

Студентка 4 курса

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

E-mail: olga-cvetkova-97@mail.ru

Методом Хартри–Фока с использованием набора базисных функций 6-31G**+ проведен расчёт структуры и энергии (в единицах Хартри) возможных изомерных и таутомерных форм молекулы N,N-диметилбигуанида, широко используемого в качестве лекарственного средства метформин для лечения сахарного диабета. Показано, что оптимальной является форма Tauto 1, которой соответствует моногидрохлорид метформина, применяемый в медицине. Форма Trans реализуется в металлокомплексах, образование которых в этом случае сопровождается замыканием хелатного цикла.



Исследование агрегации комплексов Pt(II) терпиридинов методом ЯМР-спектроскопии

Яковлева Ю.А.,¹ Ельцов О.С.,¹ Бучельников А.С.²

Студент, 1 курс магистратуры

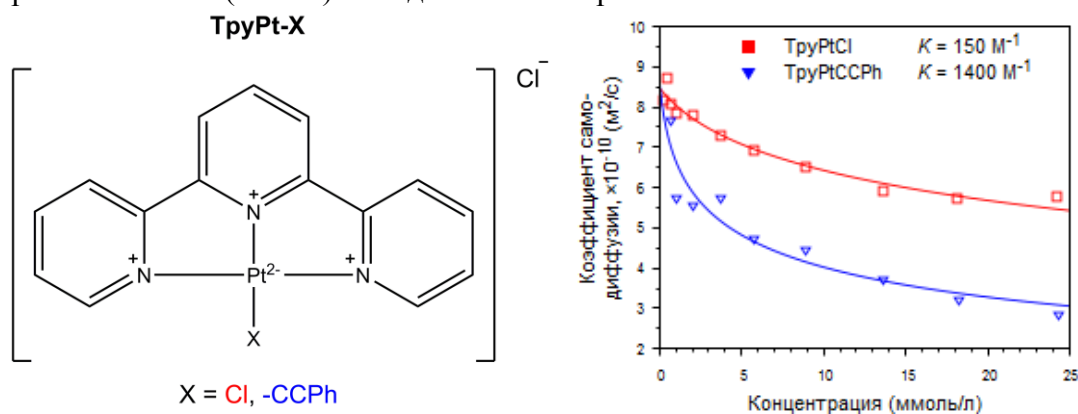
¹ Уральский Федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

E-mail: yakovleva.ska@yandex.ru

Изучение процессов образования межмолекулярных комплексов, ассоциатов, самоорганизации, молекулярного распознавания и перестройки супрамолекулярных структур под действием различных факторов — одно из наиболее перспективных направлений современной химии и биохимии. Одними из чрезвычайно интересных объектов, проявляющих способность к самоорганизации молекул, являются циклометаллированные комплексы платины (II) с ароматическими азотсодержащими лигандами. Самоассоциация этих соединений обуславливает их медико-биологическое действие, проявление люминесцентных свойств и т.д.

В данной работе количественная оценка процессов агрегации была проведена в ходе экспериментов с использованием протонной диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY) и по данным спектров ЯМР ¹H и ¹⁹⁵Pt.



Полученные кривые титрования были аппроксимированы с помощью статистико-термодинамических моделей, предусматривающих бесконечномерную агрегацию молекул. Концентрационные зависимости химических сдвигов были обработаны стандартной моделью самоассоциации ароматических соединений [1]. Экспериментальные кривые концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии были подвергнуты аппроксимации с помощью SHIM-модели [2], в рамках которой устанавливается взаимосвязь между наблюдаемым коэффициентом самодиффузии агрегатов растворенного вещества и его концентрацией вне зависимости от гидродинамической формы ассоциата.

Значения равновесных констант ассоциации, вычисленные для каждого соединения по данным протонной одномерной ЯМР-спектроскопии, на порядок отличаются от значений константы, полученной по данным ¹H DOSY ЯМР-спектроскопии. В целом, константы ассоциации хлорсодержащего комплекса ТрyPtCl на порядок меньше аналогичных констант комплекса ТрyPtCCPh.

Литература

1. Hazafy, D.; Salvia, M.-V.; Mills, A.; Hutchings, M.G.; Evstigneev, M.P.; Parkinson, J.A. NMR analysis of Nile Blue (C. I. Basic Blue 12) and Thionine (C. I. 52000) in solution // *Dyes Pigm.* 2011, Vol. 88(3). p. 315–325.
2. Hernandez Santiago, A.A.; Buchelnikov, A.S.; Rubinson, M.A.; Yesylevskyy, S.O.; Parkinson, J.A.; Evstigneev, M.P. Shape-independent model (SHIM) approach for studying aggregation by NMR diffusometry // *J. Chem. Phys.* 2015, Vol. 142(10). Art. No. 104202.

Topologically improved initial guess for the minimum energy path calculations in solid-solid phase transitions

Baibakova Viktoriia Vladimirovna

Student

Skolkovo Institute of Science and Technology,

Materials Science, Moscow, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),

Department of Molecular and Chemical Physics, Moscow, Russia

E-mail: Viktoriia.Baibakova@skoltech.ru

Huge temperature and pressure, generated in Magma or during the meteorites collisions, make well-known crystals reach new solid phases. [1] Due to the lack of data, the modeling of these processes is the hottest topic in Computational Chemistry. One of the approach of locating a solid-solid transition pathway is mathematical investigation of potential energy surface. [2] But this procedure requires a lot of calculation resources, making canonical methods unsuccessful and leading researches to design new approaches or to upgrade the existing ones. Abundantly, the initial and final structures are matched by random search of geometrically comparable variants, and this approach can not surmount the complexity of transition with more then 10 atoms. Also, for initial approximation of pathway simple Linear approximation of atomic motion is usually used, producing result being far away from real transition path. [3] Our group has developed our own algorithm, predicting the transition pathway. In the initial step we consider topology of structures, generating mapping of atoms on basis of possible variants of symmetry lowering. [4] For pathway approximation we have implemented Image Dependent Pair Potential Method and have obtained model, representing physics and chemistry of the transition. [5] Consequently, it has sped up the calculation of complex transitions several times.

References

1. Spray J., Boonsue S. Quartz-coesite-stishovite relations in shocked metaquartzites from the Vredefort impact structure, South Africa // *Meteoritics & Planetary Science*. 2017. T. 53. № 1. C. 93-109.
2. Henkelman G. Atomistic Simulations of Activated Processes in Materials // *Annual Review of Materials Research*. 2017. T. 47. № 1. C. 199-216.
3. Xiao P. et al. Solid-state dimer method for calculating solid-solid phase transitions // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. T. 140. № 17. C. 174104.
4. Blatov V., Shevchenko A., Proserpio D. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Crystal Growth & Design*. 2014. T. 14. № 7. C. 3576-3586.
5. Smidstrup S. et al. Improved initial guess for minimum energy path calculations // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. T. 140. № 21. C. 214106.

Hydricity and Acidity of the Fe and Ru PNP-, CNC-, NNN-Pincer Tetrahydrides

Gazimagomedov M.A.¹, Polynski M.V.¹, Pidko E.A.^{1,2}

^{2nd} year MSc student, Researcher, Professor

¹ ITMO University, TheoMAT group, Saint Petersburg, Russia

² Delft University of Technology, ISE group, Delft, Netherlands

E-mail: gazimagomedov@scamt-itmo.ru

The chemistry of transition metal hydrides offers new ways for renewable energy conversion and storage. They are efficient catalysts for the sustainable reduction of multiple C-heteroatom bonds in esters, nitriles, ketones, and carbon dioxide [1]. Their reactivity in reduction reactions can be estimated both experimentally and computationally by means of hydricity and acidity values [2]. From the perspective of computational chemistry, it is a straightforward way to make a universal and experimentally verifiable prediction for a transition metal reactivity in reduction reactions.

M = Fe, Ru; X = Im-Mes, P(tBu)₂, N(Et)₂

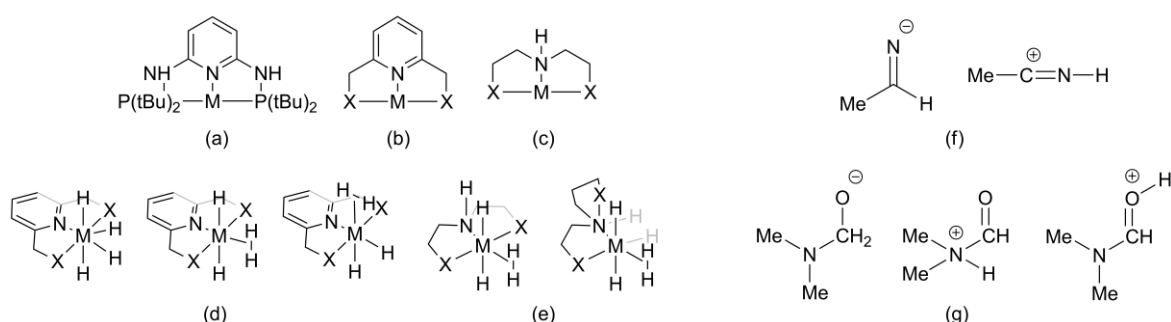


Figure 1. Structures of the studied species.

In the present work, we calculated hydricity and acidity values, as well as the Gibbs free energies of the H[•] transfer to TEMPO for Fe- and Ru- metal-complex tetrahydrides having PNP-, CNC-, NNN- pincer ligands (a-c). Geometries and energies were obtained by DFT calculations [3–5]. Solvation effects were estimated using the COSMO-RS model [6]. Optimization procedure yielded classical, non-classical equatorial, and axial binding H₂ motifs (d, left to right) for the transition metal centers. Furthermore, for flexible NNN frameworks (c) mer- and fac- isomers were found (e, left to right).



The obtained hydricity, acidity values correspond to Gibbs free energies of hydride (1) and proton (2) transfer from the metal complex to dimethylformamide (f) and acetonitrile (g) solvent species.

References

1. Esteruelas M.A., López A.M., Oliván M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and σ -Bond Activation Reactions // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 15. P. 8770–8847.
2. Wiedner E.S. et al. Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 15. P. 8655–8692.
3. Brandenburg J.G. et al. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method // J. Chem. Phys. AIP Publishing LLC, 2018. Vol. 148, № 6. P. 064104.
4. Tao J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2003. Vol. 91, № 14. P. 146401.
5. Grimme S. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory // Chem. - A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 18, № 32. P. 9955–9964.
6. Andreas Klamt et al. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. American Chemical Society, 1998.

Thermodynamics of ionic liquids oligomers formation in the framework of DFT

Govorov D.N., Dunaev A.M., Kudin L.S.

1st year graduate student

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Department of Fundamental and Applied Chemistry

Ivanovo, Russia

E-mail: dishu1@icloud.com

Ionic liquids are compounds of an arising interest in science and technology due to their unique chemical and physical properties. For example, they possess high thermal and electrical conductivity, low toxicity, very low saturated vapor pressure and, hence, can be used for solar energy conversion and production of nanomaterials. In order to model and develop innovative technological processes the thermodynamical data is necessary either for ionic liquids themselves and their compounds.

During a mass-spectrometry experiment several oligomers of the common ionic liquid 1-methyl-3-ethylimidazolium⁺ trifluorosulfonate⁻ (EMIm⁺TfO⁻) were observed as well as oligomers of 1-methyl-3-ethylimidazolium⁺ bis(trifluoromethanesulfonyl)imide⁻ [1]. Density functional theory calculations of thermodynamical properties of such compounds and of the reactions of their dissociation were conducted. It was decided to use a high-precision hybrid meta-GGA exchange-correlation functional M06-2X developed by Truhlar and coworkers [2] in conjunction with an augmented triple-exponent Dunning basis set aug-cc-pVTZ capable of accurate reproduction of long-range interactions [3].

Because oligomers of ionic liquids are large systems and bounded on long distances by Coulomb interactions the computations are hindered with slow convergence and basis set size. For this reason, only several possible reactions producing oligomers were examined, which are showed below.

Table 1. Enthalpies and Gibbs energies of reactions under study. All values in kJ/mol

Reaction	$\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$
$EMIm^+ + TfO^- = EMImTfO$	-354,4	-255,2
$EMImTfO + TfO^- = [EMIm(TfO)_2]^-$	-101,3	-17,7
$EMIm^+ + 2TfO^- = [EMIm(TfO)_2]^-$	-455,8	-272,9

According to $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r G^\circ$ values the reactions are thermodynamically possible at standard conditions.

All computations were conducted in Gaussian 03 software [4] on the Department of Physics of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

References

1. Dunaev A. M. et al. Thermodynamic properties of the ionic vapor species over EMImNTf2 ionic liquid studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – T. 223. – С. 407-411.
2. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – T. 120. – №. 1-3. – С. 215-241.
3. Dunning Jr T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // The Journal of chemical physics. – 1989. – T. 90. – №. 2. – С. 1007-1023.
4. Frisch M. J. et al. GAUSSIAN 03 software package // Gaussian Inc., Wallingford Google Scholar. – 2004.

Diagnostics of halogen bond donors by NMR and IR spectroscopic parameters of phosphine oxides as probe acceptors

Ostras A.S., Tolstoy P.M.

4th year Bachelor Student

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia

E-mail: st052055@student.spbu.ru

Halogen bond (XB) is one of the most abundant non-covalent interactions, which can be formed by electron donors and halogen-containing (Cl, Br, I, in some cases F and At) molecules and ions, in which halogen atom is bonded to an electron-withdrawing group. Therefore, halogen atom has an electron poor region, so-called σ -hole, due to which it acts as an electron density acceptor (i.e. halogen donor). Various molecules, ions and individual atoms (e.g. Hal, O, S, Se, N etc.) can act as electron-donating halogen bond acceptors.

Halogen bonds can be observed in solids, in solution and in gas phase. They play an important role in catalysis, drug design, crystal engineering and design of new materials with various useful properties (e.g. luminescent emitters). Halogen bonds are usually detected by their geometric (valence angles and bond lengths) or energetic characteristics. While geometric parameters can be rather straightforwardly determined for single crystals by X-Ray analysis, complexation energy is notoriously hard to determine, especially in other media (liquids and solutions, where the information on interatomic distances is absent) and especially for intramolecular halogen bonds (where the complexation energy needs an additional definition). Besides, it is desirable to design tools for prediction of the complex's characteristics based on the electronic properties of halogen donor molecules.

In this quantum-chemical work we consider a series of more than 100 halogen bond donors (F-, Cl-, Br-, I- and At-containing) and their complexes with $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ as a probe halogen bond acceptor. All calculations were performed in vacuum at the DFT level of theory using Def2-TZVPPD basis set and hybrid functional M06-2X, which is one of the most effective functionals for the study of non-covalent interactions.

Our first goal is to evaluate the possibility to use ^{31}P NMR chemical shift, $\delta(^{31}\text{P})$, and P=O stretching vibrational frequency, $\nu(\text{P}=\text{O})$, as descriptors of halogen bond energy and geometry. Our second goal is to analyze the QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) parameters at the halogen bond critical point (3; -1) in order to construct correlations that would allow one to use topological analysis of the electron density in order to predict the energy and geometry of $\text{O}\cdots\text{XR}$ halogen bonds.

This work was supported by RSF grant 18-13-00050.

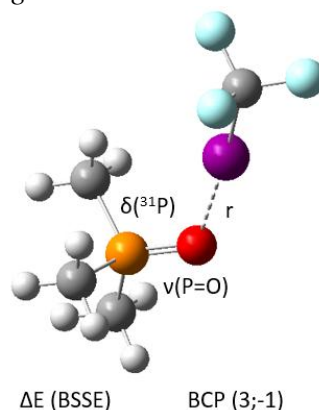


Fig.1. Equilibrium structure of halogen-bonded complex of trimethylphosphine oxide $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ and trifluoroiodomethane CF_3I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II: ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Жюри:

к.ф.-м.н., доц. Глебов Илья Олегович (председатель)

м.н.с. Дзубан Александр Владимирович (секретарь)

д.х.н., проф. Коробов Михаил Валерьевич

д.х.н., проф. Успенская Ирина Александровна

к.х.н., доц. Жирякова Марина Владимировна

к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич

к.х.н., доц. Тифлова Людмила Александровна

к.х.н., с.н.с. Богданов Алексей Владимирович

к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович

к.х.н., с.н.с. Чумакова Наталья Анатольевна

Влияние степени сшивки на параметры фазовых переходов сшитых поликапролактонов

Абдуллин А.Р.

Студент, 4 курс специалитета
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: abdullinalbert98@gmail.com

Сшитый поликапролактон – биосовместимый и биоразлагаемый полимерный материал, обладающий высокой прочностью и проявляющий двусторонний эффект памяти формы. Его пониженная по сравнению с несшитым полимером скорость биodeградации позволяет использовать его для инкапсуляции лекарственных препаратов пролонгированного действия.

Физические и механические свойства полимеров зависят от степени кристалличности, которая, в свою очередь, определяется выбором термических условий обработки. Поэтому представляет интерес исследование кинетики процессов кристаллизации и нуклеации в зависимости от степени сшивки. Для несшитого поликапролактона кинетика этих процессов ранее была изучена [1], однако для сшитых полимеров подобные исследования никогда не проводились. Нами был использован метод быстрой сканирующей калориметрии (FSC), позволяющий нагревать и охлаждать образцы массой не более чем в несколько микрограмм со скоростью до десятков тысяч К/с. Охлаждение полимера ниже температуры стеклования с такой скоростью позволяет подавить не только кристаллизацию, но и нуклеацию.

Получена серия образцов поликапролактона с различной степенью сшивки, путем нагревания смеси полимера с инициатором радикальной полимеризации. Степень сшивки была определена методом равновесного набухания с использованием уравнения Флори-Ренера. Помещенный на микрочип образец нагревался, а затем охлаждался с различной скоростью от 1 до 5000 К/с, после чего проводилось нагревание со скоростью 100 К/с. При увеличении скорости предшествующего охлаждения наблюдается смещение максимума пика энтальпии плавления в область более низких температур [2]. Появление экзотермического пика холодной кристаллизации наблюдалось при скорости предшествующего охлаждения 50 К/с и выше. Получена зависимость нормированной на единицу общей скрытой энтальпии плавления от скорости предшествующего охлаждения. Показано, что величина плотности сшивки, полученная по методу равновесного набухания, коррелирует с величиной скорости охлаждения соответствующей достижению 50% кристалличности полимера. С ростом степени сшивки скорость кристаллизации уменьшается.

В другой серии экспериментов после охлаждения со скоростью 5000 К/с образец выдерживается некоторое время при температуре стеклования или выше её, благодаря чему может быть изучена кинетика процесса нуклеации. Величина энтальпии холодной кристаллизации, наблюдаемой при быстром нагревании, пропорциональна количеству образовавшихся зародышей кристаллической фазы. Время выдерживания, необходимое для образования центров кристаллизации, увеличивается с ростом степени сшивки. Это означает, что поперечные ковалентные связи между цепями поликапролактона препятствуют процессам кристаллизации и нуклеации.

Показано, что метод FSC позволяет оценить степень сшивки образцов поликапролактона с использованием проб минимального размера.

Литература

1. E.Zhuravlev, *et al.* Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL) // *Polymer*. 2011, 52, 1983-1997.
2. I.Sedov, *et al.* Influence of the cross-link density on the rate of crystallization of poly(ϵ -caprolactone) // *Polymers*. 2018, 10(8), 902.

**Кинетика окисления щавелевой кислоты при озонировании водных растворов,
содержащих хлорид-ионы**
Азизова П.Ш.

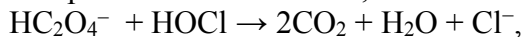
Студент, 4 курс бакалавриата

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, филиал в г. Баку,
химический факультет, Баку, Азербайджан*

E-mail: pusta1997@mail.ru

Известно, что чистота воды является одной из главных составляющих качества жизни человека. Поэтому процессы обработки воды с целью улучшения её качества и санитарно-гигиенических показателей имеют очень большое значение в хозяйственной деятельности людей. Для водоподготовки и водоочистки наиболее широко используют озонирование и хлорирование. Озонирование является более перспективным методом, однако имеет недостаток – возможность образования побочных продуктов [1]. Одними из них является щавелевая кислота и её соли, оксалаты. Удаление щавелевой кислоты из водных растворов имеет важное значение при обработке воды, а также в некоторых промышленных процессах. Щавелевая кислота и оксалаты окисляются озоном очень медленно [1]. Имеющаяся в литературе информация о возможности взаимодействия этих веществ с хлором при различных условиях носит противоречивый характер [2]. Поэтому изучение окисления щавелевой кислоты и оксалатов в водных растворах является актуальной задачей.

В настоящей работе выполнено исследование кинетики и механизма окисления щавелевой кислоты при озонировании водных растворов, содержащих значительные концентрации хлорид-ионов. Процесс проводили в барботажном реакторе в стационарных условиях. В выходящих газах определяли диоксид углерода CO₂ (методом ИК-спектроскопии) и молекулярный хлор Cl₂ (методом фотометрической иодометрии с предварительной термической деструкцией озона). На основе экспериментальных данных о скорости выделения Cl₂ при озонировании растворов щавелевой кислоты и NaCl, определены механизм и константа скорости реакции щавелевой кислоты с активным хлором. Для этого, построена математическая модель кинетики выделения хлора. В модели рассматривались различные варианты выражения скорости взаимодействия активного хлора (одной из его форм, молекулярного хлора Cl₂, или хлорноватистой кислоты HOCl, или гипохлорит-иона ClO⁻) с различными формами щавелевой кислоты (недиссоциированная молекула кислоты H₂C₂O₄, или ион гидроксалата HC₂O₄⁻, или ион оксалата C₂O₄²⁻). Константа скорости этого взаимодействия являлась неизвестным параметром модели. Правильный вид выражения скорости и значение константы находили из условия, что разность между зависимостями скорости выделения хлора от концентраций щавелевой кислоты и NaCl, полученных в эксперименте, и рассчитанных по модели, должна быть минимальной. Выяснено, что реакция щавелевой кислоты с активным хлором заключается во взаимодействии иона гидроксалата с молекулой хлорноватистой кислоты,



найдено значение константы скорости этой реакции.

Литература

1. Von Sonntag C., Von Gunten U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
2. Шилов В.П., Гарнов А.Ю., Гоголев А.В., Ананьев А.В. Каталитическое разложение органических анионов в щелочных радиоактивных отходах. III. Окисление оксалата и гликолята. // Радиохимия. 2006, 48(1), 33-36.

Анализ кинетики нуклеации и кристаллизации полиамида-6,6 и поли-L-лактида по данным быстрой сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии
Андреанов Р.А.¹, Мухаметзянов Т.А.¹, Шук К.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

¹*Казанский федеральный университет,*

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

²*Университет Росток, Институт физики, Росток, Германия*

E-mail: ruslandomoney@mail.ru

Полиамид-6,6 (PA66) и поли-L-лактид (PLLA) являются важными техническими термопластичными материалами, используемыми в различных областях: автомобильной, спортивной, аэрокосмической и пищевой промышленности. Кроме того, PLLA в последнее время находит все большее применение в медицине благодаря его биоразлагаемости и биосовместимости. Исследование кристаллизации этих полимеров при температурах, близких к температуре стеклования, может быть выполнено с использованием быстрой сканирующей чип-калориметрии (FSC). Развитие этого метода началось 10 лет назад с появлением чипов-сенсоров на основе микроэлектромеханических систем (MEMS).

За счет исключительно малых размеров измерительной системы и образца в быстрой сканирующей калориметрии достигаются очень быстрые скорости нагрева и охлаждения (до 10^6 К/с). Быстрое охлаждение расплава полимеров, позволяет получить аморфное состояние полимера при значительном переохлаждении и создать условия для образования гомогенных зародышей кристаллизации, что недоступно обычным ДСК.

Изучение процессов нуклеации и кристаллизации PA66 и PLLA проводили с использованием двухстадийного метода Таммана. Для этого расплавы полимеров подвергали быстрому охлаждению (1000 К/с для PLLA, 2000 К/с для PA66) до заданной температуры T_a около температуры стеклования. При этой температуре полимер выдерживали в течение различных промежутков времени t_a . При этом происходит образование зародышей кристаллизации, но рост кристаллов значительно замедлен. Дальнейший нагрев до более высокой температуры T_c позволяет зафиксировать энтальпию релаксации аморфной фазы.

Относительно медленно кристаллизующийся полимер PLLA выдерживали при температуре T_c (120°C) в течение 70 секунд, при этом происходил рост зародышей и образование кристаллической фазы. Последующее охлаждение и нагрев со скоростью 1000 К/с выше температуры плавления позволял определить энтальпию плавления кристаллической фазы PLLA.

Поскольку PA66 является довольно быстро кристаллизующимся полимером, второй этап метода Таммана для него отсутствует – кристаллизация происходит во время отжига. Дальнейшее охлаждение и последующий нагрев со скоростью 10000 К/с выше температуры плавления позволял определить энтальпии релаксации, холодной кристаллизации и плавления для кристаллической фазы полиамида-6,6.

На основе зависимостей энтальпий релаксации, холодной кристаллизации и плавления от времени отжига t_a можно описать кинетику нуклеации и кристаллизации PA66 и PLLA. Мы определили полупериоды нуклеации и кристаллизации этих полимеров в широком температурном диапазоне (для PA66 – от 30 до 220°C, для PLLA – от 40 до 80°C).

Подробную информацию о структуре вещества может дать ИК-Фурье-спектроскопия. Мы получили ИК-спектры пленок кристаллического и аморфного поли-L-лактида, а также ИК-спектры образцов поли-L-лактида и полиамида-6,6 на чип-сенсорах для ИК-микроскопии.

Были зарегистрированы полосы, соответствующие развитию кристаллической фазы полимеров в ходе эксперимента.

Гомодесмический метод исследования энергетики циклических органических соединений

Ахметшина Е.С.

Аспирант 1 г.о.

УФИХ УФИЦ РАН, лаборатория химической физики, Уфа, Россия

E-mail: e.s.burtseva@mail.ru

Исследование соотношений «структура-свойство» является актуальной научной задачей физической органической химии. В настоящей работе исследована энергетика циклических органических соединений с помощью метода гомодесмических реакций (ГДР). ГДР – формальные термохимические уравнения, в которых соблюдаются балансы: материальный, групповой, изогирический, связевой и баланс по невалентным эффектам, что приводит к соблюдению энергетического баланса в исследуемой системе. Для изученного набора 12 соединений сконструированы полные наборы ГДР, в которых не соблюдается баланс по невалентным эффектам, что позволяет по величине теплового эффекта ГДР охарактеризовать энергию напряжения цикла циклических соединений.

Конструирование ГДР проводили с использованием теоретико-графового метода, описанного в [1]. Полные наборы ГДР включали в себя от 3 до 41 формального превращения в зависимости от строения циклоалкана, что дало возможность контролировать воспроизводимость результатов расчета и выявлять недостоверные литературные данные. Найдено, что энергия напряжения цикла (в кДж/моль) равна: циклопропан (116.1), циклопропен (229.7), метилциклопропан (116.2), метиленициклопропан (165.2), 1-метилциклопропен (229.6), этинилциклопропан (113.3), винилциклопропан (115.5), 1,1-диметилциклопропан (114.5), *транс*-1,2-диметилциклопропан (116.6), спиропентан (268.0), бициклобутан (281.4), дициклопропил (233.1). Расчеты абсолютных энтальпий участников ГДР проводили с использованием композитного метода G4, расчеты методом G3 дают сходные результаты.

Продуктами ГДР для замещенных циклических соединений изученного ряда являются разветвленные углеводороды. Поэтому на тепловой эффект ГДР, помимо энергии напряжения цикла, влияет стерическое 1,4-взаимодействие (*gauche*-эффект). Наблюдается линейная зависимость теплового эффекта ГДР от числа *gauche*-взаимодействий, позволяющая численно оценить оба невалентных эффекта. Показано, что наличие алкильного и алкенильного заместителей в цикле практически не влияет на величину энергии напряжения цикла. Энергия напряжения цикла аддитивна для нежестких структур (дициклопропил), однако для каркасных соединений (спиропентан, бициклобутан) и метиленициклопропана наблюдается значительное повышение энергии напряжения цикла. Отметим также интересный эффект алкинильного заместителя, который проявляется в инвертированной зависимости теплового эффекта ГДР от числа *gauche*-взаимодействий.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-07-00584 А).

Литература

1. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. Конструирование гомодесмических реакций для расчета энтальпий образования органических соединений // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 4. С. 569–575.

Полициклотримеризация арилцианатов в условиях нанограничения

Болматенков Д.Н.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: bolmatenkov@yandex.ru

Использование нанореакторов в современной химии позволяет управлять кинетикой и термодинамикой реакций и представляет собой перспективный инструмент синтеза [1]. Реакции в конденсированной фазе в нанореакторах изучены значительно слабее, чем реакции в растворах. Таким образом, описание и объяснение закономерностей протекания реакций твёрдых веществ и расплавов в нанореакторах является актуальной задачей современной химии. Отличие свойств веществ и процессов внутри нанореакторов от свойств в объёмной фазе носит название эффекта нанограничения.

Эффект нанограничения обычно разделяют на две составляющих, первая из которых связана с взаимодействием субстрата с поверхностью, а вторая – с изменением размеров частиц вещества (кристаллов, капель) внутри нанореактора. Между тем, описанные в литературе и полученные нами результаты наводят на мысль, что существует необходимость рассмотрения специфических межмолекулярных взаимодействий и даже реакций между субстратом и поверхностью пористой среды.

Для изучения реакций в условиях нанограничения необходима термически и механически стабильная пористая среда с воспроизводимой структурой порового пространства. В качестве такой среды нами были получены синтетические опалы с диаметром образующих частиц от 90 до 600 нм и различным характером поверхности. Синтетические опалы представляют собой ГЦК упаковку сфер SiO₂. В связи с важностью геометрии и размера пор в синтетическом опале нами было проведено подробное теоретическое и экспериментальное описание порового пространства.

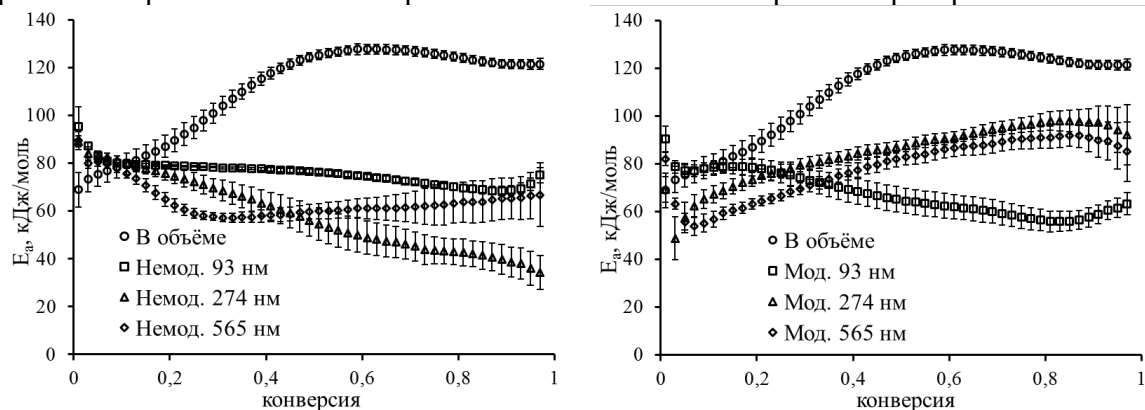


Рис. 1. Профили энергии активации для образцов в порах и в объёме.

Для изучаемой реакции полициклотримеризации дицианата бисфенола А были получены кинетические параметры для чистого образца и образца в немодифицированных и немодифицированных порах различного диаметра. С привлечением модельного кинетического анализа и литературных данных о поверхности пористой среды проведена оценка вклада поверхностного взаимодействия в изменение кинетических параметров вещества в порах. Показано, что вклад данного взаимодействия является доминирующим и может быть связан с типом поверхности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00149)

Литература

1. Vriezema D. M. Self-assembled nanoreactors // Chemical reviews. 2005, V. 105, №. 4. p. 1445-1490.

**Термодинамика энантиоселективной адсорбции дипептидов на силикагеле с
привитым антибиотиком ристоцетином**

Возисов С.Е., Копчёнова М.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий,
Пермь, Россия

E-mail: vozisov.stepan@yandex.ru

Представленная работа посвящена изучению термодинамики адсорбции стереоизомеров дипептидов на хиральной неподвижной фазе с привитым антибиотиком ристоцетином А (Chirobiotic R). Последний является представителем группы макроциклических гликопептидов, известных своей способностью энантиоселективно связываться с терминальным фрагментом D-ала-D-ала мукопептида клеточной стенки грамм-положительных бактерий. В этой связи настоящее исследование представляет интерес как для понимания механизмов взаимодействия макроциклических антибиотиков с бактериальными ферментами, так и для разработки хроматографических методов получения энантиомерно чистых дипептидов.

Термодинамические характеристики адсорбции определялись по температурной зависимости логарифма коэффициента удерживания с помощью уравнения Вант-Гоффа в диапазоне температур 20–40 °С. В качестве подвижных фаз использовали буферные ацетатные смеси вода-метанол в соотношении 60:40 с различным значением pH (3,8–6,8), а также безбуферные смеси вода-метанол с содержанием метанола 40–90 об. %, модифицированные 0,0002 М ацетатом аммония. Для исследования использовали энантиомерные пары дипептидов ала-ала (LL/DD), гли-лей (L/D) и лей-лей (LL/DD и LD/DL).

Обнаружено, что значения энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) адсорбции исследованных соединений имеют локальный минимум при pH = 5,3, близком к значению изоэлектрической точки дипептидов. Для каждой пары энантиомеров DD-изомер (D-изомер для гли-лей) обладает более высоким абсолютным значением ΔH^0 по сравнению с LL- или L-изомером, что говорит об образовании более прочной связи этого энантиомера с хиральным селектором. Между значениями термодинамических характеристик и концентрацией метанола в подвижной фазе наблюдается корреляция. При увеличении доли метанола величины ΔH^0 и ΔS^0 , отклоняются в сторону более отрицательных значений (кроме ΔS^0 для D-ала-D-ала) что, видимо, связано с разрыхлением сольватной оболочки вокруг молекул адсорбатов в обеднённых водой растворах. В случае прочно удерживаемого D-ала-D-ала влияние сольватационного эффекта, по-видимому, компенсируется формированием менее упорядоченной структуры адсорбционного комплекса в подвижных фазах с высоким содержанием метанола.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00240).

**Сравнение физико-химических свойств и структуры растворов
хлорбензол-*o*-дихлорбензол и хлорбензол-*o*-хлортолуол**

Голубева А.А., Абрамович А.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: angolubeva97@gmail.com

В настоящее время метод молекулярного рассеяния света (МРС) является одним из наиболее информативных методов для изучения структуры жидкостей. Классическая теория МРС дает возможность на основе анализа температурной и концентрационной зависимостей параметров МРС проследить за изменениями радиальных и ориентационных корреляций молекул в локальной структуре жидкостей и их растворов.

В данной работе с целью выяснения роли атомов хлора и метильной группы в структурировании индивидуальных жидкостей и их растворов для хлорбензола (ХБ), *o*-дихлорбензола (*o*-ДХБ), *o*-хлортолуола (*o*-ХТ) в области температур 293–363 К проведен сравнительный анализ температурных зависимостей общего коэффициента МРС R_0 , изотропного R_{is} и анизотропного R_a вкладов в рассеяние, изотермической сжимаемости, внутреннего давления, функции парных угловых ориентационных корреляций (Фк) молекул. Для систем растворов ХБ–*o*-ДХБ (1) и ХБ–*o*-ХТ (2) были проанализированы концентрационные зависимости выше указанных параметров, и, кроме того, плотности, молярного объема, скорости звука, адиабатической сжимаемости, избыточных молярного объема и адиабатической сжимаемости при 298 К.

Обнаружено, что наиболее устойчивые радиальные корреляции существуют в *o*-ДХБ и *o*-ХТ, менее устойчивые – в ХБ. Показано, что локальная структура индивидуальных жидкостей определяется наличием в них ортогональных контактов бензольных колец (Т-конфигураций) и стопочных (S-конфигураций). В ХБ преобладают Т-конфигурации, а в *o*-ХТ толуоле и *o*-ДХБ – S-конфигурации. В жидкой фазе молекулы объединяются в агрегаты благодаря хлор-агрегации и специфическим взаимодействиям бензольных колец.

В обеих изученных системах растворов обнаружено сложное немонокотное поведение концентрационных зависимостей коэффициентов МРС с экстремумами в области малых концентраций со стороны одного и другого компонентов, что указывает на существенную перестройку структуры растворов при изменении концентрации. В обеих системах растворов наибольший вклад в R_0 дает рассеяние на флуктуациях анизотропии поляризуемости молекул R_a . Это короткоживущие неоднородности (пикосекундный диапазон), включающие две-три молекулы. В системе (1) в интервалах концентраций $0.1 < x < 0.7$ и $0.9 < x < 1.0$ (x – м. д. ДХБ) величины R_0 , R_{is} и R_a больше их значений для индивидуальных компонентов; в интервале $0.7 < x < 0.9$ – приблизительно равны этим значениям и практически не изменяются; в области эквимольных концентраций зависимости $R_0(x)$, $R_{is}(x)$, $R_a(x)$ проходят через широкий максимум. В системе (2) R_0 , R_{is} и R_a практически не изменяются в широком интервале концентраций 0.1 – 0.9. На концентрационных зависимостях избыточного молярного объема V^E и избыточной изотермической сжимаемости системы (1) наблюдается как положительное, так и отрицательное отклонение от идеальности с изменением знака вблизи $x = 0.7$, в то время как избыточная адиабатическая сжимаемость β_S^E отрицательна во всей области концентраций. В системе (2) и V^E и β_S^E положительны во всей области концентраций.

На основе полученных данных в каждой системе растворов выделены различающиеся по структуре интервалы и описана структура в каждом из них.

**Новый реагент на основе сульфированного хитозана
для обеспечения стабильного потока углеводородного сырья:
ингибирование гидратообразования и коррозии**

Зарипова Ю.Ф.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: yulia.zaripova@mail.ru

Гидратообразование и коррозия представляют собой две основные проблемы в обеспечении стабильного потока углеводородов для нефтяной и газовой промышленности [1]. Несмотря на то что было изучено большое количество ингибиторов гидратообразования и коррозии, совместное введение этих ингибиторов часто приводит к снижению их эффективности [3]. Использование веществ, которые могут одновременно ингибировать оба процесса, является возможным вариантом решения этой проблемы. Кроме того, многие ингибиторы, применяющиеся на данный момент, являются токсичными соединениями, которые не разлагаются в природной среде [1]. В последние годы было предпринято много усилий для разработки ингибиторов на основе природных соединений [2]. В данном исследовании в качестве “зелёного” ингибитора гидратообразования и коррозии предлагается сульфированный хитозан. Оценка эффективности ингибирования образования гидратов метана с помощью перемешивающего реактора высокого давления и дифференциального сканирующего калориметра высокого давления (HP- μ DSC) показала, что образование гидрата в присутствии указанного реагента значительно задержалось по сравнению с системой с чистой водой. Время индукции в присутствии сульфированного хитозана было в 14.3 раза выше, чем в системе без ингибитора, а температура начала гидратообразования была снижена с -12 до -15.3 °С. Также опытный образец в виде 0.5 масс.% раствора в деионизированной воде имеет температуру помутнения выше 100 °С. Более того, измерения потери массы и краевого угла, а также методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что сульфированный хитозан, образуя защитную плёнку на поверхности углеродистой стали, способен снижать скорость коррозии в агрессивных средах. Результаты этого исследования могут предоставить новые возможности для разработки биоразлагаемых материалов в качестве ингибиторов гидратообразования и коррозии для обеспечения потока углеводородного сырья в нефте- и газопроводах.

Литература

1. Kelland M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC, 2014.
2. Solomon M. M., Gerengi H., Kaya T., Umoren S. A. Performance Evaluation of a Chitosan/Silver Nanoparticles Composite on St37 Steel Corrosion in a 15% HCl Solution. // ACS Sustain. Chem. Eng., 2017. № 5 (1). P. 809–820.
3. Webber P., Harrington R., Jones R., Morales N., Anthony J., Champion N. Development of a Novel Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Package for Wet Gas Application. Offshore Technol. Conf., 2013.

Низкотемпературная теплоемкость L-аргинина и β-аланина
Ильин Д.Ю., Дружинина А.И., Лукьянова В.А., Пименова С.М.
Аспирант 1 г.о.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*
E-mail: dima-1098@mail.ru

Аминокислоты являются основной структурной единицей протеинов (простых белков); они также необходимы живому организму для синтеза витаминов, гормонов, медиаторов и пр. Изучение их термодинамических свойств представляет значительный интерес для медицины и биологии. Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости для L-аргинина в литературе отсутствуют. Теплоемкость β-аланина определена в работе [1] методом ДСК в области температур 298 - 348 К.

В настоящей работе методом вакуумной адиабатической калориметрии определены теплоемкости L-аргинина и β-аланина в области температур 6 -300 К.

Для исследования использованы коммерческие образцы. Согласно сертификату, образец L-аргинина имел чистоту 99.97 масс. %. Чистота β-аланина составляла 99+ масс. %, поэтому перед исследованием коммерческий образец β-аланина очистили перекристаллизацией из смеси воды с этиловым спиртом. Оба вещества высушены над P₂O₅. Перед определением теплоемкости чистота образцов L-аргинина и β-аланина проконтролирована элементным анализом и анализом продуктов сгорания этих образцов на CO₂ и составляла для L-аргинина 99.95±0.02 масс. %, для β-аланина 99.98±0.02 масс. %. Все экспериментальные операции проводились в атмосфере сухого инертного газа.

Температурная кривая теплоемкости β-аланина в изученной области не имеет аномалий.

На кривой L-аргинина обнаружен фазовый переход при температуре 79.32±0.02 К, который отнесен к переходу второго рода по классификации Эренфеста.

Полученные экспериментальные данные аппроксимированы степенными полиномами, рассчитаны сглаженные термодинамические функции (изменения энтальпий и энтропий) в области 5-300 К и энтропии образования при 298.15 К.

Литература

1. Badelin V.G., et al. // Thermochim. Acta, 1990, 169, 81-93.

Поиск подходов к восстановлению характеристик деградировавших литий-ионных аккумуляторов

Кокарева В.В.¹, Иткис Д.М.¹, Кондратенко М.С.², Ординарцев А.А.³

Аспирант 1 г.о.

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

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

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: valeriyachem@mail.ru

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) используются во многих областях электротехники. Такие источники тока обладают многими преимуществами, например, высокой плотностью энергии, относительно низкой токсичностью, широким диапазоном рабочих температур, длительным сроком хранения и т.д. Большинство современных электромобилей создаётся с использованием ЛИА, причём ежегодно спрос на такой вид транспорта уверенно растёт.

Для автоиндустрии особенно актуальна разработка подходов к восстановлению электрохимических характеристик отработанных аккумуляторов. По различным оценкам [1] ежегодное количество отходов ЛИА составляет от 200 до 500 млн.т., среди которых от 5 до 15% всей массы относятся к кобальту – дорогостоящему и токсичному элементу. Это объясняет необходимость поиска способов частичного восстановления ёмкости отработанных аккумуляторов для их повторного использования.

Как известно, существует множество причин потери ёмкости аккумулятора [2], однако одной из основных является повреждение пассивирующего слоя (solid-electrolyte interphase SEI) на поверхности отрицательного электрода с последующим образованием новых плёнок SEI, сформированных из продуктов восстановления и разложения электролита и иммобилизирующих в своей структуре литий (в форме оксида, фторида, карбоната и алкил-карбонатов).

В нашей работе был предложен метод восстановления ёмкости аккумулятора, основанный на удалении пассивирующего слоя с поверхности отрицательного электрода и дальнейшем восполнении количества подвижного лития. Для удаления SEI было решено использовать сверхкритические (ск) флюиды, в частности ск-СО₂, который обладает высокой проникающей способностью и может быть использован для эффективного «промывания» отработанных ЛИА без полной разборки корпуса.

На первом этапе работы была проведена оценка возможности вымывания электролита и SEI из отрицательных электродов ЛИА. Для анализа растворимости электролитов путем наблюдения точек помутнения в реакторе высокого давления были построены фазовые диаграммы для системы ск-СО₂ – LiPF₆ – этиленкарбонат – диметилкарбонат. Также было рассмотрено использование ацетонитрила в качестве со-растворителя. Возможность экстракции электролита из реактора высокого давления подтверждена масс-спектрометрическим анализом проб смеси. Для исследования возможности удаления SEI с отрицательных электродов ЛИА, были приготовлены электроды на основе природного графита. SEI на электродах формировали в гальваностатическом режиме в герметичных двухэлектродных электрохимических ячейках с вспомогательным электродом из металлического лития.

Литература

1. Xu J., Thomas H. R., Francis R. W., Lum K. R., Wang J., Liang B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries // Journal of Power Sources. 2008. Т. 177. №. 2. С. 512-527.
2. Birkl C. R., Roberts M. R., McTurk E., Bruce P. G., Howey D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells // Journal of Power Sources. 2017. Т. 341. С. 373-386.

Влияние высокого гидростатического давления, температуры и растворителя на скорость реакции тетрацианоэтилена и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона с 3,4-дигидро-2H-пираном

Колесникова А.О.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: nastoleg@list.ru

Два наиболее активных диенофила, тетрацианоэтилен (**1**) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион (**2**), позволяют вовлечь в реакцию [4+2]-циклоприсоединения очень пассивные 1,3-диены. Скорость [4+2]-присоединения **1** с ярко выраженными π -донорными диенами выше, чем с **2**. Однако в реакции с умеренными и малоактивными диенами диенофил **2** значительно более активен, чем **1** за счет более легкого разрыва N=N связи и повышенной электрофильности N=N реакционного центра. **2** обычно легче вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения, чем в Альдер-еновое присоединение и заметно труднее вступает в реакции [2+2]-циклоприсоединения. Тетрацианоэтилен (**1**) легче вступает в реакции [4+2]-, чем [2+2]-циклоприсоединения и обычно пассивен в реакции Альдер-енового присоединения.

В этой работе изучено влияние высокого гидростатического давления, температуры и растворителя на скорость реакции тетрацианоэтилена (**1**) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона (**2**) с 3,4-дигидро-2H-пираном (**3**) (Схема 1).

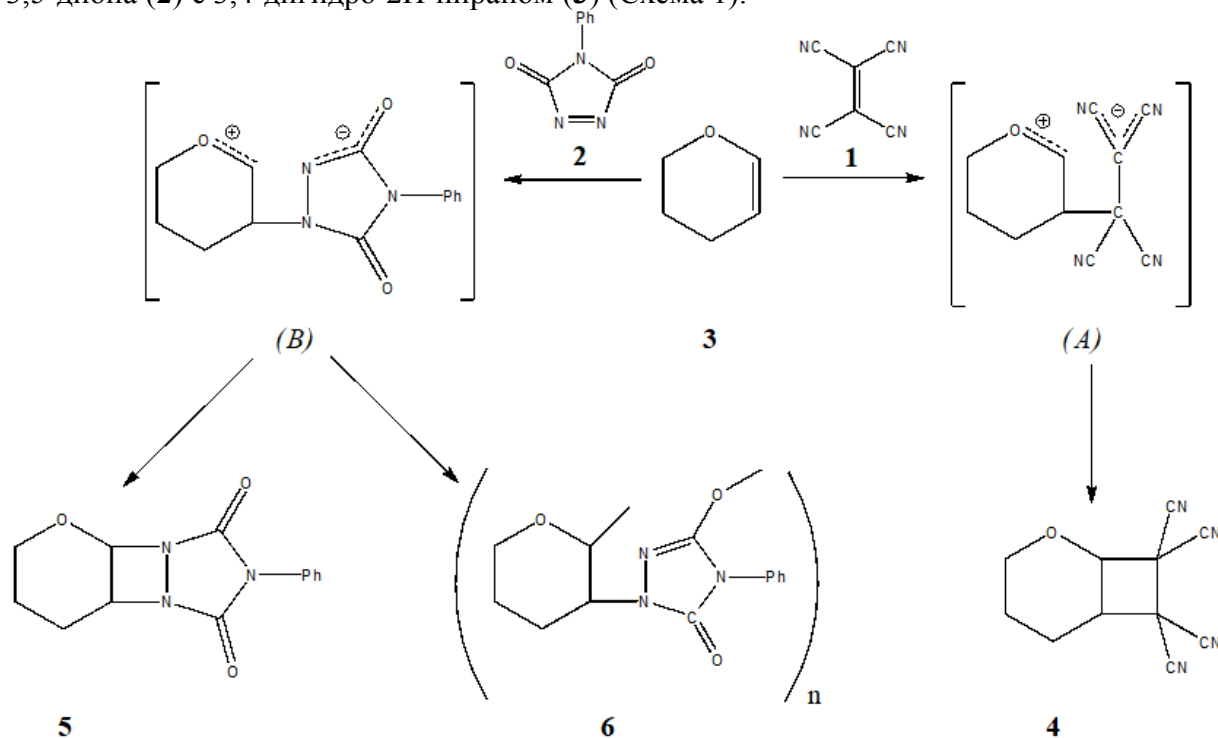


Схема 1 – Схема реакций (**1+3**) и (**2+3**).

Методом РСА доказано протекание реакции (**1+3**) с образованием циклобутанового аддукта **4**. Эта реакция сопровождается повышенными значениями энтропии и объема активации, а также большим влиянием полярности растворителя (E_T) на скорость ($R=0.975$). Для реакции (**2+3**) наблюдается резкое отличие кинетических параметров при обычном и при повышенном давлении, а также образование моно-, ди- и тримера. Рассмотрены возможные пути этих реакций.

Влияние водорода на кинетические закономерности окислительного крекинга лёгких алканов

Комаров И.К., Райдак С.И.

Студент, 5 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: Bkmz.1994@yandex.ru

Нефтезаводские газы (НЗГ) или газы крекинга представляют собой различные по составу и содержанию газовые смеси. Разделение и переработка такого типа сырья затруднительна и поэтому они в основном сжигаются на факелах.

Перспективным способом переработки НЗГ могут стать процессы на основе окискрекинга, входящих в их состав, углеводородов $C_2 - C_5$ с образованием этилена, монооксида углерода и водорода, которые могут далее подвергаться совместному каталитическому гидроформилированию или карбонилированию с получением ценных нефтехимических продуктов [1, 2].

Однако НЗГ помимо углеводородов могут содержать большое количество водорода (до 90 % мол), который в условиях окислительного крекинга не может рассматриваться как инертный компонент. Для исследования влияния водорода на кинетические закономерности окискрекинга легких алканов были проведены экспериментальные исследования окискрекинга этана и пропана, основных углеводородных компонентов НЗГ, с различными добавками водорода.

Было показано, что небольшие добавки водорода (соотношение $C_nH_{2n+2}/H_2 \geq 5$) оказывают слабое влияние на конверсию исходных реагентов, однако процесс начинается при более низких температурах.

При добавках водорода в количествах сопоставимых с концентрацией алкана, при низких температурах наблюдался эффект промотирования, что сопровождалось повышением выхода этилена и СО. Проведенный кинетический анализ показал, что водород не только сам окисляется в условиях окискрекинга, но и вовлекает в процесс сам алкан. В области высоких температур, добавки водорода снижали конверсию алкана и выход этилена.

Таким образом, при переработке НЗГ методом окислительного крекинга водород не может рассматриваться как инертный компонент. Однако следует учесть, что скорости термических и окислительных процессов определяются, в том числе соотношением исходных реагентов. Поэтому можно полагать, что при окискрекинге НЗГ подбор оптимального начального соотношения алкан/кислород позволит снизить влияние водорода на конверсию алкана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858

Литература

1. Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21–26.
2. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. и др. // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 1. С. 47–74.

Соотношение констант сополимеризации в реакции CO₂ с пропиленоксидом и бутенноксидом, циклогексенноксидом

Коренков К.О.,¹ Чуканова О.М.,² Седов И.В.²

Студент, 5 курс специалитета

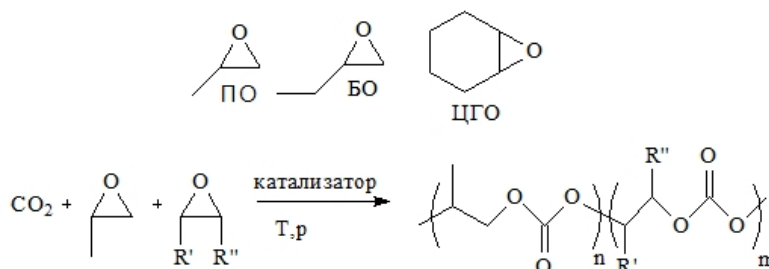
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: konstantinkorenkovkok@gmail.com

В работе исследовалась кинетика реакции CO₂ с различными эпоксидами. Данный процесс позволяет использовать возобновляемый источник углерода для органического синтеза, что поддерживает интерес к этой научной области [1].

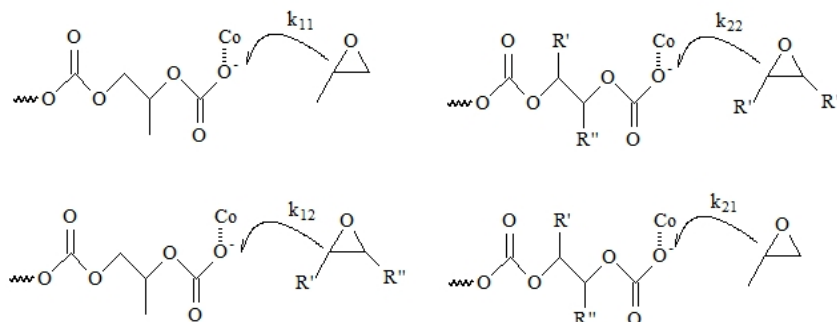
Реакцию проводили в присутствии двухкомпонентной каталитической системы SalenCo(DNP)/[PPN]Cl (Salen = (1R, 2R)-N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан, DNP = 2,4-динитрофеноксид, [PPN]Cl = бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид) при температуре 45⁰С, давлении 0,6 МПа. Данная каталитическая система обладает высокой активностью в реакции CO₂ с пропиленоксидом. В качестве эпоксидов использовались пропиленоксид (ПО), бутенноксид (БО) и циклогексенноксид (ЦГО).



Общее уравнение реакции

Для определения соотношения констант сополимеризации проводили реакцию CO₂ с ПО/БО и ПО/ЦГО, используя различные соотношения эпоксидов. Данные реакции длительное время протекают с постоянной скоростью. Скорость определялась по поглощению CO₂ в ходе реакции.

При увеличении доли БО или ЦГО в реакционной смеси наблюдалось уменьшение скорости протекания сополимеризации. Состав полученных тройных сополимеров определяли методом ЯМР на ядрах ¹H. В результате проведения экспериментов получали данные об изменении состава сополимера в зависимости от состава реакционной смеси. Эти результаты позволяют определить соотношение констант внедрения различных эпоксидов по методу Фейнмана-Росса [2].



В докладе будут представлены данные о соотношении констант k₁₁/k₁₂ и k₂₂/k₂₁ в реакциях CO₂ с ПО/БО и CO₂ с ПО/ЦГО.

Литература

1. M.R. Kember, et al. // Chem. Comm., 2011, 47, 141-163
2. J.E. Seong, et al. // Macromol., 2010, 43, 903-908

Исследование растворимости в системе пропиловый спирт – пропионовая кислота – пропилпропионат – вода при 303.15 К методом «cloud point»

Кудряшова А.С., Тойкка М.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,
кафедра химической термодинамики и кинетики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st055694@student.spbu.ru

Повышение эффективности процессов химической технологии с одновременным снижением экологических рисков является сложной, но актуальной на сегодняшний день задачей. Сведения о равновесии жидкость – жидкость необходимы для оценки расслаивания реакционной смеси в ходе химической реакции, что позволяет подобрать оптимальные условия для синтеза и разделения конечных веществ [1].

В данной работе приводятся данные о растворимости и критических составах для четверной реакционной системы пропионовая кислота – пропиловый спирт – пропилпропионат – вода и для двух тройных систем пропионовая кислота – пропилпропионат – вода и пропиловый спирт – пропилпропионат – вода, находящихся в химически неравновесном состоянии. Исследование проводилось путем изотермического титрования (методом «cloud point») при 303.15 К и атмосферном давлении. В критической области наблюдалась голубая опалесценция. На основе экспериментальных данных построена бинадальная поверхность (Рис. 1).

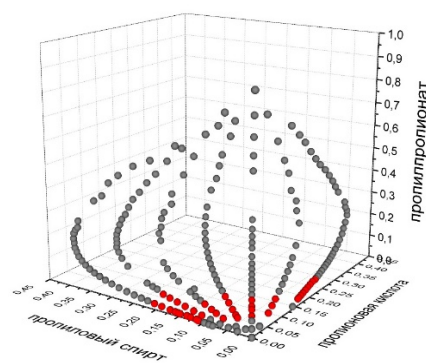


Рис. 1 Бинадальная поверхность системы пропионовая кислота – пропиловый спирт – пропилпропионат – вода при 303.15 К

Литература

1. Samarov A., Toikka M., Trofimova M., Toikka A. Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + n-propanol + n-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K // Fluid Phase Equilibria. Vol. 425 (2016) P. 183-187.
2. Altman, E.; Stefanidis, G. D.; Gerven, T. V.; Stankiewicz, A. I. Phase Equilibria for Reactive Distillation of Propyl Propanoate. Pure Component Property Data, Vapor-Liquid Equilibria, and Liquid-Liquid Equilibria // J. Chem. Eng. Data, 2011, 56, 2322-2328

**Термодинамическое исследование органических производных
пятивалентной сурьмы**

Лякаев Д.В.

Аспирант 2 г.о.

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

E-mail.ru: lyakaev94@mail.ru

В настоящее время элементоорганические соединения широко исследуются в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях науки, техники и биомедицины. Зачастую металлоорганические соединения имеют ряд преимуществ перед чисто органическими соединениями. Например, органические соединения сурьмы находят применение в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе, а также фотокатализаторов в деградации полимерных материалов поглотителей углекислого газа и фотоэлементов солнечных батарей, что главным образом мотивируется спросом на решение проблемы загрязнения окружающей среды. Наибольшее значение имеет тот факт, что элементоорганические соединения обладают значительной лекарственной активностью. В частности сурьмаорганические соединения обладают противоокислительными, противоопухолевыми, противомаларийными и антибактериальными свойствами

В настоящей работе впервые были определены температурные зависимости теплоемкостей шести образцов органических производных пятивалентной сурьмы с общей формулой $\text{Ph}_3\text{SbX}^1\text{X}^2$ методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области $T \rightarrow 0$ до температуры начала разложения соединений. Методом термогравиметрии определена термическая устойчивость исследуемых комплексов сурьмы (V). По полученным экспериментальным данным были определены стандартные термодинамические характеристики выявленных фазовых и физических переходов изученных соединений, а также рассчитан комплекс стандартных термодинамических функций: теплоемкость, энтальпия, абсолютная энтропия и функция Гиббса нагревания указанных соединений в изученном температурном интервале.

Проведена мультифрактальная обработка экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К) исследованных соединений и рассчитаны значения фрактальной размерности D , и установлена топологическая структура данных органических комплексов сурьмы (V). По полученным значениям характеристических температур Дебая оценена относительная жесткость структур изученных соединений.

В данной работе методом калориметрии сгорания впервые определены стандартные энергии сгорания шести органических производных пятивалентной сурьмы и рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования, а также энтропии образования и функции Гиббса образования соединений в кристаллическом состоянии при $T = 298$ К.

Полученные и рассчитанные значения термодинамических величин были использованы для выявления закономерностей изменений термодинамических свойств от состава и структуры для изученных соединений. Проведены анализ и обобщение уже имеющихся в литературе сведений об исследованных соединениях, и большая часть выводов и заключений о влиянии состава и структуры сурьмаорганического комплекса на термодинамические свойства сделаны впервые. С помощью данных зависимостей возможно прогнозирование термодинамических характеристик новых органических производных пятивалентной сурьмы.

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Малютин А.С.

Аспирант 1 г.о.

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

E-mail: alex-kla@yandex.ru

Фосфогипс является крупнотоннажным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты. Несмотря на то, что сульфат кальция широко используется в строительной индустрии, фосфогипс обычно не находит применения из-за слабой радиоактивности, обусловленной его примесями. Длительное хранение фосфогипса в отвалах требует больших капиталовложений, эксплуатационных затрат и земельных ресурсов, а также наносит вред окружающей среде [1]. В связи с этим проблема комплексной переработки фосфогипса, в частности удаления из его состава радиоактивных загрязнителей является актуальной.

На данный момент предложено несколько подходов к переработке фосфогипса, например, экстракция, выщелачивание и разделение по размеру частиц. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, однако ни один из них не изучен в полной мере. Большинство работ на данную тему предлагают эмпирические корреляционные соотношения, позволяющие рассчитать степень перераспределения радиоактивных загрязнителей между фазами в зависимости от состава сырья, схемы переработки и используемых реагентов [2]. Для более детального понимания данных процессов, а также для предсказания результатов отделения фосфогипса от радиоактивных загрязнителей, удобным средством является термодинамическое моделирование.

Цель данной работы – построение термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которая может быть применена для оптимизации процессов выделения соединений урана из фосфогипса, протекающих в азотнокислых средах.

Литературные данные по равновесиям жидкость-пар, осмотическим коэффициентам и растворимостям в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и её подсистемах были использованы для определения параметров модели Питцера [3] в температурном диапазоне 25 – 50°C. Параметризация проводилась методом наименьших квадратов, в качестве целевой функции была использована сумма квадратов отклонений рассчитанных и экспериментальных значений.

Данная работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-29-24167).

Литература

1. Ortega-García, J.A., et al. // Environmental Research, 156, 2017, 63–73.
2. El-Didamony H., et al. // J. Hazard. Mater., 15, 2013, 244-245;596–602.
3. Pitzer K. // The Journal of Physical Chemistry, 77, 1973, 268–277.

Изучение кинетики термически индуцируемой реакции циклизации дипептида L-фенилаланил-L-аланина

Патрушева К.В., Сафиуллина А.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Казанский федеральный университет,

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

E-mail: ksyushapat@gmail.com

В настоящее время значительный интерес исследователей привлекают дипептиды, способные к самоорганизации с образованием различных биосовместимых наноструктур в зависимости от условий формирования. Полученные наноструктуры в свою очередь обладают высокой механической прочностью, термостабильностью, способностью к люминесценции, а материалы на их основе находят широкое применение в самых различных областях, начиная от изготовления молекулярных машин, разделении газовых смесей пористыми кристаллами, и заканчивая тканевой инженерией. В связи с этим поиск оптимальных условий для формирования наноструктур на основе дипептидов является актуальной задачей на сегодняшний день. Наиболее популярным и удобным способом для их получения является термическая обработка тонких пленок дипептидов. Температуру применяют как типичный фактор для кинетического контроля процесса самоорганизации дипептидов. Воздействием высоких температур можно получить новые наноструктуры за счет реорганизации уже имеющихся. При этом исследователи зачастую не учитывают возможность протекания химической реакции в фазе дипептида, в результате которой могут образовываться циклические продукты, в свою очередь, представляющие интерес для решения задач медицины, энергетики и различных технологий. Изучение реакции циклизации дипептидов, индуцируемой нагреванием, представляет интерес, как для получения новых полезных соединений, так и для синтеза новых наноструктурированных органических материалов.

В связи с этим целью настоящей исследовательской работы было изучение реакции циклизации дипептида L-фенилаланил-L-аланина в твердом состоянии при нагревании. Определен температурный диапазон реакции. В рамках подходов неизотермической кинетики определены кинетические параметры реакции циклизации, установлена кинетическая модель, описывающая эту реакцию.

Изменение морфологии тонкой пленки дипептида и образование наноструктур после нагревания было визуализировано с использованием атомно-силовой микроскопии. Этот метод также был использован для демонстрации различий в самосборке линейного и циклического дипептидов. Полученные результаты представляют интерес для развития методов получения новых наноматериалов на основе олигопептидов при повышенных температурах и могут быть использованы для оптимизации условий проведения описания топохимической реакции циклизации L-фенилаланил-L-аланина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00236.

Уравнение состояния твердого вещества, основанное на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна

Перевощиков А.В.

Аспирант 2 г.о.

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

E-mail: andreyperev94@gmail.com

Ранее в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ был разработан новый метод аппроксимации термодинамических функций [1]. Этот метод основан на аналитическом описании температурной зависимости изобарной теплоемкости твердого вещества. Было показано, что для веществ, не претерпевающих фазовые переходы внутри температурного интервала от 0 до T (K), аппроксимация стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ и $H^\circ(T)-H^\circ(T_{ref})$ может быть основана на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна.

Цель текущей работы заключалась в расширении возможности использования функций Планка-Эйнштейна за счет введения дополнительной переменной – давления. Была исследована возможность описания P-V-T соотношений кристаллических веществ с помощью линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна.

Для демонстрации этой возможности были выбраны следующие тестовые системы: MgO, Mo, MgCO₃, WC. Использование в виде базовой функции зависимости теплоемкости от температуры и давления позволяет с помощью термодинамических соотношений рассчитать изменение объема твердого вещества в зависимости от изменения температуры и давления (рис.1). В результате были найдены аналитические зависимости $C_p(T,P)$, основанные на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна, для оксида магния в диапазоне температур до 1350K и давлениях до 25ГПа, для молибдена - до 1673K и 31 ГПа, для карбоната магния - до 2073K и 32ГПа, для карбида вольфрама - до 1673K и 32ГПа, с точностью описания в пределах ошибки эксперимента.

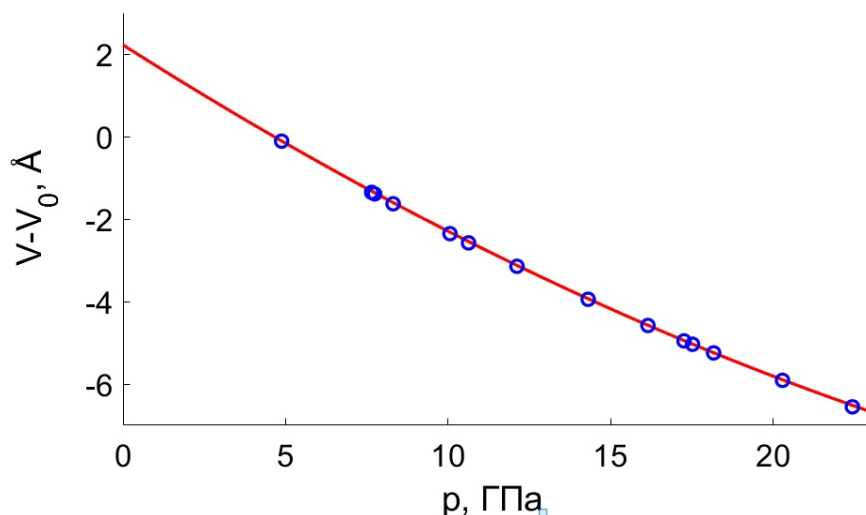


Рисунок 1. V-P зависимость для MgO при $T=1050$ K. V_0 – объем элементарной ячейки при $p=1$ бар и $T=300$ K. Красная линия – рассчитанная зависимость, синие кружки – экспериментальные данные[2].

Определение параметров проводилось минимизацией суммы квадратов отклонений. Для параметров были рассчитаны 95% доверительные интервалы, использовались только статистически значимые параметры.

Работа выполнена в рамках темы "Химическая термодинамика" (AAAA-A16-116061750195-2).

Литература

1. Voronin G.F. and Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data, 2013, №58(7), p. 2083-2094.
2. Kono Y. et al. //Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, №183(1-2), p. 196-211.

Особенности межмолекулярных взаимодействий в бинарных растворителях- азеотропах

Петров А.А., Ракипов И.Т., Соломонов Б.Н.

Аспирант 2 г.о.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
химический институт имени А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

E-mail: arteapetrov@kpfu.ru

Несмотря на интенсивное развитие теоретических исследований за последние годы, проблемы сольватации неэлектролитов в растворителях остаются до сих пор актуальными и востребованными. При этом исследования сольватационных явлений в бинарных растворителях представляют собой значительный теоретический и практический интерес, поскольку применение бинарных растворителей расширяет возможности варьирования свойств среды с целью детального исследования механизма явлений и подбора оптимального растворителя для различных практических задач. При этом именно бинарные растворители определяют растворимость лекарственных препаратов [1,2], кристаллизацию и экстракцию веществ [3], изменяют скорость химических реакций [4]; смеси органических электролитов (ионных жидкостей) определяют эффективность батареек [5]. Отмечено так же [4], что не установлено общих закономерностей изменения свойств в бинарной системе от существующих параметров растворителей, что связывают с влиянием неаддитивного взаимодействий растворяемого вещества с компонентами растворителя. Особым случаем бинарных растворителей являются азеотропы – многокомпонентные системы, кипящие без изменения состава. Данная особенность приводит к проблемам разделения компонентов, что особенно важно в промышленности и медицине.

В настоящей работе определены энтальпии растворения алканов в бинарных растворителях, в том числе и азеотропах. Обнаружены отклонения значений энтальпии от аддитивности для всех растворов, в том числе и для азеотропной точки. Обнаружено что независимо от класса органических соединений и способности компонентов к межмолекулярным взаимодействиям избыточная энтальпия растворения алканов в азеотропах максимальна.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №18-73-00254)

Литература

1. Rived F. et al. Acidity in methanol-water // *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 439, № 2. P. 315–333.
2. Ruckenstein E., Shulgin I. Solubility of drugs in aqueous solutions - Part 2: Binary nonideal mixed solvent // *Int. J. Pharm.* 2003. Vol. 260, № 2. P. 283–291.
3. Thoo Y.Y. et al. A binary solvent extraction system for phenolic antioxidants and its application to the estimation of antioxidant capacity in *Andrographis paniculata* extracts // *Int. Food Res. J.* 2013. Vol. 20, № 3. P. 1103–1111.
4. Bhuvaneshwari D.S., Elango K.P. Effect of preferential solvation on the kinetics and thermodynamics of oxidation of anilines by nicotinium dichromate // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 2005. Vol. 60, № 10. P. 1105–1111.
5. Taige M., Hilbert D., Schubert T.J.S. Mixtures of Ionic Liquids as Possible Electrolytes for Lithium Ion Batteries // *Zeitschrift für Phys. Chemie*. 2012. Vol. 226, № 2. P. 129–139.

Исследование фазового равновесия на базе модельной системы с реакцией синтеза технологически важного *n*-пропилпропионата

Подрядова К.А., Тойкка М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

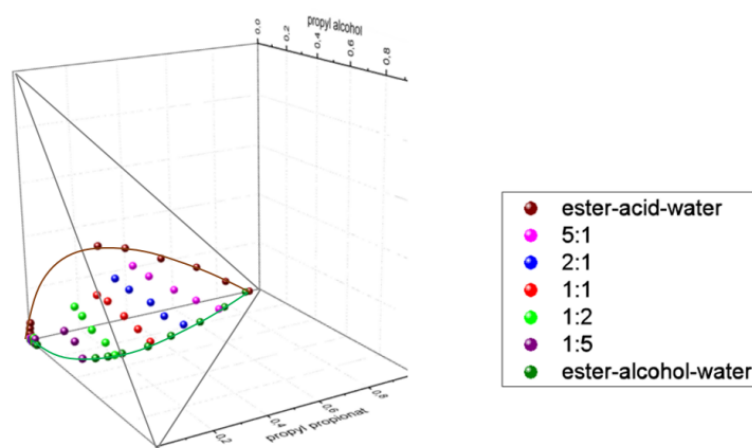
Санкт-Петербургский государственный университет,
институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: podryadovaaa@mail.ru

Актуальность изучения и последующей оптимизации энерго- и ресурсосберегающих экологически чистых процессов – одна из основных причин детального рассмотрения физико-химических свойств совмещенных процессов в многокомпонентных реакционных системах. Для модернизации этих процессов необходимы данные о фазовых равновесиях и их представление на фазовых диаграммах. Однако эта научная область остается малоизученной, а информация о равновесии жидкость-жидкость, необходимая также для пополнения экспериментальной базы данных, практически отсутствует.

Цель данного исследования – изучение равновесия жидкость-жидкость в системе пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода в изотермических условиях при 303.15K и атмосферном давлении. Определение составов компонентов в изучаемой системе проводилось с использованием метода газовой хроматографии. При исследовании фазового равновесия в системе пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода были проанализированы две трехкомпонентные (пропионовая кислота – *n*-пропилпропионат – вода, *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода) и пять четырехкомпонентных систем, брутто-составы которых отвечали определенным соотношениям концентраций пропилового спирта и *n*-пропилпропионата (5:1, 2:1, 1:1, 2:1, 5:1). Исходные соотношения компонентов в смеси были определены с помощью ранее опубликованных данных [1]. На базе полученных результатов была построена бинодальная поверхность 3-х мерном концентрационном пространстве (рисунок 1). Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с литературными [1].

Рисунок 1. Поверхность фазового равновесия в системе пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при 303.15 K (● – составы равновесия жидкость-жидкость)



Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ (СП-2140.2016.1).

Литература

1. Artemiy Samarov, Maria Toikka, Maya Trofimova, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + *n*-propanol + *n*-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K // Fluid Phase Equilibria. 2016, №425. p. 183-187.

Два типа фазовых превращений в набухших структурах на основе оксида графита

Ребрикова А. Т.

Аспирант 4 г.о.

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

E-mail: niccolumtesla@mail.ru

Оксид графита (ОГ) и его производные на сегодняшний день широко используются для различных областей науки техники: ОГ применяется как прекурсор для получения материалов с высокими сорбционными свойствами, для приготовления молекулярно-избирательных мембран, как компонент суперконденсаторов, как матрица для транспорта лекарств [1]. ОГ условно можно разделить по методам синтеза на материалы, получаемые по методу Хаммерса (H-GO) и Броуди (B-GO). Считается, что B-GO имеет более упорядоченную структуру по сравнению с H-GO [2].

При взаимодействии ОГ с полярными жидкостями происходит сорбция молекул растворителя в межплоскостное пространство ОГ и увеличение межплоскостного расстояния ОГ. В настоящей работе при изменении термобарических условий в набухших структурах ОГ обнаружены обратимые скачкообразные изменения межплоскостного расстояния в ОГ, сопровождающееся также изменением сорбции и тепловым эффектом. Исследовались системы B-GO с ацетонитрилом, диметилформамидом и рядом нормальных спиртов. Наблюдавшиеся фазовые превращения исследовались методами ДСК, ЭПР, РФА и изопиестического эксперимента. Впервые доказано, что в набухших структурах сорбированные молекулы полярных жидкостей образуют параллельные слои. Предложена термодинамическая модель, согласно которой фазовые превращения представляют собой инконгруэнтное плавление с удалением одного слоя. Обнаружены два типа превращений: в системах B-GO с ацетонитрилом, диметилформамидом, метанолом, этанолом наблюдался переход от системы с 2-мя слоями к системе с одним слоем, а в системах с октанолом-1 и нонанолом-1 от системы с 5-ю слоями к системе с 4-мя слоями. Термодинамические параметры фазовых превращений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры фазовых превращений.

	DMFA	CH ₃ OH	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH	C ₈ H ₁₇ OH	C ₉ H ₁₉ OH
Δd , Å	3,4	3,3	3,5	4,4	2,5	2,7
ΔH , кДж/гр	5	11,5	9,7	-	25	46
$T_{\text{фп}}$, К	315	285	294	-	266	280

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ мол_а №18-33-00439 и 18-29-19120мк

Литература

1. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide // Chemical society reviews. 2010. №39(1). p. 228–240.
2. You, S., Luzan, S. M., Szabo, T., & Talyzin, A. V. Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide // Carbon. 2013. №52. p. 171–180.

**Исследование фазового равновесия и критических явлений в жидкофазной
расслаивающейся системе с участием этилпропионата при 30°C**

Сенина А.А., Садаева А.А., Тойкка М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: alinasenina77@gmail.com

Экспериментальное исследование фазового равновесия и критических явлений в системах с участием этилпропионата имеет колоссальное значение как для практических, так и для теоретических целей. Этилпропионат является одним из наиболее используемых в производстве эфиров. Лакокрасочное производство, парфюмерная промышленность, получение различных гербицидов - это не полный список, где данный эфир является ключевым компонентом. Следовательно, для оптимизации и модернизации процессов производства необходимо знание о физико-химических свойствах этилпропионата. Кроме того, на сегодняшний день крайне мало данных о фазовых равновесиях жидкость-жидкость, а тем более о критических явлениях.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового равновесия и критических явлений системы пропионовая кислота - этиловый спирт - этилпропионат - вода. Эксперимент был проведен при 30°C и атмосферном давлении. В ходе работы было проведено исследование фазового равновесия и критических явлений для двух трехкомпонентных систем и пяти четырехкомпонентных с различным соотношением концентраций пропионовой кислоты и этилового спирта. В результате исследования было получено 7 составов критических фаз. Экспериментальные данные представлены в треугольниках Гиббса-Розебома.

Данные о фазовом равновесии были получены при помощи газового хроматографа Хроматэк «Кристалл 5000.2». Пробы отбирались хроматографическим шприцем «Hamilton» объемом 10 мкл. Изучение критических явлений в расслаивающейся системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода проводился методом изотермического титрования. Исходные гетерогенные смеси известного состава были приготовлены в установке для титрования весовым методом на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE с точностью 0,001 г.

В ходе работы на основе экспериментальных данных было построено 35 нод и 7 критических точек.

Полученные данные в дальнейшем будут использоваться как основа для разработки и модернизации процессов производства этилпропионата.

Тойкка М.А. благодарит Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (грант № 18-33-20138)

**Комплексное исследование растворимости и фазового равновесия в системе
уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 45°C**

Смирнов А.А., Тойкка М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: st049810@student.spbu.ru

Одной из актуальных технологических проблем на данный момент является неоптимизированное производство биотоплива. Экологически чистые источники энергии имеют ряд преимуществ по сравнению с углеводородными видами топлива, например биоразлагаемость и отсутствие токсичности. Однако сейчас производство биотоплива требует огромного количества исходного сырья. Для оптимизации процессов его производства необходимо применять аппарат классической и неравновесной термодинамики для исследования систем, содержащих компоненты биотоплива. Одним из видов биотоплива является биобутанол, поэтому мы акцентировали внимание на изучении систем, содержащих *n*-бутанол. В данной работе уделено внимание тройным системам уксусная кислота - *n*-бутанол – вода, уксусная кислота - *n*-бутилацетат – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 45°C [1-3].

Изучение растворимости проводилось методом изотермического титрования при 45°C и атмосферном давлении. Для работы был создан специальный термостат. Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость проводилось методом газовой хроматографии.

Полученные экспериментальные данные включают в себя кривые растворимости для тройных систем уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, уксусная кислота *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, а также для четверной системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при фиксированных соотношениях *n*-бутанола и *n*-бутилацетата (3:1, 2:1, 1:1, 1:2). Также были получены составы сосуществующих фаз в равновесии жидкость-жидкость для аналогичных тройных и четверных систем. Данные по тройным системам были представлены в треугольниках Гиббса-Розебома. Полученные данные хорошо коррелируют и дополняют друг друга, что говорит об их достоверности.

Тойкка М.А. благодарит Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (грант № 18-33-20138 мол_а_вед).

Литература

1. Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A. // Russ. Chem. Rev., 2015, 84, 378-392.
2. Toikka M.A., Tsvetov N.S., Toikka A.M. // Theor. Found. Chem. Eng., 2013, 47, 554-562.
3. Samarov A.A., Toikka M.A., Toikka A.M. // Fluid Phase Equilib., 2015, 385, 129-133

Исследование процессов парообразования квази-бинарной системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии

Смирнов А.С.

Аспирант 2 г.о.

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

E-mail: prostreet02@rambler.ru

Тонкие плёнки на основе In_2O_3 допированные SnO_2 (indium tin oxide – ИТО) обладают высокой степенью прозрачности в видимом диапазоне спектра и широко применяются в промышленности для создания солнечных батарей, светодиодов, прозрачных антистатических покрытий, инфракрасных зеркал и устройств с плоским экраном. Но получение и эксплуатация материалов ИТО зачастую связана с условиями высоких температур, при которых может происходить испарение легколетучего компонента и изменение состава материала. В свою очередь, изменение состава полупроводникового материала влечёт за собой значительные изменения электрофизических свойств. Исследования процессов парообразования позволяют получить данные, необходимые для определения оптимальных условий синтеза и термической стабильности материалов ИТО.

Эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы является наиболее информативным методом изучения процессов парообразования. Эффузионные эксперименты проводили с использованием кварцевых и платиновых камер в диапазоне температур 1300–1550°K на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301. Данные полученные в ходе эффузионных экспериментов позволили определить состав насыщенного пара, парциальные давления компонентов, энтальпии парообразования и активности компонентов. Образцы различного состава квази-бинарной системы $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ были получены методом твёрдофазного синтеза. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Ранее исследование процессов парообразования квази-бинарной системы $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ не проводилось. Данные о составе пара над чистым In_2O_3 в ряде работ [1],[2],[3] имеют расхождения. В целях уточнения состава пара над In_2O_3 был проведён ряд эффузионных экспериментов. Было показано, что состав газовой фазы представлен молекулами In_2O , In , InO и O_2 , причём значительное количество в паре In приводило к взаимодействию с материалом платиновой камеры. Дальнейшие эффузионные эксперименты проводили в кварцевых камерах. По данным рентгенофлуоресцентного анализа SiO_2 практически не взаимодействовал с In_2O_3 и компонентами пара.

Эффузионные эксперименты образцов твёрдого раствора ИТО проводили в кварцевых камерах при температуре 1450°K. В паре над ИТО были обнаружены следующие молекулы: In_2O , In , InO , SnO и O_2 . Парциальные давления компонентов пара были определены и, оказалось, что в области твёрдого раствора ИТО пар значительно обогащён SnO по сравнению с конденсированной фазой. Это приводит к обеднению конденсированной фазы SnO_2 и перемещению фигуративной точки в фазовом пространстве системы в сторону менее летучего компонента In_2O_3 . Подобное поведение системы соответствует инконгруэнтному процессу парообразования.

Литература

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
2. Gomez M., Chatillon C., Allibert Thermodynamics of gaseous and condensed indium oxides by mass spectrometry with controlled oxygen pressure // J. Chem. Thermodynamics. 1982. V. 14. № 5. P. 447-459.
3. Щукарев С.А., Семенов Г.А., Ратьковский И.А. Термическое изучение испарения оксидов галлия и индия // ЖНХ. 1969. Т. 14. №. 1. С. 3-10.

Разработка модели для прогнозирования энтальпий сублимации органических соединений на основе молекулярного электростатического потенциала

Сучкова Т.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: suchkovataisiya@gmail.com

В настоящее время энтальпии образования органических молекул в газовой фазе могут быть оценены с высокой точностью с помощью квантово-химических расчетов. Для того, чтобы перейти к энтальпии образования кристаллических соединений, необходимо уметь предсказывать энтальпию сублимации. В последние годы стали появляться неэмпирические квантово-химические расчеты, но пока они требуют больших компьютерных затрат и поэтому остаются востребованными методы QSPR, устанавливающие связь «количественная характеристика структуры – свойство». В настоящей работе предложено уравнение, рассматривающее корреляцию между энтальпией сублимации и параметрами, характеризующими распределение электростатического потенциала (ЭСП) на поверхности молекулы.

В отличие от всех предложенных ранее моделей нами уделено особое внимание предварительному анализу точности опубликованных экспериментальных значений энтальпии сублимации. В качестве надежных признаны только те значения, которые согласуются по результатам двух и более измерений, или которые подтверждены результатами квантово-химических расчетов. Для этого для большинства соединений выполнены расчеты энтальпии образования в газовой фазе методом Gaussian-4 (G4). Если рассчитанная энтальпия образования согласовывалась в пределах 5 кДж/моль с экспериментальной величиной, рассчитанной по уравнению

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{газ}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{крист}) + \Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ,$$

то значение энтальпии сублимации считалось надежным и использовалось при разработке модели. Таким образом было отобрано более 500 органических соединений, содержащих атомы С, Н, О и N и относящихся к различным классам соединений.

Для параметров электростатического потенциала, рассчитанных по программе Multiwfn [1], был выполнен анализ их статистической значимости при корреляции с энтальпией сублимации. В результате было выбрано следующее уравнение:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ = aV + bV_{S,\text{max}} + cA_s^+ + d\sigma_{\text{tot}}^2 \nu + e\Pi + f,$$

где V – объем молекулы, $V_{S,\text{max}}$ – максимум ЭСП; A_s^+ – размер поверхности, где ЭСП принимает положительные значения; σ_{tot}^2 – величина, отражающая изменчивость ЭСП на поверхности молекулы; ν – степень баланса заряда; Π – среднее отклонение потенциала; a, b, c, d, e и f – эмпирические коэффициенты, получаемые минимизацией среднеквадратичного отклонения.

Предложенное уравнение воспроизводит экспериментальные данные значительно лучше, чем предложенные ранее модели QSPR и групповых вкладов.

Литература:

1. Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. p. 580-592.

Термические свойства окисленных малослойных графитовых фрагментов

Тамбовцева Ю.А., Иванов А.С., Архипова Е.А., Строкова Н.Е.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: tambovtseva_yulia@mail.ru

Среди многообразия углеродных наноматериалов (УНМ) выделяют малослойные графитовые фрагменты (МГФ), которые представляют собой графитоподобные структуры, состоящие из нескольких графеновых слоев. Одним из важнейших параметров, характеризующих свойства МГФ, является их термодинамическая стабильность, оценка которой связана с определением теплот сгорания. В отличие от бомбовой калориметрии, метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) широко используется для определения теплот сгорания материалов, обладающих низкой насыпной плотностью [1]. Кроме того, ДСК позволяет выделить вторичные процессы (адсорбцию воды с поверхности материала, сгорание аморфной фазы и т.д.) и не учитывать их при определении тепловых эффектов; метод не требует использования различных связующих и компактизации образца.

Ранее было изучено влияние слоистости МГФ и степени допирования азотом на теплоту сгорания [2]. Обработка УНМ с использованием окислителей – один из основных методов модификации поверхности материала, которая позволяет контролировать и изменять его свойства. В настоящей работе изучено влияние степени функционализации О-МГФ и О-N-МГФ на теплоту сгорания окисленных с использованием азотной кислоты МГФ (О-МГФ) и их азотзамещённых аналогов (О-N-МГФ). Установлено, что абсолютные значения теплот сгорания и термическая устойчивость О-МГФ и О-N-МГФ определяются степенью функционализации материала и уменьшаются при повышении общего содержания поверхностных кислородсодержащих групп. Изученные в данной работе материалы также охарактеризованы методами РФЭС, ПЭМ, спектроскопии КР и синхронного термического анализа.

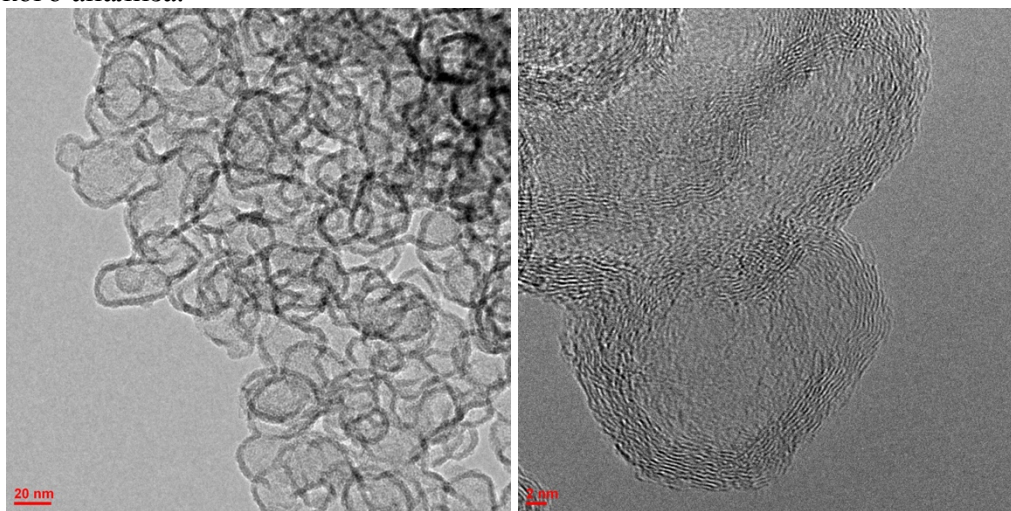


Рисунок 1. Образец О-МГФ, продолжительность окисления 5 ч.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00322-мол_а.

Литература

1. F. Xu, et al. Thermal stability of carbon nanotubes // J. Therm. Anal. Calorim. 2010, vol. 102, pp. 785–791.
2. Тамбовцева Ю.А. Термические свойства N-допированных малослойных графитовых фрагментов. «ЛОМОНОСОВ-2018», М.: МАКС Пресс, 2018.

**Термодинамические свойства бистабильного бис-диоксиленового комплекса
кобальта с иминопиридином**

Ткачук А.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Лобачевского, химический факультет, кафедра физической химии,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: raygelion9@gmail.com

В координационных соединениях известны молекулярные превращения в твердой фазе, сопровождающиеся фазовыми переходами (валентными таутомерными (редокс-изомерными), спиновыми, магнитно-структурными). Они сопровождаются четкими и обратимыми изменениями в структуре, магнитных и оптических свойствах. Таким образом, эффективное «переключение» этих свойств может быть применено в разработке молекулярных материалов для экранов устройств, хранилищ данных, сенсоров и молекулярной электроники или спинтроники. С целью создания устройств хранения данных особый интерес представляют бистабильные комплексы, проявляющие валентные таутомерные переходы с широкой петлей гистерезиса. Бис-диоксиден кобальтовые комплексы с диазо-лигандами являются перспективными и наиболее хорошо изучены. Тем не менее, термодинамические свойства их остаются малоизученными, они являются ключевыми фундаментальными характеристиками и необходимы для создания устройств с ценными эксплуатационными свойствами.

В настоящей работе впервые была измерена теплоемкость кристаллического бис-диоксиленового комплекса кобальта с иминопиридином, функционализированным ТЕМПО [(ТЕМПО-Im-Py)Co(3,6-DBSQ)₂], в диапазоне температур 6-350 К методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (рисунок). В температурном интервале 220-285 К выявлен обратимый фазовый переход, обусловленный бистабильностью комплекса; определены и проанализированы его стандартные термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным были вычислены стандартные термодинамические функции комплекса: теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Низкотемпературная зависимость теплоемкости ($T < 50$ К) проанализирована на основании мультифрактальной модели, в результате определены характеристическая температура и фрактальная размерность, установлена цепочно-слоистая топология структуры изученного комплекса.

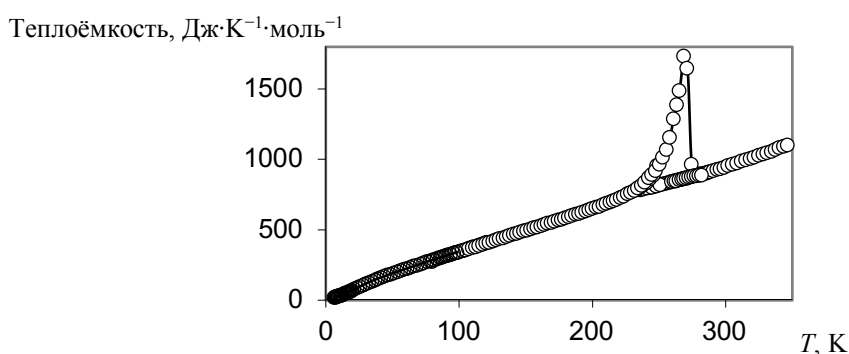


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости комплекса (ТЕМПО-Im-Py)Co(3,6-DBSQ)₂
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01090).

Physico-chemical properties of Amino Acid Ionic Liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium [C_nmim][AA] (n = 2, 4, 8; AA = L-Lysine, L-Leucine, L-Valine) and their aqueous solutions at several temperatures

Fedotova V.S.

4th year bachelor student

Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: veronique.fedotova@yandex.ru

Amino Acid Ionic Liquids (AAILs) are a special class of ionic liquids due to their unique acid–base behavior, biological significance for special tasks such as separation of enantiomers [1, 2]. The physico-chemical properties of AAILs can be easily changed by varying their cation' or anion' structure [2]. The thermodynamic and transport properties of new AAILs (density, viscosity and refractive index) and their binary aqueous mixtures over the whole concentration range of components are of special interest.

In this work, a number of AAILs [C_nmim][AA] (n = 2 - 8) based on 1-alkyl-3-methylimidazolium as a cation and L-Lysine, L-Leucine, L-Valine as anions were synthesized and characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopies. Experimental data on dynamic viscosity and density of aqueous solutions of [C_nmim][AA] (in the concentration range 0-98 wt. %) have been measured at several temperatures (298.15-328.15 K ± 0.05 K). The density data were used to calculate the molar volumes V_m, standard entropy S⁰ and crystal energy U_{POT}. The refractive index data were obtained at temperature 298.15 K.

It was observed that the density, the dynamic viscosity and the refractive indices of aqueous solutions of AAILs decrease in the following sequence: [C_nmim][Lys] > [C_nmim][Leu] > [C_nmim][Val] (n = 2, 4). Another sequence was observed for [C₈mim][AA]: [C₈mim][Leu] > [C₈mim][Lys] > [C₈mim][Val]. It was also found that the concentration dependences of density for binary systems water + [C_nmim][AA] (n = 4, 8) were nonlinear in the field of high AAIL concentrations. As for the effect of cation chain length, the density and the refractive indices decrease in the following sequence: [C₂mim][AA] > [C₄mim][AA] > [C₈mim][AA]. The viscosity is more sensitive to the water content than the density. The dynamic viscosity of AAILs solutions decreases with temperature in the whole temperature range under study. A comparison with the available literature data for the pure substances [C_nmim][Ala] (L-Alanine), [C₄mim][Leu], [C₄mim][Val] [3, 4] was done. The obtained results are useful to understand the impact of anion' and cation' of new AAILs on physico-chemical properties of their aqueous solutions.

Acknowledgements: The NMR measurements were carried out on the equipment of the Research Park of St. Petersburg State University (Center for Magnetic Resonance, Center for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics).

Literature

1. Alopina E, Dobryakov Yu., Safonova E., Smirnova N., Kolobova E., Kartsova L. Densities, refractive indices and conductivities of aqueous [C_nmim][Pro] solutions (n = 4, 8, 12); micellization and the capillary electrophoresis data at 298.15 K // *Colloids and Surfaces A*. 2018, №544. p. 137–143.
2. Dagade D. H. et al. Thermodynamic studies of ionic hydration and interactions for amino acid ionic liquids in aqueous solutions at 298.15 K // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013, №117(4). p. 1031-1043.
3. Fang D. W. et al. Study on physicochemical properties of ionic liquids based on alanine [C_nmim][Ala](n= 2, 3, 4, 5, 6) // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008, №112(25). p. 7499–7505.
4. Dagade D. H. et al. Density and sound speed study of hydration of 1-butyl-3-methylimidazolium based amino acid ionic liquids in aqueous solutions // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014, №79. p. 192–204.

Liquid-liquid equilibria in quaternary systems based on choline chloride

Liubichev D.A.

4th year bachelor student

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

E-mail: dmitrylyubichev@gmail.com

Nowadays chemists all around the globe try to solve actual environmental problems. Particularly, there are issues of reducing emissions of different volatile compounds, improving the technology of production energy from renewable sources and water purification. In all these cases scientists find the road to solution using deep eutectic solvents too [1]. Deep eutectic solvents (DESs) are mixtures based on donor and acceptor of hydrogen bond (HBD and HBA). Such interactions cause the much lower melting point of DES comparing with the individual components. In fact, DESs represent a new wide-spreading kind of solvents, it made mostly from quaternary ammonium salts (especially choline chloride) and different HBDs likewise glycerol, urea and ethylenglycol. Fortunately, developing in this field of searching variety of components state the possibility to construct relevant solvent in exact conditions.

In this contribution we continue the investigations of equilibrium data in DESs choline chloride – dibasic carboxylic acids in alcohol-ester systems [2,3]. Herein we consider the ability to separate mixtures of alcohols with its propionic esters (ethyl propionate, *n*-propyl propionate, *n*-butyl propionate) using choline chloride – urea deep eutectic solvent. 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 NMR-spectroscopy. The extraction performance was characterized with distribution coefficients and values of selectivity for used alcohols.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 16-33-60128 mol_a_dk). The experimental work was facilitated by the equipment of Magnetic Resonance Research Centre at St. Petersburg State University.

References

1. C. Florindo, F. Lima, B. D. Ribeiro, I.M. Marrucho // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 18, 2019, 31-36.
2. A. A. Samarov, M.A. Smirnov, A.M. Toikka, I.V.Prikhodko // *J. Chem. Eng. Data*, 2018, 63, 1877.
3. A. Samarov, N. Shner, E. Mozheeva, A. Toikka // *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, 131, 369.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ III:
ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ
ИОНОВ И РАДИКАЛОВ В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ
ГРАНИЦАХ (ЭЛЕКТРОХИМИЯ,
ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ,
СПИНОВАЯ ХИМИЯ)**

Жюри:

д.х.н., проф. Цирлина Галина Александровна (председатель)

к.х.н., н.с. Пуголовкин Леонид Витальевич (секретарь)

д.х.н., проф. Фельдман Владимир Исаевич

д.ф.-м.н., в.н.с. Боровков Всеволод Игоревич

к.х.н., в.н.с. Модестов Александр Давидович

к.х.н., с.н.с. Рязанцев Сергей Викторович

к.х.н., н.с. Никитина Виктория Андреевна

Исследование влияния условий синтеза на морфологию и электрокаталитические свойства цезиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты

Баранов А.А.

Студент, 5 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия
Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Россия*

E-mail: sbaranov1997@mail.ru

Фосфорновольфрамовая кислота (ФВК) и ее соли применяются в органическом катализе [1] и электрокатализе: для модифицирования мембран [2], носителей электрокатализаторов [3] и в сенсорах [4]. Кислые цезиевые соли ФВК состава $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ особенно интересны для практического применения из-за их нерастворимости в воде, термической стабильности, высокой кислотности и протонной проводимости [5]. Кислые и нейтральные цезиевые соли ФВК представляют собой сферические агломераты из сферических частиц, благодаря чему они обладают большой удельной площадью поверхности.

В данной работе были изучены закономерности формирования цезиевых солей ФВК при варьировании параметров синтеза: температура, pH, концентрация. С ростом концентрации исходного раствора ФВК размер частиц $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ уменьшается вне зависимости от температуры, при которой проводился синтез. Площадь удельной поверхности не зависит от размера частиц, а зависит только от внутренней пористости. pH маточного раствора сильно влияет на морфологию и свойства получаемых солей.

Образцы разной морфологии были испытаны в сенсорах на водород в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Сенсорная ячейка имела состав: $\text{Pt}_{\text{губ}}/\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{PbO}_2$, где испытуемый $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ служил протонпроводящей твердоэлектролитной мембраной, платиновая губка – чувствительным электродом, диоксид свинца – электродом сравнения. Концентрационные зависимости для водородного сенсора для всех видов мембраны имеют не Нернстовский характер, свидетельствующий об установлении компромиссного потенциала.

Использование структурированной мембраны $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ позволило получить водородный сенсор с высокой чувствительностью по водороду (порядка 100 мВ/декаду), имеющий концентрационную зависимость, описываемую единым уравнением 1-го порядка во всем исследованном интервале концентраций водорода 0.01-1% H_2 . Установлено, что образование вторичной микроструктуры нерастворимой соли позволяет на порядок увеличить скорость отклика данной сенсорной системы.

Литература

1. Toshio Okuhara Water-Tolerant Solid Acid Catalysts // Chem. Rev. 2002, 102, 3641–3666.
2. Осипов А.К., Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембраны Nafion и кислых солей гетерополиоксидов $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (M = Rb, Cs) // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 359-365.
3. Цзинь Чжао, Укше А.Е., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Наноструктурные катализаторы на основе платинированных гетерополисоединений для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 5. С. 634-644.
4. Бельмесов А.А., Левченко А.В., Паланкоев Т.А., Леонова Л.С., Укше А.Е., Чикин А.И., Букун Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ // Электрохимия. 2013. Т.49. № 8, С. 926.
5. Ukshe E.A., Leonova L.S., Korosteleva A.I. Protonic condition in heteropoly compounds // Solid State Ionics 1989, 36, 219-223.

Изучение процессов в жидком аноде под действием тлеющего разряда

Батова Н.А., Извекова А.А.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: nadya0bat@gmail.com

В последние годы значительный интерес представляют процессы, протекающие в плазменно-растворных системах под действием газового разряда. Одно из достоинств такого рода систем – это отсутствие потребности в дополнительных химических реагентах: при действии плазмы на раствор в нем появляется широкий набор химически активных частиц, которые обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Эти частицы образуются без использования каких-либо химических реагентов, а плазмообразующим газом может являться окружающий воздух. Подавляющее большинство существующих работ рассматривают системы, где жидкий электрод выступает в качестве катода (ЖК). Системы с жидким анодом до сих пор оставались вне подробного рассмотрения, поэтому их исследование является перспективным направлением изучения. Целью работы было изучение кинетических закономерностей образования продуктов воздействия разряда на воду.

В качестве жидкого анода (ЖА) выступал сосуд с дистиллированной водой. По его дну проходил один медный электрод, в то время как другой находился на расстоянии 5 мм от поверхности раствора. Между катодом и дистиллированной водой загорался тлеющий разряд постоянного тока в атмосфере окружающего воздуха. Сила тока разряда составляла 40 мА. Время обработки варьировалось от 0 до 600 с. Через фиксированное время воздействия разряда проводили определение концентрации пероксида водорода, нитрит и нитрат ионов химическим анализом пробы обработанного раствора, а также рН раствора. Каждую точку получали с использованием свежей порции воды. Воспроизводимость измерений проверяли по результатам 5 измерений, а при расчете погрешности использовали доверительную вероятность 0.95.

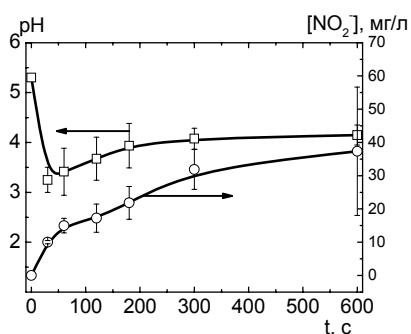


Рис. 1. Изменение pH и концентрации NO_2^- в жидком аноде.

Полученные результаты (рис. 1) показали существенные отличия в кинетике изменения химического состава ЖА под действием разряда, по сравнению с ЖК [1, 2]. Так, в отличие от ЖК системы [1], образования и накопления пероксида водорода не наблюдалось вообще. В ЖК системе pH раствора систематически снижается с увеличением времени обработки, тогда как в нашем случае после резкого падения следует незначительный рост pH. Также не наблюдается характерного для ЖК максимума в концентрации нитрит-ионов при малых временах обработки [2]. В нашем случае нитрит-ионы накапливаются в растворе. Наблюдаемые отличия могут объясняться различием в стадиях инициирования процессов в растворе под действием разряда, так как в случае ЖК раствор подвергается интенсивной ионной бомбардировке, а в нашем случае ЖА, бомбардировке электронами.

Литература

1. Бобкова Е.С., Шикова Т.Г., Гриневиц В. И., Рыбкин В.В. Анализ механизма образования пероксида водорода в разряде постоянного тока атмосферного давления с электролитным катодом // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46, № 1. С. 56 – 59.
2. Шутов Д.А., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В. Сравнительные характеристики плазмохимической деструкции анионных поверхностно-активных веществ сульфанола и лаурилсульфата натрия под действием контактного тлеющего разряда в воздухе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 6. С. 49 – 54.

Элементарные процессы химии токсичных химических соединений: пиридина и хлоруксусных кислот

Волков Н.Д.

Аспирант

Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН

E-mail: volkovnd@outlook.com

Пиридин широко используется в промышленности, в органическом синтезе, в аналитической химии, как растворитель многих органических и некоторых неорганических веществ и в других областях. Реакции токсичного (ПДК = 5 мг/м) третичного амина пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. Поэтому установление его реакционной способности в газовой среде целесообразно. Значительный интерес вызывают хлоруксусные кислоты, которые являются чрезвычайно активными химическими соединениями, негативно воздействующими на природную среду и живые организмы. Они получаются в процессе атмосферной трансформации хлорсодержащих органических соединений. Поэтому очень важно изучить реакции хлоруксусных кислот в окружающей среде, и установить продукты ее распада.

Методом конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена кинетика реакций атомарного фтора с пиридином, моно- и трихлоруксусными кислотами. В роли веществ сравнения использовались 2-фторэтанол и бензол.

Впервые была определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором, которая составила $k = (8.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Установлены основные продукты этой реакции: пиридинил и фторпиридин.

Константы скорости реакции моно- и трихлоруксусных кислот составили $(6 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $(4.6 \pm 1.7) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Литература

1. Волков Н.Д., Морозов И.И., Васильев Е.С. Кинетика реакции атомов фтора с пиридином // Химическая безопасность, 2018, 2, №2, 151 – 157.
2. ГОСТ 13647-78 «Реактивы. Пиридин. Технические условия».
3. McCullough J.P., Douslin D.R., Messerly J.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 4289.
4. NIST Mass Spec Data Center, S. E. Stein, director, “Mass Spectra” in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Doi:10.18434/T4D303 (retrieved October 8, 2018).
5. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid // J. Phys. Chem. A. 2014, 118(23), 4013.
6. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyermann K.H., Hold M. // Kinet. Catal. 2006, 47, 834.

Радиационно-индуцированные превращения CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ в матрицах твердых благородных газов

Волосатова А.Д.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: volosatova@rad.chem.msu.ru

Одной из причин интенсивного исследования спектроскопии, фотохимии и радиационной химии нитрилов в последние годы является их важная роль в химических процессах во взвешенном пространстве. Однако существующие исследования проводились в основном в молекулярных льдах, что не позволяло получать достоверную информацию о механизмах происходящих процессов. Мы применили метод матричной изоляции для детального изучения радиационно-индуцированных превращений HCN и CH_3CN [1, 2]. В данной работе представлены новые сведения о продуктах глубокой деструкции CH_3CN при радиолитизе в матрицах и впервые рассматривается радиолитиз $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ в матрицах твердых благородных газов.

В экспериментах использовали гелиевый криостат оригинальной конструкции на основе криорефрижераторов замкнутого цикла. Смеси CH_3CN или $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ с инертными газами (Ne , Ar , Kr или Xe) в соотношении 1/1000 осаждались на охлажденную подложку криостата, полученные твердые образцы облучались рентгеновским излучением при $T = 6 \text{ K}$. Облученные образцы подвергались фотолизу видимым и УФ-излучением.

Продукты радиолитиза CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии. При облучении CH_3CN до высоких доз образуются изомеры ацетонитрила, радикалы CH_2CN , CH_2NC , CCN и CNC , причем, образование последних двух продуктов является основным направлением радиолитиза при высоких конверсиях CH_3CN . Впервые была обнаружена обратимая изомеризация между CCN и CNC под действием фотолиза. Радиолитиз $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ приводит к формированию изомеров пропилового нитрила, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, HC_3N , и различных межмолекулярных комплексов: $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCN}$ (или HNC), $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCN}$ (или HNC) и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_2=\text{NH}$. На основании экспериментальных данных предложены схемы механизмов радиационно-индуцированных превращений простых нитрилов, и обсуждается их возможное значение для астрохимии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00980).

Литература

1. Kameneva S. V., Tyurin D. A., Feldman V. I. // Radiat. Phys. Chem., 2016, 124, 30.
2. Kameneva S. V., Volosatova A. D., Feldman V. I. // Radiat. Phys. Chem., 2017, 141, 363.

Изучение влияния гидратации ионов сильных электролитов на физико-химические параметры систем

Воробьёва О. В.

Студентка, 4 курс бакалавра

Марийский государственный университет,
институт естественных наук и фармации, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: olia.voro2014@yandex.ru

В настоящее время отсутствуют четкие представления о механизме влияния явлений гидратации на течение жидкости, а при рассмотрении процессов электропроводности представления о гидратации практически не используются.

Целью нашей работы явилось экспериментальное исследование вязкости и электропроводности водного раствора сильного электролита при различных концентрациях и температурах.

Для изучения зависимости вязкости от концентрации были проведены измерения относительной вязкости на вискозиметре Оствальда водных растворов Li_2SO_4 с концентрациями 0,001-0,015 моль/моль при температурах 292,5-313 К. Кривые приведены на рисунке 1 а.

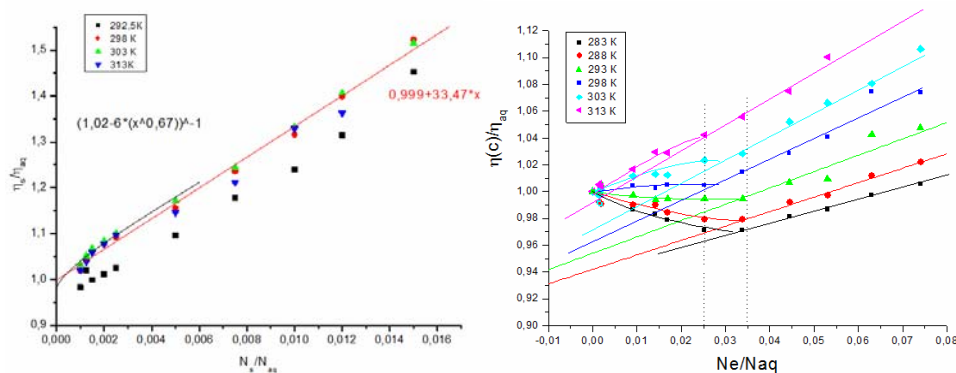


Рисунок 1. График зависимости относительной вязкости от концентрации водных растворов: а - Li_2SO_4 при температурах 292,5-303 К; б - KCl при температурах 293-313 К.

Как наблюдается из графика, с увеличением концентрации вязкость растворов увеличивается. Однако из экспериментальных данных доказано, что в случае хлорида калия зависимость нарушается (рисунок 1 б). Это связано с изменением знака гидратации ионов. Понижение относительной вязкости, наблюдаемое в интервале температур, обычно интерпретируется как «отрицательная» вязкость.[1] В водных растворах Li_2SO_4 изменение знака не происходит.

Для изучения зависимости электропроводности от концентрации растворов электролита нами была измерена с помощью кондуктометра «АНИОН 4100» удельная электропроводность при температурах 292,5-313 К. Удельная электропроводность растет с повышением концентрации электролита. Для любых температур наблюдается такая зависимость. Это объясняется тем, что увеличивается число ионов в растворе. [2] Однако изменение знака гидратации никак не отображается на зависимости электропроводности.

Таким образом, нами были проведены исследования процессов вязкости и электропроводности водных растворов сильного электролита Li_2SO_4 и отмечено, что при концентрациях 0,001-0,015 моль/моль не происходит изменение знака гидратации, так же изменение знака гидратации не проявляется на зависимостях удельной электропроводности водных растворов как хлорида калия, так и сульфата лития.

Литература

1. Самойлов О.Я. Структура водных электролитов и гидратация иона. М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 182 с.
2. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин. – М.: Химия, 2006 – 672 с.

Допированный бором алмаз как электродный материал для высокоэффективных электрохимических сенсоров на основе берлинской лазури

Галушин А.А., Комкова М.А.

Студент 4 курса

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

E-mail: andrgal96@yandex.ru

Допированный бором алмаз (ДБА) является полупроводником p-типа и представляется перспективным электродным материалом, обладающим, по сравнению с наиболее используемыми углеродными электродами, рядом преимуществ: низкие фоновые токи, широкая область рабочих потенциалов, стабильность, коррозионная стойкость [1]. Кроме того, такие ДБА-пленки используются для создания оптически прозрачных электродов, применяемых в спектроскопических исследованиях.

В настоящей работе были исследованы электродные покрытия на основе кремниевых подложек, модифицированных ДБА с различными поверхностными функциональными группами: Н-, N-, O- (ДБА-Н, ДБА-N, ДБА-O, соответственно).

Изучение кинетики электродных процессов проводили в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). Регистрировали ЦВА соответствующих электродов в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ в фоновом электролите. Для системы $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ было показано, что наиболее быстрая кинетика электродного процесса окисления-восстановления гексацианоферрата калия присуща Н-модифицированным ДБА электродам: для таких электродов зарегистрированы ЦВА с достаточно острыми пиками, разнесенными по шкале потенциалов на 0.075 В, что близко к Нернстовской зависимости, тогда как для ДБА-O и ДБА-N электродов разность потенциалов оказалась выше 0.2 В. Более того, вольтамперограмма для ДБА-Н электрода стабильна в течение более 100 циклов развертки потенциала.

Проведено сравнительное исследование кинетики электродных процессов на поверхности ДБА-Н электрода и широко применяемого стеклоуглеродного электрода, определены константы скорости (k^0), которые составили $2.92 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ и $5.03 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (для pH 1.2) соответственно. Константа скорости для ДБА-Н электрода, определенная методом спектроскопии электрохимического импеданса составила $2.52 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ в идентичных условиях. Таким образом, ДБА-Н электрод незначительно уступает стеклоуглеродному электроду с точки зрения кинетики переноса электрона и может быть эффективно использован в качестве электродного материала.

Была осуществлена модификация поверхности ДБА-Н электрода электрокатализатором берлинская лазурь, что позволило создать электрохимические сенсоры на его основе. На циклических вольтамперограммах модифицированных ДБА-Н электродов видна характерная пара пиков, присущих осаждаемому электрокатализатору и соответствующих редокс-переходу берлинская лазурь/берлинский белый.

Аналитические характеристики сенсора на основе ДБА-Н электрода, модифицированного электрокатализатором берлинская лазурь, исследовали в проточно-инжекционном режиме. Линейный диапазон определяемых концентраций H_2O_2 с помощью такого сенсора: от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М. Коэффициент чувствительности для сенсора, рассчитанный как тангенс угла наклона градуировочной зависимости, составил $0.044 \pm 0.005 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ($n=3$, $P=0.95$). При этом ток восстановления H_2O_2 выше фонового тока восстановления кислорода более чем в 300 раз.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант # 18-33-00392.

Литература

1. Macpherson, J.V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research // Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. V.17(5), p. 2935-2949.

**Радиационно-индуцированные превращения комплекса C_2H_2/HCN в условиях
низкотемпературной матричной изоляции**

Драбкин В.Д.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: drabkinvladimir@gmail.com

Изучение фотолиза и радиолиза в конденсированных молекулярных средах, как правило, не позволяет раскрыть детальные механизмы происходящих превращений. Метод матричной изоляции используется для исследования механизмов первичных превращений молекул под действием излучения в отсутствие межмолекулярных реакций. При этом, бимолекулярные комплексы, изолированные в инертных матрицах, являются переходными объектами, в которых можно наблюдать влияние межмолекулярных взаимодействий на протекание первичных радиационно-химических или фотохимических превращений исследуемого соединения. Цианистый водород и ацетилен были обнаружены на Титане и других объектах Солнечной системы [1]. Предполагается, что цианистый водород участвует в формировании предбиологических молекул в космическом пространстве под действием излучений различных энергий. Фотохимия комплекса HCN с ацетиленом исследовалась в низкотемпературной матрице аргона [2]. В данной работе изучается радиационная химия систем HCN/ C_2H_2 в различных матрицах благородных газов (Ar, Kr и Xe). Облучение проводилось с помощью рентгеновской трубки с максимальной энергией 30 кэВ, на всех этапах эксперимента записывались ИК-спектры при температуре 6 К.

В результате работы были получены спектроскопические характеристики и построены кривые расходования комплекса HCN... C_2H_2 в матрицах Ar, Kr и Xe в процессе радиолиза. Было проведено сравнение эффективности расходования изолированных молекул HCN и C_2H_2 в присутствии и отсутствии в системе комплекса. На основании экспериментальных данных были оценены радиационно-химические выходы радиолиза HCN и C_2H_2 , обсуждается влияние окружения (природы матрицы и присутствия в матрице комплексов HCN... C_2H_2) на радиолиз изолированных молекул. Кроме того, идентифицированы основные продукты радиолиза комплекса HCN... C_2H_2 в матрицах твердых благородных газов.

Литература

1. Cordiner M. A. et al. Ethyl Cyanide on Titan: Spectroscopic Detection and Mapping Using Alma // *Astrophys. J.* 2015. vol. 800, no. 1, p. L14.
2. Toumi A., Couturier-Tamburelli I., Chiavassa T., and Piétri N. Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study // *J. Phys. Chem. A.* 2014. vol. 118, no. 13, pp. 2453–2462.

Радиационно-химическое восстановление ионов серебра в водных суспензиях поливинилтриазола: кинетические особенности формирования наночастиц и pH-контроль размеров

Жариков А.А.¹, Зезин А.А.² Зезина Е.А.¹ Абрамчук С.С.¹ Емельянов А.И.³
студент

¹Московский государственный университет им. Ломоносова,
Химический факультет, Москва

²Институт синтетических полимерных материалов Российской Академии наук, Москва

³Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск

E-mail: garikov-aleksey@mail.ru

Металлополимерные нанокомпозиты на основе серебра обладают уникальными свойствами и имеют перспективы использования в оптоэлектронике, нанофотонике, а также при разработке новых каталитических систем. Стабилизированные в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) наночастицы обладают эффективными антимикробными свойствами и могут применяться при разработке антибактериальных препаратов.

Свойства гибридных материалов определяются размерами наночастиц, что определяет интерес к разработке методов, обеспечивающих контроль роста и зародышеобразования. Синтез наночастиц металлов путем радиационно-химического восстановления их ионов в полимерных матрицах происходит в рамках общей стратегии «снизу-вверх» генерации наноструктур и позволяет настраивать размеры путем варьирования термодинамических и кинетических условий синтеза (состава облучаемой системы и мощности дозы облучения). Другим принципиально важным условием контроля размеров наночастиц является характер и степень связывания ионов/наночастиц полимерной матрицей

В данной работе образцы суспензий поливинилтриазол- Ag^+ облучали на рентгеновской установке с эффективной энергией квантов рентгеновского излучения 16–25 кэВ (мощность поглощенной дозы составляла 17 Гр/с).

С использованием оптической спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии показано, что облучение водных суспензий поливинилтриазол- Ag^+ (c ПВТ $2,1 \cdot 10^{-3}$ М, $c\text{Ag}^+$ $8,4 \cdot 10^{-4}$ М и $8,4 \cdot 10^{-3}$ М) при pH 2.0; 2.4 и 6.0 приводит к эффективной генерации металлических наноструктур. Исследовано формирование наночастиц на разных стадиях. Обнаружено, что кинетические кривые накопления имеют сложный характер: на начальных этапах скорость формирования наночастиц ниже, чем при более высоких дозах облучения, что может быть объяснено сравнением вкладов процессов зародышеобразования и роста.

Обнаружено влияние взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц на их размеры и установлена роль степени протонирования макромолекул ПВТ. Так при pH 6.0 (макромолекулы не протонированы) размеры составляют от 2 до 6 нм с максимумом распределения при 3-4 нм; при pH 2.4 (степень протонирования 80%) диаметр становится больше (4-5 нм), более широким оказывается и распределение (1-8 нм). В случае pH 2 (100%) формируются частицы с диаметром 8-10 нм и с наиболее широким распределением (4-18 нм). Таким образом, уменьшение pH системы и увеличение степени протонирования ПВТ приводит к уменьшению контроля процессов сборки и роста наночастиц, и, как следствие, увеличению их средних размеров и ширины распределения по размерам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00608.

Исследование процесса восстановления Cr(VI) и Mn(VII) под воздействием разряда постоянного тока с жидким катодом в кислороде

Извекова А.А., Сунгурова А.В., Батова Н.А.

Студент

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
факультет НХиТ, Иваново, Россия
E-mail: esket@yandex.ru

В настоящее время использование плазменных методов очистки от органических веществ, содержащихся в промышленных сточных водах, является перспективным. Возможности плазменных технологий в отношении очистки воды от неорганических загрязнений практически не изучены. В данной работе исследован процесс применения тлеющего разряда постоянного тока для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Целью работы было исследование возможностей разряда в кислороде для реализации процессов восстановления ионов Cr^{6+} и Mn^{7+} , т.е. перевода их из токсичных форм в менее токсичные Cr^{3+} и Mn^{2+} , выявление влияния параметров разряда и начальной концентрации растворов на эффективность восстановления, а также сравнение результатов с ранее полученными для разряда в воздухе и аргоне.

Разряд постоянного тока атмосферного давления в кислороде возбуждали приложением постоянного напряжения до 4 кВ между металлическим анодом и поверхностью раствора. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

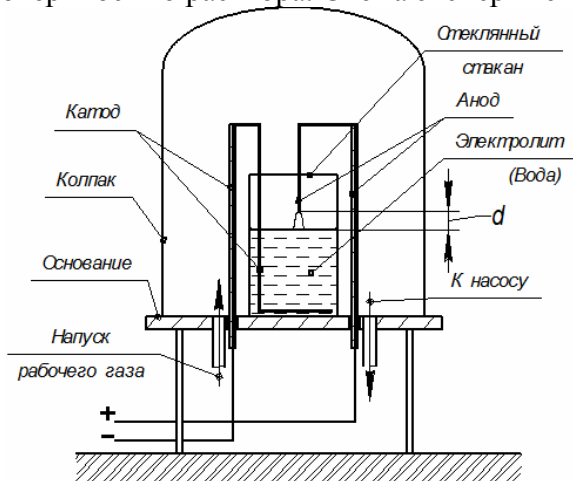


Рис. 1. Экспериментальная установка

Расстояние анод-поверхность электролита составляло 10 мм. Ток разряда меняли в интервале 20-80 мА. Раствор готовили растворением навески бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или перманганата калия (KMnO_4) квалификации ЧДА в дистиллированной воде. Объем обрабатываемого раствора составлял 70 мл. После воздействия разряда в течение определенного времени раствор анализировали на концентрацию бихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по поглощению на длине волны 350 нм, перманганат ионов MnO_4^- на длине волны 550 нм и контролировали pH.

Более подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [1].

В работе обсуждается механизм процессов, связанный с реакциями Cr^{6+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} активными частицами, влияния мощности, вложенной в разряд, проводится оценка энергетической эффективности.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что тлеющий разряд постоянного тока является высокоэффективным методом очистки воды и действие разряда приводит к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} , а Mn^{7+} до Mn^{2+} и Mn^{4+} .

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.

Литература

1. Shutov, D.A., Sungurova A.V., Choukourov A.L., Rybkin V.V. Kinetics and mechanism of Cr(VI) reduction in a water cathode induced by atmospheric pressure DC discharge in air // Plasma Chem. Plasma Process. – 2016. – Vol.36, № 5. – P. 1253-1269.

**Редокс-процессы кислорода на поверхности электродов из карбида титана в
апротонных электролитах**

Исаев В.В.

студент

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Email: balepka212@gmail.com

Литий-воздушный аккумулятор (ЛВА) является одним из перспективных химических источников тока, способным превзойти используемые литий-ионные аккумуляторы по ряду параметров. Однако данная система далека от практической реализации ввиду ряда проблем, в частности деградации материала положительного электрода (как правило, на основе углерода) в ходе циклирования [1]. В качестве альтернативного материала был предложен карбид титана TiC [2]. Однако поверхность карбида титана легко окисляется, при этом продукты окисления пассивируют электрод. Состав, толщина и плотность слоя пассивирующих продуктов могут оказывать существенное влияние на эффективность работы электрода, поэтому исследование электрохимических и химических процессов на данном электроде, а также изучения образующейся пассивирующей плёнки крайне важно для разработки положительного электрода ЛВА.

Циклическая вольтамперометрия дисковых электродов из плотной керамики карбида титана показывает заметное различие скорости пассивации в электролитах на основе различных растворителей. Было продемонстрировано, что с увеличением донорного числа растворителя, которое коррелирует с энергией сольватации лития в данной среде, скорость пассивации падает, кроме того вид кривых ЦВА сильно различается в высокодонорных и низкодонорных электролитах. По кривым ЦВА, полученным при различной скорости развёртки согласно уравнению, описанному Николсоном Р.С. [3], была определена константа скорости переноса электрона. Значение данной константы, измеренной на исходном, а также на «пассивированном» электроде (после 500 циклов заряда-разряда) в рамках этого метода совпадают. Для анализа состава и микроструктуры электроды были охарактеризованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния и растровой электронной микроскопии.

В ходе работы было показано преимущество электролитов на основе высокодонорных растворителей в качестве электролита ЛВА. При этом на данный момент не удалось определить химический состав пассивирующей плёнки, в связи с чем в дальнейшем планируется использование поверхностно-чувствительных методов, в частности РФЭС.

Литература

1. Christensen J.A Critical Review of Li/Air Batteries // Journal of The Electrochemical Society. 2012, 159(2), R1-R30.
2. Thotiyl M.M.O. A stable cathode for the aprotic Li–O₂ battery // Nature Materials. 2013, 12, 1050–1056.
3. Nicholson R.S. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems // Analytical chemistry. 1964, 36, №. 4, 706-723.

Динамика импедансных спектров LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов

Каменский, М.А.

Студент 1 курса магистратуры

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

E-mail: kamenskymisha@yandex.ru

Титанат лития Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) в настоящее время является одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов из-за высокой стабильности его кристаллической решетки в ходе процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития, низкой стоимости, экологической безопасности. Данный материал обладает значениями электронной проводимости около 10⁻¹² Ом⁻¹*см⁻¹ [1] и теоретической удельной емкости 175 мАч/г.

В работе [2] было показано, что использование комбинированного проводящего связующего поли(3,4-этилендиокситиофена)/полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) и карбоксиметилцеллюлозы (CMC) приводит к улучшению функциональных характеристик LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов, а именно увеличению удельной емкости (особенно на высоких токах заряда), мощности и снижению сопротивления переносу заряда в сравнении с LTO-электродами на основе поливинилиденфторида (PVDF).

С целью изучения зависимости вида импедансных спектров и установления кинетических характеристик для редокс-процессов LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов в коммерческом электролите TCE-918 запись спектров проводили до и после регистрации 100 циклов заряд-разрядных кривых. В работе оценены величины внутреннего сопротивления ячеек, сопротивлений переносу заряда и пассивной пленки твердоэлектролитного слоя (SEI), сопоставлены величины коэффициентов диффузии ионов лития для LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов до и после регистрации заряд-разрядных кривых. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено строение слоя SEI, формирующегося при длительном циклировании на поверхности LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов.

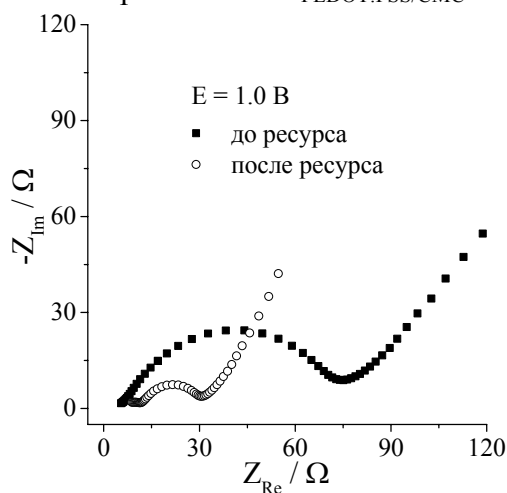


Рис. 1. Импедансные спектры LTO_{PEDOT:PSS/CMC}-электродов до и после заряд-разряда

Благодарности: работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» и «Физические методы исследования поверхности». Финансирование проекта осуществлялось СПбГУ, грант № 26455158.

Литература

1. Bach S., Pereira-Ramos J.P., Baffler N. Electrochemical properties of sol-gel Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 273–276.
2. Eliseeva S.N. et al. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // Solid State Ionics. Elsevier, 2019. Vol. 333, P. 18–29.

Предсказание структурных и спектральных характеристик матрично-изолированного катиона бария

Каморзин Б.Б.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mr.kamorzin@yandex.ru

Интерес к исследованию матрично-изолированного катиона бария в ксеноне в первую очередь обусловлен проблемой обнаружения факта двойного безнейтринного бета-распада атома ксенона, протекаемого по схеме: $\text{Xe}^0 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e^-$. Для детектирования этого события исследуют криопробы взятые из жидкого сверхчистого ксенона [1-2]. Ожидается, что в результате приведённого процесса образующийся дикатион бария частично нейтрализуется окружением, и для подтверждения факта двойного безнейтринного бета-распада необходимо обнаружить следы Ba или Ba^+ . Одним из наиболее перспективных вариантов детектирования является поиск полосы фундаментального перехода Ba^+ , поскольку матрица ксенона прозрачна для излучения в искомом диапазоне длин волн. Однако известно, что матрица инертного газа оказывает влияние на положение фундаментального перехода, и сдвиг центра линии может достигать $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ и более.

Выделить спектральный сигнал в лабораторных условиях, соответствующий катиону Ba^+ в кристаллической матрице ксенона крайне проблематично из-за образования аморфных фаз в процессе кристаллизации, а также невозможности экспериментально приготовить относительно большие концентрации катионов в матрице. Единственная работа, в которой была произведена попытка экспериментального определения положения полосы поглощения катионом бария [2] в твердом ксеноне, была систематически проанализирована Шоном Мак-Каффри [3]. Он показал, что данное соотнесение было ошибочным, и исследуемые линии принадлежали загрязнителю – атому стронция. Таким образом на сегодняшний день актуальная задача определения положения полосы фундаментального электронного перехода катиона Ba^+ в матрице ксенона не решена ни экспериментально, ни теоретически. Данная работа должна ликвидировать данный пробел и на основании теоретического моделирования получить оценку положения полосы перехода.

В настоящей работе проведен анализ стабильности сайтов захвата катиона бария матрицей ксенона. Для описания энергетических и структурных характеристик использована модель парных потенциалов, хорошо зарекомендовавшая себя в случае исследования нейтральных систем [4]. Предложенная модель была модифицирована для случая наличия в матрице заряженного атома при помощи метода поляризуемых точечных диполей. Было обнаружено, что наиболее выгодной конфигурацией является сайт замещения, в котором встраивание происходит по механизму замены одного атома инертного газа на соответствующий атом металла. Основным результатом работы является численная оценка положения и ширины линии фундаментального электронного перехода, полученная на разных уровнях описания поляризации матричного окружения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

Литература

1. Auger M. et al. (EXO Collaboration) // Phys. Rev. Lett. 109, 032505 (2012).
2. nEXO Collaboration // Phys. Rev. A 91, 022505 (2015).
3. Davis B.M., and McCaffrey J.G. // J. Chem. Phys. 144, 044308 (2016).
4. Tao L.-G., Kleshchina N.N., Lambo R., Buchachenko A.A., Zhou X.-G., Bezrukov D.S., and Hu S.-M. // J. Chem. Phys. 143, 174306 (2015).

Энергетический цикл на основе бромид-броматной реакции

Карташова Н.В.^{1,2}, Локтионов П.А.², Гончарова О.А.¹

Аспирант, Студенты

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет
нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: kartashova9natali@gmail.com

Перспективным направлением современной электрохимической энергетики являются проточные редокс-батареи (ПРБ), позволяющие генерировать электричество при проведении электрохимической реакции энергоёмких жидких реагентов. В работе [1] была показана принципиальная возможность проведения процесса электровосстановления бромат-анионов в кислых средах на автокаталитически слабоактивных электродах (например, углеродном) за счёт присутствия следовой концентрации брома. В этом случае протекает каталитический цикл, состоящий из гетерогенной реакции на поверхности электрода для обратимой редокс пары Br_2/Br^- и необратимой гомогенной реакции конпропорционирования $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$. Использование броматов в качестве энергоёмких веществ является перспективной идеей, так как удельные хранимые энергии ПРБ увеличиваются с десятков до сотен Вт*ч/кг.

Основной целью исследований было изучение закономерностей процесса электроокисления бромид-аниона и электровосстановления бромат-аниона в водородно-броматной редокс-батарее. Выделены два основных режима для проведения испытаний разрабатываемого устройства: кислая и щелочная среды. Была проанализирована степень конверсии бромид-аниона в бромат-анион при работе в различных режимах. В результате на экспериментальном образце реактора достигнута степень конверсии превышающая 50% как в кислых, так и в щелочных средах. При этом наилучший результат, имеющий наиболее широкий выход в практику, получен при электрохимической конверсии сернистого бромид-содержащего раствора – экспериментальная степень конверсии бромида в бромат превысила в полтора раза результаты, полученные в щелочной среде. Таким образом, был осуществлен пример реализации заряд-разрядного цикла на основе водород-броматной «химии».

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-03-00574.

Литература

1. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC” mechanism. Theory for stationary 1D regime// *Electrochim. Acta*. 2015. V. 173. P.779.

Кинетические закономерности реакции тригидроксibenзойных кислот с электрогенерированным супероксид анион-радикалом в водных средах

Клецова В.А.

Студент

ГОУ ВПО «Донецкий Национальный Университет», Донецк, Украина

E-mail: yviktoriya-klecova@mail.ru

Опасность любых высокорекреационноспособных соединений в значительной степени зависит от их стабильности. В этом плане супероксид анион-радикалы кислорода ($O_2^{\cdot-}$) весьма опасны, так как время их жизни в водных средах с pH больше 7 продолжительнее, чем у остальных радикальных активных форм кислорода (АФК). Это приводит к высокой стационарной концентрации $O_2^{\cdot-}$ в системе и участию в реакциях, приводящих к различным окислительным повреждениям как в живом организме, так и в окружающих объектах.

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей реакции природных антиоксидантов (АО) – тригидроксibenзойных кислот (НООС–PhOH) с электрогенерированным супероксид анион-радикалом кислорода в фосфатном буфере при pH = 8 и T = 293 ± 2 K на ртутном капаящем электроде (РКЭ).

$O_2^{\cdot-}$ генерировали в процессе катодного электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) до H_2O_2 в щелочных средах. Полярографирование осуществляли в герметичной ячейке с контролем атмосферы и подачей АО в реакционную смесь.

При введении в систему потенциальных акцепторов $O_2^{\cdot-}$ – тригидроксibenзойных кислот наблюдается снижение тока ЭВ O_2 , величина которого пропорциональна концентрации O_2 и его интермедиатов при условии достижения предельного значения. При этом по характерным признакам видно, что в присутствии АО электродный процесс, протекает с последующей химической стадией, приводящей к расходованию деполяризатора. Методом хроноамперометрии определены константы скорости реакции $O_2^{\cdot-}$ с НООС–PhOH (таблица). Наиболее активны в реакции с $O_2^{\cdot-}$ пирогаллолкарбоновая кислота и эфиры галловой кислоты, что связано с их лучшей способностью к диссоциации и образованию большего количества активных ионизированных форм.

Таблица. Параметры антирадикальной активности тригидроксibenзойных кислот в реакции с $O_2^{\cdot-}$ (pH = 8) и с НОО• (pH = 2)

Соединение	$k_{O_2^{\cdot-}}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	$k_{НОО\cdot}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	$\frac{k_{O_2^{\cdot-}}}{k_{НОО\cdot}}$
3-парогаллолкарбоновая кислота	$(8 \pm 3) \cdot 10^4$	$(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^2$	81
Метилгаллат	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(1,57 \pm 0,06) \cdot 10^2$	147
Этилгаллат	$(2,31 \pm 0,13) \cdot 10^4$	$(2,15 \pm 0,11) \cdot 10^2$	112
Галловая кислота	$(1,83 \pm 0,16) \cdot 10^4$	$(3,26 \pm 0,13) \cdot 10^2$	56
Сиреневая кислота	$(0,91 \pm 0,15) \cdot 10^4$	(93 ± 4)	98

При этом константы $k_{НОО\cdot}$ определенные аналогичным образом в цитратно-фосфатном буфере при pH = 2 оказались на 2 порядка ниже, несмотря на то, что в сильно кислых средах присутствует исключительно более активная протонированная форма анион-радикала – НОО•. Причина такого снижения состоит в том, что при pH > 7 образуются активные фенолят-ионы, которые и обеспечивают высокую АРА кислот в отличие от реакций с НОО• в кислых средах, где феноляты вообще не образуются, а присутствуют менее активные молекулярные формы фенолокислот. Это и приводит к снижению констант скоростей реакции в кислых средах в 56-147 раз (Таблица).

Спектрофотометрическое определение степени заряда антрахинон-бромных проточных редокс-батарей

Локтионов П.А.¹, Карташова Н.В.², Гончарова О.А.², Глазков А.Т.²

Студент

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

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: paul.loktionov@gmail.com

Одной из важнейших проблем современной энергетики является разработка систем хранения электроэнергии. Наиболее перспективный подход к решению данной проблемы – использование проточных редокс-батарей (ПРБ), из которых самыми многообещающими считаются антрахинон-бромные ПРБ. Важной задачей является разработка метода определения степени заряда батареи (СЗБ). Одним из вариантов определения СЗБ служит анализ оптических спектров поглощения системы.

В рамках данной работы был проведен полный цикл заряда/разряда антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (ПРБ) с синхронным снятием спектров поглощения оптической-ближней УФ области в проточной спектрокувете собственного производства, установленной со стороны неголита после выхода электролита из мембранно-электродного блока (МЭБ).

Степень заряда ПРБ оценивалась кулонометрическим методом. Спектры поглощения неголита ячейки, соответствующие различным величинам рассчитанной СЗБ, приведены на рис. 1.

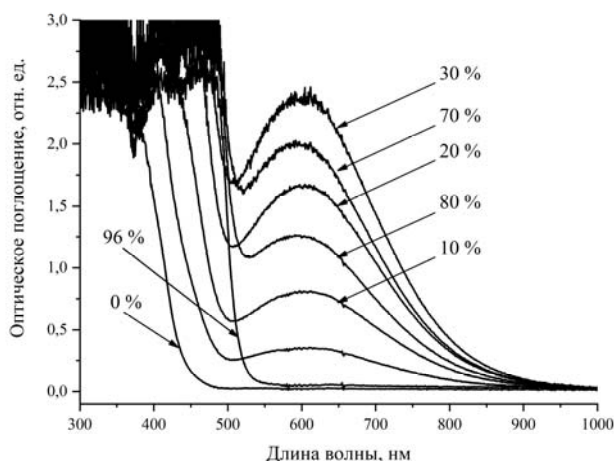


Рис.1. Спектры поглощения неголита на выходе из МЭБ ячейки с электролитами состава 0.5 М AQDS 1М H₂SO₄ + 2 М HBr 1 М Br₂ при разных СЗБ. Длина оптического пути – 250 мкм, T = 40 °С.

Из полученных данных можно получить зависимость экспериментально измеренного оптического поглощения неголита при 600 нм от СЗБ. Полученная зависимость хорошо соотносится с литературными данными [2]. В дальнейшем данную зависимость можно будет использовать для определения СЗБ батарей на основании оптических спектров поглощения неголита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии от «26» сентября 2017 г. № 14.574.21.0150, УИС:RFMEFI57417X0150).

Литература

1. Tong, L., Chen, Q., Wong, A. A., Gómez-Bombarelli, R., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., & Aziz, M. J., UV-Vis spectrophotometry of quinone flow battery electrolyte for: In situ monitoring and improved electrochemical modeling of potential and quinhydrone formation // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(47), 31684–31691.

Оптимизация состава активной массы положительных электродов на основе наночастиц пентаоксида ванадия

Марьина А.В.,¹ Шиховцева А.В.,² Зломанов В.П.³

Студент, 2 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: shuremana@yandex.ru

На сегодняшний день одним из распространенных химических источников тока является литий - ионный аккумулятор (Li-ИА), имеющий широкое распространение среди электронных устройств, промышленных товаров, а также в системах накопления энергии. Основной задачей исследователей является улучшение характеристик Li-ИА и расширение возможностей аккумулирования энергии. Такие электрохимические свойства аккумуляторов как энергоемкость и мощность зависят от свойств активного материала положительного электрода, поэтому исследование новых материалов для таких электродов актуально. Одними из наиболее привлекательных для изучения активных материалов положительного электрода являются наноразмерные частицы пентаоксида ванадия. Это обусловлено такими особенностями как высокая электрохимическая активность, плотность энергии, а также слоистая структура [1].

Целью настоящей работы является установление зависимости электрохимических характеристик материала положительного электрода на основе наночастиц пентаоксида ванадия от его толщины.

В данной работе мы варьируем значением электродной массы: 0.2 г, 0.3 г и 0.4 г. Электрохимические исследования проводились в герметичных двухэлектродных ячейках $\text{Li} / \text{Li}^+ / \text{V}_2\text{O}_5$, собранных в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Электроды готовили из смеси наночастиц V_2O_5 , ацетиленовой сажи и связующего Li-Nafion (80%;10%;10%). Электрохимические измерения проводились на многоканальном потенциостате Р-20х80 (ЭЛИНС, Россия) в режиме гальваностатического заряда-разряда в интервале между 2.0-4.0 В при комнатной температуре. Полученные результаты представлены на рис.1. Обнаружено, что разрядная емкость образца V_2O_5 с электродной массой 0.4 г составила 191 мАч/г при скорости циклирования C/10, что гораздо больше, чем при загрузке электродной массы 0.2 г и 0.3 г.

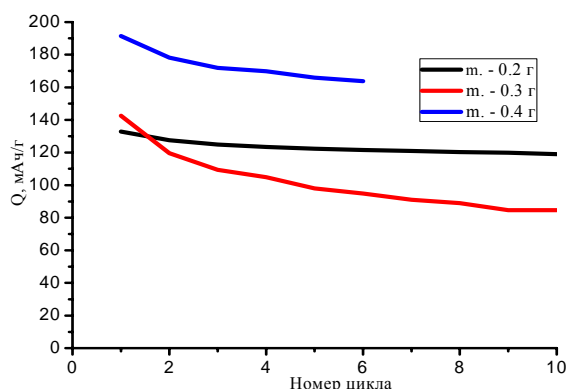


Рис.1. График зависимости разрядной емкости от номера цикла

Литература

1. S. Koike, T. Fujieda, T. Sakai, S. Higuchi // J. Power Sources, 81–82 (1999) 581–584.

Гель-полимерные электролиты с натрий-ионной проводимостью на основе фторированных эпоксидных полимеров аминного отверждения

Могилы Т.Н.

Магистр 2-го года обучения

Химический факультет, Донецкий национальный университет, г. Донецк.

E-mail: mr.t.95@mail.ru

В последние десятилетие особое внимание исследователей направлено на создание натрий-ионных источников тока в качестве дешевой альтернативы литий-ионным аккумуляторам. Однако разработанных электролитных систем с высокими электрохимическими показателями и высокой устойчивостью к электродным материалам крайне мало. Большое внимание уделяется полимерным и керамическим электролитным системам в виду их высокой устойчивости к металлическому натрию.

Основное внимание работы направлено на исследование электролитных систем на основе фторсодержащего эпоксидного полимера аминного отверждения, содержащего в своей структуре также и полярные циано-группы. В ходе поликонденсации фторсодержащего аминокаддукта и эпоксидной смолы в полимере формируется расслоение за счет соориентации фторированных групп полимерной матрицы. Структура полимеров и гель-полимерных электролитов изучена методами малоуглового рассеяния нейтронов и лазерной сканирующей микроскопией. Установлено, что полученные электролиты характеризуются промежуточной структурой между истинным гелем и пористым материалом т.к. содержат в объеме электролита не только гель “полимер-растворитель”, но и кластерные структуры раствора электролитной соли со средним размером 2-3 нм. Данные структуры образуют более сложные надмолекулярные структуры микронного размера.

Благодаря наличию расслоения удалось снизить степень набухания полимера с увеличением проводимости. При этом достигается проводимость в $4 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при степени набухания менее 300 %. Кулоновская эффективность ячейки $\text{Na} \mid \text{ГПЭ} \mid \text{Na}$ более 90 %, а значения t_{Na^+} составляют более 0,55. Установленный механизм переноса зарядов подчиняется уравнению ФТФ, что говорит о переносе зарядов не только в объеме жидкой фазы расслоения, но и в объеме геля “полимер-раствор электролита”. Полученные электролитные системы апробированы в натриевых источниках тока. Реализованы степени конверсии для $\text{CuI} - 0,92$; $\text{PbI}_2 - 0,94$ и $\text{CuS} - 0,63$ при плотности разряда $\text{C}/10$.

Роль кислотно-основного взаимодействия по Льюису в образовании комплексов в возбужденном состоянии

Наумова А.О.,¹ Мельников П.В.²

Аспирант, 3 год обучения

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

²Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Фотохимические реакции протекают через образование эксиплекса (если нет комплекса в основном состоянии). Эксиплексы были открыты в 1950-х годах аспирантом выдающегося германского фотохимика Альберта Веллера, изучавшим тушение люминесценции углеводородов донорами электрона (типа диэтиланилина) в малополярном растворителе [1]. Интенсивность люминесценции закономерно уменьшалась, но при этом в спектре люминесценции появлялась новая, ранее не наблюдавшаяся широкая бесструктурная полоса, лежащая в более длинноволновой области, чем полоса люминесценции исходного углеводорода.

Отечественные исследователи внесли значительный вклад в исследование природы и свойств эксиплексов. Проф. М.Г. Кузьмин считал, что природа связывания компонентов в эксиплексе определяется миграцией энергии электронного возбуждения между компонентами; к.х.н. Н.А. Садовский предполагал другой механизм – перенос электрона от донора электрона к электронно-возбужденному акцептору с последующим удерживанием образующейся пары ион-радикалов кулоновскими силами в малополярном растворителе. Однако обе гипотезы требуют серьезного дополнения. По нашему мнению, существует третья компонента, связывающая частицы, образующие эксиплекс – обмен электронными парами по кислотно-основному механизму Льюиса, причем в некоторых случаях этот вклад может быть решающим.

Для проверки данной гипотезы была проанализирована ранее не изученная система нафталин-BF₃. Квантовохимические расчёты методом DFT в приближении B3LYP

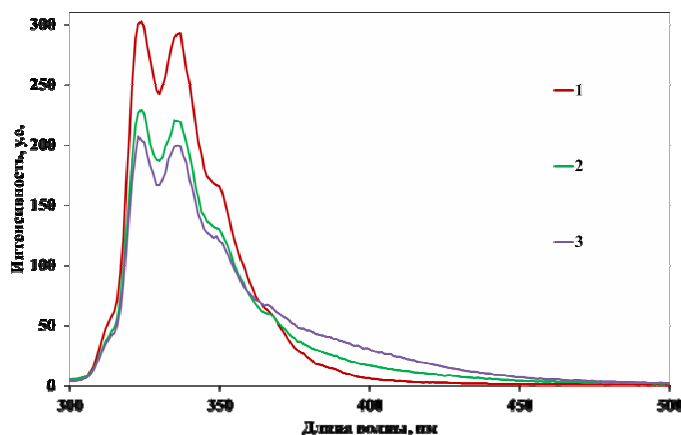


Рис. 1. Спектр люминесценции нафталина (1 - $C=10^{-4}$ М) с разной концентрацией BF₃Et₂O (2 - $C=7 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $C=10^{-3}$ М). Длина волны возбуждения 270 нм

показали, что в основном состоянии компоненты практически не взаимодействуют, однако при возбуждении молекулы нафталина (S₁) наблюдается выигрыш в энергии порядка 8-9 ккал/моль, т.е. должен образовываться эксиплекс. И действительно добавление BF₃Et₂O к раствору нафталина в гексане приводит к тушению люминесценции (рис. 1). В длинноволновой области образуется широкая бесструктурная полоса, как, например, в известной системе нафталин-диметиланилин, образующей синглетный эксиплекс. В нашем случае наблюдаемая полоса менее разрешена спектрально.

Таким образом, в настоящей работе впервые зафиксировано образование эксиплекса по механизму кислотно-основного взаимодействия по Льюису.

Литература

1. Gordon, M., Ware, W.R. The Exciplex, Academic Press Inc. 1975.

Формирование функциональных слоев твердотельной пленочной батареи на основе твердого электролита RbAg_4I_5

Овсянников Н.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

Центр компетенции при Институте проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: nico.ovsyannikov@gmail.com

Имплантируемые химические источники тока (ХИТ) со сроком службы порядка десяти лет и малыми размерами крайне необходимы для применения в медицинских приборах с малым током потребления (например, в кардио- и нейростимуляторах) [1]. Для реализации таких применений представляют интерес твердофазные пленочные системы на основе электролита RbAg_4I_5 и композитов на его основе. Этот электролит имеет рекордно высокую ионную (около 0,25 См/см) и низкую электронную (порядка 10^{-9} См/см) проводимость. Для изготовления батарей на его основе весьма интересен метод аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ), поскольку он позволяет получать покрытия при комнатной температуре, а данный электролит плавится при температуре порядка 230 °С [2]. Из-за низкой температуры плавления RbAg_4I_5 многие традиционные методы нанесения покрытий (термическое осаждение, магнетронное распыление, CVD-процесс) не могут быть применены для получения пленочных батарей на его основе. Также стоит отметить, что используемый в работе метод позволяет получать покрытия с высокой адгезией для различного класса порошков (металлы, керамика, твердые органические соединения), в том числе легкоплавких и композитного состава [3].

Покрытия осаждались в вакуумной камере, в которой с помощью сопла Лаваля формировалась сверхзвуковая струя аэрозоля твердых частиц. Экспериментальная установка оснащена откачной группой со скоростью откачки 150 л/с в рабочем диапазоне давлений 200-500 Па. Из-за нестабильности RbAg_4I_5 в присутствии следов влаги и его низкой стойкости к излучению [2] эксперименты проводились в инертной атмосфере азота при защитном освещении (красный свет). Получение ХИТ производилось последовательным напылением на подложки из граффлекса слоев композитного анода на основе Ag, электролита RbAg_4I_5 и композитного катода. Исследования структуры функциональных слоев методами оптической и сканирующей электронной микроскопии показали возможность образования твердых плотных слоев толщиной до 100 мкм. Максимальный ток разряда полученных методом АОВ единичных тонкопленочных ячеек составил 3.3 мА/см². Вблизи потенциала разомкнутой цепи (0.6 В) ячейки обладали мощностью около 300 мкВт/см², что значительно превосходит потребности имплантируемых медицинских приборов (современные кардио- и нейростимуляторы потребляют не более 60 мкВт). НРЦ полученной батареи, состоящей из трех последовательно соединенных ячеек, сформированных в одном корпусе coin cell, составило 1.8 В, что весьма близко к теоретическому значению ЭДС для системы $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{Me}_4\text{NI}_9$ (1.95 В для сборки из трех ячеек).

Литература

1. Khanna V. K. Batteries for Implants. Implantable Medical Electronics. – Springer, Cham, 2016, С. 167-183.
2. Babanly M. B. et al. Thermodynamic study of the Ag-As-Se and Ag-SI systems using the EMF method with a solid Ag_4RbI_5 electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry. 2009, V. 45, №. 4, P. 399-404.
3. Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P., & Moos, R. An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications // J. Ceram. Sci. Technol., 2015, V. 6, №. 3, P. 147.

Реакционная способность кумаровых кислот в реакции с 2-цианопропан- и 2-амидинопропан-2-пероксилами

Осаулец О.О.

Студент

ГОУ ВПО «Донецкий Национальный Университет», Донецк, Украина

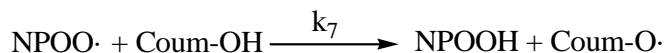
E-mail: oksana_osaulec@mail.ru

В настоящее время фенолпропаноиды являются одной из ведущих групп биологически активных соединений растений. Для исследования их антирадикальных свойств, требуется правильный подбор модельных реакций, который позволил бы объективно оценить их активность *in vitro* в средах имитирующих как жировую фазу, так и физиологические жидкости живого организма.

Целью данной работы является хемилюминесцентное исследование антирадикальной активности (АРА) кумаровых кислот в реакции с 2-цианопропан-2-пероксидом (NPOO[•]) в бензоле и 2-амидинопропан-2-пероксидом (APOO[•]) в фосфатном буфере при pH=7,34 и T=323±2 К.

В качестве акцепторов свободных радикалов использовали природные соединения, которые относятся к группе простых фенолпропаноидов – о-, м-, и п-кумаровые кислоты (Coum-OH). Генераторы свободных радикалов – липофильное азосоединение 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) и гидрофильное – 2,2'-азобис-2-амидинопропандигидрохлорид (AAPH).

При добавлении в систему кумаровых кислот (Coum-OH) как акцепторов пероксирадикалов AIBN наблюдается снижение интенсивности ХЛ-свечения по реакции:



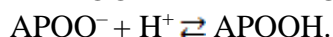
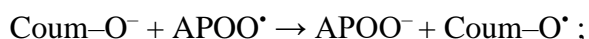
Показано, что в жироподобной среде (бензол) кумаровые кислоты проявили низкую АРА с радикалом NPOO[•] за счет реализации механизма отрыва атома водорода.

В фосфатном буфере с pH=7,35 все изученные гидроксикоричные кислоты активно реагируют с APOO[•]. Определенные константы скорости взаимодействия APOO[•] с Coum-OH на порядок превышают аналогичные величины в реакции с NPOO[•] в бензоле (Таблица).

Таблица. Экспериментальные значения констант (k₇) реакции Coum-OH с NPOO[•] в бензоле и с APOO[•] в фосфатном буфере с pH=7,34. v_i=5·10⁻⁷ моль·л⁻¹·с⁻¹. T=323±2 К.

Соединение	k ₇ , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
	NPOO [•]	APOO [•]
о-кумаровая кислота	2,75±0,12	62,4±2,8
м-кумаровая кислота	4,32±0,21	21,5±1,1
п-кумаровая кислота	11,9±0,5	48,7±1,9

Это связано с реализацией в водных средах быстрого механизма переноса электрона от образующихся фенолят-ионов кумаровых кислот:



Введение в окисляющуюся систему дополнительно соляной кислоты приводит к резкому уменьшению падения ХЛ за счёт снижения АРА кумаровых кислот вследствие подавления их диссоциации на активные ионы. Установленная зависимость реакционной способности кислот от pH среды является критерием реализации в системе механизма переноса электрона.

Ионные жидкости как пластификатор для оптических сенсоров

Похвищева Н.В., Калинин А.В., Пешкова М.А.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: n.v.pokhvishcheva@gmail.com

В различных отраслях науки широко распространены объемные оптохимические сенсоры (оптоды), изготовленные на основе тех же материалов, что и мембраны ионоселективных электродов (ИСЭ). Однако не все компоненты мембран ИСЭ также тщательно исследованы для применения в оптодах. К примеру, ионные жидкости (ИЖ) применяются для увеличения чувствительности ИСЭ, в качестве пластификатора в их мембранах, а также в качестве добавки, стабилизирующей межфазный потенциал, при создании электродов сравнения без жидкостного соединения [1]. Несмотря на то, что ИЖ уже применялись в объемных оптодах, причем как в качестве микрокомпонента, так и в качестве материала матрицы; последнее в основном в газовых сенсорах [2], влияние ИЖ на свойства оптода до сих пор не было систематически изучено.

В данной работе было исследовано, как постепенная замена традиционного пластификатора на ИЖ в составе полимерной оптодной матрицы влияет на характеристики оптодного отклика. Свойства оптодов, содержащих индикаторы ЕТН2439 и ЕТН5350, и ионофоры NaX и NaVI, были исследованы при различном содержании ИЖ в пластифицирующей смеси (Рис. 1). Было замечено три эффекта различной природы. Во-первых, добавление ИЖ значительно смещает рабочий диапазон оптода, что может быть использовано для его настройки. Во-вторых, в то время, как традиционный оптод

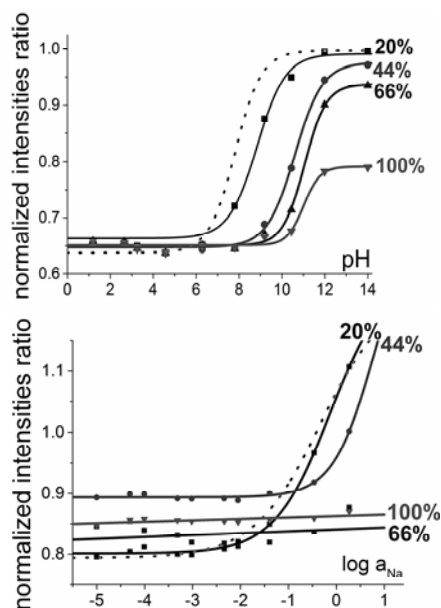


Рис. 1. Отклик оптодов с различным содержанием ИЖ (1-гексил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид) (на графиках указаны процентные содержания ИЖ в пластифицирующей смеси). Пунктиром обозначен отклик оптода без ИЖ.

откликается на соотношение активностей натрия и протона в водном образце, оптоды с содержанием ИЖ выше 50%, перестают проявлять натриевый отклик (Рис. 1, внизу), сохраняя при этом отклик на pH. Таким образом, оптоды с ИЖ превращаются в сенсоры индивидуальной ионной активности, в полном соответствии с [3], где данная задача решалась внесением в мембрану умеренно липофильного электролита. В-третьих, время отклика оптодов, содержащих ИЖ, существенно снизилось с увеличением содержания ИЖ.

В представляемой работе обнаруженным эффектам дается полное экспериментальное подтверждение и теоретическое обоснование.

Литература

1. Cicmil D., Anastasova S., Kavanagh A., et al., Ionic Liquid-Based, Liquid-Junction-Free Reference Electrode // *Electroanalysis* 2011, 23. 1881-1890.
2. Migunova S.V, et al., Applications of Ionic Liquids for the Development of Optical Chemical Sensors and Biosensors // *Analytical Sciences* 2017, 33. 261-274.
3. Stashkova A.E., Peshkova M.A., Mikhelson K.N., Single-ion activity: Optical sensing vs. electrochemical sensing // *Sensors and Actuators B* 2015, 207. 346-350.

Реакционная способность производных гидроксibenзальдегида по отношению к α -гидроксиэтильным радикалам

Разуваева О.И., Стребков А.А.

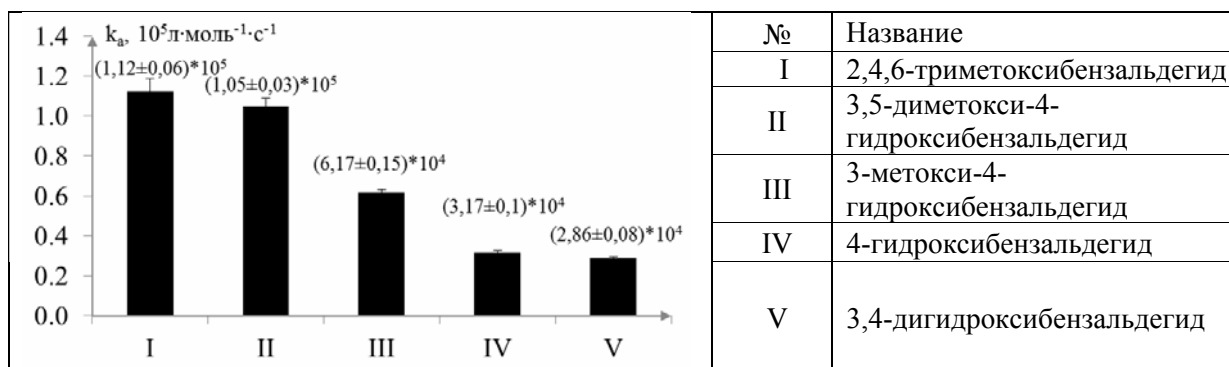
Студент

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
институт материалов современной энергетики и нанотехнологии - ИФХ,
Москва, Россия

E-mail: olga.razuvaeva@yandex.ru

Ароматические кислоты, спирты и альдегиды широко распространены в растительном мире и используются в промышленности в частности как лекарственные препараты. Для оптимизации применения данных соединений необходима информация об их устойчивости и реакционной способности по отношению к радикальным интермедиатам, образующихся при действии различных факторов на исходные объекты [1]. Одним из таких факторов может быть ионизирующее излучение.

Определение констант скорости методом стационарного радиолитического монорадикальной системы «гидроксиэтильный радикал - производные 4-гидроксibenзальдегида» является весьма информативным методом, позволяющим судить о способности вещества перехватывать свободные радикалы. Изучение кинетики исследуемой системы позволило заметить, что с ростом метоксизаместителей в гидроксibenзальдегиде способность нейтрализовать гидроксиэтильный радикал увеличивается.



По ультрафиолетовым и масс-спектрам удалось идентифицировать продукты реакции, а так же предположить механизм взаимодействия альдегида с гидроксиэтильным радикалом.

Литература

1. Самович С.Н., Бринкевич С.Д., Едимечева И.П., Шадыро О.И. Антирадикальные и антиоксидантные свойства ароматических спиртов, альдегидов и кислот // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8 Минск, 2012. Стр. 217-220.

Изучение кинетики образования продуктов деструкции паров хлорсодержащих соединений в плазме барьерного разряда

Тюканова К.А., Гуцин А.А., Квиткова Е.Ю., Извекова Т.В., Ключкина А.И.

Студент

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
факультет НХиТ, Иваново, Россия
E-mail: tyka-ksenia@mail.ru*

В настоящее время ученые акцентируют внимание на проблеме качества атмосферного воздуха, связанного с его загрязнением летучими органическими соединениями (ЛОС). Особенную опасность для здоровья людей представляют хлорированные ЛОС, так как зачастую обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. К современным технологиям обезвреживания газовых выбросов от различных токсичных соединений относят передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes), успешно используемые для обезвреживания газовых выбросов от ЛОС. Имеются ряд работ, посвященных использованию низкотемпературной плазмы в качестве эффективного способа защиты окружающей среды, однако изучению кинетических закономерностей образования продуктов деструкции в них уделяется гораздо меньшее внимание. Поэтому целью исследования являлось изучение кинетики образования продуктов, образующихся в процессе деструкции паров 1,4-дихлорбензола (1,4-ДХБ) в плазме барьерного разряда.

1,4-ДХБ является высокотоксичным и устойчивым к естественным процессам окисления загрязнителем, поступающим в объекты окружающей среды в результате хозяйственной деятельности человека.

Эксперимент проводился в реакторе диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с коаксиальным расположением электродов в среде кислорода. Более подробное описание экспериментальной установки и методики исследования приведено в работе [1]. Результаты экспериментов позволили установить, что процесс окисления исследуемого загрязнителя протекает по двум направлениям: деструкция с образованием карбоновых кислот, альдегидов, CO, CO₂ и формирование твердого продукта полимеризации. Оценки балансов по «хлору» и «углероду» показали, что они в максимуме сходятся на 60 % и 90 % соответственно. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии пленки твердого продукта показали, что он сильно окислен (содержание O₂ – 34.5 %) и сильно обеднен хлором (в исходном 1,4-ДХБ содержание Cl – 48 %, а в полимере – 2.3 %).

Изучение кинетических закономерностей позволило предложить вероятный механизм процессов деструкции 1,4-ДХБ в ДБР, где первоначальным этапом является раскрытие бензольного кольца в газовой фазе с дальнейшим образованием димеров карбоновых кислот, которые диффундируют к электроду и диэлектрическому барьеру, и в последствии наблюдается дальнейший рост молекулярной массы (увеличение цепи) твердофазного продукта. Параллельно протекают процессы отрыва от молекулы исходного соединения хлора, который в газовой фазе образует Cl₂. Следующим этапом превращений является деструкция образовавшихся продуктов до CO и CO₂.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ДБР является высокоэффективным методом очистки газовых смесей от хлорорганических летучих соединений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

Литература

1. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Yu., Shutov D.A., Rybkin V.V. Destruction of 2,4 dichlorophenol in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. Т. 37. № 5. С. 1331–1341.

Электрохимические свойства $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$

Уринцев Д.И., Косая М.П.

Студент

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

E-mail: danil.urintsev@mail.ru

Фторуглероды (перфторированные углеводороды) – инертные и нетоксичные соединения, перспективные в качестве компонентов композиционных материалов с высокой термической, химической и фотостабильностью, а также диэлектрических материалов [1]. К этому классу соединений можно отнести трифторметилированные фуллерены, отличительными особенностями которых является акцепторные и флуорофорные свойства, обусловленные наличием поликонденсированных неопределённых пяти- и шестичленных циклов [2]. Было показано, что, за исключением нескольких случаев, наблюдается линейная корреляция между первыми потенциалами восстановления и теоретически рассчитанными энергиями нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) [2]. Однако для ряда трифторметилфуллеренов подобные исследования оказались затруднены ввиду недостаточной растворимости в типично используемых электролитах. В настоящей работе на примере S_6 -симметричного $C_{60}(CF_3)_{12}$ [3] показано, что данная проблема может быть решена использованием в качестве компонента электролита перфторированных органических растворителей.

Трифторметилфуллерен $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован, выделен в индивидуальном виде и спектрально охарактеризован. Электрохимические свойства соединения были установлены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Используя перфторированные растворители впервые удалось добиться достаточной растворимости данного соединения при комнатной температуре и оптимизировать условия электрохимического анализа. Впервые были получены достоверные данные о электрохимическом поведении $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$, показано, что восстановление протекает электрохимически обратимо при потенциале -0.8 В относительно фуллерена $C_{60}^{0/-}$. Разработанная методика может быть рекомендована для исследования ряда других малорастворимых трифторметилфуллеренов и родственных соединений.

Литература

1. Lemal D.M. Perspective on Fluorocarbon Chemistry // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69, № 1. P. 1–11.
2. Kosaya M.P. et al. Facile separation, spectroscopic identification, and electrochemical properties of higher trifluoromethylated derivatives of the [70]fullerene // Chem. - Asian J. 2018. Vol. 13, № 15. P. 1920–1931.
3. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. Selective Synthesis of a Trifluoromethylated Fullerene and the Crystal Structure of $C_{60}(CF_3)_{12}$ // Angew Chem Int Ed. 2006. Vol. 45. P. 1971–1974.

Отрицательные электроды на основе смеси кремний-графен для литий-ионных аккумуляторов

Файзуллин Р.З.¹, Евщик Е.Ю.²

студент

¹Московский Государственный Университет им. М.Ю. Ломоносова, г. Москва, РФ

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, РФ

E-mail: zullinrusse@gmail.com

Значения емкостей современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) ограничены. Увеличить емкость без увеличения габаритов аккумулятора представляется возможным за счет увеличения емкости одного из электродов. В качестве замены для используемого в современных аккумуляторах графита можно рассмотреть кремний, теоретическая емкость которого почти в 10 раз выше, чем у графита [1]. Но пока использование кремния затруднено тем, что в ходе цикла зарядки-разрядки его объем увеличивается в несколько раз, что приводит к разрушению электрода [2]. Решением данной проблемы может быть использование графена как вспомогательной проводящей добавки в силу его хорошей проводимости, гибкой структуры, а также высокой удельной площади [3].

В работе [4] средняя разрядная емкость составила 2875 мАч/г после 30 циклов заряда-разряда при соотношении графена к кремнию равным 2 к 1. В работе [5] соотношение кремния к графену составило 1 к 4, емкость на 100ом цикле составила 800 мАч/г, что свидетельствует о стабилизации кремния графеном.

В данной работе для изготовления отрицательных электродов использованы механические смеси коммерческого графена марки GraphenLab, кремния, полученного методом плазмохимического синтеза, и ацетиленовой сажи. Соотношение кремния к графену в электродах было 2:1, 3:1 и 4:1, а также был изготовлен контрольный электрод без добавления графена. Электроды были изготовлены методом струйной печати при помощи аэрографа.

На основе полученных образцов были собраны двухэлектродные электрохимические ячейки. Электрохимические свойства ячеек были исследованы методом гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии при помощи многоканального потенциостата Р-20Х80 (Элинс, Россия). Методом гальваностатического циклирования было установлено, что наилучшие характеристики показал электрод с соотношением кремния к графену равным 3 к 1. Количество циклов заряда-разряда составило 25. Емкость на 25ом цикле составила 900 мАч/г. Работа выполнена в Центре компетенции НТИ при ИПФХ РАН.

Литература

1. Hongtao Zhang, Hui Xu // Solid State Ionics 263, 2014, pp. 23–26.
2. Sharma R.A., Seefurth R.N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123. pp.1763-1768.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Materials, 2007, V. 6, pp. 183-191.
4. Hongfa Xiang, Kai Zhang, Ge Ji, Jim Yang Lee, Chanji Zou, Xiaodong Chen, Jishan Wu Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability // Carbon, 2011, V. 49, pp. 1787-1796.
5. Jia-Zhao Wang, Chao Zhong, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries // Electrochemistry Communications, 2010, V. 11(11), pp. 1467-1470.

Электрохимические свойства гель-полимерных электролитов на основе полиакрилонитрила (ПАН) для натрий-ионных аккумуляторов

Ходорко О.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: hodorkoolga2013@mail.ru

Гель-полимерные электролиты имеют многочисленные преимущества по сравнению с жидкими электролитами для металл-ионных аккумуляторов. Полиакрилонитрил перспективен в качестве компонента гель-полимерных электролитов, но в настоящее время недостаточно широко используется в этой области по сравнению с другим известным полимером – полиэтиленоксидом.

Целью данной работы является синтез гель-полимерных электролитов на основе сополимера акрилонитрила и метилакрилата с пропиленкарбонатом в качестве пластификатора, исследование проводимости по ионам натрия в зависимости от концентрации соли и природы аниона в температурном интервале от -20 до 60 °С, определение практически важных параметров прототипов натрий-ионного аккумулятора с гель-полимерным электролитом.

Для измерения проводимости гель-полимерных электролитов использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. Образцы помещали между двумя одинаковыми обратимыми по ионам Na^+ электродами состава: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ячейки для гальваностатического циклирования собирали с использованием металлических натриевых анодов, катодов – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и гель-полимерных электролитов на основе исследуемого сополимера.

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости удельной и эквивалентной электропроводности по ионам натрия от концентрации соли в системах с NaClO_4 и NaPF_6 . Было обнаружено, что гель-полимерные электролиты на основе сополимера акрилонитрила и метилакрилата обладают высокой ионной проводимостью при комнатной температуре до $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ См}^{-1}$ (при использовании соли NaClO_4), до $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ См}^{-1}$ (при использовании соли NaPF_6). Подобраны оптимальные условия для достижения максимальной проводимости полимерной мембраны.

В результате измерений температурных зависимостей было найдено, что все образцы гель-полимерного электролита демонстрируют аррениусовский характер зависимости проводимости с энергией активации 10-14 кДж/моль. Такая энергия активации характерна для вязкостного течения пластификатора, а не движений цепи полимера. Таким образом, проводимость в исследуемых гель-полимерных электролитах протекает главным образом по внутримембранным каналам, заполненным пластификатором.

Также в результате работы было проведено циклирование прототипов Na-ионных аккумуляторов с исследуемыми гель-полимерными электролитами при скоростях заряда/разряда до 10С как при комнатной температуре, так и при температуре -20 °С. При комнатной температуре была получена емкость близкая к теоретической (117мАч/г), а при температуре -20 °С емкость умеренно снижалась до 70-80 мА ч/г в зависимости от скорости заряда/разряда. Прототипы показали стабильное циклирование практически без уменьшения емкости как при комнатной температуре, так и при отрицательных температурах. Результаты работы свидетельствуют о том, что гель-полимерный электролит на основе полиакрилонитрила может успешно применяться в металл-ионных аккумуляторах нового поколения на основе ионов натрия, в том числе, и при отрицательных температурах, что очень важно для развития электротранспорта в Российской Федерации.

**Исследование процессов обезвреживания стоков, содержащих фармпрепараты, в
диэлектрическом барьерном разряде**

Чугунов Р.Н., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю.

Студент

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

факультет НХиТ, Иваново, Россия

E-mail: bur_1981@mail.ru

В связи с ростом востребованности населения планеты в различных лекарственных препаратах (в том числе антибиотиках), все чаще стали появляться сведения об их обнаружении в компонентах окружающей среды, в частности в водных объектах. Концентрации этих соединений могут быть незначительны, однако даже микроколичества таких веществ могут нанести серьезный вред биоте и человеку. Поэтому вопрос очистки воды от этих соединений стоит очень остро.

Среди перспективных методов очистки стоков от трудноокисляемых соединений все большее применение находят так называемые передовые окислительные технологии (AOPs), к которым относится диэлектрический барьерный разряд (ДБР). Эти методы успешно зарекомендовали себя, в том числе для деструкции различных фармацевтических препаратов [2].

В данной работе представлены результаты экспериментов, показывающих возможность обезвреживания в ДБР фармсодержащих стоков, на примере водных растворов тетрациклина.

Эксперимент проводился на установке, описанной в работе [1]. Выявлено, что степень деструкции тетрациклина в ДБР в диапазоне начальных концентраций 0,02-0,1 г/л достигает 75-89 %.

В качестве основных промежуточных и конечных продуктов деструкции тетрациклина регистрировались карбоновые кислоты, альдегиды, нитрат-ионы и ионы аммония в жидкой фазе, а также СО и СО₂ в газовой фазе. Оценки показывают, что содержание СО и СО₂ в продуктах деструкции составляет около 20 %, т.е. доминирующими продуктами разложения тетрациклина являются карбоновые кислоты, доля которых достигает 75 %.

Для оценки экологической целесообразности использования ДБР для очистки стоков была проведена оценка токсичности модельных водных растворов тетрациклина методом биотестирования по выживаемости пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus и рыб *Poecilia reticulata* Peters до и после обработки.

Результаты биотестового анализа модельных растворов тетрациклина на ракообразных *Daphnia Magna* (дафнии) показали, что все растворы тетрациклина оказывали острое токсическое действие на тест-организмы, а для рыб *Poecilia Reticulata* Peters (гуппи) – модельные растворы оказывали хроническую токсичность.

После обработки в ДБР токсичность растворов тетрациклина снижалась в среднем в 25 раз (для дафний) и в 20 раз (для гуппи) по сравнению с исходными модельными растворами.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ДБР может быть использован в качестве одной из ступеней очистки воды от фармацевтических препаратов, в частности, тетрациклина.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

Литература

1. Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Plastinina N.A., Rybkin V.V // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31(4). p. 573–583.
2. Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I. // Water Research, 81 (2015) p. 124-136.

Поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофен) как основа электрохимических ДНК-сенсоров: синтез и исследование методом циклической вольтамперометрии

Шавакшина В.А., Андреев Е.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: veraleksandrovna@mail.ru

В последние годы значительно вырос интерес к ДНК-сенсорам, их применяют при решении таких актуальных задач, как детектирование микроорганизмов, ранняя диагностика онкологических заболеваний. Высокая селективность – основное преимущество ДНК-сенсоров, поскольку распознавание происходит в результате высокоспецифичной гибридизации. В то же время разработка электрохимических сенсоров является перспективным направлением, так как они имеют небольшие размеры, обладают экспрессностью и высокой чувствительностью. Для создания электрохимического ДНК-сенсора необходимо иммобилизовать ДНК на модифицированной поверхности электрода. В качестве основы для ДНК-сенсора особый интерес представляет проводящий полимер поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофен) (ПЭДОТ- N_3), поскольку азидные группы, вступая в клик-реакции с молекулами, содержащими ацетиленовую группу, позволяют провести функционализацию с высокими выходами [1]. В литературе отсутствуют данные о получении ПЭДОТ- N_3 в водной среде, в связи с этим целью работы был синтез и исследование свойств данного полимера.

В работе впервые получили ПЭДОТ- N_3 в водной среде. Оптимизировали диапазон линейной развертки потенциала при полимеризации ЭДОТ- N_3 на планарных электродах.

Для функционирования большинства электрохимических ДНК-сенсоров необходимы редокс-медиаторы, поэтому важно исследовать процессы, происходящие на модифицированном электроде в растворе, содержащем медиатор. Кинетику переноса заряда между $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ и ПЭДОТ- N_3 исследовали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) в фосфатном буферном растворе (рН 7.0). Из данных ЦВА, зарегистрированной при разных скоростях развертки потенциала, определили значение стандартной электрохимической константы.

В режиме ЦВА также исследовали незамещенный поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), полученный в аналогичных условиях. По сравнению с ПЭДОТ емкостные токи на вольтамперограмме ПЭДОТ- N_3 значительно меньше, что может указывать на иную морфологию поверхности замещенного полимера. Другая особенность изучаемого полимера – разность потенциалов катодного и анодного пиков, которая является характеристикой электрохимической обратимости. Для ПЭДОТ, осажденного на поверхности электрода, данная величина составляет 95 мВ, разность потенциалов для ПЭДОТ- N_3 – 68 мВ.

В дальнейшем планируется всестороннее изучение ПЭДОТ- N_3 , включая метод спектроскопии электрохимического импеданса, атомно-силовую, электронную микроскопию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00264).

Литература

1. Daugaard A.E. Conductive polymer functionalization by click chemistry // *Macromolecules*. 2008, №41. p.4321-4327.

Изучение кинетики образования продуктов деструкции 2,4-дихлорфенола в плазме барьерного разряда в присутствии силикатного адсорбента

Шаронов А.В., Гуцин А.А., Гусев Г.И. Извекова Т.В., Шейченко М.В.

Студент

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

факультет НХиТ, Иваново, Россия

E-mail: a.sharonov.97@mail.ru

Хлорорганические соединения оказывают прямое токсичное действие на организм животных и людей, они обладают высокой канцерогенной активностью и способностью накапливаться в организме. 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) является одним из приоритетных загрязнителей окружающей среды, что связано с его широким применением в хозяйственной деятельности человека.

Плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР) относится к передовым окислительным технологиям (АОР-технологии). Комбинирование различных физико-химических методов очистки может позволить не только увеличить степень удаления из воды исходного загрязнителя, но и снизить суммарную токсичность растворов.

В данной работе приведены результаты исследования деструкции 2,4-ДХФ, присутствующего в воде, при обработке в совмещенных плазменно-сорбционных процессах.

Схема экспериментальной установки представлена в [1]. Концентрация 2,4-ДХФ в воде во всех опытах составляла 100 мг/л. Мощность, вкладываемая в разряд, изменялась в пределах 1-4 Вт/см³. В качестве плазмообразующего газа использовался O₂, с расходом 500 см³/мин. Концентрация 2,4-ДХФ определялась методом газовой хроматографии, на хроматографе «Хроматек 5000.2».

Оценка возможных продуктов деструкции 2,4-ДХФ показала, что в растворе были обнаружены альдегиды, карбоновые кислоты (КК), хлорид-ионы и оксиды углерода. Концентрация альдегидов в воде при увеличении времени контакта с разрядной зоной реактора от 1,2 секунд до 2,4 секунд снижается, что говорит о том, что они являются промежуточными продуктами и дальнейшее увеличение времени обработки раствора приводит к снижению их содержания в водном растворе. При увеличении времени контакта с разрядной зоной от 1,2 до 2,4 секунд, величина рН воды возрастает с 4,9 до 6,7, и одновременно в растворе происходит снижение концентрации КК с 0,32 до 0,12 мг/л.

Как и в случае с альдегидами, КК окисляются до более простых продуктов – СО, СО₂ и Н₂О. Дальнейшему окислению, образующихся, органических продуктов способствует то, что они сорбируются на поверхности диатомита, а не выводятся из реактора, что приводит к увеличению актов их взаимодействия с активными частицами плазмы. В качестве критерия полноты деструкции 2,4-ДХФ служит значение концентрации СО₂ в рассматриваемой системе, измерения которой показали, что она составляет порядка 90-95 % от начального содержания углерода.

Таким образом, плазменно-сорбционный метод может эффективно использоваться в системах водоочистки для удаления персистентных и высокотоксичных загрязнителей, а в качестве продуктов деструкции будут образовываться менее токсичные соединения, чем исходные загрязнители.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

Литература

1. Gushchin, A.A., Grinevich, V.I., Shulyk, V.Y., Kvitkova, E.Y., Rybkin, V.V. Destruction Kinetics of 2,4-Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 38(1) (2018) 123-134.

Изучение процесса деструкции органических красителей в плазме ДБР

Шейченко М.В., Гусев Г.И., Гуцин А.А., Шаронов А.В., Гриневич В.И.

Студент

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

факультет НХиТ, Иваново, Россия

E-mail: alienmasha_24@mail.ru

Одна из глобальных экологических проблем современности – загрязнение окружающей среды, в том числе поверхностных и подземных вод, обусловленное сбросом в природные водоемы неочищенных или недостаточно очищенных бытовых, промышленных и ливневых сточных вод. Использование синтетических органических красителей в современных текстильных технологиях приводит к интенсивному загрязнению гидросферы. Поэтому, удаление красителей из сточных вод становится основной экологической проблемой текстильной промышленности. Экспериментальные исследования показали, что красители из водных растворов могут быть удалены с использованием продвинутых окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes). Таким образом в качестве одного из возможных способов очистки сточных вод от красителей может использоваться диэлектрический барьерный разряд. Поэтому, целью данной работы было изучение процессов деструкции красителей в плазме ДБР на примере метиленового синего и родамина В.

Эксперимент проводился в реакторе диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с коаксиальным расположением электродов в среде кислорода. Более подробное описание экспериментальной установки и методики исследования приведено в работе [1]. Результаты экспериментов позволили установить, что при обработке модельных растворов протекают процессы деструкции, присутствующих в них красителей.

Исследование кинетических закономерностей показало, что на эффективность протекающих процессов влияют начальная концентрация загрязнителя, объемный расход обрабатываемого раствора и мощность, вкладываемая в разряд. Анализ полученных результатов показал, что для обоих красителей характерны степени деструкции порядка 80-90 %, а основными параметрами, влияющими на эффективность деструкции, являются объемная мощность, вкладываемая в разряд и расход подаваемого раствора, содержащего краситель.

По результатам работы можно сделать вывод, что ДБР может быть использован для деструкции загрязнителей, присутствующих в воде, с более высокими степенями очистки по сравнению с традиционными методами очистки. Использование предложенной системы очистки также позволяет снизить концентрации промежуточных и конечных продуктов его разложения, что позволяет исключить вторичное загрязнение окружающей среды.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

Литература

1. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Yu., Shutov D.A., Rybkin V.V. Destruction of 2,4 dichlorophenol in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. Т. 37. № 5. С. 1331–1341.

Влияние локализации реагентов и межфазной разницы потенциалов на кинетику хемилюминесцентных реакций люминола и N-октиллюминола с гипохлоритом в мицеллах

Янькова Т.В.

Аспирант, 3го года

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

E-mail: yankovatatyana@yandex.ru

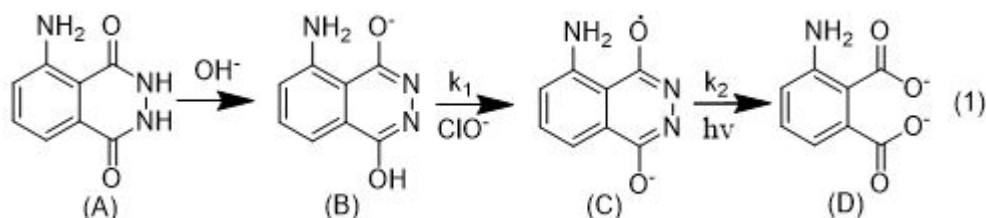
Хемилюминесцентная реакция люминола широко используется в аналитических целях [1]. В биохимических исследованиях [2] и во многих реальных объектах анализа, зачастую присутствуют поверхностно-активные компоненты биологических мембран, влияние которых на хемилюминесцентную реакцию люминола систематически не изучалось. В связи с этим возникает необходимость исследовать эту хемилюминесцентную реакцию в организованных молекулярных системах – мицеллярных, везикулярных и других, моделирующих биологические мембраны. Мицеллярная среда может также дать дополнительную возможность управления хемилюминесцентными реакциями, прежде всего для повышения их эффективности.

В нашей работе мы провели сравнительное исследование кинетики хемилюминесцентной реакции люминола, локализуемого в водной фазе [21], и его гидрофобного аналога – N-октиллюминола, локализуемого в мицеллярной фазе с гипохлорит-ионом в ряде анионных и неионогенных мицелл при различных концентрациях поверхностно-активных веществ (ПАВ) с целью выявления влияния локализации реагентов в мицеллах и межфазной разницы потенциалов на кинетику хемилюминесцентных реакций.

Нами было показано, что нарастание и затухание хемилюминесценции люминола и N-октиллюминола удовлетворительно описывается двухэкспоненциальной зависимостью, причем эффективная константа скорости нарастания интенсивности хемилюминесценции прямо пропорциональна концентрации гипохлорит-иона.

Было определено, что в присутствии N-октиллюминола ККМ сдвигается в область меньших концентраций ПАВ, возможно, за счет встраивания N-октиллюминола в мицеллы с соответствующим уменьшением эффективного значения ККМ.

Мы исследовали зависимости констант скорости накопления и расходования промежуточного продукта (С) от концентрации анионных и неионогенных ПАВ (Схема 1). Определили влияние полярности и зарядности на хемилюминесцентную реакцию N-октиллюминола с гипохлоритом. А также изучили влияние специфики ассоциации молекул и ионов в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ), увеличивающей эффективную локальную концентрацию реагентов.



Литература

1. Marquette, Ch.A., Blum, L.J. Applications of the luminol chemiluminescent reaction in analytical chemistry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, №385. p.546–554.
2. Meng, L., Zi-Yue, W., Chun-Yang, Z. Recent Advance in Chemiluminescence Assay and Its Biochemical Applications // *Chin. J. Anal. Chem.* 2016, №44(12). p.1934–1941.
3. Янькова Т.В. Организованные молекулярные системы в хемилюминесцентной реакции люминола // *Материалы Международного молодежного научного форума "ЛОМОНОСОВ-2018". Секция "Инновации в химии". МАКС Пресс Москва, 2018. С. 904–904.*

Electrochemical performance of K-ion batteries utilizing the ether-based electrolytes with the different electrolyte salt concentrations

Natalia Katorova¹, Dmitry Rupasov¹, Stanislav Fedotov¹, Nikita Luchinin², Keith Stevenson¹
Artem Abakumov¹
2nd year Ph.D. student

¹Skolkovo Institute of Science and Technology, Center for Energy Science and Technology,
Moscow, Russia

²Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: natalia.katorova@skolkovotech.ru

Our everyday life requires a lot of energy sources for portable electronics, which operate based on metal-ion battery technology. Lithium is broadly believed to be the best alkali metal for high energy density batteries in terms of the lightest atomic weight and the lowest standard potential among all alkali metals. However, sodium-ion and potassium-ion batteries have been considered as a possible alternative to lithium-ion batteries, due to the abundance and nontoxicity of sodium and potassium, which offer promises for cost-effective and environment friendly battery technology. However, potassium-ion batteries are expected to exhibit better energy density characteristics and, consequently, the increased amount of studies has been performed in recent years to attain the capacity and energy characteristics of potassium-ion batteries being competitive to the lithium-ion one [1]. However, the electrolyte choice has been observed to be the bottleneck for the stable electrochemical performance of the potassium-ion batteries in terms of the formed solid electrolyte interface (SEI) and cathode electrolyte interface (CEI).

In the presented research the drawbacks of the conventional carbonate-based electrolyte usage are shown. Moreover, the advantages provided by the diethylene glycol dimethyl ether (so-called diglyme) as a solvent is considered. The effect of salt concentration in diglyme-based electrolytes on cycling performance of promising KVOPO_4 and $\text{K}_{1.69}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.85} \times 0.4\text{H}_2\text{O}$ cathodes and hard carbon anode for next-generation potassium-ion (K-ion) batteries is investigated. A decrease in free solvent molecular number with increasing electrolyte concentration is found, which results in a better aluminum current collector stability, formation of thinner solid electrolyte interphase (SEI) passivation layers and further inhibition of solvent degradation redox processes occurring at the electrode surface upon cycling. The KVOPO_4 and $\text{K}_{1.69}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.85} \times 0.4\text{H}_2\text{O}$ cathodes exhibit an enhanced specific discharge capacity (54 and 105 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively) in K-ion cells at the highest electrolyte concentrations (2 M and 2.5 M KPF_6 in diglyme, respectively) at a C/10 rate. However, the behavior of the hard carbon anode is noticeably affected by the salt concentration over the first few cycles, a phenomenon tentatively attributed to the SEI layer formation and the presence of irreversible intercalation sites for K^+ ions in the hard carbon framework. Thus, the results clearly show the impact of solvent-salt choice on the K-ion battery performance. We believe the achieved results prove the feasibility of full K-ion battery implementation, however, the future study is required.

The authors would like to express gratitude for the financial support from the #2016-1/NGP project.

References

1. Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S. and Komaba S.. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion” // The Chemical Record, vol. 18, no. 4, pp. 459-479, 2018.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Жюри:

д.х.н., зав. каф. Авдеев Виктор Васильевич (председатель)

асп. Жуковская Евгения Сергеевна (секретарь)

д.х.н., проф. Булычев Борис Михайлович

д.ф-м.н., проф. Ионов Сергей Геннадьевич

д.х.н., проф. Клямкин Семён Нисонович

д.х.н., проф. Лазорьяк Богдан Иосипович

к.х.н., с.н.с. Булгаков Борис Анатольевич

к.х.н., инж. Нечаусов Сергей Сергеевич

м.н.с. Иванов Андрей Владимирович

инж. Морозов Олег Сергеевич

Влияние условий отжига в парах SnS₂ на свойства пленок Cu_{2-δ}Zn_{2-x}Sn_xS_{4-z}Se_z, получаемых методом PVD

Агапкин М. Д.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия,
E-mail: mikhail030498@mail.ru

Соединения Cu_{2-x}Zn_{2-y}Sn_yS_{4-z}Se_z (CZTS(Se)) являются перспективным материалом для солнечных батарей нового поколения. Они имеют структуру кестерита и обладает оптимальными значениями ширины запрещенной зоны ($E_g \sim 1.05-1,5$ эВ) и коэффициентом оптического поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) [1]. Однако максимальный КПД таких батарей не превышает 12% при теоретическом пределе в 32% [2]. В данной работе исследовалась возможность синтеза кестеритных пленок из металлических прекурсоров с использованием в качестве источника серы сульфида SnS₂. Из литературы известно, что данное соединение неустойчиво при температуре синтеза CZTS и распадается на SnS и серу.

Синтез проводился в две стадии. На первой стадии методом магнетронного вакуумного напыления и последовательного термического вакуумного напыления были получены пленки состава: стекло/Mo/Zn/Sn/Cu и стекло/Mo/MoO_x/Zn/Sn/Cu. Далее

данные пленки отжигались в парах SnS₂ при T=520-550°C в течение t= 1-3 часа в реакторе, изображенном на рисунке 1. Исследование фазового состава полученных образцов проводилось комбинацией методов РФА (излучение Cu-Kα, АДП-2-01) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system 532nm). Как следует из полученных данных, пленки, полученные из прекурсорной не содержащей MoO₃, имели низкую адгезию и разрушались. При этом при наличии данного слоя на рентгенограммах наряду с кестеритными линиями наблюдались характерные для SnO₂ пики. По-видимому, данное соединение образовывалось по схеме:
$$2\text{MoO}_3 + \text{Sn} \xrightarrow{T} \text{SnO}_2 + 2\text{MoO}_2$$
 По данным КР в образцах присутствуют яркие линии кестеритной фазы (288 см⁻¹, 338 см⁻¹), однако также присутствует примесь ZnS (352 см⁻¹). Таким образом, Методом сульфуризации металлических прекурсоров в парах SnS₂ получены образцы CZTS, комбинацией методов РФИ и рамановской спектроскопии исследован их фазовый состав. Установлено, что применение дополнительного покрытия MoO₃ позволяет предотвратить разрушение формирующейся кестеритной пленки. Показано, что при использовании покрытия MoO₃ может происходить формирование примесной фазы SnO₂ в процессе сульфуризации.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0010

Литература

1. G. Conibeer, A. Willoughby, // Solar Cell Materials. Developing Technologies. New Dehli, 2014.
2. K. Ito, // John Wiley & Sons, Ltd. U. K., 2015.

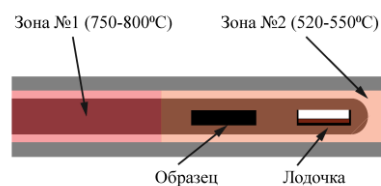


Рис. 1. Схема реактора

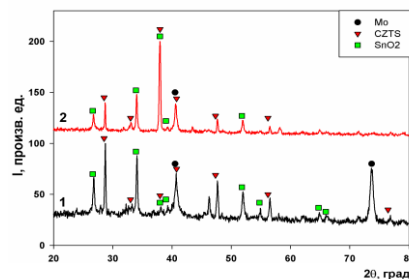


Рис. 2. Данные РФА

Восстановительный обжиг редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака

Агафонов Д.Г., Копьёв Д.Ю.

аспирант

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: agafonov-1802@mail.ru

В современном мире с развитием высоких технологий редкоземельные металлы (РЗМ) стали играть значительную роль. Они применяются в производстве постоянных магнитов, лазеров, катализаторов, люминофоров и пр. Важное место в индустрии также занимает и ниобий. Уровень потребления этих металлов в значительной степени характеризует уровень развития и конкурентоспособности экономики страны.

Мировыми монополистами в производстве РЗМ и ниобия являются Китай и Бразилия. К наиболее приоритетным объектам по созданию конкуренции этим странам можно отнести два российских месторождения – Томторское (Республика Якутия) и Чуктуконское (Красноярский край). С точки зрения инфраструктуры и климатических условий, Чуктуконское месторождение считается более предпочтительным [1].

Комплексные руды Чуктуконского месторождения имеют сложный состав и содержат большое количество железа. Они труднообогатимы из-за высокой дисперсности минералов и их срощенности друг с другом. Поэтому гидрометаллургические способы их переработки неэффективны [2].

Более перспективной является пиро-гидрометаллургическая схема переработки РЗМ руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-РЗМ концентрата, разрабатываемая в ИМЕТ РАН. Исследование процесса восстановительного обжига Чуктуконской руды показало, что хорошее разделение металлической и шлаковой фаз достигается при температурах выше 1400 °С и расходе кокса более 11 % от массы руды. В этих условиях в металлическую фазу практически полностью переходит железо и около 90 % фосфора. При этом в шлак почти полностью переходит ниобий и более 80 % марганца. РЗМ также концентрируются в шлаке. Данный способ позволяет одновременно получать товарный металлический продукт (фосфористый чугун), в 4 раза повысить содержание РЗМ и ниобия в оксидной фазе и соответственно уменьшить материальные потоки при ее гидрометаллургической переработке. Низкое содержание железа в шлаке может существенно облегчить выбор технологического направления для гидрометаллургического извлечения ниобия, РЗМ и марганца из шлака с высокими технологическими показателями.

Литература

1. С.С. Сердюк, В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин и др. Красноярский кластер – стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России // Журнал СФУ. Техника и технологии, 2015. № 7. - С. 816-834.
2. В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков, В.Н. Кузьмина и др. Технологические аспекты переработки руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. № 18. - С. 331-338.

**Изучение эксплуатационных характеристик композитного материала
оптического кислородного сенсора при длительных *in situ* измерениях в
биологических процессах**

Александровская А.Ю., Мельников П. В.

Аспирант 3 г.о.

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА, институт
тонких химических технологий)

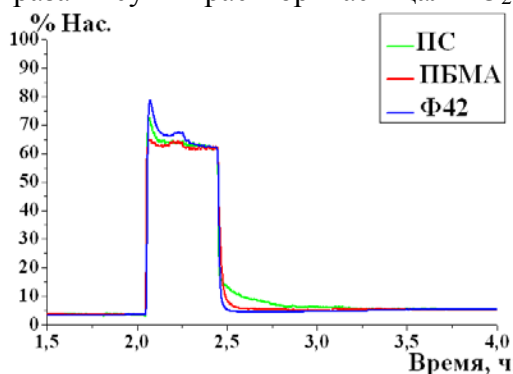
Москва, Россия

E-mail: anastasia.alexandrovskaya@gmail.com

Для большинства процессов производства, связанных с насыщением растворов молекулярным кислородом, актуальным является создание анализаторов растворенного кислорода (РК) и биосенсоров на их основе, устойчивых к микробиологическому обрастанию, которое усложняет эксплуатацию анализаторов РК и может приводить к искажению аналитической информации.

Настоящая работа посвящена определению эксплуатационных характеристик созданного композитного фторированного материала (Ф42) [1] и их сравнению с традиционно применяемыми для изготовления кислородных сенсоров матрицами из полистирола (ПС) и полибутилметакрилата (ПБМА).

Чувствительные элементы с покрытиями различных полимеров были испытаны в *in vitro* и *in situ* экспериментах. В первом случае оценивалось влияние предварительного биообрастания на характеристики чувствительных элементов, во втором - моделировались условия аэротенка с активно растущей биомассой и измерения проводились в реальном времени. По оценке изменения времени отклика были проведены длительные эксперименты с бактериями *Pseudomonas putida k12* и дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. Датчики с чувствительными элементами помещались в термостатируемую ячейку с бактериальной средой с добавлением инокулята (перемешивание 80 об./мин, $t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$). На протяжении 6 суток, с периодичностью в 3 раза в сутки раствор насыщали O_2 воздуха с помощью аэратора, после стабилизации показаний продувку прекращали.



показаний продувку прекращали.

В эксперименте с клетками *Saccharomyces cerevisiae* на восходящих ветвях графиков (пример графика рис. 1) наличие пиков обусловлено изменением скорости дыхания клеток, вследствие стимуляции аэрацией. Образец на основе Ф42 при продувке в 1-е, 2-е, 3-и сутки эксперимента имел большую величину пика по сравнению с образцами на основе ПС и ПБМА. По величине пиков образцы располагаются в следующем порядке (в порядке уменьшения): Ф42, ПС, ПБМА. В этом же порядке, согласно данным конфокальной микроскопии, увеличивается биообрастание образцов. Мы предполагаем, что чувствительные элементы на основе ПС и ПБМА

показывают концентрацию O_2 не в объеме жидкости, а в присенсорном слое.

Таким образом, наибольшей чувствительностью к изменениям концентрации РК в проведенных экспериментах обладает образец на основе композитного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проект No 17-79-10439

Литература

1. П.В. Мельников, А.О. Наумова, А.Ю. Александровская, Н.К. Зайцев. Оптимизация условий изготовления композитного оптического кислородного сенсора с применением мезопористого SiO_2 // *Nanotechnologies in Russia*. 2018. V. 13. № 11–12.

Полинорборнены, содержащие в боковой цепи карбоциклические заместители: синтез и свойства

Алентьев Д.А.

Аспирант

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

e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Норборнены являются перспективными мономерами для создания полимеров различного назначения, в том числе для мембранного газоразделения, и удобными объектами для изучения взаимосвязей «структура – свойства» из-за нескольких преимуществ. Во-первых, они обладают высокой движущей силой полимеризации и способны полимеризоваться по различным механизмам, с образованием полимеров с разной структурой основной цепи. Во-вторых, они обладают широкими синтетическими возможностями: путём реакций циклоприсоединения возможно синтезировать норборнены, содержащие различные заместители. Указанные преимущества позволяют получать широкий круг полимеров, различающихся структурой основной цепи и природой заместителей в боковой цепи, и, таким образом, находить структурные факторы, приводящие к улучшению свойств полимерных материалов. Так, например, было показано, что аддитивные полинорборнены, содержащие жёсткие и объёмные Me_3Si -группы в боковой цепи, обладают высоким уровнем газопроницаемости [1]. Однако синтез таких полимеров включал в себя трудоёмкие и дорогостоящие стадии в ходе синтеза мономера. В настоящей работе рассмотрены полинорборнены на основе более простых в синтезе мономеров – норборненов с карбоциклическими заместителями (Схема 1). Такие заместители также являются жёсткими и объёмными, что может обеспечить полезные газотранспортные свойства полимеров [2]. Синтез мономеров осуществлялся в одну стадию, с использованием коммерчески доступных или простых в синтезе соединений: дициклопентадиена, норборнадиена, винилциклогексана, стирола, винилнорборнана (Схема 1).

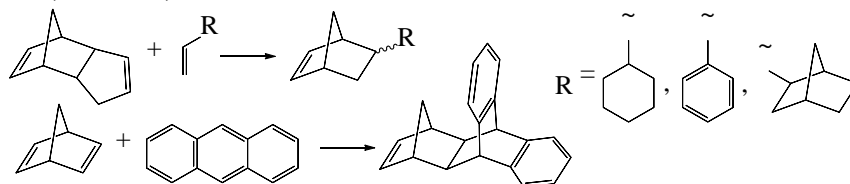


Схема 1.

Синтезированные мономеры были вовлечены в метатезисную и аддитивную полимеризацию (Схема 2). Метатезисную полимеризацию осуществляли с использованием комплексов Граббса, аддитивную – с использованием трёхкомпонентной каталитической системы на основе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

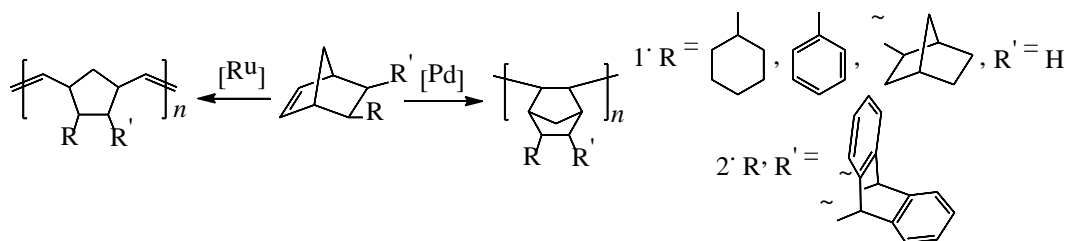


Схема 2.

В работе будут также представлены газотранспортные свойства синтезированных полимеров.

Ссылки:

1. Финкельштейн Е.Ш. и др. // *Успехи химии*, **2011**, Т.80, №4, с.362-383.
2. Carta M. *et al.* // *Science*, **2013**, Vol.339(6117), p.303-307.

Фталонитрильные матрицы в качестве источника углерода для получения углерод-углеродных композиционных материалов

Алешкевич В.В., Булгаков Б.А., Бабкин А.В.

Аспирант

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

E-mail: vladislav.aleshkevich@gmail.com

Углерод-углеродные композиционные материалы (УКМ) – состоят из армирующего углеродного волокна и углеродной матрицы. С повышением температуры механические характеристики УКМ повышаются, поэтому наиболее широко они применяются в термозкранах спускаемых аппаратов и тормозных дисках для тяжелого транспорта и самолётов. Наиболее эффективно УКМ получают карбонизацией полимерных композиционных материалов (ПКМ). Из-за невысокой цены и сравнительно высокого выхода коксового остатка (~55%) в качестве матриц чаще всего используются фенольные смолы. При этом для получения конечного изделия обычно требуется до 5-6 циклов пропитки-карбонизации, что занимает около 3-5 месяцев.

Фталонитрильные смолы демонстрируют наибольшие значения коксового остатка (70-80%), а разработка низкоплавких связующих позволила применять их в экономически эффективных инжекционных методах формования ПКМ [1,2].

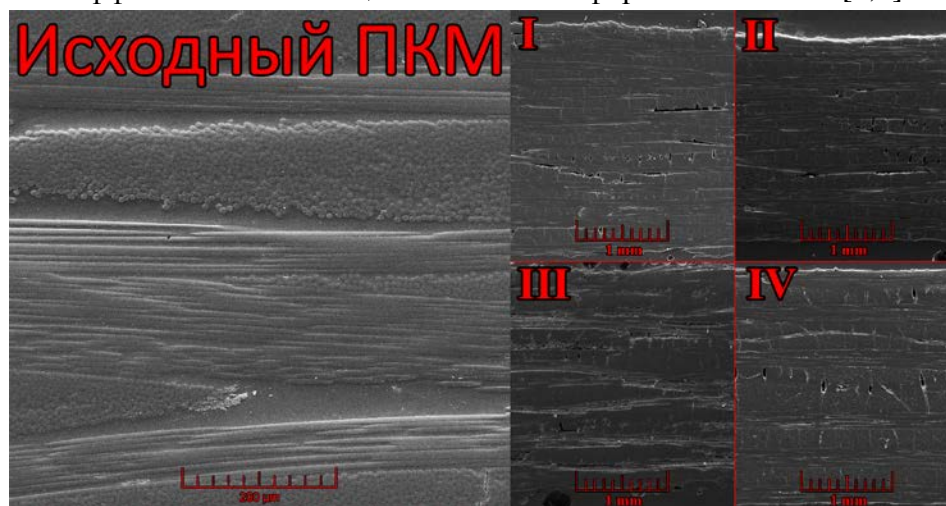


Рисунок 1 Микрофотографии образцов УКМ и исходного ПКМ

В рамках данной работы было исследовано несколько ПКМ с различными фталонитрильными матрицами. На основании данных анализа доли пустот на снимках РЭМ (Рис. 1) и прочности при межслоевом сдвиге был подобран оптимальный режим карбонизации. Адсорбционные методы анализа пористости показали наличие объёмной пористости в диапазоне 9-14 об.%. Коэффициент трения образцов УКМ составляет 0,31 (200°C) при теплопроводности 73 Вт/м*К, что отвечает требованиями к тормозным дискам. Полученные результаты показали возможность сокращения времени производства изделий из С/С композитов за счет использования нового типа матриц в исходных ПКМ.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ. Контракт №. 14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204).

Литература

1. Bulgakov V. et al. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // J. Compos. Mater. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2017. Vol. 51, № 30. P. 4157–4164.
2. Bulgakov B.A. et al. Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 3. P. 257–259.

Синтез и исследование алюмосиликатов со структурой галлуазита различной морфологии в гидротермальных условиях

Аликина Ю.А., Калашиникова Т.А., Голубева О.Ю.

Аспирант

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

E-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Галлуазит - глинистый слоистый природный минерал из группы каолина, каолининовой подгрупп. После открытия природного галлуазита ученые заинтересовались данным алюмосиликатом. В первую очередь, благодаря его чрезвычайному сходству с каолинитом. При их изучении были выявлены различия данных минералов, что не только дало продвижение в научном плане, но и открыло множество отраслей использования галлуазита. Например, важным этапом было открытие различной его морфологии. В особенности, трубчатой формы, которую ученые предложили использовать как нанореактор, снабжая его абсолютно различными веществами, начиная с адсорбции и заканчивая лечением опухолей. Наибольшее применение нашел трубчатый галлуазит из-за своих уникальных свойств, а именно бивалентной способности. Однако данный однофазный минерал до сих пор не получен синтетическим путем. В то же время другие морфологии галлуазита вообще не нашли своего применения, и также не были синтезированы в лабораторных условиях.

Целью представляемого исследования является разработка методики синтеза соединений со структурой галлуазита различной морфологии (трубчатой, сферической), изучение их свойств и проведение сравнительной характеристики.

В ходе выполнения настоящей работы был исследован процесс гидротермальной кристаллизации алюмосиликатов со структурой галлуазита состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ различной морфологии. В лабораторных условиях синтезирован галлуазит со сферической морфологией, исследованы его сорбционные свойства и изучена его трансформация в гидротермальных условиях с образованием трубчатых структур. Установлено, что алюмосиликаты со структурой галлуазита могут быть получены в ходе гидротермальной обработки алюмосиликатных гелей при температурах от 200 до 420°C. При этом в диапазоне температур от 200 до 250°C – кристаллизуется галлуазит со сферической морфологией и с размерами частиц 200-300 нм.

По результатам исследования образцов галлуазита различной морфологии методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии между ними не было выявлено отличительных особенностей. Однако физико-химические свойства образцов с нанотрубчатой и сферической морфологией значительно различаются. Так, по итогам измерения, удельная поверхность образцов с нанотрубчатой морфологией составляет 21 м²/г, что схоже с соответствующими значениями для природных нанотубулярных образцов – 40 м²/г. Удельная поверхность образцов со сферической морфологией составила 450-470 м²/г. Сорбционная емкость синтетического нанотрубчатого галлуазита несколько ниже (25 мг/г), чем у природного минерала (40 мг/г). При этом сорбционная способность образцов со сферической морфологией в четыре раза превышает таковую для образцов с трубчатой морфологией (как природных, так и синтетических образцов), и находится на уровне значений, характерных для активированного угля.

Полученные результаты открывают широкие перспективы получения новых материалов с улучшенными свойствами путем направленного гидротермального синтеза заданной морфологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-00156

Распознавание углеводородов в воздухе с помощью полупроводниковых газовых сенсоров

Андреев М.Д.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: matderevenayv@yandex.ru

В нефте-газовой промышленности остро стоит проблема определения газовых утечек и локализации их местонахождения. Для ее решения применяют газовые сенсоры. В частности, применяются сенсоры на основе полупроводниковых материалов, таких как SnO₂, In₂O₃, ZnO и другие.

Для увеличения чувствительности и селективности определения малых примесей газов в воздухе основной полупроводниковый материал модифицируют каталитическими добавками переходных или благородных металлов. Однако добиться требуемой селективности материала подобными методами удается не всегда.

Селективность определения удастся увеличить, применяя алгоритмы машинного обучения и предобработки данных [1]. Практическое применение такого подхода требует высокой устойчивости сенсорных характеристик полупроводникового материала во времени [2].

Целью работы были отработка методики синтеза устойчивых полупроводниковых нанокристаллических материалов на основе оксида олова (IV), разработка эффективного алгоритма предобработки получаемых данных и обучение нейронной сети на их основе для селективного определения в воздухе малых примесей углеводородов: метана и пропана.

Нанокристаллический SnO₂ получали методом распылительного пиролиза в пламени [3]. Материал наносили на микроэлектронные чипы, позволяющие регулировать температуру сенсоров. Сенсорные измерения проводили в проточной ячейке, через которую пропускали уличный воздух, содержащий заданную концентрацию определяемого газа. Температура микроэлектронных чипов циклически изменяется от 150 °C до 500 °C.

Использованные в работе сенсорные данные представляют собой кривые изменения сопротивления сенсоров, записанные в ходе температурного цикла. Исходные данные подвергались предобработке с целью снижения возможного эффекта дрейфа сенсорных характеристик и влияния переменчивости качества уличного воздуха. Данные были поделены на обучающую (10 экспериментов длиной по 24 часа - 1440 циклов измерения) и тестовую выборки (7 экспериментов по 24 часа). Обучающая выборка использовалась для тренировки нейронной сети. Примененные способы предварительной обработки данных и полученная с их помощью достоверность определения целевых газов на тестовой выборке представлены в таблице 1.

Таблица 1. Достоверность определения целевых газов на тестовой выборке.

Алгоритм предобработки	Без обработки	Удаление базовой линии и стандартизация	Выбор области наибольшей дисперсии, удаление базовой линии и стандартизация
Достоверность, %	50	83,44	85,79

Литература

1. V. Krivetskiy et al., Sensors Actuat. B Chem. 254 (2018) 502-513.
2. C. Borrego et al. Atmos. Environ. 147 (2016) 246-263.
3. L. Mädler et al J. Aerosol Sci. 33 (2002), 369-389.

Сульфатный метод получения нанофибриллярной целлюлозы и её использование в композиционных материалах

Аникушин Б.М., Трухин Г.О., Недоливко В.В., Новиков А.А.

Аспирант, 2 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной химии,
Москва, Россия

E-mail: anikushin.b@gmail.com

В настоящее время у крупных производителей целлюлозно-бумажного сектора возникают запросы на новые компоненты бумажной массы, позволяющие улучшить качество конечной продукции и увеличить её добавленную стоимость. Нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ) – такой компонент [1]. Добавление наноразмерной целлюлозы в бумажную продукцию позволяет создавать новые виды бумаги для высококачественной печати, декоративную бумагу, новые композиционные материалы, бумагу для медицинских целей, упаковочные материалы. Настоящая работа посвящена разработке методов получения НФЦ и применению её при производстве композитных наноматериалов, а также в качестве компонента при производстве бумаги.

Сырьём для испытаний была целлюлозосодержащая пульпа, отобранная с жидкого производственного потока АО «Соликамскбумпром» и АО «Архангельский ЦБК». В ходе лабораторных испытаний был обнаружен наиболее эффективный метод получения НФЦ из сырья ЦБК. Гидролиз проводили в рабочем растворе концентрированной серной кислоты (55 %мас.) при температуре 50°C [2]. После химической обработки и промывки полупродукт направляли на модуль коллоидного диспергирования, состоящий из проточной ультразвуковой установки и мельницы ультратонкого помола.

Морфологию полученной НФЦ изучали на просвечивающем электронном микроскопе. ПЭМ-снимок НФЦ, гистограмма распределения фибрилл по размеру, и фотография опытной партии газетной бумаги, модифицированной наноцеллюлозными материалами, представлены на рисунке 1. Прочность такой бумаги (индекс прочности при растяжении) выше прочности образца сравнения, а толщина и плотность – ниже.

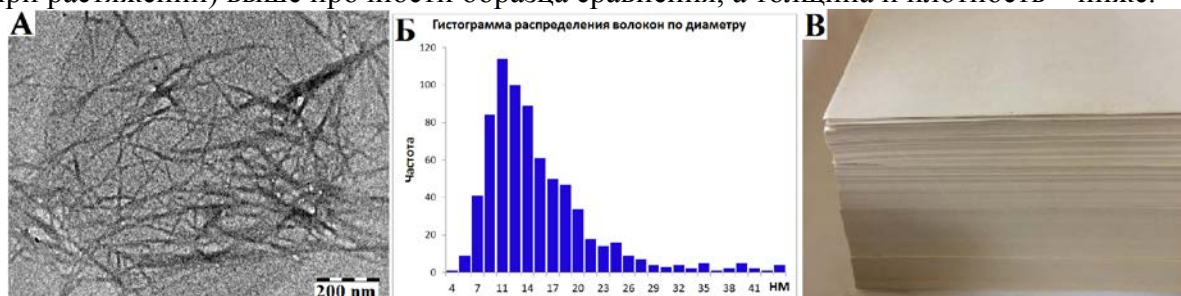


Рисунок 1 – А. ПЭМ-снимок синтезированной НФЦ; Б. Гистограмма распределения фибрилл по диаметру; В. Опытная партия бумаги, модифицированной НФЦ.

Исследование целлюлозных материалов и, в частности, НФЦ – необходимость для создания и развития «*eco-friendly*» промышленности. Такие материалы имеют огромный потенциал применения, они биоразлагаемы и обладают, по сути, неограниченной сырьевой базой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0265, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57717X0265).

Литература

1. Yeganeh F, Behrooz R, Rahimi M. The effect of Sulfuric acid and Maleic acid on characteristics of nano-cellulose produced from waste office paper. *Int. J. Nano Dimens.*, 2017; №8 (3), p. 206-215.
2. Новиков А.А., Аникушин Б.М., Петрова Д.А., Константинова С.А., Мельников В.Б., Винокуров В.А. Кислотная и окислительная обработка сырья для получения нанофибриллярной целлюлозы // *Химия и технология топлив и масел.* 2018, № 5 (609), с. 27-29.

Изучение влияния кислот на эффективность удаления ржавчины с керамических поверхностей

Бабыкина Е.А., Дремук А.П.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: ek.babykina@mail.ru

Использование кислот в средствах бытовой химии известно и применяется уже давно. В чистящих средствах бытового назначения они служат, в основном, для удаления известковых и минеральных отложений. Эффективность кислот в чистящих и моющих средствах обусловлено высокой концентрацией ионов водорода (H^+), которая создаётся ими в водных растворах при диссоциации [1].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании эффективности удаления ржавчины с помощью различных органических (щавелевая, молочная, лимонная, метансульфоновая, муравьиная и сульфаминовая) и неорганических (ортофосфорная и соляная) кислот.

Эффективность удаления ржавчины с твердой поверхности определяли согласно ГОСТ 33096-2014 [2]. Метод основан на фотометрическом измерении степени белизны поверхности искусственно загрязненной пластины после обработки испытуемым раствором по отношению к степени белизны поверхности искусственно загрязненной пластины после обработки составом сравнения. Концентрация кислоты в исследуемых растворах составляла 1 % по активу. Полученные значения эффективности удаления ржавчины различными кислотами приведены в табл. 1.

Эффективность удаления ржавчины $J_K, \%$, вычисляли по формуле:

$$J_K = ((R_{\text{очищ}} - R_{\text{загр}}) / (R_{\text{чист}} - R_{\text{загр}})) \cdot 100$$

$R_{\text{чист}}$ – степень белизны полосы на чистой пластинке, %;

$R_{\text{загр}}$ – степень белизны полосы на загрязненной пластинке, %;

$R_{\text{очищ}}$ – степень белизны полосы на очищенной пластинке, %;

Таблица 1. Эффективность удаления ржавчины индивидуальными кислотами.

Кислота	% удаления ржавчины
Лимонная	24,73
Метансульфоновая	29,60
Молочная	26,18
Муравьиная	64,84
Ортофосфорная	37,41
Соляная	66,76
Сульфаминовая	53,43
Щавелевая	75,94

Наиболее эффективной в отношении удаления ржавчины является щавелевая кислота, что объясняется ее способностью образовывать комплексы с ионами железа. Высокую эффективность удаления ржавчины также проявляют соляная и муравьиная кислоты. Лимонная и молочная кислоты с ржавчиной справляются плохо и показывают низкую эффективность.

Литература

1. Д. А. Меркулов. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. Ижевск: Удмурт. ГУ, 2003. - 111 с.
2. ГОСТ 33096-2014. «Метод определения эффективности удаления ржавчины с твердой поверхности».

Оценка свойств древесно-полимерного композита на основе вторичного полипропилена и древесной муки

**Бадретдинов З.М., Файзуллин А.З., Щербакова Т.В., Дойников А.С., Лысянский А.В.,
Голубчикова К.Е., Хафизова Д.Р.**

Магистрант

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Институт полимеров, кафедра химии и технологии переработки эластомеров, г. Казань, Россия

E-mail: badretdinov.z@yandex.ru

Утилизация пластмассовых отходов является всемирной проблемой, так как складирование и сжигание мусора из этих материалов оказывает негативное влияние как на окружающую среду, так и на экологию планеты в целом. В настоящее время существует несколько путей решения данной проблемы, среди которых наиболее актуальными являются: переработка биоразлагаемых полимеров, термопереработка и вторичное использование материалов из пластика. Повторная переработка термопластов целесообразна как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Одним из востребованных направлений химической технологии является создание композиционных материалов на основе экологически чистых продуктов, где в качестве связующего используются термопласты.

В этой связи целью исследования явилось разработка древесно-полимерного композита (ДПК) на основе вторичного полипропилена и оценка его свойств. В качестве полимерных связующих в композициях были выбраны промышленный термопласт полипропилен (ПП) марки Бален 01030 (ОАО «Уфаоргсинтез») и отходы производства товаров народного потребления ОЭЗ «Алабуга» из полипропилена. Основным наполнителем была древесная мука марки 180 с размером частиц 170 микрон и степенью наполнения 50 % мас. Также для улучшения процесса смешения и формования использовались: антиоксидант марки Ирганокс 1010 (BASF), малеинизированный полипропилен марки Fusabond P353 PP-g-МАН (DuPont) в качестве совмещающего агента, смазка марки TPW 113 (Structol). Концентрации совместителя и смазки были фиксированными и составляли 2 % и 3 % соответственно.

Получение полимерных композитов осуществлялось в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» с винтообразными роторами смесительного оборудования фирмы Brabender «Plasti – Corder@Lab – Station» (Германия). Смешивание проводилось в течение 6 минут при скорости вращения роторов 90 об/мин и при температуре 180 °С.

Образцы для физико-механических испытаний были получены методом литья на инжекционно-литьевой машине KM 50/180 CX фирмы Krauss Maffei (Германия).

Для композиций были определены плотность (ГОСТ 15139-69), твердость (ГОСТ 24621-2015), показатель текучести расплава (ГОСТ 11645-73), показатель ударной вязкости (ГОСТ 4647-2015) и прочность при растяжении (ГОСТ 11262-80) и изгибе (ГОСТ 4648-2014).

Установлено, что в ДПК с вторичным полипропиленом в качестве полимерного связующего прочностные характеристики снижаются примерно на 30 %, ударная вязкость на 32 %, твердость на 11 %, а плотность увеличивается на 6 %. Вероятнее всего, это связано с деструкцией и термоокислением полимерных цепей. Для улучшения эксплуатационных характеристик композита в дальнейших исследованиях необходимо использовать комбинацию первичного и вторичного ПП, либо добавлять в рецептуру модифицирующие добавки.

Гидроочистка дизельной фракции с предварительным окислительным обессериванием

Баклашкина К.А.

Студент, 1 курс магистратуры

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,
Россия*

E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

Потребление дизельного топлива за последние четыре года уверенно растёт, так на территории Российской Федерации с 2015 по 2017 год количество потребляемого дизельного топлива возросло на 10% [1]. При этом, экспорт в страны Европы не всегда возможен в связи с тем, что качество топлива не соответствует экологическим нормам, принятым в Европе (Евро-6). Для того чтобы экспортировать топливо, повысить эффективность работы двигателей и способствовать сохранению экологического состояния окружающей среды необходимо повысить качество продукции.

Прямогонную дизельную фракцию подвергают процессу каталитического облагораживания на установке гидроочистки [2]. В данном процессе происходит конверсия серо- и азотсодержащих соединений. Эти соединения отравляют окружающую среду, вызывают коррозию металлических частей и отравляют катализаторы, поэтому их присутствие в товарном топливе должно быть ограничено. Мы предлагаем введение дополнительного негидрогенизационного блока перед установкой гидроочистки, одним из которых является окислительное обессеривание.

Цель: оценить эффективность совмещения гидроочистки и окислительного обессеривания путем исследования изменения состава дизельного топлива.

В качестве образцов для исследования были выбраны три прямогонные дизельные фракции с разным содержанием серы и азота.

Образцы подвергались окислению смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода, гидроочистке для исходных образцов и образцов после процесса окислительного обессеривания для оценки эффективности совмещения процессов. Для всех образцов было определено содержание общей серы, общего азота, содержание групп сернистых соединений методом ГЖХ, групповой углеводородный состав методом ЖАХ.

Выводы

Окисление дизельной фракции приводит к конверсии до 92% масс. серосодержащих соединений. В данном процессе происходит преимущественное окисление сернистых соединений и ароматических углеводородов, при этом степень удаления производных бензотиофена и дибензотиофена падает с ростом степени их замещенности. Для подтверждения механизма (гетеролитическое электрофильное присоединение) реакции окисления групп серосодержащих соединений были рассчитаны константы скоростей.

Установлено, что в ходе окисления протекают реакции деазотирования. Наибольшая степень конверсии азота составляет 30,4 %масс. В ходе облагораживания дизельного топлива количество насыщенных углеводородов в среднем возрастает на 3-5 %масс., а содержание ароматических углеводородов снижается.

Экспериментально выяснено, что конверсия серы при совмещении процесса гидроочистки с окислительным обессериванием выше в 14 раз, чем при проведении гидроочистки и окислительного обессеривания по отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов.

Предложена технологическая схема блока окислительного обессеривания.

Литература

1. www.interfax.ru/business/588115 (interfax.ru: независимое информационное агентство)
2. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды (обзор) // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.

Выделение тугоплавких металлов из вторичного сырья фторидным окислением

Богданова Евгения Александровна

Студент, 4 курс специалитета

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,

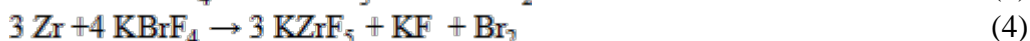
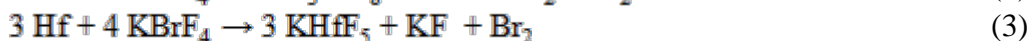
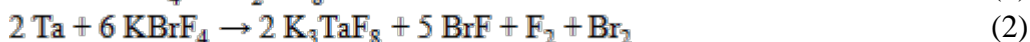
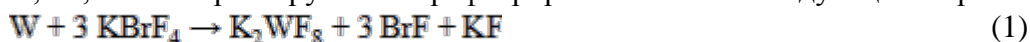
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия

E-mail: evgeniyabog@mail.ru

В современном мире количество техногенных отходов постоянно увеличивается, что оказывает негативное экологическое воздействие на окружающую среду. В связи с этим вопрос о переработке вторичного сырья не перестает быть актуальным.

Одним из перспективных способов перевода металлов в растворимые соединения является фторидное окисление, которое позволяет произвести полное извлечение элементов [1] и обладает простотой последующей переработки. Одним из фторирующих агентов является $KBrF_4$, синтезированный из трифторида брома и фторида калия [2-5], который и был использован в данной работе.

В ходе проведения работы было предположено, что тугоплавкие металлы, такие как W, Ta, Hf, Zr и Mo реагируют с тетрафторброматом калия следующим образом:



Синтез проводился в запаянной ампуле в закрытой системе с инертной атмосферой. Перед проведением синтеза, поверхности ампул пассивировались в течение недели в атмосфере фтора при постепенном повышении температур. Далее формировались таблетки из смеси металла с $KBrF_4$. Полученные таблетки помещались в ампулы, которые герметизировались и помещались в муфельную печь, где выдерживались 4 часа при температуре 400 °С.

После охлаждения содержимое ампул было перенесено в кварцевые капилляры, в которых производился порошковый рентгеноструктурный анализ на аппарате Stoe Stadi-MP. После проведения анализа были получены паттерны продуктов взаимодействия, анализ которых подтвердил изменения структуры вещества. Полученные паттерны были сопоставлены с базами данных паттернов известных веществ, в ходе чего совпадений с другими, имеющимися в базе структурами, не было обнаружено. Также структуры некоторых веществ были известны.

Данная работа относится к области изучения переработки вторичного сырья фторидной технологией, которая, в перспективе, позволит сократить технологическую цепочку выделения ряда металлов.

Литература

1. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов. // Ж. анал. хим. - 2001.- т.56, N.2. - с.118-142.

2. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1965.

3. Попов А.И., Киселёв Ю.М., Суховерхов В.Ф., Чумаевский Н.А., Краснянская О.А., Садикова А.Т. Изучение термической устойчивости тетрафторброматов (III) щелочных металлов. // ЖНХ.-1987. Т.32. № 5. С. 1007-1012.

4. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Оствальд Р.В. и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома // Известия Томского политехнического университета. – Томск, 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 263–273.

5. Mitkin V.N., Bir V.A., Logvinenko V.A. Chemical transformations of potassium tetrafluorobromate (III) under heating (thermoanalytical study in a carbon crucible) // Abstracts of 11th European Symposium on Fluorine Chemistry, Bled, Slovenia, September 17-22, 1995, p. 168.

**Синтез, исследование фазового состава, и структуры крупнокристаллических
монокристаллических порошков CZTS,Se**

Варсеев Дмитрий Николаевич

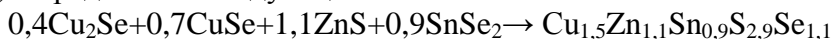
Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: DmiVars@mail.ru

В последнее время приобретает популярность новая отрасль – “порошковая” фотовольтаика, подразумевающая применения монокристаллических порошков CZTS для создания гибких солнечных батарей [1]. В данной работе исследовались особенности синтеза монокристаллических порошков CZTS,Se, состав и структура различных размерных фракций полученных образцов.

Синтез кестеритов проводился из бинарных прекурсоров (CuX, ZnX и SnX (X=S, Se)) в среде KI по следующей схеме:



После синтеза вещество было разделено на фракции различных размеров при помощи соответствующих сит. Исследование фазового состава проводилось методом РФА(АДП-2-01, излучение Cu-K α) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм) и электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). Было определено, что размерные фракции вещества имеют различный состав и параметры кристаллической решетки. Было показано, что для фракций со средним размером частиц менее 70 мкм присутствуют яркие линии примесной фазы, которые ослабевают при уменьшении размера частиц. При этом преобладающей фракцией является кестеритная (сингония тетрагональная, I-42m). При этом, как следует из рамановских спектров, для полученной нами фракции с размером частиц <40 мкм характерны линии кестерита, не содержащего селена тогда как для остальных фракции – линии кестеритов смешанного состава. Полученные данные приведены в сводной таблице.1:

Таблица 1. Элементный состав различных размерных фракций в мол. %

d, мкм	Cu,	Zn	Sn	S	Se	a, Å	c, Å
<40	6,97	20,78	16,46	13,67	42,12	5.59	10.76
40-50	3,87	13,89	24,93	11,89	45,42	5.615	10.78
50-70	5,20	11,59	23,77	12,33	47,10	5.598	10.97
70-90	12,82	14,84	18,35	10,66	43,32	5.592	10.95

Как видно из таблицы, при изменении размера частиц меняется количество меди. При этом максимальное ее количество содержит фракция 70-90 мкм. Можно предположить, что наблюдаемое явление обусловлено разной скоростью роста частиц в

зависимости от их состава, что может быть обусловлено разной растворимостью в расплаве KI, однако для подтверждения данного предположения требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, номер соглашения 14.613.21.0065 (уникальный идентификатор проекта RFMEF161317X0065)

Литература

[1] S. Hall, J. Szymanski, J. Stewart // Canadian Mineralogist.1978.V. 16.P.131–137.

Просвечивающая электронная микроскопия продукта, полученного в углеродной электроразрядной плазме

Васильева Ю.З.

Аспирант, 1 год обучения

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: yzv1@tpu.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладая уникальными механическими, физико-химическими, электронными и оптическими свойствами, являются перспективными материалами для применения в области хранения энергии, электроники, композитных материалов и оптических устройств. Существует следующая классификация УНТ: одностенные нанотрубки (ОУНТ), двустенные нанотрубки (ДУНТ) и многостенные нанотрубки (МУНТ) [1]. Наиболее популярными методами синтеза нанотрубок являются: генерация электроразрядной плазмы, химическое осаждение из паровой фазы и лазерная абляция [2–4]. В последнее время широкое распространение получил метод атмосферного электродугового синтеза [1].

В данной работе рассмотрен вопрос получения УНТ в плазме дугового разряда постоянного тока. Для этого была выполнена серия экспериментов по получению углеродных наноструктур. После чего проведен HRTEM-анализ полученного ультрадисперсного порошкового продукта.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис.1) видно, что в синтезируемом продукте присутствуют многостенные углеродные нанотрубки. Доля углеродных материалов в общей массе занимает порядка 87 % (по данным рентгеновской дифрактометрии). Установлено, что внешний диаметр МУНТ равен 76 ± 8 нм, толщина стенки – 25 ± 6 нм. При этом средняя длина УНТ составляет порядка $1,4 \pm 0,4$ мкм. По данным международной базы PDF4+ межплоскостные расстояния также соответствуют эталонным значениям многослойных углеродных нанотрубок в пределах допустимой погрешности.

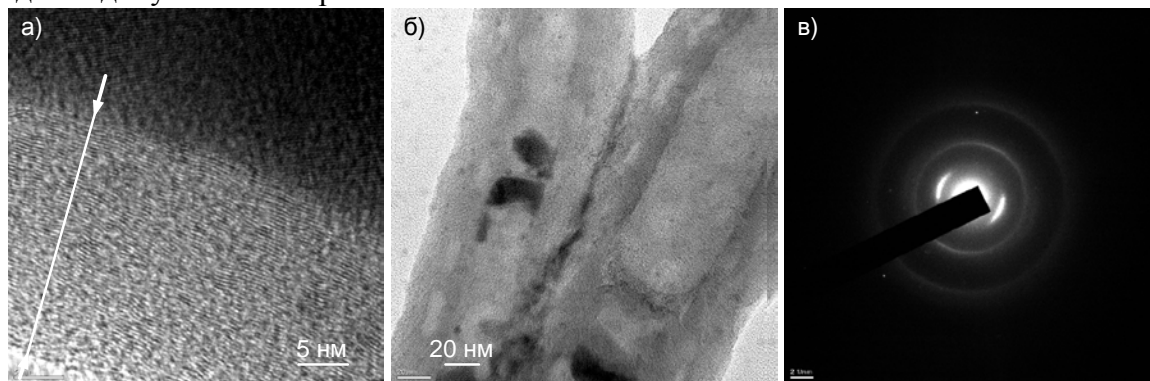


Рисунок 1 – HRTEM-снимок и типичная картина электронной дифракции

Таким образом, в работе проведен анализ продукта, полученного в углеродной электроразрядной плазме, методом просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. Arora N., Sharma N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond Relat. Mater.* V50. 2014. P.135–150
2. H. Dai. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties // *Acc. Chem. Res.* V35. 2002. P.1035–1044.
3. C.T. Kingston, B. Simard. Recent advances in laser synthesis of single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* V6. 2006. P.1225–1232.
4. Ç. Öncel, Y. Yürüm. Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* V14. 2006. P. 17–37.
5. Y. Gogotsi et al. Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes // *J. Mater. Res.* V15. 2011. P.2591–2594.

Постдопирование азотом углеродных нанотрубок в гидротермальных условиях

Викторова А.С., Новоторцев Р.Ю.

Студент, 3 курс специалитета

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

e-mail: alinavictorova98@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это аллотропная модификация углерода с цилиндрической структурой, обладающая особыми оптическими, электрическими, тепловыми и механическими свойствами. Уникальные свойства позволяют использовать их для изготовления наноразмерных устройств и сенсоров, электронных излучателей, суперконденсаторов, анодных материалов и мембран [1-2]. Наличие дефектов или химически активных примесей могут изменять эти свойства. Поэтому управление дефектами и примесями непосредственно влияет на последующее применение УНТ. Допирование позволяет изготавливать нанотрубки с различными свойствами. Азот является наиболее распространенным модификатором углеродных материалов, потому что размер его атома и электронная структура близки к углероду [3]. По-видимому, введение азота в структуру углеродных нанотрубок приведет к химической активации их поверхности.

Таким образом, целью работы являлось выявление оптимальных параметров постдопирования УНТ, а также сравнение эффективности внедрения азота в гидротермальных условиях при использовании в качестве азотирующих агентов аммиака и мочевины.

Установлено, что с точки зрения максимального содержания азота в УНТ при сохранении их структуры оптимальной температурой гидротермальной обработки является 220⁰С при использовании обоих агентов; время обработки также идентично и составляет 3 часа. Показано, что общее содержание азота в постдопированных УНТ незначительно увеличивается при переходе от использования мочевины в качестве азотирующего агента к аммиаку. Это связано с тем, что при обработке мочевиной происходит несколько процессов – помимо непосредственно азотирования проходит термическая деструкция мочевины с выделением аммиака в качестве конечного продукта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06439 офи_м.

Литература

1. Volder M. F. L. D., Tawfick S.H., Baughman, Hart A.J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. // Science. 2013. № 339. P. 535-539.
2. Brownlie L., Shapter J. Advances in carbon nanotube n-type doping: Methods, analysis and applications. // Carbon. 2018. №. 126. P. 257-270.
3. Михалёва Н.С. Моделирование сорбции и диффузии лития в материалах на основе α -плоскости бора, ВС₃ и кремния. Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. Красноярск. СФУ. 2014. 105 с.

Взаимодействие с водородом сплава состава HfZrTiVTa

Волгин М.И.

Студент

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

E-mail: forfschool@mail.ru

Способность сплавов и интерметаллических соединений на основе переходных металлов обратимо поглощать значимые количества водорода делает их перспективными материалами для использования в водородных аккумуляторах.

В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом высокоэнтропийных сплавов, обладающих ценными свойствами для практического применения. С этой целью первоначально был проведен синтез образцов высокоэнтропийных сплавов состава HfZrTiVTa, близкого к изученным в литературе. Далее на установке для гидрирования был проведен синтез гидрида при разных условиях – различном давлении и температуре.

Для исследования полученных образцов использованы методы рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

По данным РФА электронной микроскопии установлено, что сплав состава HfZrTiVTa является однофазным и имеет объёмцентрированную кубическую решётку.

Результаты РФА гидридной фазы показали, что наряду с основной фазой с тетрагональной решеткой присутствует гидридная фаза, соответствующая гидридам титана и гафния.

Влияние технологических параметров ориентированного электроспиннинга на функциональные свойства материалов на основе полиамида

Волков Д.А.^{1,2}, Кашин А.В.^{2,3}

Студент

¹НИИЦ Курчатовский Институт, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³ИЭЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: da.volkov@physics.msu.ru

Классический метод электроспиннинга не позволяет получить высокоориентированные волокна, оптимально подходящие для создания полимерных биосовместимых матриц для медицинских применений и выращивания направленных клеточных культур. Поэтому для получения материалов из ориентированных волокон использован модифицированный метод электроспиннинга

Главным отличием данного метода от классического является подача переменного напряжения на два параллельных металлических цилиндра, между которыми с определенной частотой переключается напряжение, таким образом, происходит ориентированная укладка волокон между двух цилиндров. Основным преимуществом метода является возможность получения анизотропно ориентированного материала, то есть присутствие разнонаправленных слоев в одном материале, причем процесс электроспиннинга происходит последовательно для каждого слоя. Таким образом, изучив тонкую настройку физико-химических свойств ориентированных волокон из одного слоя, мы сможем регулировать образцы с многослойной структурой. [1-2].

В работе проведено исследование влияния технологических параметров рабочей установки на характеристики получаемого материала из 6%-го раствора ПА в спирте (80%) и воде (20%) [4, 5]. Варьировалась частота переключения напряжения от 20 до 100 Гц с шагом 10 Гц, расстояние между электродами было постоянным и равнялось 5 см. Определён наиболее оптимальный диапазон частот переключения напряжения, равный 40—60 Гц, так как при этих условиях образцы с наибольшей массой за то же время, по сравнению с другими частотами. Плотность упаковки для всех образцов равна $15 \pm 2\%$, средний угол разоориентации - $23 \pm 2^\circ$, толщина волокон составляет около 0,8 мкм и эти величины не зависят от частоты.

Также замечено, что при получении материала независимо от частоты дрейфующие к коллектору волокна отталкивались от уже уложенных даже после искусственного снятия заряда с материала. Это говорит о том, что полученный материал имеет остаточный заряд, причём основной вклад в него должна вносить поляризация отдельных молекул или заряды внутри сухого волокна, так как весь свободный заряд должен был стечь на землю через коллекторные цилиндры по материалу. Предположительно, если менять полярность капилляра с определенной частотой, то дрейфующие волокна будут притягиваться к лежащим волокнам и имеющим противоположный остаточный заряд, что увеличит плотность упаковки и уменьшит угол разоориентации.

Литература

1. Кашин А. В., Ребров И.Е., Хомич В.Ю. Высоковольтная импульсная система для электроформования сложноструктурированных полимерных материалов // Прикладная Физика. 2018. № 3. Р. 85–89.
2. Kasnin A.V., Rebrov I.E. Two-channel high-voltage generator of rectangular pulses for electrospinning oriented fibers // 20th SHCE. Tomsk, Russia, 2018. Vol. 1. P. 161–161.

Реологические свойства смесевых систем целлюлоза –ПАН-ТЭОС

Воробьева Е.В.¹, Виноградов М.И.¹, Голубев Я.В.²

Студент

¹ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия

²МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы

E-mail: vin1989@ips.ac.ru

Получение углеродных волокон (УВ) из целлюлозных прекурсоров проводится в присутствии вспомогательных веществ, которые позволяют увеличить углеродный остаток при пиролизе и механические характеристики. Среди широкого спектра катализаторов пиролиза и антипиренов можно выделить кремнийсодержащие соединения, использование которых, кроме всего прочего, позволяет получать в результате карбонизации углерод-карбидокремниевые композитные волокна. Такие соединения могут наноситься на поверхность волокон методом пропитки или, как в нашем случае, вводиться непосредственно в объем волокна на стадии получения прядильных растворов.

Использование в качестве прямого растворителя целлюлозы и полиакрилонитрила (ПАН) N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) открывает возможности получения новых прекурсоров УВ при введении кремнийорганических добавок непосредственно в смесевые растворы в NMMO, что существенно улучшает однородность распределения добавки в прядильном растворе, а, следовательно, и в волокне.

Таким образом, целью данной работы стало получение смесевых растворов целлюлозы и ПАН в NMMO с добавками тетраэтоксисилана (ТЭОС), изучение их реологического поведения и особенности формирования композитных волокон.

Реологические свойства четырехкомпонентных растворов изучали в широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига, с помощью методов капиллярной (МВ-3М) и ротационной реометрии (MCR 301 фирмы Anton Paar (Австрия)). Увеличение содержания как ПАН, так и ТЭОС, приводит к снижению вязкости раствора, что, по-видимому, связано с введением в систему добавок с меньшей вязкостью (ПАН) и низкомолекулярного ТЭОС. Опираясь на реологические данные, были выбраны концентрации для наработки композиционных волокон методом сухо-мокрого формирования, которые в дальнейшем подвергались пиролизу с целью получения УВ. Исследована структура белых и черных волокон методом РСА, их механические свойства и термическое поведение.

С увеличением концентрации добавок механические характеристики волокон-прекурсоров снижаются незначительно, что позволяет перерабатывать их в УВ. Полученные УВ имеют прочность на 30% выше, чем УВ из целлюлозных прекурсоров.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (No. 17-79-30108).

Влияние ионного обмена на процесс спекания литийалюмосиликатных стекол

Воронин В.М.,¹ Северенков И.А.,² Строганова Е.Е.,¹ Клименко Н.Н.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия

² АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, Обнинск, Россия

E-mail: voronizone@gmail.com

Стеклокристаллические материалы литийалюмосиликатной (LAS) системы по сей день широко используются в производстве изделий как коммерческой (варочные панели, зеркала телескопов), так и военно-промышленной (обтекатели ракет) отраслях. В условиях постоянно повышающихся требований к эксплуатационным характеристикам, есть запрос на совершенствование технологии их производства.

В частности, остро стоит вопрос снижения температуры спекания и повышения плотности материалов без ухудшения диэлектрических свойств. Известно, что ионообменная обработка может быть использована для изменения поверхностных свойств порошков стекла, предназначенных для спекания.

Целью работы является установление оптимального режима ионообменной обработки порошков LAS стекла для достижения оптимальных керамических свойств спеченного материала с сохранением термических и диэлектрических характеристик.

Процессы спекания и кристаллизации являются конкурирующими в технологии получения стеклокристаллических материалов с помощью спекания. При кристаллизации стекла LAS остаточная стеклофаза обедняется катионом лития, входящим в состав кристаллической фазы, при этом снижается необходимое для успешного спекания содержание жидкой фазы. Внедрение в исходное стекло ионов калия обогащает остаточную стеклофазу столь необходимым щелочным компонентом, облегчая все стадии процесса спекания.

В представленной работе объект исследования - стекло литийалюмосиликатной системы (промышленная марка ОТМ-357), измельчали, до получения двух фракций со средним размером частиц 50 и 20 мкм. Полученные порошки подвергли ионному обмену в расплаве KNO_3 в течение 30 мин. при следующих температурах ($^{\circ}C$): 300, 350, 400, и 450. Затем, были отпрессованы образцы размером 50·5·5 мм, в состав которых входило: 60% необработанного порошка с $d_{cp} = 50$ мкм и на 40% порошка с $d_{cp} = 20$ мкм после ионного обмена. Спекание материалов проводили при температуре 1250 $^{\circ}C$ в течение пяти часов. Исследование элементного состава спеченных материалов с помощью лазерного анализатора LEA-S500 показало, что с увеличением температуры ионного обмена и снижением размера частиц содержание ионов калия в образцах растет. Фазовый состав материалов, спеченных на их основе, остается неизменным и влияние на него ионного обмена не обнаружено.

В таблице 1 представлена сравнительная характеристика свойств спеченных материалов из порошков, прошедших ионообменную обработку, из необработанных порошков со свойствами промышленного ситалла марки ОТМ-357.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика свойств ситаллов LAS системы

Материал	D_{cp} , мкм	$TKLP \times 10^7, K^{-1}$ (20-600 $^{\circ}C$)	$tg\delta \times 10^4$ ($f=10^{10}Гц$)	Плотность, кг/м ³	W, %
Смесь (без ИО)	38	16,7	112	2017	9,3
Смесь (ИО 450)	38	20,4	96	2276	1,5
LAS ОТМ-357	5	16,0	106	2400	0,1

Полученный результат свидетельствует об изменении состава стекловидной фазы в спекаемых частицах, и, следовательно, изменении условий спекания в целом.

Полифосфазены - полимеры будущего
Ву Суан Шон, Кузмич А.А., Горбунова Е.А., Сиротин И.С.
аспирант

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет
нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: isirotin@muctr.ru

Фосфазены – сравнительно новый класс элементоорганических и неорганических, циклических и линейных олигомеров и полимеров. Основная цепь фосфазенов состоит из чередующихся атомов фосфора и азота, причем в каждом звене между атомами Р и N имеется формальная двойная связь, природа которой сама по себе является интересным объектом исследований. При атомах фосфора имеется два заместителя, природа которых варьируется в широких пределах. В фосфазеновых прекурсорах это атомы галогена, замещением которых могут быть получены органофосфазены.

Фосфазены привлекают внимание исследователей благодаря широчайшим возможностям регулирования структуры как основной цепи (Схема 1а), так и органических заместителей (Схема 1б). Области применения включают безопасные негорючие пластмассы, материалы для авиационной отрасли, фармакологию и биоматериалы, материалы для энергетики и электронике и многие другие, причем в каждой из них полифосфазены демонстрируют уникальные свойства и преимущества в сравнении с традиционными материалами [1-3]. Немаловажным аспектом является развитие технологичных методов синтеза полифосфазенов с использованием доступных реагентов для снижения себестоимости материалов на основе фосфазенов.

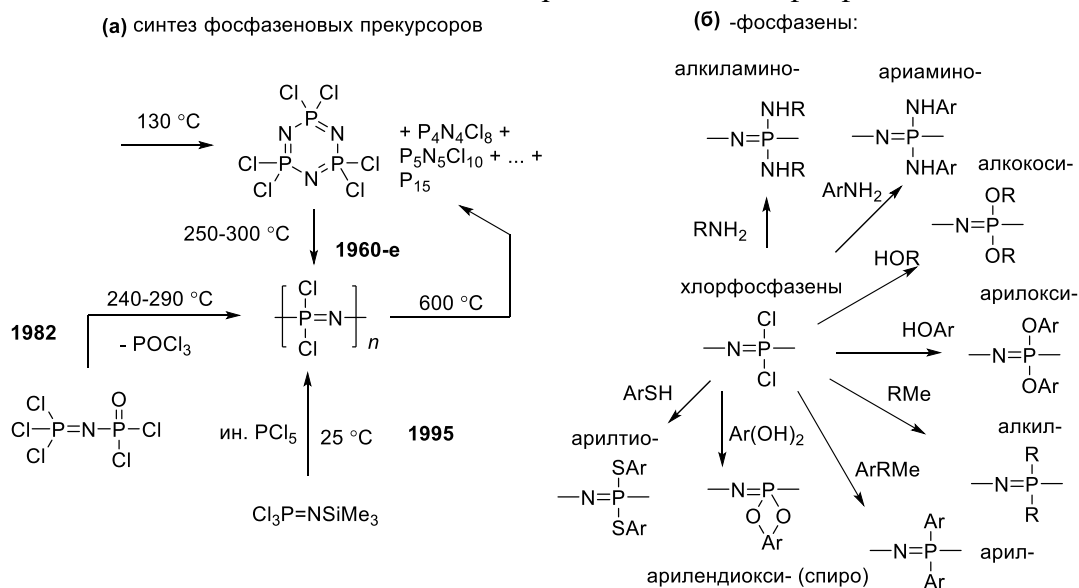


Схема 1. Синтез и превращения фосфазенов

Настоящая работа представляет собой обзор мировых достижений в области химии фосфазенов от первого упоминания (1897 г.) и начала активных исследований в 1960-х до 2019 г. Отдельно рассмотрен вклад научной группы В.В. Киреева, под руководством которого достигнуты определенные успехи в создании высокоэффективных экстрагентов тяжелых металлов, компонентов негорючих материалов и материалов для стоматологии, создано первое в мире промышленное производство фосфазенов.

Литература

1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1: — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 365 с.
2. Allen D.W., Loakes D., Tebby J.C., Keglevich G., Groombridge H. Organophosphorus Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2012.
3. Andrianov A.K. Polyphosphazenes for Biomedical Applications. John Wiley & Sons, 2009. 462 p.

Разработка полимерных композиционных материалов триботехнического назначения на основе СВМПЭ

Герасимова Ю. С., Данилова С. Н.

Студент

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail.ru: meruemnimueh@mail.ru

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, антифрикционным, морозостойким и другим свойствам традиционные [1]. К числу наиболее перспективных и широкоприменяемых относятся полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые характеризуются относительно высокой ударной вязкостью, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения [2] по сравнению с другими полиолефинами.

В качестве полимерной матрицы был использован СВМПЭ марки Selanese GUR 4022 с молекулярной массой более 5 млн. г/моль, в качестве наполнителей – оксид цинка, восьмичленный цикл серы – ГОСТ 127.4-93, дифенилгуанидин (ДФГ) – ГОСТ 40-80 и 2-меркаптобензтиазол (МБТ) – ГОСТ 739-74. Композиты получали по стандартной технологии переработки СВМПЭ методом горячего прессования.

Механические исследования проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-J (Япония) по ГОСТ 11262-80. Триботехнические характеристики определяли на универсальном трибометре UMT-2 фирмы SETR (США) согласно ГОСТ 11629-75. Структурные исследования проведены на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Varian 7000 FT-IR, Varian (США) и на растровом электронном микроскопе JSM-7800F фирмы JEOL (Япония).

Наполнение СВМПЭ с используемыми модификаторами приводит к повышению прочности, эластичности и износостойкости ПКМ относительно ненаполненного СВМПЭ. Из литературных источников известно [3], что взаимодействие высокомолекулярных олефинов с серой осуществляется по радикальному механизму, где ингибитором реакции выступает МБТ. Наличие подвижного атома водорода и неспаренных электронов в тиазольном кольце 2-МБТ легко образует комплексы с серой, что приводит к образованию свободных радикалов. Далее эти радикалы при взаимодействии с макромолекулой СВМПЭ замещают атом водорода, способствуя образованию сшитых структур полимера.

Разработанные новые материалы характеризуются высокой износостойкостью, повышенной прочностью и предназначены для узлов трения транспортных средств и технологических оборудований, эксплуатируемых в условиях холодного климата.

Научный руководитель - д.т.н., профессор Охлопкова А.А.

Литература

1. Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2013. – с. 32-36.
2. Guofang G., Huayong Y., Xin F. Tribological properties of kaolin filled UHMWPE composites in unlubricated sliding // Wear. – 2004. – Т. 256. – №. 1-2. – с. 88-94.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А. Взаимодействие полиэтилена с серой: доклад АН СССР// Доклады академии наук СССР – 1961. – т. 138. – №6 – с. 1349-1352.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6 и № 11.7221.2017/6.7.

Риформинг пропана плазмой водяного пара

Година Е.П.^{1,2}, Субботин Д.И.^{2,3}

Студент (бакалавр)

¹ Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический Университет), Факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки

Институт Электрофизики и Электроэнергетики

Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: godina-ekaterina@mail.ru

Существует множество источников получения водорода: природный газ, каменный уголь, биомасса и вода. Один из источников его получения является природный газ. Плазменный риформинг и парциальное окисление пропана вносят наибольший вклад в промышленное производство водорода. В большинстве случаев для протекания химического процесса необходимо подводить тепловую энергию. Одним из таких способов является использование электрических разрядов.

В докладе рассматривался такой экспериментальный метод, как плазменный риформинг пропана, где в качестве плазмы использовался водяной пар. Для получения плазмы применялся высоковольтный плазматрон переменного тока мощностью до 160 кВт [1]. В таблице представлены усредненные результаты эксперимента с различными расходами водяного пара.

Таблица – Результаты экспериментов риформинга пропана плазмой водяного пара.

Условия протекания реакции		Стех.смесь	5% недост.	5% изб.	10% недост.	10% изб.
Концентрация продуктов реакции, % мол.	CO	85,07	83,07	85,31	84,81	85,52
	H ₂	14,32	14,35	14,35	14,31	14,36
	Углерод	0	0	0	0	0
	CO ₂	8,28*10 ⁻⁵	1,22*10 ⁻⁴	1,25*10 ⁻⁴	6,26*10 ⁻⁵	2,90*10 ⁻⁴
	H	6,04*10 ⁻¹	3,25*10 ⁻¹	3,34*10 ⁻¹	8,72*10 ⁻¹	1,07*10 ⁻¹
Удельный расход веществ, кг/кг	H ₂ O	1,091	1,03645	1,14555	0,9819	1,2001
	C ₃ H ₈	1	1	1	1	1
Оптимальная температура, К		2750	2600	2600	2850	2350

Как видно из таблицы, что при увеличении расхода водяного пара, оптимальная температура понижается.

Список литературы

1. Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E. Popov S.D., Surov A.V., Subbotin D.I., Bratsev A.N., Conversion of methane by CO₂ + H₂O + CH₄ plasma, Applied Energy, Vol. 148, P. 159-168, 2015.

**Получение и свойства строительных материалов на основе
щелочеактивированных отходов металлургии и топливно-энергетического
комплекса**

Голосова А.С., Строкова Я.А.

студент 4 курса

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,
г. Москва, Россия*

E-mail: klimenko.muctr@gmail.com

Одним из определяющих факторов развития строительного материаловедения в последнее время является рост заинтересованности исследователей в ресурсо- и энергоэффективности разрабатываемых технологий и материалов. Накопление больших запасов малоиспользуемых отходов на металлургических комбинатах и золошлакоотвалах теплоэлектростанций стимулируют поиск путей их утилизации в крупнотоннажных отраслях промышленности, например, в строительстве [1].

Цель настоящей работы - разработка новых высокопрочных материалов строительного назначения, отличающихся энерго- и ресурсоэффективностью, специальной технологией синтеза, комплексом эксплуатационных свойств, включающих повышенную прочность и долговечность, что на современном этапе является одним из перспективных направлений строительного материаловедения.

В ходе работы исследовали процессы формирования структуры и свойств материалов на основе отходов в условиях низкотемпературной щелочной активации. Одним из серьезных недостатков цементных вяжущих является повышенная капиллярная пористость цементного камня и его щелочность ($\text{pH} > 13,0$), которые создают условия для взаимодействия с окружающей средой (карбонизации, растворения), что может привести к разрушению цементного камня [2]. Преодоление этого недостатка, а также повышение прочности разрабатываемых щелочеактивированных материалов, удалось достигнуть за счет снижения водотвердого отношения, повышения дисперсности наполнителей, повышения щелочности активаторов и использования пластифицирующих и модифицирующих добавок. Одна из особенностей синтеза разрабатываемых материалов - использование метода гиперпрессования, который позволил значительно снизить расход активатора, оказал положительное влияние на прочность контактов между наполнителем и связующим, а также на прочность и плотность материала в целом. Использование скрытой энергии техногенных отходов аморфной природы и повышение активности сырьевых компонентов за счет механохимической и щелочной активации позволило получить высокопрочные ($\sigma_{сж} > 100$ МПа) материалы строительного назначения в условиях низкотемпературной тепловлажностной обработки (при $t = 90$ °С).

Таким образом, на основе отходов металлургии и топливно-энергетического комплекса разработаны строительные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками: плотностью (2230–2250 кг/м³); прочностью при сжатии (95–140 МПа); прочностью при изгибе (20–50 МПа); водопоглощением (4–6 %); истираемостью (0,09–0,15 г/см²); водостойкостью и морозостойкостью (не менее F200). Исследование выполнено под научным руководством доц., к.т.н. Н.Н. Клименко при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проект №027-2018.

Литература

1. Provis J.L. Alkali-activated materials // Cem. Concr. Res. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 50, № 4. P. 50–51.
2. Pan X. et al. Effect of inorganic surface treatment on surface hardness and carbonation of cement-based materials // Cem. Concr. Compos. Elsevier, 2018. Vol. 90, № May 2016. P. 218–224.

Электромагнитные параметры композитных материалов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наноразмерными частицами Со

Голубцов Г.В.

Студент

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук

Новосибирск, Россия

E-mail: goshillo@gmail.com

Разработка новых композиционных материалов на основе широко используемых полимеров и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Добавление небольших количеств МУНТ, модифицированных магнитными частицами металлов, в состав композитных материалов на основе полиэтилена позволяет существенным образом улучшить их механические и электрофизические свойства. Создание подобных «тройных композитов», открывает целый спектр возможностей по получению легких и эластичных композитных материалов, эффективно экранирующих или поглощающих электромагнитное излучение. Данная работа направлена на исследование зависимостей «строение – свойства» сложных композитных материалов на основе полиэтилена и МУНТ, модифицированных наночастицами Со.

Образцы Со/МУНТ готовили методом пропитки окисленных МУНТ [1] ($S_{уд} = 305 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 9,4 \text{ нм}$) растворами солей Со (II) с последующей термообработкой в инертной атмосфере и восстановлением в токе водорода при $T = 350^\circ\text{C}$. Были получены образцы с содержанием Со 3,5 - 34 мас.%. Образцы Со/МУНТ использовались в качестве носителей для Ti-содержащих катализаторов полимеризации. Композиты Со/МУНТ-полиэтилен (ПЭ), содержащие 10-15 мас.% Со/МУНТ были получены методом *in-situ* полимеризации [3]. Охарактеризование Со/МУНТ-ПЭ композитов проводили комплексом физико-химических методов: ПЭМ, *in situ* РФА, ^{59}Co ЯМР, ФМР, ДСК.

Предложенная в работе методика получения Со/МУНТ-ПЭ композитов за счет предварительного распределения Ti-содержащего катализатора полимеризации на поверхности Со/МУНТ позволяет получить композиты с равномерным распределением в матрице ПЭ как МУНТ, так и наночастиц Со. Были получены композитные материалы Со/МУНТ-ПЭ с содержанием добавки (Со/МУНТ) около 10 – 15 масс. %. Общее содержание металлов в конечных композитных материалах варьировалось с 0,33 до 3,8 масс. %. Было показано, что тройные композитные материалы с различным содержанием и соотношением добавки (Со:МУНТ) представляют интерес для создания покрытий эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением.

Литература

1. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., et al. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology // Applied Surface Science. 2012, V. 258. N 17. P. 6272-6280.
2. Andreev A.S., Kazakova M.A., Ishchenko A.V., et al. Magnetic and Dielectric Properties of Carbon Nanotubes with Embedded Cobalt Nanoparticles // Carbon. 2017, V. 114. P. 39-49.
3. М.А. Казакова, Н.В. Семиколенова, Е.Ю. Коровин, и др. Метод *in situ* полимеризации для получения композитных материалов на основе полиэтилена, многослойных углеродных нанотрубок и наночастиц кобальта // Журнал прикладной химии. 2018, Т. 91. №. 1. С. 137-146.

Исследование удельной поверхности и ширины межслоевого пространства у слоистых гидроксидов редкоземельных элементов

Гордеев Е.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина., физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: Egorgordeev1998@mail.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными оптическими свойствами, поэтому их применяют для изготовления люминесцирующих коллоидных суспензий. Перспективным прекурсором для создания таких суспензий являются слоистые гидроксиды РЗЭ, поэтому исследования этих соединений востребованы. Целью данной работы, являлось установление взаимосвязи между удельной поверхностью и толщиной межслоевого пространства в гидроксонитрате гадолиния.

Гидроксонитрат гадолиния (Gd-NO₃) был получен следующими методами осаждения: прямое осаждение, осаждения с последующей гидротермальной обработкой и осаждение при постоянном значении pH=8. Полученные суспензии подверглись последующей фильтрации, промывке 3 л деионизованной воды, репульсации в 0,3 л абсолютного изопропилового спирта и сушке при 50 оС в течении 24 часов. В результате осаждения были получены слоистые гидроксонитраты.

Далее каждый высушенный образец был подвержен интеркаляции в растворе фторида аммония и сульфата аммония. После полученные суспензии подвергались аналогичным операциям, которые были проведены в конце осаждения. В результате анионного обмена были получены гидроксофториды (Gd-F) и гидроксосульфаты (Gd-SO₄) соответственно.

Полученных образцы были проанализированы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и рентгенофазовым анализом.

Так как толщина межслоевого пространства зависит от ионного радиуса межслоевого иона, а также даёт вклад в удельную поверхность, то образцы с большей шириной межслоевого пространства должны иметь самую большую удельную поверхность. Обнаружено, что гидроксонитраты обладают самой высокой удельной поверхностью и толщиной межслоевого пространства. При анионном обмене фторид-ионами наблюдается значительное уменьшение удельной поверхности и уменьшении межслоевого пространства у образцов, осажённых при постоянном значении pH, и у образцов прямого осаждения. Увеличение удельной поверхности у образцов осаждения с гидротермальной обработкой может быть связано с сильно отличающейся от других образцов морфологией. При анионном обмене сульфат-ионами значительных изменений не наблюдается, несмотря на различие ионного радиуса межслоевого иона. Это может быть связано с тем, что двухзарядные сульфат-ионы сильно стягивают гидроксо слои друг к другу.

Таблица 1. Результаты измерений удельной поверхности (S_{уд.}) и ширины межслоевого расстояния (l)

	Осаждение при постоянном значении pH		Прямое осаждение		Осаждение с последующей гидротермальной обработкой	
	S _{уд.} , м ² /г	l, нм	S _{уд.} , м ² /г	l, нм	S _{уд.} , м ² /г	l, нм
Gd-NO ₃	95,537	0,854	100,343	0,862	29,569	0,914
Gd-SO ₄	86,568	0,848	80,160	0,844	26,526	0,857
Gd-F	59,192	0,537	98,530	0,533	34,585	0,533

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00188)

Железистосинеродистороданистый электролит серебрения как альтернатива цианистому

Гунбин Иван Александрович

Магистрант

Ярославский государственный технический университет,

Химико-технологический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: gunbini@mail.ru

Осадки металлов, полученные гальваническим путём на поверхности изделий, нашли достаточно большое применение в разных отраслях промышленности. Процесс покрытия тем или иным металлом позволяет определить функциональные свойства такого покрытия. Одна из основных целей таких операций – это защита основного изделия/образца от воздействия коррозии, которая приводит к пагубным последствиям. К примеру: покрытия никелем обеспечивают изделиям устойчивость к коррозии и устойчивость к сильным механическим повреждениям. Хромирование – покрытия хромом, увеличивают твердость, придают красивый внешний вид, а также позволяют восстановить поврежденные детали до первоначальных параметров. Драгоценные металлы также используются в гальванотехнике. Они придают изделиям не только защитные свойства, но и красивый внешний вид. Процесс серебрения не стал исключением, так как оно обеспечивает вышеперечисленные свойства. Покрытия серебром нашли своё место в радиопромышленности, ювелирной и оптической и т.д. Его используют из-за высокой отражательной способности и коррозионной стойкости. Наиболее распространены в серебрении цианистые электролиты. Однако их вредность заставляет многих гальваностегов работать над изобретением способа их замены такими электролитами, которые были бы невредны для здоровья человека и не уступали бы по эффективности цианистым.

Поэтому целью данного исследования явилось проведение обзора существующих бесцианистых электролитов и выбор конкретного для отработки технологии процесса нанесения покрытия серебром. Для исследования были выбраны железистосинеродистороданистые электролиты, которые имели различный способ приготовления. Приготовление электролитов проводилось с использованием хлористого серебра и нитрата серебра. Замечено, что электролиты на основе нитрата серебра имеют более компактную мелкокристаллическую структуру, что привело к получению полублестящих покрытий даже без введения блескообразователей.

В результате исследований выяснили оптимальный диапазон плотностей тока, при которых получают качественные покрытия с использованием ячейки Хулла. Он варьировался в диапазоне 0,2 – 0,8 А/дм². Изучено влияние температуры на качество серебряного покрытия и плотность тока. Отмечено, что с повышением температуры можно работать при более высоких плотностях тока (до 1,5 А/дм²), что приводит к интенсификации процесса. Определена работоспособность электролита по получению качественных осадков. Предложен способ увеличения продолжительности работы электролита путем его нагрева с добавлением железистосинеродистой соли.

Синтез и полимеризация экзо-кремнийзамещенных норборненов

Гусева М.А.

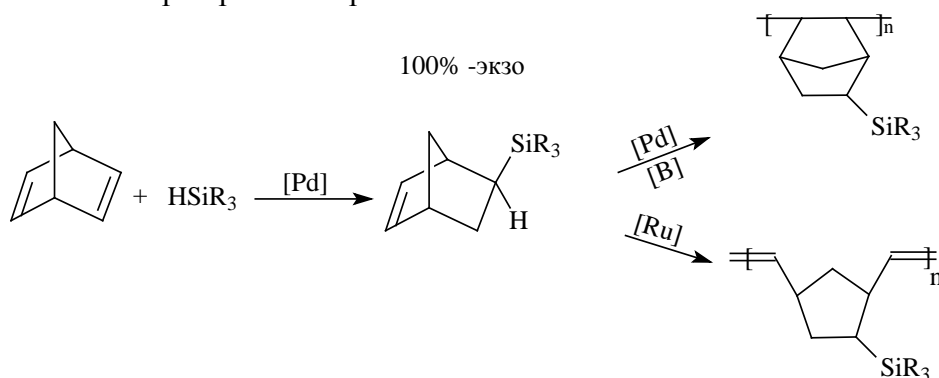
Магистрант

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

e-mail: m.guseva@ips.ac.ru

Изучение газотранспортных свойств аддитивных полинорборненов показало, что введение кремнийсодержащих заместителей в мономерное звено приводит к увеличению газопроницаемости [1]. Кроме того, удалось установить, что наличие гибких заместителей, содержащих Si-O-C или Si-O-Si фрагменты, обеспечивают высокую селективность газоразделения углеводородов [2]. Поэтому перспективным представлялось развитие методов синтеза норборненов, содержащих силоксальные заместители, исследование их полимеризации, а также изучение свойств синтезированных полимеров. В данной работе мы впервые синтезировали экзо-кремнийзамещенные норборнены в одну стадию и изучили его аддитивную и метатезисную полимеризацию.

Синтез мономеров осуществляли путём гидросилилирования норборнадиена силанами. Аддитивную полимеризацию проводили в присутствии каталитической системы на основе [Pd] - комплекса и борорганического сокатализатора, метатезисную в присутствии катализатора Граббса первого поколения.



Полученные полинорборнены охарактеризованы физико-химическими методами анализа и являются высокомолекулярными полимерами. Синтезированные полимеры планируется далее исследовать в качестве потенциального материала для мембранного газоразделения.

Литература

- [1] Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. // *Успехи химии*, **2011**, Т.80, №4, с.362-383.
[2] M.V. Bermeshev, E.Sh. Finkelshtein, et al. // *Macromolecules*, **2011**, V.44, P.6637–6640.

Исследование состава и растворимости композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сополи(лактид-гликолида)

Гуцалова А.А., Лыткина Д.Н.

Студент, 3 курс бакалавриат

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

E-mail: nastya_w@bk.ru

Новое поколение композиционных материалов для замены костной ткани обладают биосовместимостью, биоразлагаемостью и имеют высокую степень сродства с костной тканью. Это обусловлено наличием в их составе гидроксиапатита (кальция фосфата), который выступает в качестве структурной основы — каркасом имплантата и полимерной компоненты необходимой для улучшения механических и поверхностных свойств. Важными свойствами, которые учитывают при создании таких материалов, являются: открытая пористость, шероховатость и гидрофильность поверхности. От этих параметров напрямую зависит свободная циркуляция клеток в костной ткани и их адгезия [1].

Композиционные материалы были получены в несколько этапов: из гидроксиапатита и порообразующего агента NaCl (10, 25 и 50 мас. %) изготавливали керамические каркасы, которые прокаливали, а затем вымачивали в дистиллированной воде для получения пористой керамики. Полученные пористые керамические подложки пропитывали раствором сополимера лактида и гликолида (СЛГ) в хлороформе с обработкой ультразвуком [2]. Контроль фазового состава материалов на всём пути их получения проводили с помощью РФА. Результаты РФА указывают на наличие фазы ГА на протяжении всего процесса получения каркасов. После прокаливания подложки ГА с NaCl образуется новая фаза $\text{Ca}_{9,7}(\text{P}_6\text{O}_{23,81})\text{Cl}_{2,35}(\text{OH})_{2,01}$, которая впоследствии вымывается. Это подтверждается, в том числе и потерей массы ГА на стадии вымачивания подложек, которая составляет 3,2 – 4,1 отн. % для композитов К1 – К3. Методом РФЭС определили элементный состав поверхностей каркасов на глубине до 10 нм. Микрофотографии РСМА композитов по углероду подтверждают, что СЛГ равномерно распределен по подложке из гидроксиапатита. После пропитки керамики СЛГ получили линейку композитов с содержанием полимера 5, 7, 17 мас. % (К1-К3) с различной пористостью и шероховатостью. Удельная поверхность в линейке композитов уменьшается от К1 к К3, что связано с более равномерным покрытием изнутри подложек и заполнением части микро- и мезопор. Соотношение компонентов определяли гравиметрически.

Тест на растворимость в фосфатном буфере в течение 30 дней показал пропорциональное увеличение скорости (на 20-50%) растворения композитов относительно чистого СЛГ со второй недели экспозиции. С увеличением пористости образцов, скорость растворения закономерно увеличивалась, т.к. повышалась доступность поверхностных центров, с который начинается гидролиз.

Литература

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 235 с.
2. Darya Lytkina, Anna Berezovskaya, Natalya Korotchenko, Irina Kurzina, Vladimir Kozik. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer //AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020015-1-020015-6.

Синтез глицин-нитратным методом наноструктурированных порошков на основе иттрий-алюминиевого граната

Демина А.Ю., Исаченков М.В.

Студент, 4 курс специалитета

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия
E-mail: deminaanna97@gmail.com*

Керамику на основе иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), допированную лантаноидами и другими переходными металлами, применяют для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, сцинтилляторов, люминофоров. По механическим свойствам такая керамика не уступает монокристаллам, и, кроме того, она обладает химической, термо- и радиационной стойкостью.

Одним из наиболее распространенных методов синтеза порошков прекурсоров YAG является твердофазный синтез – достаточно длительный и энергозатратный метод.

В настоящей работе для синтеза наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, допированного эрбием (YAG:Er) состава $Er_{1,5}Y_{1,5}Al_5O_{12}$, использовали один из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1], известный как метод «сжигания» (solution combustion synthesis). В основе метода – термическое разложение водного раствора азотнокислых солей компонентов YAG с допирующим элементом и органическим «топливом», в качестве которого использовали глицин. Одним из важных преимуществ метода является проведение его при температуре 800-1000°C, что существенно ниже, чем при твердофазном синтезе (1500-1600°C) [2].

Синтезированные нанопорошки изучали методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализа, лазерной гранулометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование влияния глицин-нитратного соотношения (G/N) и температуры термообработки прекурсора на гранулометрический и фазовый состав, удельную поверхность порошков позволило обосновать оптимальные условия их синтеза. Для получения качественных порошков для керамики были также изучены режимы механообработки порошков, синтезированных в разных условиях. Механообработку порошков YAG:Er проводили в планетарной мельнице Pulverisette-7 (размельная гарнитура из частично стабилизированного диоксида циркония, шары диаметром 1 мм). На основании изучения влияния на гранулометрический состав порошков YAG:Er и свойства получаемой из них керамики соотношения массы шаров к массе материала, соотношения дисперсионной среды к массе материала, длительности механического воздействия обоснованы оптимальные условия механообработки порошков.

Полученные результаты позволяют утверждать, что глицин-нитратным методом могут быть синтезированы качественные наноструктурированные порошки YAG:Er, обладающие совокупностью свойств (гранулометрический состав, прочность агрегатов, размеры кристаллитов, морфология), делающих их пригодными для изготовления функциональной оптической керамики.

Литература

1. Балабанов Р.Р., Гавришук Е.М., Дроботенко В.В. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. 2009. V. 45. №. 2. P. 194-198.
2. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., & Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-Performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-State lasers // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. №. 4. P. 1033-1040.

Прозрачные нагревательные элементы на основе углеродных нанотрубок

Десятов А.В., Крюков А.Ю., Потапова К.А., Морозов А.Н.

Аспирант

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

E-mail: ksenya.potapova.92@mail.ru

На сегодняшний день одним из важных направлений развития является поиск альтернативных материалов для замены оксида индия-олова (ИТО). Покрытия из ИТО являются проводящими и активно используются в промышленности для изготовления электронных приборов. Покрытия из углеродных нанотрубок (УНТ) могут рассматриваться в данном применении в качестве альтернативы ИТО. Проводящие покрытия на основе УНТ нашли применение в прозрачных нагревательных элементах. В работе использовались углеродные нанотрубки синтезированные методом CVD-процесса. Дисперсии из углеродных нанотрубок продолжительное время диспергировались в УЗ-ванне после чего их наносили на предварительно разогретые жаропрочные стекла методом напыления с помощью аэрографа до достижения поверхностного сопротивления 4 кОм/кв. В процессе нанесения покрытия периодически контролировали поверхностное сопротивление в разных участках стекла для обеспечения равномерности электропроводящего покрытия. Затем стекло с нанесенной электропроводящей пленкой отжигали в муфельной печи на воздухе в течение 20 мин при температуре 300°C для уменьшения поверхностного сопротивления.

Нагревательные элементы представляли собой систему «сэндвич», состоящую из двух стекол, на одно из которых было нанесено электропроводящее покрытие из УНТ. Два стекла относительно друг друга фиксировались с помощью зажимов, которые также обеспечивали прижатие электродов к поверхности электропроводящего покрытия. Конечное сопротивление собранного нагревательного элемента измерялось с помощью мультиметра. Полученный в ходе эксперимента нагревательный элемент имел поверхностное сопротивление 145 Ом (при 25 °С), при светопропускании 69% (с учетом жаропрочного стекла).

В ходе испытаний температуру нагревательного элемента повышали до 250 °С, постепенно увеличивая подаваемое напряжение от 0 до 220 В. Общая продолжительность работы нагревательного элемента – 2 часа. Так же стоит заметить, что после охлаждения повреждений на покрытиях обнаружено не было.

Результаты испытаний нагревательного элемента

Время, мин	Температура °С	Время, мин	Температура °С	Время, мин	Температура °С
0	26,6	3,5	137,7	7	219,5
0,5	46,4	4	154,4	7,5	228,5
1	60,1	4,5	166,7	8	235
1,5	77,7	5	178,8	8,5	243
2	95,5	5,5	189,7	9	250
2,5	113,5	6	200,3		
3	126,5	6,5	210		

Нагревательный элемент достиг заданной температуры 250 °С за 9 минут.

Сополимеризация 3-триметилсилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена с димером норборнадиена

Джапаридзе Дария Мерабовна

Студент

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

E-mail: dariadzharidze@gmail.com

Аддитивные кремнийсодержащие полинорборнены являются перспективными полимерами для мембранного газоразделения [1]. Однако они обладают рядом недостатков, таких как: подверженность старению, недостаточные механические свойства, пластификация углеводородами. Ранее был разработан способ модификации этих полимеров путём их сшивания [2]. Другим способом модификации таких полимеров является введение звеньев бифункционального (содержащего две двойные связи, способные к полимеризации) сомономера, наличие которого способствует образованию разветвлённых полимерных структур, что может положительно сказаться на их молекулярной массе и механических свойствах. Одним из потенциальных сомономеров для такого рода модификаций является димер норборнадиена (**DNBD**). В настоящей работе была изучена аддитивная сополимеризация **TCNSi** с **DNBD** в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/NaBARF/PCy₃ (Схема 1).

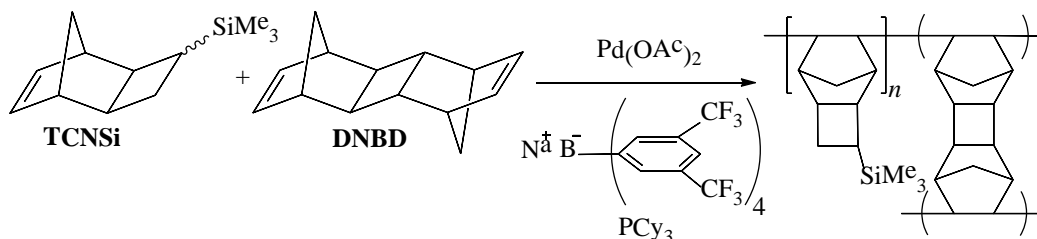


Схема 1 - Аддитивная сополимеризация **TCNSi** с **DNBD**

Показано, что введение **DNBD** в качестве сомономера даже в небольшом количестве (менее 0.1 мол.%) приводит к увеличению молекулярной массы полимера. При этом введение **DNBD** в количестве 1 мол.% и более приводит к образованию геля, содержащего сшитый нерастворимый полимер, при этом степень сшивки возрастает с увеличением количества сомономера. Стоит отметить, что ранее не удавалось достичь таких высоких молекулярных масс при аддитивной гомополимеризации **TCNSi**. Исследования газотранспортных свойств показали, что введение звеньев **DNBD** не сказывается значительно на газопроницаемости, что придает этому способу модификации полимеров возможность практического использования.

Литература

1. Финкельштейн Е.Ш. и др. // *Успехи химии*, 2011, Т.80, №4, с.362-383.
2. Алентьев Д. А., Корчагина С. А., Финкельштейн Е. Ш., Нечаев М. С., Асаченко А. Ф., Топчий М. А., Грибанов П. С., Бермешев М. В. Аддитивная гомо- и сополимеризация 3-триэтоксисилитрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2018. – №1. С.121-126.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН (№79)

Электроосаждение цинка с аминокислотами

Джумиева Асел Сериковна

студент

*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Физико-технический институт, кафедра «Химия и химическая технология»,*

Саратов, Россия

E-mail: aselka2796@gmail.com

Электролитическое цинковое покрытие – одно из широко применяемых защитных покрытий и его дальнейшее использование имеет тенденцию к росту. Следствием этого является неослабевающее внимание к повышению качества продукции, экономичности и экологичности производства. Достижение требуемого результата осуществляется путем подбора состава электролита, режима электролиза. Применительно к составу электролита представляет интерес выбор компонентов, которые выполняют несколько функций. К числу таких компонентов относятся аминокислоты, способные выступать, как поверхностно – активные соединения, как комплексообразователи и как буферизирующие добавки [1].

Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа влияния аминокислотной и аспарагиновой кислот в составе электролита цинкования в количестве 10 г/л на процесс осаждения цинкового покрытия на стальную основу.

Электроосаждение Zn покрытий толщиной 15 мкм проводилось на стальные электроды марки Ст45 в гальваностатическом режиме при $i_k = 2,0 \text{ A/дм}^2$ на потенциостате марки P8-S из электролитов состава: 1) ZnSO_4 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Gly 0,13 М; 2) ZnSO_4 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Asp 0,08 М.

Обработка экспериментальных данных в координатах E,t позволила определить параметры исследуемого процесса электроосаждения (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры процесса электроосаждения Zn из кислого электролита с добавками аминокислот: перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$), выход по току (Вт), защитная способность (ΔE)

Состав электролита	$\eta_{кр}$, В	Вт, %	pH	ΔE , В	Визуальное описание покрытия
1	0,003	98	4,50	0,77	Матовое, равномерное, мелкозернистое
2	0,493	81	3,10	0,36	Матовое, равномерное, мелкозернистое

Установлено, что в присутствии аспарагина раствор имеет более кислую среду, что приводит к увеличению выделения водорода в процессе цинкования и снижению выхода по току. И несмотря на формирование мелкокристаллического осадка и высокое перенапряжение кристаллизации, возрастает пористость цинкового покрытия и снижается его защитная способность. Из приведенных экспериментальных результатов следует рекомендовать глицин в качестве добавки в электролит цинкования для осаждения цинковых покрытий повышенной защитной способности.

Литература

1. Березин Н.Б. Березина Н.Т., Межевич Ж.В. Состояние и поведение глицина в водных растворах. Роль глицинатных комплексов при электроосаждении металлов и сплавов // Вестник Казанского технологического университета. 2014 г. С. 355- 359.

Влияние химического состава на механические свойства базальтовых волокон

Дихтяр Ю.Ю., Попов С.С., Гутников С.И.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: urasha-kun@mail.ru

Стеклянные волокна на основе базальта являются перспективным наполнителем для полимерных композиционных материалов и бетонов благодаря своим хорошим механическим свойствам и щелочестойкости. Однако у базальтовых волокон есть некоторые недостатки, главными из которых являются высокая кристаллизационная способность и непостоянство химического состава. Одним из наиболее точных параметров, которые могут предсказать, как будут изменяться свойства волокон в зависимости от состава, является параметр NBO/T , соответствующий отношению количества немостиковых атомов кислорода к количеству тетраэдрических катионов. При этом в настоящий момент для предсказания свойств используют менее точный параметр – модуль кислотности M_a .

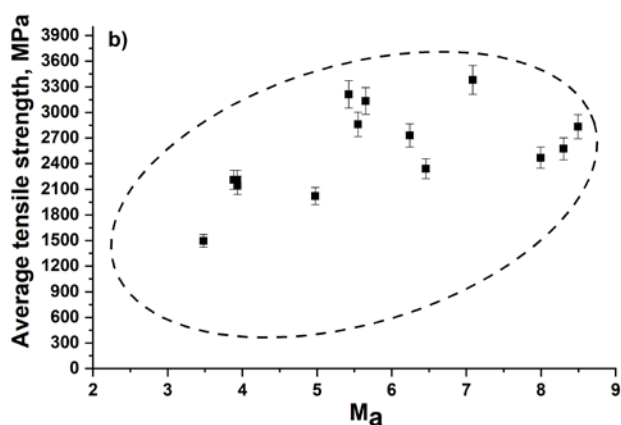
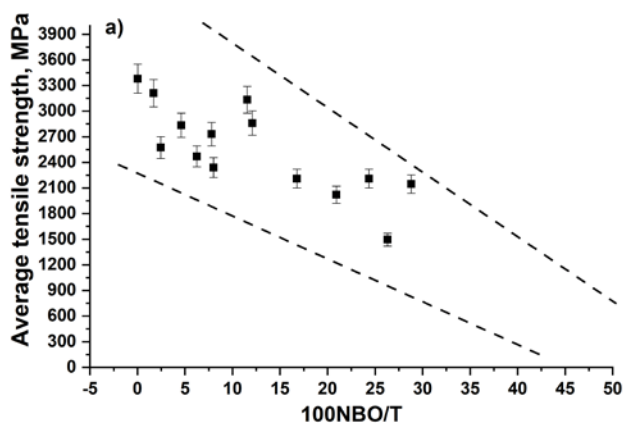


Рисунок 1 - Зависимость предела прочности полученных нитей от а) параметра NBO/T и б) модуля кислотности M_a

В данной работе рассмотрено влияние химического состава на механические свойства непрерывных волокон на основе базальта. Стеклянные волокна были изготовлены на основе базальта из 14 разных месторождений. Для получения базальтового стекла горную породу дробили, перетирали и нагревали при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 50 ч, а затем из полученных стекол изготавливали непрерывное волокно. Для всех полученных волокон было произведено измерение их прочности на разрыв. Измеренная прочность варьируется в диапазоне от 1495 до 3380 МПа.

Рассчитана зависимость предела прочности полученных нитей от параметра NBO/T и модуля кислотности (рисунок 1).

Значение RCC_{exp} (коэффициент корреляции Пирсона) для параметра NBO/T составляло 0,79, а для M_a - 0,53. Из полученных данных можно сделать вывод, что NBO/T намного более точно описывает корреляцию между химическим составом стеклянных волокон и их механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-17068.

Интенсификация экстракционного разделения пары Pr/Nd моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) методом термоколебательной экстракции

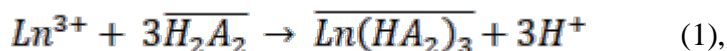
Дорожко В.А., Афонин М.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: dorozhko.ti@gmail.com

В интервале температур 16-65 °С вычислены константы экстракции Pr и Nd экстрагентом на основе моно-2-этилгексиллового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) из хлоридной среды по реакции (1). Из температурной зависимости констант экстракции вычислили изменение свободной энергии Гиббса (ΔG). В исследуемом интервале температур $\Delta G_{Pr} = 23,9 \pm 0,6$ кДж/моль, $\Delta G_{Nd} = 20,2 \pm 0,3$ кДж/моль.



где Ln^{3+} - катионы редкоземельного металла, $\overline{H_2A_2}$ – димер P507.

В работе [1] показано, что при проведении экстракционного процесса в нестационарных условиях в системе на основе три-н-бутилфосфата (ТБФ) фактор разделения пары Pr/Nd ($\beta_{Nd/Pr}$) выше чем при экстракции в стационарном режиме при прочих идентичных условиях. В настоящее время в промышленности для разделения цериевой подгруппы РЗЭ используют экстрагент P507. В этой системе экстракция в нестационарном режиме осуществляется колебаниями температуры и/или кислотности в водной фазе.

Разработана и построена установка, позволяющая при помощи температурных колебаний удерживать экстракционную систему в нестационарных условиях и управлять процессом. На рисунке представлены результаты воздействий на систему температурных колебаний в интервале 25-60 °С. Хорошо видны различия в скоростях обеднения водной фазы неодимом и празеодимом: при увеличении температуры концентрация неодима в водной фазе уменьшается значительно больше, чем празеодима. С уменьшением температуры в водную фазу неодим переходит медленнее чем празеодим. Волны температурных колебаний способствуют накоплению различий в скорости экстракции неодима и празеодима, что приводит к росту $\beta_{Nd/Pr}$.

Зарегистрировано увеличение величины $\beta_{Nd/Pr}$ с 1,7 до 2,8. Такое увеличение фактора разделения позволит значительно уменьшить количество экстракторов в каскаде по разделению празеодима и неодима.

Литература

1. Kopyrin, A. A. et al. New Methodological Approach to Investigation of Kinetics of REE Extraction in Nonstationary Conditions //J. Rare Earths. – 2007. – V. 25. – №. 4. – P. 385-391.

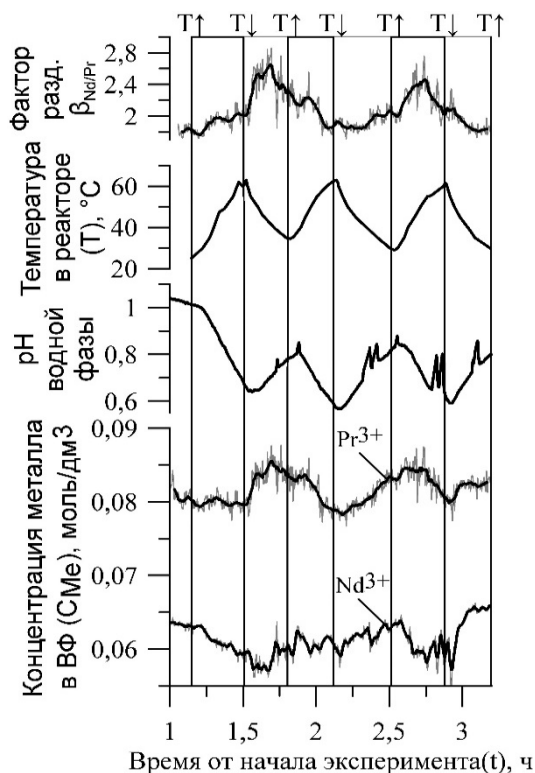


Рисунок – Временные профили основных параметров процесса

Изучение влияния техногенных продуктов на процессы клинкерообразования

Жаникулов Нургали Нодырулы

PhD докторант

*Южно-Казахстанский государственный университет имени Мухтара Ауэзова,
Высшая школа химической инженерии и биотехнологии, Шымкент, Казахстан*

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

В отходах угледобычи содержится более 55 % кремнезема, 10,6 % оксида алюминия и они вполне заменяют традиционный глинистый компонент сырьевой шихты для получения клинкера. Свинцовый шлак содержит до 35-40 % оксидов железа и вполне заменяет корректирующую добавку [1]. Поэтому их утилизация в качестве сырья и добавок при получении портландцемента имеет важное технологическое и экологическое значение. Шлаки прошли тепловую обработку в основном процессе и содержат некарбонатную известь. Кроме этого содержат до 10-15 % оксида цинка, являющегося минерализатором обжига. Вследствие этого происходит экономия тепла за счет уменьшения массы материала, проходящего энергоёмкую реакцию декарбонизации CaCO_3 в процессе обжига цементного клинкера. При применении отходов в сырьевых смесях при получении цементного клинкера процессы обжига завершаются при 1350 °С, т.е. примерно на 100 °С ниже, чем в традиционных. Химизм этого заключается в минерализующем действии свинцовых шлаков на процесс обжига цементного клинкера. Шлаки вносят в обжигаемые цементные смеси такие каталитические элементы как Zn, Pb, Cu, F, Mn, Mg, которые растворяясь в образующемся при обжиге клинкерном расплаве, интенсивно снижают его вязкость вследствие чего существенно повышается скорость лимитирующей стадии клинкерообразования – процесса растворения в клинкерном расплаве продуктов твердофазовых реакций C_2S , C_3A , C_4AF , CaO [2]. Кроме этого содержащиеся в отходах каталитические добавки оптимально, с точки зрения влияния на процессы гранулообразования, изменяют структурно-чувствительные свойства клинкерного расплава (интенсивно снижают вязкость и оказывают незначительное влияние на поверхностное натяжение клинкерной жидкой фазы), что стабилизирует гранулометрический состав обжигаемого клинкера, улучшает работу вращающейся печи, улучшает качество клинкера и прочность цемента. Предлагаемая нами энерго- ресурсосберегающая технология позволит постепенно утилизировать несколько видов отходов, загрязняющих окружающую среду, и избавиться от двух источников, наносящих вред экологии региона.

Литература

1. Альжанова А.А., Жаникулов Н.Н. Калтай А.Р., Абеков К.О. Нетрадиционное сырьё для энергосберегающих технологий производства цементных клинкеров // Вестник государственного университета имени Шакарима. Семей, 2016, №4. -С.15-21.
2. Taimasov B.T., Sarsenbayev B.K., Khudyakova T.M., Kolesnikov A.S., Zhanikulov N.N. Development and Testing of Low-Energy-Intensive Technology of Receiving Sulphate-Resistant and Road Portlandcement // Eurasian Chemico-Technological Journal. Almaty, 2017, - p. 347-355.

**Нанокompозиты с пониженной горючестью
на основе этиленвинилацетата и диатомита**

Жаров Г.А.¹, Менделеев Д.И.²

Студент, 1 курс магистратуры

*¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов,
Москва, Россия*

²Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

E-mail: german-zharov@rambler.ru

Этиленвинилацетат (ЭВА) — высокомолекулярный продукт сополимеризации этилена и винилацетата в массе под высоким давлением. Его свойства зависят от процентного содержания винилацетатных групп (ВАц). По сравнению с ПЭ он обладает большей эластичностью, стойкостью к растрескиванию, лучшей адгезией.

Существенным недостатком при внедрении полимерных изделий в хозяйственную жизнь является их высокая горючесть. Решением этой проблемы является создание высоконаполненных негорючих композитов на основе минеральных наполнителей, обладающих меньшей теплотой сгорания и скоростью тепловыделения, по сравнению с чистыми полимерами, а значит, пониженной горючестью [1]. При этом наполнитель может как влиять на процессы, происходящие при горении (изменять механизмы, продукты и тепловой эффект реакций), так и быть инертным, фактически снижая горючесть лишь за счёт разбавления полимера и снижения удельной теплоты сгорания.

Известно, что для полиэтилена силикат диатомит (осадочная порода из панцирей одноклеточных водорослей) является инертным наполнителем. Диатомит применяется при создании негорючих композитов на основе ЭВА [2], однако вопрос о характере и степени его влияния на горение остаётся открытым.

Нами изучены композиты на основе диатомита и ЭВА с содержанием 17% и 28% ВАц групп, полученные на смесителе червячного типа. Термодеструкция образцов исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Оценка класса горючести материала производилась в соответствии с ГОСТ 28157-2018, метод А.

Разложение ВАц звеньев в композитах начинается на 50-100°C раньше, чем в чистых полимерах. Положение и величина первого максимума разложения ЭВА зависит от содержания диатомита в рецептуре и его взаимодействия с полимерной матрицей.

Получены критерии негорючести составов ЭВА-диатомит, соответствующих категории ПГ (затухание горизонтально закрепленного образца). Удельная объемная теплота сгорания для ЭВА 17% составляет $18,9 \pm 0,7$ кДж/мл, для ЭВА 28% — $19,3 \pm 0,7$ кДж/мл, что несколько ниже, чем у исследованной ранее системы ПЭ-диатомит ($22,8 \pm 0,6$ кДж/мл, [3]). Таким образом, в композитах с ЭВА диатомит не является полностью инертным, как в случае ПЭ, и для достижения негорючести требуется значительно меньшее наполнение (56–57% и 62–63% масс.; для ПЭ — 70% и более).

Изучение горючести данных композиционных систем способствует созданию реальных промышленных рецептур, содержащих помимо диатомита активные наполнители и иные добавки и соответствующих ещё более высоким категориям негорючести.

Литература

1. Cogen J.M., Lin T.S., Lyon R.E. Correlations between pyrolysis combustion flow calorimetry and conventional flammability tests with halogen-free flame retardant polyolefin compounds. // Fire and Materials. 2009. Т. 33. № 1. С. 33–50
2. Cavodeau F., Otazaghine B., Sonnier R., Lopez-Cuesta J.-M., Delaite C. Fire retardancy of ethylene-vinyl acetate composites — Evaluation of synergistic effects between ATH and diatomite fillers // Polymer Degradation and Stability. 2016. Т. 129. С. 246–259.
3. Менделеев Д. И., Герасин В. А., Антипов Е. М. Модификация метода ГОСТ 28157-89 для определения условий горения высоконаполненных пористых систем на основе полиэтилена // Сборник тезисов 26-го Симпозиума по реологии. 2012. с. 101–102.

Изготовление самоармированных композиционных материалов на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом термопрессования

Жеребцов Д.Д., Чуков Д.И.

Студент-магистр

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия

E-mail: Dmitry.Zherebtsov@bk.ru

Полимерные композиционные материалы (КМ) являются основным направлением изучения в индустрии полимеров. В отличие от классических КМ, в данном классе материалов армирующий элемент и матрица состоят из одного материала, обладающего разной структурой и, следовательно, свойствами. Они способны заменить КМ, так как могут обладать большей производительностью, а отсутствие добавок делает биосовместимые материалы перспективными в медицине [1]. Также преимуществом таких материалов является их простота рециклинга, а также они обладают более низкой плотностью по сравнению с классическими наполнителями КМ [2].

Самоармированный композиционный материал на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена было решено изготовить методом термопрессования [3]. Суть данного метода заключается в нагреве волокон до температуры плавления, когда тонкий слой каждого волокна расплавляется. После охлаждения переплавленный материал кристаллизуется в изотропную фазу и играет роль матрицей. В отличие от многих других методов, данный метод позволяет не вводить в армирующий элемент матричную фазу, а также решает проблему. Изменение соотношения армирующего элемента и матричной фазы и, следовательно, свойств происходит с помощью варьирования температуры и давления. Также преимуществом такого метода является отсутствие необходимости использовать разные марки и разные структурные состояния использованного материала, что обычно применяется для обеспечения широкого температурного окна.

Данным методом были получены образцы при температурах 145, 155 и 165 °С и давлениях 0.1 МПа (атмосферное), 12 МПа, 25 МПа, 50 МПа и 75 МПа. При недостаточном или избыточном переплаве свойства получаемых образцов ухудшались по причине недостатка или избытка матричной фазы соответственно, что не позволяет оптимально передавать механические нагрузки на волокна.

Было обнаружено, что образцы, полученные при 155 °С и давлении 50 МПа. Модуль упругости и предел прочности таких образцов были равны 19 ГПа и 440 МПа соответственно.

Литература

- [1] Gao C, Yu L, Liu H, Chen L. Development of self-reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(6):767-80.
- [2] Á. Kmetty, T. Bárány, and J. Karger-Kocsis, "Self-reinforced polymeric materials: A review," *Prog Polym Sci*, vol. 35(10), pp. 1288-1310, 2010.
- [3] Ward, I.M., and Hine, P.J., The science and technology of hot compaction. *Polymer* 45(5), 1413-1427, 2004

**Модификация поверхности многослойных углеродных нанотрубок кремнием
методом газофазного химического осаждения**

Заворин А.В., Цэндсүрэн Цог-Очир

Студент

*Новосибирский государственный университет,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: zavorin_alexey@mail.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются одним из основных материалов развивающихся нанотехнологий за счет своих уникальных физико-химических свойств. Основная область применения нанотрубок - композиционные и функциональные материалы (на основе полимерных, оксидных и металлических матриц), которые могут быть использованы в различных областях жизнедеятельности человека, в электрохимических приложениях (производство анодов li-ion аккумуляторов, применение в биоэлектронике – биосенсоры и др.), а также и в качестве адсорбционных материалов. Одним из возможных практических применений МУНТ является их использование в электрохимических источниках тока. Наиболее перспективными материалами в данной области являются композиты на основе МУНТ с использованием кремния, т.к. ввиду особенностей строения предлагаемых композитов, формируются контакты между каждой частицей кремния и углеродной нанотрубкой, что приводит к увеличению электропроводности и механической прочности композита за счет формирования прочных интерфейсов между индивидуальной частицей кремния и МУНТ, что позволяет улучшить эксплуатационные свойства анодного материала: максимально допустимые токи заряда-разряда, емкость и срок службы литий-ионных источников тока [1-2].

Основной целью данной работы являлось исследование процессов газофазной функционализации поверхности МУНТ силаном, в реакторе с псевдоожиженным слоем, для формирования композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-C и МУНТ-SiC (получаемых путем термической обработки композитов МУНТ-Si) [3]. Такой подход позволяет обеспечить равномерное распределение частиц кремния по поверхности углеродных нанотрубок. В ходе работы варьировали время нанесения силана на различные типы МУНТ. С использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения, ПЭМ, РЭМ, РФА и КР-спектроскопии была исследована поверхность и структура получаемых композитов с МУНТ.

Литература

- [1] Coppey N. et al. Chemical Engineering Research and Design Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes // Chem. Eng. Res. Des. 2013. Т. 91. № 12. Р. 2491–2496.
- [2] Wang Y. H. et al. Microstructure and thermal characteristic of Si-coated multi-walled carbon nanotubes // Nanotechnology. 2006. №17. – Р. 3817-3821.
- [3] Zhu X. F. et al. Synthesis of carbon nanotube composites with size-controlled silicon nanoparticles // Carbon. 2010. №48. – Р. 329-3311.

Влияние добавок водорода, моно- и диоксида углерода на процесс паровой конверсии метана

Зимин Я.С., Беликова В.О.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: ruklys@yandex.ru

Ранее была показана возможность получения дешевого синтез-газа матричной конверсией метана [1,2]. В качестве окислителя использовался воздух [1], обогащенный кислородом воздух [1] и технический кислород [2]. Данные исследования показали высокую эффективность и селективность процесса, однако, соотношение H_2/CO не превышало 1,8, что является недостаточным для последующих каталитических процессов – получение метанола и синтезов по методу Фишера-Тропша. С целью увеличения содержания водорода предлагается часть получаемого синтез-газа направлять на стадию каталитической паровой конверсии. Проведенные экспериментальные исследования и расчеты показали, что для достижения соотношения H_2/CO равном 2 достаточно конвертировать всего 8 – 10 % синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии.

Нами было экспериментально исследовано влияние добавок основных компонентов синтез-газа - водорода, CO и CO_2 на процесс паровой конверсии метана с использованием промышленного никелевого катализатора НИАП-18.

Показано, что зависимость концентрации основных продуктов конверсии от начального содержания добавляемых водорода и CO_x имеют экстремум, при этом характер зависимости изменяется при изменении температуры процесса. Это может указывать на одновременное протекание паровой конверсии и парового сдвига, скорость которых зависит от температуры процесса и от количества и типа добавляемого компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858

Литература

1. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. ЖПХ, 2016, Т.89 (11), С. 1450-1458.
2. A.V. Nikitin, A.V. Ozersky, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162

Проблемы реализации сцинтиллирующего алюмооборотного стекла в виде волокна

Зиятдинова М.З.,^{1,2} Гужа С.С.,¹ Якушенков П.О.,¹ Игнатьева Е.С.²

Инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов

¹ Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии наук,
Москва, Россия

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

E-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

Стекла, активированные редкоземельными элементами, являются одним из многих известных сцинтилляционных материалов [1]. Несмотря на относительно невысокую эффективность преобразования рентгеновского излучения в световое, они рассматриваются наряду с монокристаллическими сцинтилляторами благодаря таким преимуществам как дешевизна изготовления, довольно высокие показатели химической стойкости и механической устойчивости, а также возможность получения разных размеров и форм, в том числе в виде волокна [2]. Создание волоконных сцинтилляторов на основе стекла позволяет повысить пространственное разрешение, а также поглощение ионизирующего излучения за счет увеличения длины пути. Однако увеличение длины пути в волокне может также иметь негативный эффект за счет значительного снижения пропускания переизлучаемого света. Кроме того, нельзя забывать, что не из всех составов стекол возможно вытянуть волокна, а модификация состава может привести к снижению энергетического выхода сцинтилляции.

Нами было показано, что иттрий-алюмооборотные стекла, активированное ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} , люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения [3, 4]. Также была продемонстрирована принципиальная возможность вытяжки волокна после модификации состава стекла [5]. При этом значительного изменения спектрально-люминесцентных характеристик для монокристаллических образцов не зафиксировано.

В настоящей работе были исследованы спектральные характеристики волокна. Изучены потери света, характерные для волокна и для монокристаллического стекла. При этом потери света на длине волны 545 нм (наиболее интенсивная полоса люминесценции Tb^{3+}) менее 10дБ, что позволяет говорить о возможности создания двухкоординатного детектора рентгеновского излучения. Однако для создания более протяженных структур необходима дальнейшая модификация состава стекла, направленная на снижение уровня потерь при сохранении спектрально-люминесцентных характеристик.

Литература

1. C.W.E. van Eijk 8.16 – Scintillator-based detectors // Comprehensive Biomedical Physics. 2014, V. 8, p. 249-270
2. M.J. Weber Inorganic scintillators: today and tomorrow // Journal of Luminescence. 2002, 100. p. 35-45.
3. Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е. и др. Рентгенолюминесценция иттрий-алюмооборотных стекол, соактивированных ионами редких земель // Успехи в химии и химической технологии. 2015, Т. 29, №7, с. 23-25.
4. Lorenzi R., Golubev N.V., Ziyatdinova M.Z., et al. Radio- and photoluminescence properties of Ce/Tb co-doped glasses with huntite-like composition // Optical Materials. 2018, 78, с. 247-252.
5. Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Сигаев В.Н., и др. Стекловолокно для регистрации ионизирующего излучения // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». (Москва, 21-24 ноября 2017). М: ООО «БукиВеди». 2017, с. 84-86.

Высокопроизводительный синтез длинноцепочечных углеводородов C₃₅₊ из СО и Н₂ в условиях повышенного давления и циркуляции газа

Зубков И.Н. Яковенко Р.Е.

Аспирант, 1 года обучения

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени

М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: 71650021.qwe@mail.ru

Синтетические длинноцепочечные углеводороды (УВ) представляют собой воскообразные вещества, из которых востребован церезин (углеводороды C₃₅₊). Цель настоящей работы – изучение процесса синтеза УВ C₃₅₊ из СО и Н₂ по методу Фишера-Тропша (ФТ) на промышленном нанесенном кобальтсиликагелевом катализаторе [1] в условиях высокого давления и циркуляции газа.

Для увеличения производительности по отношению к требуемым УВ C₃₅₊ использовано высокое давление (6,0 МПа) и циркуляция газа в сочетании с обедненным по водороду синтез-газом (Н₂/СО=1,85 в свежем синтез-газе). Производительность по УВ C₃₅₊ при давлении 6,0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ и кратностях циркуляции 4-6 выросла, в сравнении с проточным режимом при давлении 1,5 МПа и ОСГ 300 ч⁻¹, почти в 13 раз (от 3,6 до 46,4 кг/(м³_{кат}·ч)). Обнаружен необычный отклик катализатора на повышение температуры при высоких давлениях (6,0 МПа) – увеличение селективности по УВ C₅₊ с ростом температуры [2, 3].

Наблюдаемый необычный отклик катализатора на температуру может возникнуть из-за работы в режиме рециркуляции газа и высокого давления. Кроме того, смешивание не превращённого синтез-газа со свежим в режиме циркуляции дополнительно снижает отношение Н₂/СО на входе в реактор, что приводит к увеличению селективности образования УВ C₅₊. К тому же, использование синтез-газа, разбавленного легкими фракциями углеводородов, улучшает селективность по отношению к требуемым углеводородам.

Установлено, что катализатор более склонен к дезактивации при общем давлении 6,0 МПа. Повышение температуры при давлении 6,0 МПа приводит к уменьшению селективности образования целевого продукта – УВ C₃₅₊ почти в 2 раза.

Одной из причин дезактивации катализатора могут быть образующиеся в синтезе ФТ воски. Блокируя активную поверхность и закупоривая поры катализатора, они затрудняют массоперенос реагентов к активной поверхности контактной массы.

Обнаруженные особенности работы катализатора при высоком давлении в режиме циркуляции газа могут быть полезными для использования в промышленном синтезе углеводородов по методу ФТ.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6, с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Литература

1. Savost'yanov, A.P., Yakovenko, R.E., Sulima, S.I., Bakun, V.G., Narochnyi, G.B., Chernyshev, V.M., Mitchenko, S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2017, 279. p. 107-114.
2. Savost'yanov, A.P., Yakovenko, R.E., Sulima, S.I., Bakun, V.G., Narochnyi, G.B., Chernyshev, V.M., Mitchenko, S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2017, № 1(279). p. 107-114.
2. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н. Интенсификация процесса получения длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера-Тропша на кобальтталюмосиликагелевом катализаторе // *Нефтехимия*. 2018, № 1(58). С. 80-89.

Подходы к разработке опытно-промышленного регламента производства
лефлуномида
Иванова А.Б.^{1,2}

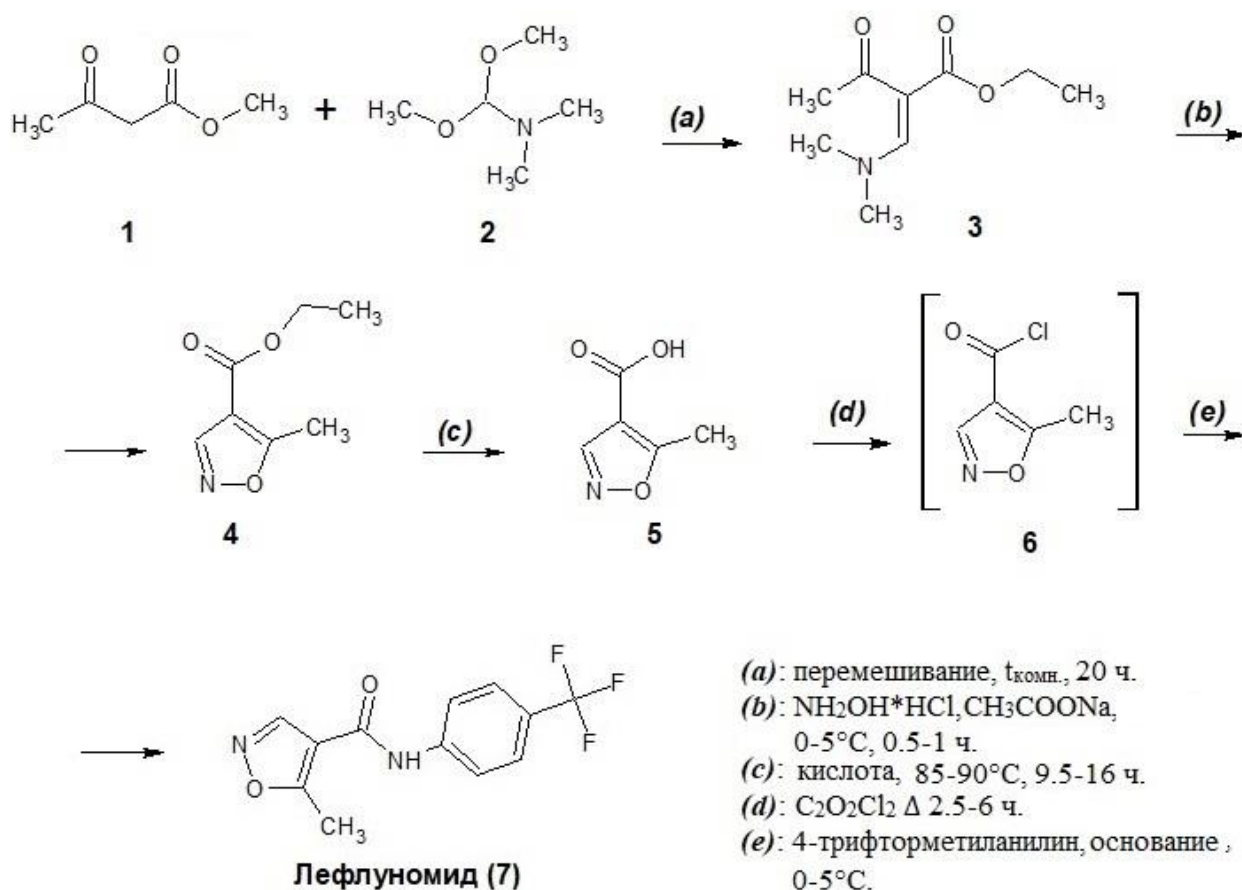
Студент, 1 курс магистратуры

¹ООО "АФС-Технологии", г. Химки, Россия

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

E-mail: shurokiv@gmail.com

Лефлуномид - производное изоксазола (N-[4-трифторметилфенил]-5-метилизоксазол-4-карбоксамид), обладающее противовоспалительным, иммунодепрессивным противоревматическим и антипролиферативным действием. Лефлуномид является необходимой фармацевтической субстанцией для получения базисного противоревматического препарата, для получения которого в промышленных масштабах необходима разработка технологии синтеза из коммерчески доступных исходных веществ. В рамках данной работы была подобрана, апробирована и оптимизирована синтетическая схема, приемлемая для дальнейшего масштабирования и разработки опытно-промышленного регламента производства субстанции.



В результате исследования предложена технология производства без энергозатратных манипуляций, очистки промежуточных продуктов и использования колоночной хроматографии, разработаны методы контроля процесса на каждой стадии и контроля чистоты конечного продукта. Общий выход лефлуномида фармацевтической чистоты на лабораторных установках составил 58%. Рыночная стоимость лефлуномида более чем в 4 раза превышает себестоимость субстанции, полученной по такой технологии.

Влияние добавки порообразователя на свойства мембраны на основе ПВДФ

Иванченко А.В., Морозов О.С., Бабкин А.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: nuta.avi@gmail.com

Поли(винилиденфторид) (ПВДФ) нашел широкое применение как материал для изготовления мембран; они используются для газоразделения, очистки воды, в электронике в качестве электролитного слоя в исполнительных устройствах на основе электроактивных полимеров. Основной метод получения мембран - погружение тонкого слоя раствора ПВДФ в воду, в результате чего образуется пористая мембрана. Подобным способом получают несимметричные мембраны; это ограничивает их применение в электронике, так как сказывается на свойствах исполнительного устройства. Однородные симметричные мембраны могут быть получены высушиванием раствора полимера с порообразующей добавкой.

Целью данной работы было исследование влияния добавки порообразователя на структуру и свойства мембран на основе ПВДФ. В качестве порообразователя использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ3000), поли(1-винил-3-метилимидазолия метилсульфат) (ПИЖ(MeSO₄)), 1-винил-3-этилимидазолия тетрафторборат (ПИЖ(BF₄)) и дибутилфталат (ДФФ). Мембраны были получены следующим методом: раствор смеси ПВДФ и добавки-порообразователя в ДМФА высушивали в печи при 80°C. Далее добавку удаляли экстракцией ацетонитрилом.

Морфологию мембран исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Структура образцов, добавками в которых были ПЭГ3000 и ДБФ, представляет собой соединённые сферолиты ПВДФ (рис. 1 А и Б); причем в случае с ДБФ размер сферолитов в несколько раз больше. В случае с ПИЖ(MeSO₄) и ПИЖ(BF₄) образуется губкоподобная структура (рис.1, В и Г). При этом поры, образованные ПИЖ(BF₄), в несколько раз меньше. Поры во всех мембранах распределены равномерно. Поверхности мембран имеют неодинаковую морфологию: на поверхности соприкосновения мембраны с подложкой часть пор закрыта.

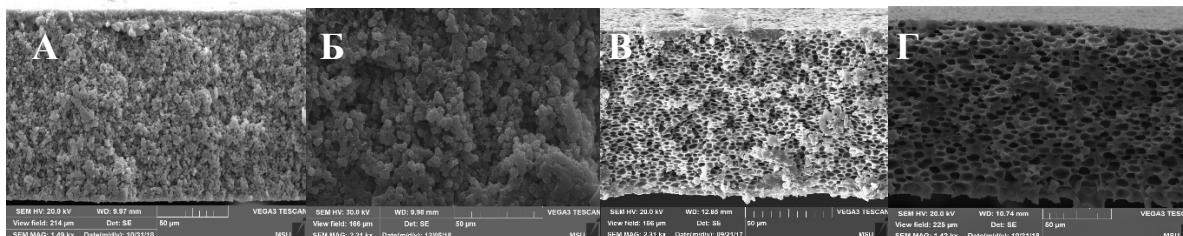


Рис.1 Микрофотографии мембран ПВДФ, полученных в результате вымывания а)ПЭГ3000 б)ДФФ в)ПИЖ(BF₄) г)ПИЖ(MeSO₄)

Механические свойства были получены растяжением мембран (табл. 1). Образцы, где ПВДФ имел структуру сферолитов, оказались менее прочными. Размер пор также оказал влияние на механические свойства: мембраны с более крупными порами характеризовались большей прочностью. Пористость мембран определяли по поглощению образцами н-бутанола. Степень кристалличности ПВДФ рассчитывали через изменение энтальпии плавления, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Добавка	ПЭГ3000	ДФФ	ПИЖ(MeSO ₄)	ПИЖ(BF ₄)
Модуль Юнга, МПа	263	426	538	475
Пористость, %	40,3	44,9	50,5	51,0
Степень кристалличности, %	65	48	50	38

Работа выполнена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-18090 мк)

**Очистка раствора хлорида лития от примесных элементов методом
динамической сорбции**

Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., Рудских В.В.

Лаборант химико-технологических исследований

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное
объединение «Маяк», г. Озерск Челябинская область, пр. Ленина 31*

e-mail: cpl@po-mayak.ru

Мировой спрос на литиевую продукцию существенно возрос в последние годы вследствие расширения области применения этого металла. Причем для многих отраслей промышленности требуются литиевые соединения высокой чистоты. Для извлечения соединений лития из растворов и очистки его от сопутствующих примесей широкое применение находит сорбционный метод.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности очистки раствора хлорида лития от растворимых примесей сорбционным методом в динамических условиях.

Сорбцию исследуемых элементов в динамических условиях проводили путем пропускания раствора-имитатора через слой сорбента со скоростью 3 к.о./ч. Десорбцию проводили путем пропускания 15 к.о. водного раствора HNO_3 с молярной концентрацией 1,0 моль/дм³ со скоростью 3 к.о./ч.

В качестве сорбентов использовали смешанный фосфорсодержащий (Purolite S957) и хелатный (Lewatit MonoPlus TP-260) катиониты, оба в H^+ -форме; в качестве раствора-имитатора – раствор хлорида лития с массовой концентрацией Li около 7 г/дм³, примесных элементов (Na, K, Ca, Mg, Cu, Ni, Ti, Zn, Al, Fe, Cr, Mn) около 0,2 г/дм³ каждого.

В процессе сорбции периодически осуществляли отбор проб элюатов, в которых проводили измерение массовой концентрации исследуемых элементов масс-спектрометрическим методом. По полученным данным вычисляли массовую долю i-элемента в растворе и коэффициент очистки лития от примесей.

В результате проведенных исследований выявлено, что катионит Purolite S 957 наиболее эффективен для удаления из раствора LiCl примесей Al и Fe, коэффициенты очистки составляют не менее 70 и 20 соответственно. Катионит Lewatit MonoPlus TP-260 позволяет осуществить очистку раствора от большего количества примесей (Fe, Al, Zn, Mn, Cu), причем трехзарядные примеси лучше фиксируются на смоле, чем двухзарядные. В целом, сорбционная доочистка водного раствора LiCl на исследованных катионитах позволяет эффективно удалить только примеси цветных металлов, щелочно-земельные металлы не сорбируются. Следует отметить, что оба катионита обладают низким сродством к литию (практически не сорбируют литий). Массовая доля лития в десорбате составила 3,0 % и 1,3 % для катионитов Purolite S 957 и Lewatit MonoPlus TP-260 соответственно. Эта особенность позволит осуществлять сброс десорбатов в спецканализацию без дополнительного доизвлечения лития.

Изучение влияния отвердителей на термические и термоокислительные свойства фталонитрильных смол.

Ильина А.А., Морозов О.С., Афанасьева Е.С.

Студентка, 4 курс специалитета

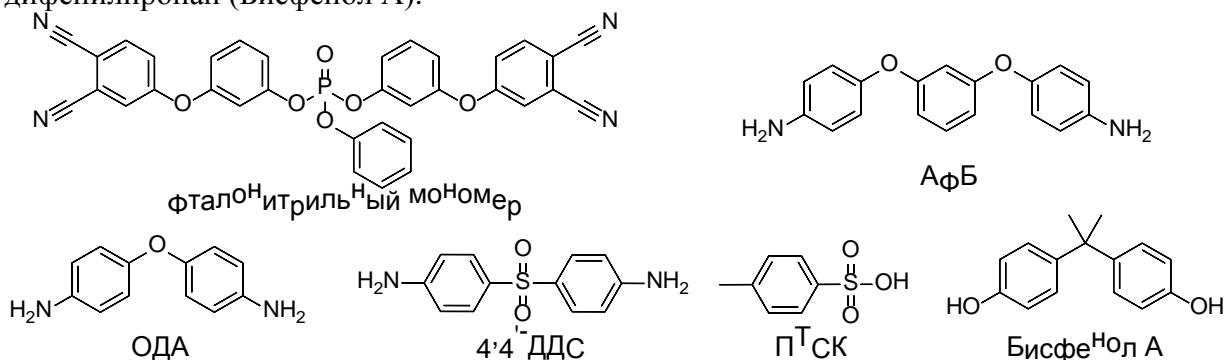
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anna.ilyina97@mail.ru

Благодаря развитию аэрокосмической, авиационной и военно-морской промышленности требуются технологичные полимерные композиционные материалы (ПКМ) в качестве экономически эффективной замены металлам. Фталонитрильные смолы, известные своей выдающейся термической стабильностью, представляют большой интерес для решения подобных задач. Выбор технологии формования ПКМ зависит от конструкции изделия, условий его эксплуатации, объема изготовления и имеющихся производственных ресурсов. С этой целью необходимо иметь четкое представление о свойствах фталонитрильных связующих и осуществлять контроль технологических параметров на всех стадиях процесса. Одним из ключевых факторов, влияющих на важнейшие характеристики ПКМ является процесс отверждения.

Данная работа посвящена изучению влияния инициаторов полимеризации на термические и термоокислительные свойства фталонитрильных смол. В качестве мономера использовался бис(3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фенил фосфат, который подвергался взаимодействию со следующими отверждающими агентами: 1,3-бис(3-аминофенокси) бензол (м-АФБ), 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС), 4,4'-оксидианилин (ОДА), *n*-толуолсульфо кислота (ПТСК), 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (Бисфенол А).



Все смеси готовили с 10 мольн.% отверждающего агента. Для определения температуры начала полимеризации и времен гелеобразования для готовых смесей были получены значения динамической вязкости при разных температурах и в изотермическом режиме. С целью изучения полноты протекания реакции отверждения (конверсии) частично и полностью отвержденные полимеры были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полимеризацию образцов проводили заданное время (от 6 до 18 часов), поэтапно выдерживая при температурах 180°C и 200°C, после чего из полученных ДСК термограмм были определены температуры стеклования. Термическую стабильность отвержденных полимеров оценивали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА).

В результате было выявлено, что электронодонорные отвердители снижали энергию активации реакции полимеризации и способствовали более быстрому отверждению фталонитрильного мономера. Наилучшими термическими свойствами обладает образец, отвержденный с помощью ДДС, о чем свидетельствуют высокая температура начала деструкции ($T_{5\%} = 367.2^\circ\text{C}$) и маленький, по сравнению с другими отвердителями, коксовый остаток (63.5%).

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования. Государственный контракт №.14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204).

Механические свойства гибких мультиграфеновых материалов

Калашник Н.А., Корчун А.В., Корчун О.В.

Сотрудник

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

E-mail: natali.koshina@gmail.com

Исследованы механические свойства графитовых фольг, полученных из низкоплотных углеродных материалов (НУМ) холодной прокаткой без связующего. НУМ получали в несколько стадий: дробленную графитовую фольгу выдерживали в водном растворе мочевины ((NH₂)₂CO) или в водном растворе мочевины с добавлением фосфорной кислоты в соотношении m(ГФ):m(раствора)=1:5, основную часть жидкости отфильтровывали и твердый остаток подвергали термической деструкции при 900°C в муфельной печи в статическом режиме. Определены оптимальные концентрации и времена пропитки, при которых конечный НУМ имеет наименьшую насыпную плотность. Низкоплотные углеродные материалы, полученные термодеструкцией фольги обработанной 35% водным раствором мочевины или водным раствором мочевины (35%) с добавлением H₃PO₄ (5%) имели насыпную плотность равную 5,9 г/л и 3,6 г/л соответственно, что сопоставимо с насыпной плотностью классического терморасширенного графита, полученного из гидролизованных интеркалированных соединений графита с серной и азотной кислотой 2-3 ступени.

Зависимость прочности на разрыв имеет линейный характер, но при определенной плотности происходит изменение угла наклона (Рис. 1).

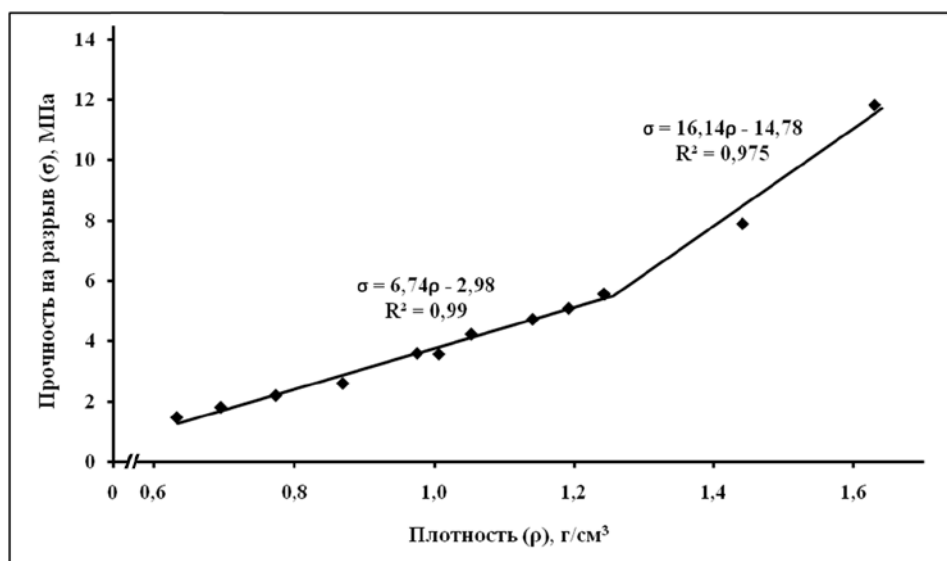


Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв (σ) графитовой фольги, полученной с использованием водного раствора мочевины и фосфорной кислоты, от плотности (ρ) вдоль оси прокатки.

Аналогичная зависимость получена для образцов, обработанных мочевиной, причем при $\rho \leq 1,4$ г/см³ зависимость описывается уравнением $\sigma = 5,19\rho - 2,65$, при $\rho \geq 1,4$ г/см³ — $\sigma = 12,85\rho - 13,36$. Скачкообразное изменение производной $d\sigma/d\rho$ мы связываем с изменением профиля поверхности при достижении критического давления при прокатке НУМ и подробно рассматривали в статье [1].

Литература

1. Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г. Получение и физико-химические свойства композиционных материалов нанослоистых неорганических матриц // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 12-16.

Аэрогели на основе индивидуальных и смешанных оксидов Eu, Gd, Yb

Камилов Рустам Хуршедович

Студент 2 курса магистратуры

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

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

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

E-mail: rustamk-99@mail.ru

Аэрогели (АГ) – уникальный класс пористых материалов, характеризующиеся высокой пористостью и удельной поверхностью, низкой плотностью и теплопроводностью. Основой для получения аэрогелей служат оксиды кремния, титана, алюминия, железа и некоторых других элементов, в том числе лантаноидов. Аэрогели получают золь-гель методом, заключающийся в том, что в ходе реакции из раствора получается золь, который затем превращается в гель. В качестве прекурсоров для получения АГ в основном используют алкоксиды металлов, которые характеризуются крайне высокой склонностью к гидролизу.

В последнее время, для синтеза аэрогелей стал применяться новый золь-гель метод – эпоксидный. Метод заключается в использовании неорганических солей и эпоксидов в качестве гелирующего агента. Преимущество эпоксидного метода состоит в том, что он позволяет увеличить продолжительность гелирования, что делает возможным получение прозрачных гелей.

Аэрогели на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) можно использовать в качестве катализаторов или носителей катализаторов для различных реакций; например, димеризации метана, гидрирования 1,3-бутадиена, ацетон-альдольного присоединения и изомеризации 1-бутена [1]. Однако в литературе не имеется данных о получении индивидуальных аэрогелей на основе оксидов РЗЭ путем высокотемпературной сверхкритической сушки.

Целью работы является разработка методов получения аэрогелей путем низко- и высокотемпературной сверхкритической сушкой лиогелей на основе индивидуальных и смешанных оксидов Eu, Gd, Yb, основанных на использовании оксида пропилен в качестве гелирующего агента.

В качестве прекурсора были использованы нитраты Eu, Gd, Yb, в качестве растворителя был использован изопропанол (ИПС). В качестве сверхкритических растворителей были использованы CO₂, ИПС, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Определены условия формирования монолитных гелей на основе оксидов Eu, Gd, Yb. Было установлено, что необходимым компонентом реакционных смесей, обеспечивающие формирование монолитных гелей, является лимонная кислота, выступающая в роли стабилизатора золя. Сверхкритической сушкой лиогелей в CO₂, ИПС, МТБЭ были получены соответствующие аэрогели, удельная поверхность которых составляет 250-405 м²/г, а геометрическая плотность 0,101-0,125 г/см³. Все полученные аэрогели являются рентгеноаморфными.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант 14-13-01150).

Литература

1. Synthesis and characterization of monolithic Gd₂O₃ aerogels // H.D. Zhang, B. Li, Q.X. Zheng, M.H. Jiang, X.T. Tao // Journal of Non-Crystalline Solids; V 354; (2008); P 4089–4093

**Гибридные системы гентамицина сульфата с наночастицами серебра и меди,
включенные в желатиновые биополимерные матрицы:
низкотемпературный синтез и свойства**

Карлова Дарья Львовна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: darya_karlova.98@mail.ru

Перед выходом на фармацевтический рынок лекарственные препараты проходят длительный и дорогостоящий путь, от синтеза молекулы до проведения клинических испытаний и урегулирования окончательных юридических формальностей. Поэтому в настоящее время актуальны оптимизация существующих лекарственных препаратов и создание новых сложных лекарственных форм на их основе. Эффективность лекарственных препаратов повышают за счет перевода их в наноразмерное состояние (повышая таким образом скорость растворения и биодоступность лекарственных веществ), включения в лекарственную форму наночастиц металлов (наночастицы Ag, Au и Cu активны в отношении бактериальных штаммов, резистентных к антибиотикам, а также при их совместном использовании с антибактериальными препаратами наблюдается синергетическое возрастание антибактериальной активности полученной системы по сравнению с отдельными компонентами), за счет включения лекарственной формы в биополимерную матрицу, которая сможет в дальнейшем обеспечить пролонгированное высвобождение лекарственной формы. Задача настоящей работы заключалась в получении нанокомпозитов гентамицина сульфата с наночастицами Ag и Cu, и включении полученной формы в биополимерную матрицу на основе желатина.

В настоящей работе получены наночастицы серебра (боргидридным методом синтеза) и меди (восстановлением хлорида меди гидразина гидратом), проведен низкотемпературный синтез желатиновой биополимерной матрицы и гибридных композитов гентамицина сульфата с наночастицами металлов, а затем произведено включение композитов в матрицу. Полученные наночастицы и системы были охарактеризованы методами РФА, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, ПЭМ, СЭМ, ТГ и ДСК. Кинетические кривые высвобождения гентамицина сульфата из матрицы получены кондуктометрически. Установлено, что криохимически синтезированные нанокомпозиты представляют собой наночастицы гентамицина сульфата размером 50–500 нм, на поверхности и внутри которых находятся наночастицы серебра (размером 3–30 нм) и меди (размером 1–5 нм). Полученные гибридные системы оказались активнее к процессам подавления роста *E. coli*, *S. aureus*, чем индивидуальные компоненты. Включение лекарственных композитов в желатиновые биополимерные матрицы не только не оказало влияния на их состав и наблюдаемый эффект синергетического возрастания антибактериальной активности лекарственного препарата и наночастиц металлов, но и обеспечило постепенный выход действующих лекарственных компонентов из широкопористой полимерной матрицы, т.е. пролонгированное действие синтезированных гибридных наносистем.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13- 10365.

Плазмонное усиление люминесценции мезогенного комплекса самария(III)

Карякин М.Е.¹, Клинова Е. Н.¹, Князев А.А.¹, Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}

аспирант

¹Казанский национальный исследовательский университет, институт полимеров, факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

E-mail: belgesto@list.ru

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области усиления эффективности люминесценции соединений лантаноидов. Среди наиболее перспективных методов является использование поверхностных плазмонных наноструктур благородных металлов. При наличии комплексов лантаноидов вблизи плазмонных структур, локализованное электромагнитное поле поверхностного плазмона может взаимодействовать с соединением лантаноида, увеличивая эффективность люминесценции. Однако, из-за специфического характера поверхностного плазмона, металлические наноструктуры, могут уменьшать люминесценцию хромофора. Для уменьшения эффекта гашения и усиления эффективности люминесценции используют спейсеры. В качестве спейсера используются диэлектрики, полимеры, белки и т.д. Однако наличие диэлектрического слоя (спейсера) между люминесцентным материалом и металлическими наноструктурами значительно усложняет технологию создания электролюминесцентных устройств с люминесценцией, усиленной поверхностным плазмоном.

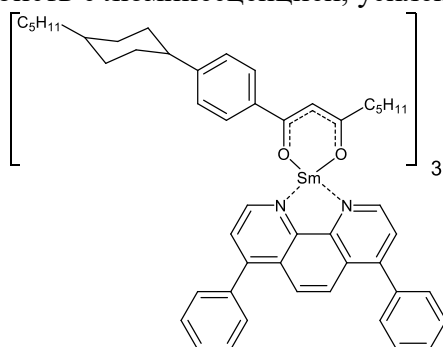


Рисунок 1 – Структура комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$

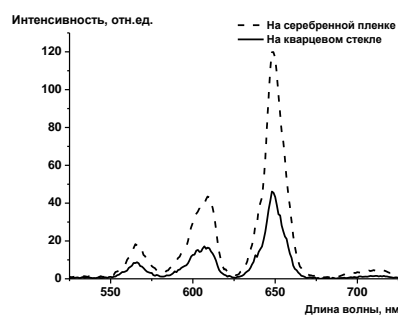


Рисунок 2 – Спектры люминесценции комплекса $\text{Sm}(\text{III})$ нанесенного на кварцевое стекло (---) и на серебро(- - -) с оптической плотностью равной 0,8

В работе проведено исследование плазмонного усиления люминесценции комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$ (рисунок 1) относительно различной оптической плотности серебряных пленок, без использования вспомогательных диэлектрических материалов и спейсеров. Синтез комплекса проводили по методике разработанной ранее в нашей группе [1]. Было обнаружено 2,6-кратное усиление люминесценции и 3,6-кратное изменение скорости излучательного перехода комплекса $\text{Sm}(\text{III})$ на серебряной наноструктурной пленке с оптической плотностью равной 0,8 (рисунок 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-13-00112

Литература

1. Knyazev A.A. Influence of Eu (III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends // Inorganic chemistry. 2017, № 56(11). p. 6067-6075.

Электроспиннинг высокоориентированных материалов на основе поликапролактона

Кашин А.В.

Студент

Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

ИЭЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: artem-benz@mail.ru

Материалы из полимерных волокон, полученные методом электроспиннинга, могут помочь решить задачу создания искусственных тканей, используя полимерные матрицы в качестве аналога упорядоченных экстрацеллюлярных клеточных каркасов с заданной ориентацией, таких как у сухожилий, мышц и др. Для достижения этой цели получаемый полимерный матрикс должен обладать достаточно высокой ориентированностью.

В работе были получены ориентированные волокна из поликапролактона (ПКЛ) с помощью электроспиннинга. В качестве коллекторной системы выступали два параллельных электрода, на которые подавались прямоугольные импульсы в противофазе, таким образом, напряжение переключалось между электродами с заданной частотой. Частота подбиралась таким образом, чтобы полимер, достигнув одного электрода, за время равное длительности импульса, успел бы достигнуть второго электрода, образовав перетяжку [1-4].

Проведено исследование влияние параметров рабочей установки на характеристики получаемого материала из 8%-го раствора ПКЛ в хлороформе (90%) и спирте (10%). В работе найдена оптимальная частота переключения напряжения равная 40 ± 10 Гц для расстояния между электродами 6 см. При данной частоте были получены образцы с большей массой, чем при остальных частотах при этом средний диаметр волокон варьируется около 4 мкм, плотность упаковки 21,2%. Для частоты 60 Гц средний диаметр волокон варьируется около 6 мкм с плотностью упаковки 19,7%. Такая технологическая особенность позволит варьировать диаметр волокон в зависимости от частоты без изменения реологических характеристик рабочего раствора. Средний угол разориентации составляет $20^\circ \pm 2^\circ$ и не зависит от частоты. При получении материала на оптимальной частоте волокна укладывались узкой полосой друг на друга, значит, уже уложенные волокна не имеют или имеют пренебрежимо малым остаточным зарядом, который не вносит изменения в распределение напряженности в межэлектродном пространстве. При получении материала вне диапазона оптимальной частоты волокна не успевали создать перетяжку между электродами за время длительности импульса.

Литература

1. Мошкунев С.И. и др. Двухканальный высоковольтный генератор прямоугольных импульсов для объемного ускорения электрогидродинамических потоков // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Vol. 59, № 9/3. P. 110–113.
2. Григорьев Т.Е. и др. Исследование высокоориентированных волокон из полиамида 6/66, полученных методом электроспиннинга // Материалы “ЛОМОНОСОВ-2018.” МАКС Пресс Москва, 2018. P. 42–42.
3. Кашин А. В. И др. Высоковольтная импульсная система для электроформования сложноструктурированных полимерных материалов // Прикладная Физика. 2018. № 3. P. 85–89.
4. Антипова К.Г. и др. Система ориентированной укладки нано- и микроволокнистых полимерных материалов с помощью генераторов высоковольтных импульсов методом электроспиннинга // Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты. Москва, Россия, 2018. С. 141.

Технология снижения температуры обжига высокопрочной керамики на основе нитрида кремния

Ким К. А.^{1,2}, Лысенков А. С.², Титов Д. Д.², Жарков Д. О.¹, Фролова М. Г.², Каргин Ю. Ф.²
Магистр 2-го года обучения

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

E-mail: const552@gmail.com

Развитие науки и техники требует создания материалов, отвечающих требованиям, таких как высокая механическая прочность, устойчивость к высоким температурам и к агрессивным средам, таким материалом является керамика. В настоящий момент керамика используется повсеместно: в металлургии, авиастроении, медицине и других отраслях. Однако использование нитридкремниевой керамики не распространено в полной мере по причине сложной технологии получения и дороговизны. Технология получения керамики нитрида кремния подразумевает наличие высоких температур 1800-1900 °С и приложение внешнего давления, а, следовательно, дорогих печей горячего прессования либо горячего изостатического прессования [1-2]. Ранее авторами статьи [3] была выполнена работа по снижению температуры обжига керамики с использованием добавки СаО-ТiО₂ эвтектического состава и были получены плотные образцы керамики при температуре 1600 °С. Также авторами статьи [4] проводились исследования, в которых использовали спекающую добавку СаО-Аl₂О₃, с температурой плавления 1597 °С. Полученные материалы обладали высокими механическими свойствами: предел прочности на изгиб до 850 МПа, а при 1400 °С до 400 МПа, микротвердость до 19 ГПа [4].

Данная работа направлена на снижение температуры обжига нитридкремниевой керамики за счет спекающей добавки на основе соединений алюминатов кальция с более низкой температурой плавления чем в работе [4] и изучение свойств полученной керамики. Для получения керамики нитрида кремния использовали коммерческий порошок нитрида кремния фирмы «Плазмотерм» с размером частиц 3-4 мкм, спекающую добавку получали методом твердофазного синтеза и вводили в исходную смесь в количестве 8 об.%. Спекание проводили методом горячего прессования при температуре 1600 °С. Были изучены физико-механические свойства полученной керамики, которые соизмеримы с данными в статье [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00383.

Литература

1. Перевислов С. Н., Чупов В. Д. Свойства материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния //Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №. 4-5. – С. 12-16.
2. Чупов В. Д., Харланов А. С. Прочность керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния //Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №. 9. – С. 16-18.
3. Нитридкремниевая керамика с легкоплавкой спекающей добавкой в системе СаО-ТiО₂ / А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, Ю. Ф. Каргин и др. // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии - Сборник материалов. — Т. 2. — Москва: Москва, 2018. — С. 184–187.
4. Kargin Y. F. et al. Hot-pressed Si₃N₄ ceramics containing СаО-Аl₂О₃-АlN modifying additives //Inorganic Materials. – 2012. – Т. 48. – №. 11. – С. 1158-1163.

Влияние низкочастотного и высокочастотного ультразвука на процессы хелатообразования

Кириллова А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Вологодский государственный университет,

институт математики, естественных и компьютерных наук, Вологда, Россия

E-mail: Feoctista-2016@yandex.ru

Известно, что в состав сточных вод мясоперерабатывающих комплексов (МПК) входят аминокислотные загрязнения, которые являются исходным сырьем для получения хелатных комплексов, содержащих соединения меди.[1] В промышленных условиях подобные комплексы получают в одну стадию при термической обработке и интенсивном перемешивании аминокислотных остатков с раствором сульфата меди.

В настоящее время для интенсификации процессов используют низкочастотный и высокочастотный ультразвук (УЗ).

Целью исследования является сравнительный анализ влияния низкочастотного и высокочастотного УЗ на процессы интенсификации образования хелатных комплексов, что является новизной исследования.

Для достижения поставленной цели решались задачи: экспериментальное определение технологических условий озвучивания исходного сырья; определение выхода и токсичности продуктов.

При выполнении эксперимента пользовались низкочастотным УЗ реактором контактного типа и высокочастотной УЗ ванной. Фиксировалось изменение температуры (Т), число кавитаций (N). Для определения выхода продукта пользовались гравиметрическим, фотоэлектроколориметрическим, хроматографическим методами анализа.

Методика получения хелатов без ультразвука соответствует работе [1]; с применением озвучивания работе [2]. Полученный осадок промывают водным спиртовым раствором (1:1), фильтруют, высушивают и определяют выход продукта. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход чистого продукта (%)

№	Т (мин)	УЗ низкочастотный (22кГц)			УЗ высокочастотный (880кГц)		
		Т (°С)	N кавитации	Выход (%)	Т (°С)	N кавитации	Выход (%)
1	5	35	750-850	33,8	72	1120-1200	17,5
2	10	62	750-850	40,6	84	1120-1200	22,5
3	15	89	750-850	58,3	90	1120-1200	24,6

Исследования показывают, что при использовании низкочастотного УЗ выход хелатного комплекса выше, что связано с более низкой температурой, меньшим числом кавитаций и смещением равновесия в сторону основного продукта. Анализ экстрактов на остаточное содержание Cu^{2+} и SO_4^{2-} подтверждает данный вывод эксперимента.

Способ может рекомендован для очистки сточных вод вологодского мясокомбината (ВМК).

Литература

1. Кадырова Р.Г Синтез медных и цинковых солей метионина и глицина / Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р.// Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана – 2013. – С. 109 – 116.
2. Кириллова А.А. Ультразвуковой способ получения кормовых добавок в рацион питания на основе глицина и солей меди, цинка / Кириллова А.А., Воропай Л.М., Тихановская А.Г.// News of science and education №6 – 2018 – С. 64 – 68.
3. Пат. 2492149 RU МПК C02F 9/12, C02 F 1/40, C02 F 1/48, C02 F 1/52, C02 F 103/22. Способ очистки сточных вод и устройство для его осуществления / Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М. № 2012116641/05; заявл. 26.04.2012; опубл. 10.09.2013

Получение композиционных мембран на основе полиалкилметилсилоксанов для выделения углеводородов C₃₊ из газовых смесей

Князева А.А.¹, Грушевенко Е.А.²

Студент

¹*Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, лаборатория Полимерных мембран, Москва, Россия*

E-mail: knya64@mail.ru

Хорошей альтернативой традиционным методам выделения углеводородов C₃₊ из попутного нефтяного газа является мембранное газоразделение. В промышленных мембранных газоразделительных модулях преимущественно используют мембраны на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), которому в последние годы создает конкуренцию полиоктилметилсилоксан (ПОМС), отличающийся большей селективностью разделения. В работе [1] показано, что увеличение длины бокового углеводородного заместителя приводит к увеличению идеальной селективности разделения по паре газов н-бутан/метан за счет образования специфической структуры боковыми группами.

Данная работа направлена на получение высокоселективных композиционных мембран с селективным слоем на основе полидецилметилсилоксана (ПДеЦМС) на пористой отечественной подложке МФФК-1 (ЗАО «НТЦ Владипор»). ПДеЦМС получали одностадийным методом по реакции гидросилилирования, который заключается в проведении модификации и сшивки без стадии разделения продуктов реакции между модификацией и сшивкой [2]. Полнота протекания реакции гидросилилирования с образованием сшитой мембранной структуры подтверждали методом ИК-Фурье спектроскопии. Композиционные мембраны получали методом касания: пористая подложка протягивается над поверхностью формовочного полимерного раствора, касаясь его поверхности и образуя мениск. Такой метод позволяет снизить промокание подложки в растворе полимера.

Газопроницаемость полученных мембран была исследована при разделении смесей углеводородов, имитирующих состав реального попутного газа. Для сравнения были исследованы коммерческая газоразделительная мембрана МДК-3 (ЗАО «НТЦ Владипор») и мембрана на основе ПДМС на подложке МФФК-1. Данные мембраны были выбраны по той причине, что выполнены также на подложке МФФК-1, что позволило исключить эффект подложки при сравнении эффективности разделения. Было показано, что для мембраны ПДеЦМС/МФФК характерна вдвое большая селективность разделения по паре газов н-бутан/метан (14) по сравнению с МДК-3 (7) и ПДМС/МФФК (5).

Исследование выполнено за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 17-79-20296).

Литература

1. Е.А.Grushevenko, I.L.Borisov, D.S.Bakhtin, G.N.Bondarenko, I.S.Levin, A.V.Volkov Silicone rubbers with alkyl side groups for C₃₊ hydrocarbon separation // React. Funct. Polym. 2019. V. 134. P. 156-165.
2. Е.А.Грушевенко, И.Л.Борисов, Д.С.Бахтин, С.А.Легков, Г.Н.Бондаренко, А.В.Волков. Мембранный материал на основе октил-замещенного полиметилсилоксана для разделения углеводородов C₃/C₁ // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7, №2. С. 117-124.

Синтез и исследование адсорбционных свойств металл-органической структуры Zn-ВТВ

Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В.

Научный сотрудник

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Физической
Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН),
Москва, Россия.

E-mail: batrakovamk@mail.ru

Металл-органические каркасные структуры (MOF или МОКС) образуют новый класс пористых материалов, который обладает рядом уникальных свойств, в том числе высокой адсорбционной способностью, за счет высоких значений площадей удельной поверхности и объема микропор. МОКС представляют собой материалы, в которых катионы металлов или их кластеры координированы полиорганическими лигандами. Большинство MOF включают двухвалентные катионы, например, Zn(II), Cu(II), Co(II) и Cd(II). В качестве органического строительного блока наиболее распространенными являются ароматические карбоксилатные лиганды, например, ВТВ (1,3,5-три-(4-карбоксифенил)-бензол).

Цель данной работы заключалась в получении металл-органической структуры на основе металла Zn и лиганда бензолтрикарбоксилата (ВТВ), обладающей достаточной удельной площадью поверхности и объемом микропор для получения эффективных адсорбентов для сорбции энергетических газов, таких как метан и водород. В работе сольвотермальным методом с использованием органического растворителя N,N'-диметилфорида синтезирована металл-органическая структура Zn-ВТВ. Для полученного образца были исследованы структурно-энергетические характеристики, которые были определены по изотермам стандартного пара азота при 77 К, данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики синтезированного образца Zn-ВТВ.

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	1550
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0,80
Эффективный радиус микропор по Дубинину, x_0 , нм	0,97
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	23,0
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	4,1
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	12,4

В результате работы установлено, что при координировании лиганда ВТВ с катионами цинка образуется структура, обладающая высокими значениями удельной площади поверхности и объема микропор, что позволяет применять Zn-ВТВ для сорбции газов, например, CH₄ или H₂, а также их смесей.

Список литературы:

1. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. // Science. 2010. V. 239. P. 424-428.
2. Li H., Wang K., Sun Y., Lollar T C., Li J., Zhou H.C. // Materials today 2018. V. 21. №. 2. P. 108-121.
3. Furukawa H., Miller M.A. Yaghi O.M. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3197–3204.
4. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1294–1314.

**Исследование свойств бинарной системы пленкообразующих эпоксидиановая-
эпоксисиловолачная смола**

Корякин С.Л.¹, Пауков А.М.², Тагирова А.А.^{1,2}

Научный сотрудник

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской
академии наук, Лаборатория №7, Москва, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия*

E-mail: koriakinlkm@yandex.ru

Проблема качества антикоррозионных лакокрасочных материалов является одной из наиболее серьезных в российской лакокрасочной промышленности. Наиболее остро это проявляется среди материалов для защиты внутренних поверхностей труб в нефтегазовой отрасли, так как отечественные разработки не отвечали предъявляемым потребителями требованиям. После введения санкций и изменения курса валют, ассортимент поставляемых и используемых импортных лакокрасочных материалов сильно уменьшился, при сохранении их потребности промышленностью.

Поэтому, целью данной работы является исследование свойств бинарных систем пленкообразующих эпоксидиановая-эпоксисиловолачная смола для применения в разработке нового антикоррозионного композиционного лакокрасочного материала для защиты внутренней поверхности бурильных труб в нефтегазовой отрасли.

В качестве исследуемой системы пленкообразующего изучали полуфабрикатные лаки, являющиеся растворами эпоксидиановой смолы (аналог отечественной смолы ЭД-20) и высокофункциональной эпоксисиловолачной смолы в 2-этоксиэтаноле. В качестве отвердителя был взят 4,4'-метиленадианилин.

Изготовлена серия полуфабрикатных лаков на основе бинарной системы пленкообразующих с соотношениями эпоксидиановая – эпоксисиловолачная смола по массе от 1 : 0 до 0 : 1 с интервалом в 10% масс. Определение реологических и гидродинамических показателей на реометре Lamy RM 200 Touch позволило рассчитать критические концентрации каждого из компонентов пленкообразующей системы (для эпоксидианового компонента - 50 % масс., а для эпоксисиловолачного компонента - 52% масс. соответственно.). На основании данных сканирующей калориметрии получены характеристики процесса отверждения как для каждого из компонента системы, так и для бинарной системы в целом. Наибольшая скорость отверждения наблюдается в диапазоне от 160 до 180°C.

Для достижения физико-механических свойств покрытий (высокой адгезии, отсутствия пузырей воздуха) из полуфабрикатных лаков на подложке, нужно обеспечить полное смачивание металлической подложки. Показано, что введение в бинарную систему пленкообразующих модифицированных полисилоксанов позволяет достичь полного смачивания стали. Образование пузырей воздуха в лаковом покрытии. предотвращает введение в композицию раствора полиакрилата в количестве 1% масс.

На основании проведенных исследований изготовлена серия образцов модифицированных полуфабрикатных лаков и получены покрытия на металлической подложке на их основе, определены свойства покрытий. Показано, что наилучшими показателями обладают покрытия на основе модифицированного полуфабрикатного лака с соотношением эпоксидиановой - эпоксисиловолачной смол в системе пленкообразующего 3 : 2 по массе.

На основе данной системы пленкообразующих производится разработка антикоррозионного композиционного лакокрасочного материала для защиты бурильных труб нефтегазовой промышленности для дальнейшего внедрения его в производственные циклы Российской Федерации.

Исследование апконвертирующих наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, полученных методом высокоэнергетического помола

Кошелев А.В.^{2,1}, Соковиков А.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹*МИРЭА – Российского технологического университета, отделения фундаментальной и инженерной химии, Москва, Россия*

²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» имени А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

E-mail: koshelevsan4es@yandex.ru

Апконвертирующие наночастицы на основе кристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ способны преобразовывать инфракрасное излучение ближнего диапазона (800-1200 нм) в видимое. Использование таких наночастиц перспективно в различных сферах технологий: микроэлектронике, устройствах аккумуляции солнечной энергии, биологических исследованиях. Также, это актуально в сфере биомедицины при решении задач визуализации, так как ближнее ИК-излучение попадает в «окно прозрачности» биологических тканей [1,2,3,4].

Наноразмерные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ были получены методом высокоэнергетического помола в шаровой мельнице. В качестве исходного вещества для помола использовали поликристаллический композит состава $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Yb}_{0.09}\text{Er}_{0.01}\text{F}_2$, полученный из расплава компонентов. Наночастицы диспергировали в олеиновой кислоте. Приводятся результаты комплексной характеристики частиц методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, спектроскопические характеристики наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ в зависимости от времени помола. По данным РФА наночастицы имеют гексагональную кристаллическую решетку (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) с параметрами $a = 5.952(1)$, $c = 3.525(1)$ Å. Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что размеры полученных частиц варьируются от 100 нм до 300 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877).

Литература

1. Chen G. et al. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics //Chemical reviews. 2014. V.114(10). p. 5161-5214.
2. Generalova A. N., Chichkov B. N., Khaydukov E. V. Multicomponent nanocrystals with anti-Stokes luminescence as contrast agents for modern imaging techniques //Advances in colloid and interface science. 2017. V.245. p. 1-19.
3. Song L. et al. Synthesis and up-conversion properties of $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-F}^-$ tri-doped TiO_2 nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells //Materials Research Bulletin. 2017. V. 88. p. 1-8.
4. Khaydukov E.V., Semchishen V.A., Seminogov V.N. et al. Visualization of upconverting nanoparticles in strongly scattering media // Biomed. Opt. Express. 2014. V.5. p. 1952–1956.

Разработка методики получения композита «магний-костное вещество» для биоразлагаемых имплантатов методом порошковой металлургии

Крохичева П.А., Савельёв М.Д., Шорников Д.П.

Студент

НИЯУ МИФИ «ОНИЛ-709», Россия

E-mail: polinariakroh@gmail.com

Перспектива создания биосовместимых имплантатов для лечения сложных переломов обозначила в последние годы одно из приоритетных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии. Поскольку традиционные металлические биоматериалы являются биосовместимыми, но не подвержены биологическому разложению, интерес вызывает применение магния (Mg), который является биodeградируемым и биоабсорбируемым элементом.

В настоящей работе представлены результаты получения заготовки композита «магний (Mg)-костное вещество(гидроксиапатит HA)» (рис.1) методами порошковой металлургии для биоразлагаемого имплантата, опробован лабораторный метод синтеза биологического костного вещества- гидроксиапатита (HA) из костей. Отработаны параметры спекания композита с помощью методов СПС (SPS), а так же подобран оптимальный количественный и качественный состав композита. Показано, что полученные образцы обладают высокой пористостью-, что является важным показателем для ускоренной регенерации костной ткани. Проведены коррозионные испытания магниевого композита в физиологическом растворе.

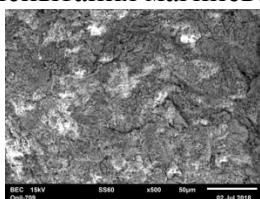
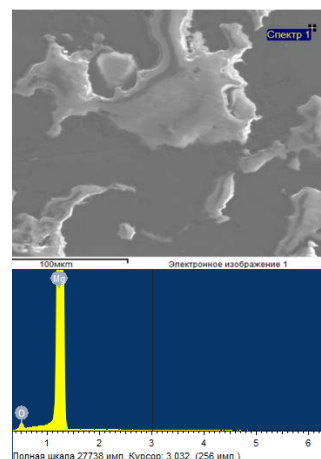
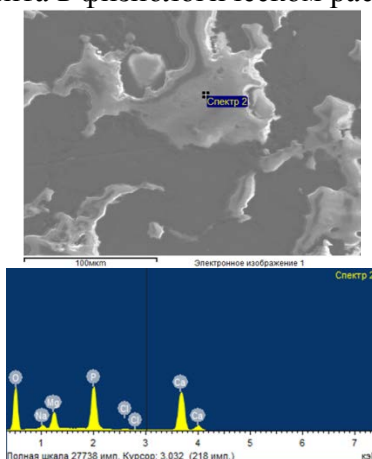


Рисунок 1-
Поверхность
спеченного образца
«магний (Mg)-
костное
вещество(гидроксиа-
патит HA)» в
установке SPS.
Распределение хим.
элементов на
разных участках
композита (светлые
участки- костное
вещество, темные-
магний)



Исследование сорбционных свойств терморасширенного графита в зависимости от условий его получения

Лаврин Максим Александрович

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: max.lavrin@yandex.ru

В современном мире для обеспечения человечества энергоресурсами разрабатываются всё новые и новые месторождения нефти, а также интенсивно эксплуатируются старые. При морской добыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов всегда возникают риски разливов и утечек, что, в свою очередь, может привести к экологической катастрофе. В связи с этим остро стоит проблема создания эффективных сорбентов жидких углеводородов с водной поверхности. На роль такого сорбента подходит терморасширенный графит (ТРГ) [1]. Терморасширенный графит – это материал, получаемый из графита в три стадии [2]: интеркалирование графита, гидролиз интеркалированных соединений графита с образованием окисленного графита и его последующее терморасширение. ТРГ обладает высокой удельной площадью поверхности и пористостью, что обеспечивает его большую сорбционную ёмкость. Известно, что непрессованный терморасширенный графит обладает максимальной сорбционной ёмкостью по отношению к жидким углеводородам на уровне 70 г/г [1]. Однако сорбционные свойства терморасширенного графита ещё не исследовались в зависимости от условий его получения.

Таким образом, *целью настоящей работы* стало исследование влияния условий получения терморасширенного графита на его сорбционные свойства.

В ходе работы были получены интеркалированные соединения - бисульфат графита I - III ступеней. Ступень – это количество слоёв графита между двумя ближайшими слоями интеркалята. Затем был произведён их гидролиз для получения окисленного графита. Образцы окисленного графита были подвергнуты термическому удару при различных температурах (600 – 1000 °С). Были исследованы сорбционные свойства различных видов терморасширенного графита, спрессованного в низкоплотные таблетки ($\rho = 0,03$ г/см³). Сорбционные свойства терморасширенного графита исследовались по отношению к воде и октану. Получена зависимость сорбционной ёмкости терморасширенного графита для воды и октана от температуры вспенивания окисленного графита. Показано, что сорбционная ёмкость терморасширенного графита по октану растёт при повышении температуры отжига. Сорбционная ёмкость спрессованных образцов терморасширенного графита, полученных при 1000°С, превышает 20 г/г по отношению к октану. В то же время количество сорбируемой воды при повышении температуры термообработки снижается.

Работа выполнена в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ им. М.В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов трубопроводов» согласно Постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02. G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Список литературы:

1. Toyoda M., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. // Spill Science and Technology Bulletin. 2003. V. 8. N 5-6. P. 467-474.
2. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L., Verbeeck J., Avdeev V.V., Tendeloo G.V. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1858-1865.

**Санитарно-химическая и гигиеническая оценка химического состава
газовыделений из полимерных композитных материалов на основе углеродной
ленты и бисмалеимидного связующего при различных температурных условиях
среды**

Лашуков Павел Владиславович

Аспирант

Институт медико-биологических проблем РАН, Москва, Россия

E-mail: pashalashukov@mail.ru

В процессе эксплуатации в отсеках пилотируемых космических кораблей полимерные композиционные материалы (ПКМ) подвергаются воздействию различных температур окружающей среды, что сопровождается увеличением десорбции летучих органических веществ, адсорбированных на поверхности материала или образовавшихся при воздействии внешних факторов. Кроме термической деструкции подлежит исследованию и влияние ионизирующего излучения на интенсивность газовой выделений как основного гигиенического фактора при отборе ПКМ на возможность применения в обитаемых отсеках космических кораблей. Количественный и качественный состав химических веществ и уровень суммарного газовой выделений регламентируется требованиями ГОСТ Р 50804-95, SSP 50094, SSP 50260.

В работе показаны результаты химико-аналитических исследований и гигиенической оценки компонентов газовой выделений из углеродной основы и двух углепластиков, изготовленных на основе углеродной ленты, с использованием одинакового модифицированного бисмалеимидного препрега. Санитарно-химические испытания и гигиенической оценка компонентов газовой выделений были проведены в исходном состоянии материалов и при температурном воздействии, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 14624-3-2010. Состав газовой выделений и концентрации ЛОС определяли методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

В газовой выделении из однонаправленной ленты, используемой в данных ПКМ, количественно определено одно органическое вещество 2-этилгексанол-1, следовательно, состав газовой выделений характеризуется только типом связующего и составом наполнителей. Состав газовой выделений из исследованных ПКМ, в исходном состоянии, был представлен ароматическими углеводородами, альдегидами и кетонами, в концентрациях на порядок ниже предельно допустимых концентраций, установленных для пилотируемых космических аппаратов. По гигиенической характеристике ЛОС в основном были представлены умеренно опасными веществами. Высокотемпературное воздействие (90°C) сопровождалось увеличением на порядок суммарного газовой выделений ЛОС в основном за счет гигиенически значимых алифатических альдегидов, характерных для газовой выделений из наполнителей. Исследования показали, что введение термостабилизаторов было эффективным и не сказалось на суммарном газовой выделении из углепластика ПКМ при воздействии температуры 90°C.

**Композиционные мембраны на основе Aquivion с нанокуглеродными
наполнителями**

Лобанова М.С., Постнов В.Н., Мельникова Н.А., Новиков А.Г., Мурин И.В.

Студент 2 курса магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lobanovams8@gmail.com

Одной из главных задач при создании топливного элемента или газового сенсора является создание полиэлектролитной мембраны, обладающей значительной электропроводимостью и механической стабильностью. При этом установлено, что введение в матрицу определенных наполнителей [1] может положительно влиять на механические свойства материала и протонную проводимость.

Данная работа направлена на изучение влияния нанокуглеродных наполнителей (фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ) и детонационных наноалмазов (ДНА)) на протонпроводящие свойства мембраны Aquivion - сульфированной перфторполимерной мембраны с укороченной боковой цепью.

Исследование морфологии нанокуглеродных наполнителей осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Удельную поверхность определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. В рамках работы проводили функционализацию многослойных УНТ кислотными группами. Диаметр УНТ составлял 8-10 нм. Содержание кислотных групп на поверхности УНТ определяли титриметрически (0,7 ммоль/г). Пленки композиционной мембраны изготавливали методом полива на текстолитовых подложках с планарными позолоченными электродами. Электропроводящие свойства композитов исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале относительной влажности 12-97%.

По результатам проведенного исследования был сделан вывод, что введение в Aquivion фуллерена C₆₀ увеличивает протонную проводимость в области низкой влажности в 2-3 раза. Введение УНТ также обеспечивает увеличение протонной проводимости в 4 раза. Введение в полимерную мембрану ДНА с отрицательным ζ -потенциалом оказывает больший положительный эффект на протонную проводимость мембраны по сравнению ДНА с положительным ζ -потенциалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-08-01651) с использованием оборудования ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература

1. Kim, T.E. Silicon carbide fiber-reinforced composite membrane for high-temperature and low-humidity polymer exchange membrane fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2014, №39. p. 16474-16485.

Исследование возможности снижения температуры процесса активации фотопроводимости пленок теллурида кадмия

Луценко Д.С.^{1,2}

Студент, 6 курс специалитета

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

²Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

E-mail: lutsenkods161@yandex.ru

Тонкие пленки CdTe используются в качестве поглощающего слоя гибких солнечных батарей. Однако выбор материала основы для таких устройств крайне ограничен из-за необходимости применения высоких температур в процессе их производства – во время стадии активации фотопроводимости, которая осуществляется при участии CdCl₂ и T>400°C [1]. В данной работе показана возможность снижения температуры активации путем замены данного соединения смесью хлорида и йодида кадмия.

Пленки CdTe и слои активационной смеси (CdCl₂+CdI₂) получались методом резистивного вакуумного испарения при p=2•10⁻⁶ мм.рт.ст. (PVD). Структура образцов в конце синтеза: стекло/Mo/CdTe/CdI₂+CdCl₂(a\c), d(CdTe)=2мкм, d(a\c):d(CdTe)=1:28÷1:2. После напыления галогенидов кадмия образцы нагревались в слабом токе азота в течение 30 мин при температурах T_{акт.}=200÷430°C. Исследование фазового состава синтезированных образцов проводилось методом РФА (Cu-Kα, АДП-2-01), электрофизических свойств – методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕС) [2]. Запись вольтамперограмм осуществлялась с помощью потенциостата/гальваностата IPC Pro и комплекса программного обеспечения к нему. Использовалась трехэлектродная ячейка (рабочий электрод – исследуемый образец, контрэлектрод – графит, электрод сравнения 3М Ag/AgCl, электролит – 0,2М Eu(NO₃)₃) в режиме импульсного освещения образца (τ_{имп.}=10 с, источник света – металлогалогенная лампа Sylvania CMI-T, P=100 мВт/см²).

Из полученных рентгенограмм установлено, что во всех образцах наблюдается преимущественная ориентация зерен (111), которая практически не зависит от того, каким был состав активационной смеси.

Из полученных методом ПЕС вольт-амперных характеристик была определена величина скачка плотности фототока всех образцов – разница между значениями плотности темнового и светового тока, а также величина их сопротивления (таблица 1):

Таблица 1. Значения электрического сопротивления характерных образцов.

Состав смеси, моль.% CdCl ₂	Соотношение d(a\c):d(CdTe)	Температура отжига, °C	Сопротивление R _s , кОм·м
Без обработки	-	350±5	134±15
0	1:5,56	400±5	396±40
~30 (эвт. смесь)	1:8	200±5	80±10
~60	1:5,56	300±5	36±5
100	1:4	430±5	350±30

Установлено, что при использовании чистых веществ и смеси эвтектического состава значительного улучшения фотопроводимости пленок при отжиге при температурах ниже 350°C не наблюдалось, а наибольшей величиной скачка фототока обладали пленки, обработанные смесью состава ~60 моль.% CdCl₂ и отожженные при ~300°C, помимо этого данные образцы обладали наименьшим значением сопротивления.

Использование данной смеси позволило снизить температуру активации.

Литература

1. Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Chich.: A John Wiley and Sons Publication. 2011.
2. Damodar Das V., Damodare L. Photoelectrochemical investigations on n-CdSe_{0,5}Te_{0,5} thin-film electrode/polyiodide system // Materials Chemistry and Physics. 1998, №56. p. 116–124.

**Адсорбция кислорода и аргона из воздуха на кремнеземах, модифицированных
имидазольными группами**

Макарищева Д.Д.¹, Решетникова Ю.А.¹, Алехина М.Б.¹, Дудолов А.О.¹, Иванов А.Г.²

Студент

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

²*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии*

элементоорганических соединений

E-mail: dmakarishcheva@gmail.com

Одним из способов получения кислорода является адсорбционное разделение воздуха на цеолитах, однако после процесса выходит смесь, состоящая из кислорода и аргона в таком же отношении, как и в атмосферном воздухе (20,95 : 0,932 соответственно). Таким образом, предельная чистота кислорода составляет 95,7%. Для очистки от примеси аргона, составляющей 5% от кислородобогащенной смеси необходимо подобрать адсорбент с высокой избирательностью к аргону.

По причине того, что молекулы кислорода и аргона схожи по своим свойствам, на оксидных адсорбентах они адсорбируются одинаково, поэтому основной задачей является изменение свойств поверхностей адсорбентов для уменьшения степени адсорбции кислорода.

На поверхности кремнезёмов находятся гидроксильные группы, являющиеся активными центрами адсорбции. От количества гидроксильных групп зависят многие свойства кремнезёма, в том числе и адсорбционные. Для уменьшения степени адсорбции кислорода необходимо проводить экранирование активных центров различными методами.

Одним из таких способов экранирования является изменение химической природы поверхности кремнезёмов путем введения имидазольных групп, которые проявляют низкую активность адсорбции O₂. Имидазол – это органическое соединение класса гетероциклов, содержащее в своем составе в гетероцикле два атома азота и три атома углерода.

Была проведена предварительная подготовка модифицированных кремнезёмов, заключающаяся в прокаливании при 100, 150 и 200°C в атмосфере азота.

Волюметрическим методом были получены кинетические кривые адсорбции, по которым рассчитывалась величина равновесной адсорбции. По полученным результатам сделаны расчеты коэффициентов разделения смеси кислород – аргон, как отношение констант Генри, приведенные в таблице 1.

Таблица 1.

Адсорбционные емкости и коэффициенты разделения смеси кислород-аргон

Температура предварительной подготовки, °С	a _{O₂} , см ³ /г	a _{Ar} , см ³ /г	K _p (Ar/O ₂)
100	1,00	2,25	2,25
150	1,30	2,10	1,60
200	1,20	2,61	2,20
Без предварительной подготовки	2,11	2,50	1,19

По полученным данным можно сделать вывод, что с изменением температуры предварительной подготовки образца кремнезёма, модифицированного имидазольными группами адсорбционная емкость по кислороду, изменяется незначительно, однако при температуре прокалывания 100°C наблюдается самый высокий коэффициент разделения смеси кислород - аргон.

Получение самовосстанавливающихся лакокрасочных покрытий с использованием технологии микрокапсулирования

Макаров А.В., Силаева А.А., Бадмаев М.А., Квасников М.Ю.

Аспирант

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва*

E-mail: makarovalexey16@gmail.com

Технологии совсем недалёкого будущего в значительной степени будут применять так называемые интеллектуальные материалы и конструкции, которые будут определять технический прогресс XXI века [1]. Под интеллектуальным материалом или конструкцией понимают систему, способную активно реагировать на внешние воздействия и адекватно противостоять им. Разновидностью таких систем являются самовосстанавливающиеся материалы, способные частично или полностью восстанавливать полученные повреждения, например, самоликвидировать образовавшиеся трещины и критические износы, а также свойства, например, антикоррозионные показатели, блеск и др. [3].

Нами был проведен ряд экспериментов по получению микрокапсул и их введению в различные лакокрасочные системы с целью получения и исследования свойств самовосстанавливающихся покрытий. В качестве заживляющего агента были выбраны пленкообразующие вещества, способные к окислительной полимеризации под действием кислорода воздуха и образующие стабильную эмульсию типа «масло в воде», такие как высыхающее льняное масло, олифа без добавления сиккатива и алкидные смолы различного типа, широко применяемые в России. В качестве оболочек микрокапсул были выбраны карбамидо-формальдегидные и фенол-формальдегидные смолы.

В результате проведенных исследований разработана технология получения микрокапсул. Подтверждение наличия заживляющего агента, в частности олифы, внутри микрокапсул было проведено с помощью ИК спектроскопии. В дальнейших исследованиях полученные микрокапсулы были введены в алкидную и эпоксидную системы пленкообразующих типа ПФ-115 и ВД-ЭП-270, широко применяемые в России. Было определено оптимальное содержание микрокапсул в покрытии. Далее покрытия, полученные из композиций ЛКМ с микрокапсулами, были исследованы на способность к самозалечиванию. После полного отверждения и выдержки наносили повреждения при помощи лезвия. После повреждения образцы выдерживали в течении 24 часов в обычных условиях. За это время образовывалась пленка заживляющего агента. После этого образцы помещали в коррозионную среду. Образцы с микрокапсулами имеют меньшее распространение коррозии чем образцы без добавления микрокапсул.

Литература

1. Гребнева Т.А., Терехов И.В., Чурсова Л.В., Шленский В.А., Горбанова Т.Э. Долженкова Я.С., Дятлов В.А. Микрокапсулирование в самовосстанавливающихся композиционных материалов// Клеи, герметики, технологии 2016 № 10. С. 40-46с.
2. Макаров А.В., Квасников М.Ю. Р // Лакокрасочная Промышленность. 2018. – №3.- С. 29
3. White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites // Nature. 2001.V.409. P. 794–797.

Изучение свойств полупроводника р-типа CuAlO_2

Макогон А.Г., Белая Е.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Челябинский государственный университет,

Химический факультет, Челябинск, Россия

E-mail: a-216@yandex.ru

CuAlO_2 со структурой делафоссита – полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны $\sim 3,5$ эВ и с коэффициентом светопропускания в видимой области около 80%, являющийся перспективным материалом для солнечной энергетики [1].

Целью настоящей работы являлось получение CuAlO_2 со структурой делафоссита и изучение его свойств.

Для синтеза данного соединения использовали соли меди (нитрат/ацетат) и нитрата алюминия растворяли в растворе изопропилового спирта (1:1). Затем к полученному раствору приливали раствор лимонной кислоты. В результате получили соотношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_3\text{Cit}$ как 1:1:4. Далее сушили раствор до образования однородного геля.

Установлено, что при постепенном нагреве (до 1000 °С) конечным продуктом является CuAl_2O_4 , тогда как резкий нагрев позволяет получить CuAlO_2 , что подтверждается рентгенофазовым, термогравиметрическим анализами. Предположительно, энергия, выделяющаяся при сгорании лимонной кислоты, является дополнительным топливом, позволяющим преодолеть энергетический барьер реакции. Аналогичное предположение выдвинуто в работе [2].

Методом импедансной спектроскопии определена электропроводность образца в температурном интервале 25–150 °С. Определена энергия активации, которая составила $\sim 0,262$ эВ. Данное значение значительно меньше половины ширины запрещенной зоны, что может быть признаком переноса дырок в валентную зону. Вероятно, дырки термически активируются с акцепторного уровня, что согласуется с данными [3].

Заниженное значение электропроводности образцов, полученных в данной работе, по сравнению с другими методами синтеза [4] можно объяснить развитой пористой структурой (рис.1), что затрудняет миграцию носителей заряда.

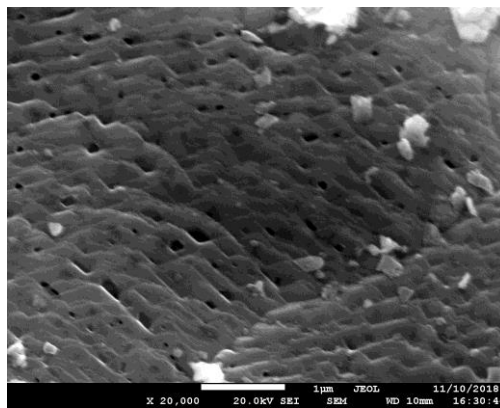


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение CuAlO_2

Литература

1. Рембеза С.И., Рембеза Е.С. Новые полупроводниковые материалы для преобразования солнечной энергии //Энергия-XXI век. – 2016. – №. 2. – С. 16-23.
2. Ray N. et al. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of CuAlO_2 Nanocrystals Using Magnetic Dopants //ACS Omega. – 2018. – Т. 3. – №. 1. – С. 509-513.
3. Галимуллина С.И. и др. Энергетические диаграммы в делафоссите CuAlO_2 //Структура и динамика молекулярных систем. – 2018. – С. 29-29.
4. Кульбачинский В.А. и др. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – №. 1. – С. 223-227.

Синтез ванадата (V) висмута - перспективного электродного материала для литий-ионных аккумуляторов

Малкин Никита Андреевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

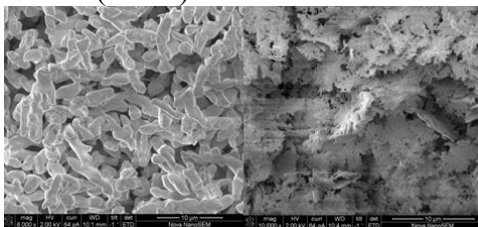
E-mail: maalkinn@mail.ru

Литий-ионный аккумулятор – устройство, способное преобразовывать химическую энергию в электрическую. Данный тип аккумуляторов очень широко распространен в современной электронике. В то же время, литий-ионные аккумуляторы имеют ряд недостатков, связанных как с несовершенством катодных и анодных материалов, так и с неоптимальными характеристиками интерфейса, а также с поверхностными эффектами. [1]

Поиск высокоэффективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов в настоящее время является одной из наиболее важных задач. Востребованной задачей является также и упрощение, удешевление производства высокотехнологичных и высокоэффективных материалов для электродов.

Резерв повышения эффективности кроется в данном случае, прежде всего, в оптимизации интерфейсных характеристик и морфологии материала. В одной из недавних работ было показано, что использование ванадата (V) висмута в качестве анодного материала позволяет получить высокое значение ёмкости до 769 мА·ч/г при токе 0.12 А/г с отличными показателями стабильности при циклировании. [2]

В настоящей работе были синтезированы образцы ванадата (V) висмута как гидротермальным способом, [2] так и путём перекристаллизации при кипячении. Полученные образцы были исследованы методами РФА и СЭМ. С помощью рентгенофазового анализа было доказано, что синтезированные образцы имеют моноклинное строение и содержат одну фазу. Посредством сканирующей электронной микроскопии было показано, что размеры и формы кристаллов двух однофазных образцов значительно различаются (Рис.1).



(Рис.1, слева методика из статьи, справа – новая)

Был предложен более простой и дешёвый вариант получения образцов с развитой поверхностью. Также было установлено, что варьирование условий синтеза позволяет управлять размерами и формой кристаллов, что может быть применено для тонкой настройки свойств материала при его использовании в литий-ионных аккумуляторах.

Литература

1. Poizot P. et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries //Nature. – 2000. – Т. 407. – №. 6803. – С. 496.
2. Dubal D. et al. BiVO₄ Fern Architectures: A Competitive Anode for Li-ion Batteries // ChemSusChem. 2017. Т. 10.

Бензимидазол-функционализованный графен для электродов суперконденсаторов

Матвеев З.А.¹, Горенская Е.Н.², Холхоев Б.Ч.²

студент

¹Бурятский государственный университет, химический факультет, Улан-Удэ, Россия

²Байкальский институт природопользования СО РАН, лаборатория химии полимеров,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: matveevzahar98@gmail.com

Растущая потребность в увеличении емкости заряда в мобильных устройствах и портативных электронных устройствах приводит к необходимости создания новых технологий сохранения и преобразования энергии. В последнее время все больший интерес привлекают суперконденсаторы, которые обладают высокой плотностью мощности, высокой скорости зарядки, длительным временем эксплуатации. Одним из наиболее перспективных материалов для создания суперконденсаторов является графен вследствие его высокой электропроводности и колоссальной теоретической удельной площади поверхности для накопления заряда. Однако проблемой данного материала остается агрегация графеновых пластин.

В настоящей работе для решения данной проблемы предложено прививать 2-фенилбензимидазол (ФБИ) к поверхности графена для предотвращения агрегации графеновых пластин. Выбор ФБИ обусловлен наличием реакционноспособных NH-групп, а также redox-активностью бензимидазольных циклов, что увеличивает электроемкость материала [1]. Основной реакцией для получения бензимидазол-функционализованного графена является нуклеофильное присоединение аниона ФБИ к поверхности графена. В данной реакции используется дисперсия графена, которую получали обработкой ультразвуком мультислойного графена в растворе N-метилпирролидона (N-МП). Анион ФБИ получали взаимодействием в токе аргона ФБИ с сильным основанием NaN. По данным ИК-спектроскопии в полученных образцах наблюдаются характеристические полосы поглощения в районе 1400 см^{-1} , указывающие на образование новой связи C-N между графеном и ФБИ, увеличение пика в районе 1574 см^{-1} , характеризующий связь C=C, а также присутствие полосы при 1650 см^{-1} , указывающей на связь C=N, характерной для ФБИ. По данным элементного анализа в полученных образцах изменяется содержание водорода и азота по сравнению с мультислойным графеном, где содержание этих элементов исключено. Это указывает на то, что в ходе реакции происходит прививка ФБИ к поверхности графена.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.х.н., доц. Бурдуковскому В.Ф..

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00655 мол_а).

Литература

1. Ai W., Zhou W., Du Zh. et al. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 23439.

Параметры вскрытия отходов с содержанием редкоземельных металлов

Меркель К.И., Греченок Е.Ю.

Студент, 4 курс специалитета

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий, Отделение ядерно-топливного цикла, г. Томск, Россия

E-mail: Kseniya_2697@mail.ru

На сегодняшний день постоянные магниты обладают достаточной популярностью в современном мире. Область применения данных магнитов настолько обширна, начиная с простого быта и заканчивая промышленностью и медициной.

Для изготовления постоянных магнитов в основном используют сплавы $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. Несмотря на всё превосходство таких магнитов, в результате их производства образуется большое количество отходов, которые никак в дальнейшем не перерабатываются. Значительная часть ценного компонента теряется вместе с отходами, представляя тем самым большой интерес к их переработке.

Целью данной работы является подбор оптимальных параметров вскрытия отходов магнитного производства с содержанием редкоземельных металлов.

В основе исследования изучалось влияние различной концентрации кислоты, температуры и времени на процесс вскрытия отходов.

В качестве исходного сырья были выбраны отходы с производства ОАО «Уралредмет». С помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo был определен их состав, который представлен в таблице 1.

Таблица 1. Содержание элементов в отходах по результатам атомно-эмиссионного анализа

Элемент	Fe	Co	Sm	Nd	Ce	Pr	Er	Dy	Zr	Gd	Tb	Al
Содержание, %	29,38	25,66	22,21	8,23	6,51	2,71	1,75	1,59	1,33	0,41	0,27	0,28

Отходы вскрывали серной кислотой различной концентрации: 80, 60, 40 и 20 %. В результате были получены значения, исходя из которых можно сказать, что при 40 % H_2SO_4 происходит наиболее полное вскрытие, которое составило 79,95 %. При увеличении концентрации кислоты часть ценных компонентов сульфатизируется и выпадает в осадок.

Для определения влияния температуры на вскрываемость отходов была использована выбранная серная кислота с концентрацией 40 %. Процесс проходил при различных температурах: 20 °С, 30 °С, 40 °С, 60 °С, 70 °С. Время проведения каждого эксперимента 10 мин. Получив осадки разной массы, можно судить о выборе температуры для протекания процесса. Так, при 20 °С масса осадка составила 1,1 г, при 30 °С – 1,2 г, при 40 °С – 1 г, а при 60 °С и 70 °С – 0,6 г. Как видно из результатов, высокие температуры способствуют лучшему протеканию процесса.

В последнем опыте, где исследовалось влияние времени на процесс вскрытия отходов, также была предложена 40 % серная кислота в качестве вскрывающего реагента. Процесс протекал при высоких температурах. Было установлено, что по прошествии 35 минут в сернокислой среде достигается 45 %-ное растворение твердой фазы.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы, что наиболее приемлемыми условиями для протекания процессов вскрытия являются:

1. Серная кислота концентрацией 40 %.
2. Высокие температуры.
3. $t = 35$ мин.

**Экстракция палладия в двухфазной водно-полимерной системе на основе
полиэтиленгликоля-1500 и сульфат натрия**

Милевский Н.А.¹, Кабанова Е.Г.²

Студент, 2 курс специалитета

¹*ВХК РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

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

E-mail: milevskynikita@gmail.com

Палладий и его соединения находят широкое применение в различных областях промышленности: химической, электротехнической, автомобильной и фармацевтической. В связи с этим, особую актуальность приобрели задачи как выделения этого металла из различных отходов, так и получения особо чистых химических прекурсоров для фармацевтики. Экстракция остается одним из наиболее доступных и эффективных методов извлечения, разделения и очистки веществ. В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции в системах с двумя несмешивающимися водными фазами на основе водорастворимых полимеров (ДВПС). Достоинством этих экстракционных систем является возможность отказаться от применения органических растворителей. Проведенные ранее исследования показали, что ионы металлов в присутствии неорганических реагентов, способных образовывать с ними комплексные соединения эффективно экстрагируются в ДВПС [1].

Настоящая работа посвящена изучению межфазного распределения палладия(II) в двухфазной водно-полимерной системе полиэтиленгликоль (ПЭГ)-1500 – Na₂SO₄ – H₂O в присутствии хлорид-ионов в качестве комплексообразующего реагента. Изучено влияние состава экстракционной системы (концентрации ПЭГ и Na₂SO₄), а также концентрации хлорид-ионов и pH среды на эффективность экстракции палладия.

Концентрация палладия в полимерной и в водно-солевой фазах определялась атомно-абсорбционной спектрометрией на атомно-абсорбционном спектрометре Nov AA 330 (Analytik Jena). Электронные спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне растворов экстракции снимались на спектрофотометре СФ-56 («ЛОМО»).

Получена зависимость извлечения палладия(II) от времени контакта фаз, время установления экстракционного равновесия при различных содержаниях хлорид-иона в системе ПЭГ-1500 – Na₂SO₄ – H₂O, не превышает 5-ти минут.

Установлено, что увеличение кислотности среды приводит к увеличению степени извлечения палладия. Влияние концентрации Cl⁻ обратное, экстракция палладия протекает лучше из растворов с меньшим содержанием хлорид-ионов. Согласно результатам спектрофотометрических исследований при высоких концентрациях хлорид-ионов палладий в полимерной фазе находится в виде комплекса [PdCl₄]²⁻, в растворах с C(Cl⁻) = 0,1 моль/л – реализуется смесь двух соединений [PdCl₄]²⁻ и [Pd(H₂O)Cl₃]⁻. Возможно, этим можно объяснить более высокую степень извлечения палладия из растворов с низким содержанием хлорид-ионов.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность эффективного извлечения палладия(II) из водных растворов с использованием экологически безопасных экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-01171 «а»

Литература

1. Bulgariu L., Bulgariu D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems // Separation and Purification Technology. 2013. V. 118. P. 209–216.

**Влияние механохимической активации на качество минералоподобной матрицы
типа муратаит**

Мурасова О.В.², Погляд С.С.^{1,2}, Е.А. Прыжевская¹, Лизин А.А.^{1,2}, С.В. Томилин¹

Студентка 6 курса, специалитет

¹Акционерное общество «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград, Россия

²ДИТИ НИЯУ МИФИ, Димитровград, Россия

E-mail: murasova.o@yandex.ru

Необходимость надежного долговременного, на горизонте 1000-10000 лет, удержания РАО накладывает жесткие требования к качеству матрицы: равномерности химического и фазового состава, гомогенности, прочности, химической и радиационной устойчивости.

В последнее время большой интерес исследователей проявлен к стеклокерамическим матрицам, предназначенным для долговременной изоляции РАО. Одними из перспективных считаются композиции на основе плавленого муратаита. Этот интерес объясняется тем, что большинство керамических матричных материалов имеют сложную многоступенчатую технологию изготовления, включая подготовку шихты, ее прессование и спекание. Это негативно влияет на экономику процесса и увеличивает количество вторичных РАО. Стеклокерамические матричные материалы, в особенности, полученные прямым плавлением, обладают стойкостью кристаллических матриц и простым способом приготовления – как стекла.

Механическим смешением порошков не всегда удается достичь требуемого качества, так как различные компоненты шихты имеют различные гранулометрический состав, склонность к образованию агломератов и сегрегации. При этом, для улучшения качества керамики в промышленности широко используются различные приемы: гранулирование; окатывание; неоднократное прессование, спекание и размол скрапа; механохимическая активация совместным помолом в шаровых мельницах или аттриторах.

В рамках проведенной экспериментальной серии изучено влияние механохимической активации на качество стеклокерамики типа муратаит, полученной по низкотемпературному методу.

Показано, что применение механохимической активации, особенно при увеличении длительности и энергии мелющих тел, изменяются физические и химические свойства – размер частиц и цвет шихты – например, по результатам РФА были обнаружены фазы СаF, не содержащиеся в исходной шихте.

Сопоставление качества полученной керамики показывает, что проведение дополнительной стадии механохимической активации улучшает качество получаемых материалов, степень превращения шихты в целевую фазу муратаита при пониженной температуре. Структура получаемых образцов становится более плотной, уменьшается количество пор, возрастает механическая прочность образцов.

Отдельно следует рассмотреть вопрос об оптимальном режиме механохимической активации: показано, что длительный низкоэнергетический помол дает лучшее качество керамики, чем кратковременный высокоэнергетический.

В дальнейшем планируется проведение исследований для уточнения параметров технологического режима и стойкости полученных матриц: радиационной, термической, устойчивости к выщелачиванию – в том числе на образцах с радиоактивными веществами. Также, запланирована серия экспериментов по изучению возможности предварительной механохимической обработки неактивной шихты с последующей добавкой РАО в твердом или жидком виде.

Eu³⁺, Dy³⁺ допированные фосфаты со структурой витлокита для оптических применений

Никифоров И.В.

Аспирант, 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: niva.nli@yandex.ru

Белые светодиоды, обретающие в последнее время популярность за счет низкого потребления энергии, эффективности и долговечности, имеют ряд недостатков, такие как трудность подбора цветовой температуры и индекс передачи цвета. Эту проблему удается решить с добавлением красной составляющей или поиском соединений, дающих белое излучение в рамках одного соединения. Витлокитоподобные фосфаты, допированные редкоземельными катионами являются перспективными, в качестве добавок к светодиодам, за счет химической инертности и термической стабильности [1].

Твердые растворы состава Ca_{9-x}Mg_xRE(PO₄)₇, (где 0 < x < 1, RE = Eu, Dy) получали твердофазным методом из стехиометрических количеств CaCO₃, CaHPO₄·2H₂O, MgCO₃, RE₂O₃ (RE= Dy³⁺, Eu³⁺). Синтез осуществляли при температуре 1200 °С посредством ступенчатого нагревания. Полученные соединения были проверены на чистоту методом рентгеновской дифракции и не содержали примесных фаз.

На рис. 1 представлен спектр фотолюминесценции для синтезированных систем. Для Ca_{9-x}Mg_xDy(PO₄)₇ самые интенсивные линии наблюдаются в синей (470 нм) и желтой (575 нм) областях видимого света, что соотносится с переходами катиона диспрозия ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} и ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}, соответственно (рис. 1a). Переходы ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0 – 4) для Eu³⁺ так же представлены на спектре фотолюминесценции, снятым при 395 нм (рис. 1b). Самая интенсивная линия соответствует переходу ⁵D₀ → ⁷F₂ (615 нм). В обеих системах наблюдается не линейная зависимость интегральной интенсивности от содержания магния. Наибольшее значение для Ca_{9-x}Mg_xEu(PO₄)₇ наблюдается при x = 0.5. Система с диспрозием демонстрирует максимум при x = 1. Такое поведение может быть объяснено разным перераспределением катионов в подрешетке и процессами концентрационного тушения.

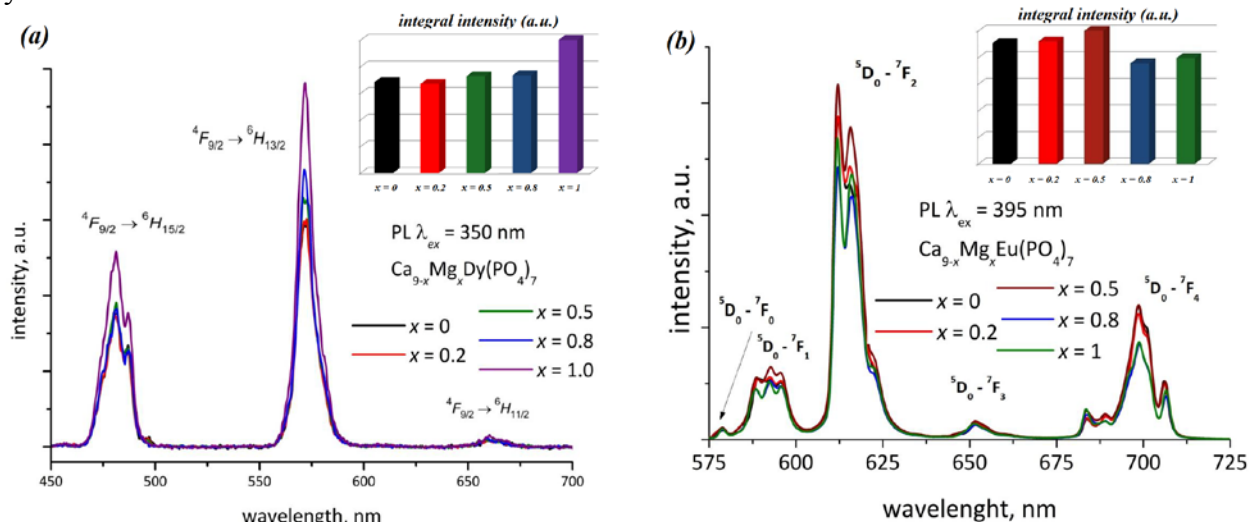


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции для Ca_{9-x}Mg_xDy(PO₄)₇ (a) и Ca_{9-x}Mg_xEu(PO₄)₇ (b).

Литература

1. Deyneko, D. V. Nikiforov, I.V. et al. Ca₈MgSm_{1-x}(PO₄)₇:xEu³⁺, promising red phosphors for WLED application // Journal of Alloys and Compounds. 2019, №776. p. 897–903.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (16-13-10340)

Исследование состава и свойств композиционного активатора вулканизации

Никифорова Анастасия Дмитриевна

бакалавр

Воронежский Государственный Университет Инженерных Технологий, Воронеж,
Россия

E-mail: nastyanikifd@gmail.com

Вулканизация является завершающим процессом формирования свойств резин и в значительной мере определяет поведение при эксплуатации резиновых изделий, поскольку свойства резин зависят не только от структуры эластомера, но и от строения пространственной сетки, что определяется типом вулканизирующей группы и условиями вулканизации. При серной вулканизации для ее осуществления в каучук вводятся вулканизирующие агенты, ускорители, активаторы (оксид цинка и стеариновая кислота).

При использовании в качестве активатора вулканизации стеарата цинка в отличие от стеариновой кислоты, которая постепенно в процессе вулканизации взаимодействует с оксидом цинка с образованием стеарата цинка скорость вулканизации на начальном этапе вулканизации выше, а в оптимуме – ниже [1]. Поэтому при создании и использовании композиционных активаторов вулканизации необходимо установить оптимальное соотношение жирной кислота : карбоксилат цинка для обеспечения требуемого уровня вулканизационных характеристик резиновых смесей и упруго-прочностных свойств резин.

Работа посвящена исследованию свойств композиционных активаторов вулканизации, для получения которых применяли оксид цинка, смесь жирных кислот, выделенных из сопутствующих продуктов производства подсолнечного масла [2] и тонкодисперсный бентонитовый порошок (или кристаллическую микроцеллюлозу). Соотношение компонентов варьировали в широком диапазоне концентраций.

Оценивали количество свободных жирных кислот в опытных продуктах. Метод заключался в растворении определенной массы активатора в смеси растворителей с последующим титрованием спиртовым раствором гидроокиси натрия. Результаты испытаний по трем параллельным опытам приведены в таблице.

Установлено, что с увеличением дозировки СЖК кислотное число возрастает. Образование карбоксилатов происходит интенсивнее в образцах с микроцеллюлозой.

Таблица - Результаты определения кислотного числа

Соотношение компонентов	Кислотное число, мг/КОН г	
	Бентонит	Микроцеллюлоза
30:5:65	18,63	9,24
30:10:60	29,91	14,25
30:15:55	32,00	15,81
30:20:50	42,87	20,88
30:25:45	48,17	14,46
30:30:40	60,93	10,07

Литература

1. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009 .№ 5.С. 18-21.
2. Пугачева И.Н., Попова Л.В., Репин П.С., Никулин С.С.. Методы ресурсосбережения при работе с отходами пищевой и нефтехимической промышленности. Воронеж: ВГУИТ, 2017.

**Фазообразование и дисперсность прекурсоров итоговых составов
 $8Y_2O_3-92ZrO_2$ и $4Y_2O_3-96ZrO_2$ (мол.%), полученных в гидротермальных условиях
Никифорова К.В., Курапова О.Ю., Пажельцев В.В., Грега М.Е. и Конаков В.Г.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kristaliya98@mail.ru

В последнее время, в связи с необходимостью получения наноразмерных прекурсоров в значительных количествах все больше внимания уделяется методу гидротермального синтеза благодаря его простоте, а также возможности кристаллизации твердых растворов (в том числе, на основе диоксида циркония) при относительно низких температурах. При получении наноразмерных прекурсоров оксидной керамики, а также цеолитов, силикатов, сульфидов гидротермальный синтез обладает рядом преимуществ перед другими термическими методами, как контроль стехиометрии получаемых твердых растворов, размера частиц дисперсной фазы в широких пределах, а также их морфологии [1,2]. Таким образом целью данной работы стало изучение влияния условий гидротермального синтеза на процессы кристаллизации в прекурсор на основе ZrO_2 в критических и субкритических условиях.

Гели итоговых составов $8Y_2O_3-92ZrO_2$ и $4Y_2O_3-96ZrO_2$ (мол. %) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения из 0.1М раствора исходных солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5,5H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Осадителем выступал 1М водный раствор аммиака, $T=20^\circ C$, $pH=9-10$. Свежеприготовленный гель $4Y_2O_3-96ZrO_2$ и полученные аморфные порошки подвергали гидротермальному синтезу при разных температурах ($160-280^\circ C$, 1 час) и затем сушили до постоянной массы при $110^\circ C$. Промытый до нейтрального pH гель состава $8Y_2O_3-92ZrO_2$ подвергали дегидратации с помощью лиофильной сушки (Labconco, 11 chamber, USA, 0.018 мм.рт.ст., 24 ч.) и, затем, подвергали гидротермальной обработке. Для установления дисперсности, фазового состава и температур кристаллизации твердого раствора образцы, полученные в ходе работы, комплексно исследовали следующими методами: синхронный термический анализ (СТА, калориметр STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH); рентгенофазовый анализ (РФА, SHIMADZU XRD-6000, Cu-K α излучение, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ при комнатной температуре), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, Hitachi S-3400N), метод лазерной седиментографии (PSD-анализ, Horiba partica LA-950).

С помощью РФА было показано, что начало кристаллизации в прекурсор, полученном в критических условиях, наблюдается при $200^\circ C$. Повышение температуры синтеза вплоть до $320^\circ C$ приводит к получению тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония, характеризующегося низкой кристалличностью. Прекурсор, полученный в субкритических при $200^\circ C$ является рентгеноаморфным. Методом лазерной седиментографии было установлено, что дисперсность порошков меняется немонотонно, а средний размер агломератов в порошках, полученных в субкритических условиях, лежит в пределах 0.97-1.36 мкм. Исследования термоэволюции в прекурсорах методом СТА проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

1. Tsukada T. et al. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders //Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Т. 82. – №. 5. – С. 1169-1174.
2. Becker J. et al. Critical size of crystalline ZrO_2 nanoparticles synthesized in near-and supercritical water and supercritical isopropyl alcohol //ACS nano. – 2008. – Т. 2. – №. 5. – С. 1058-1068.

Применение модифицированного терморасширенного графита в технологии реабилитации водных экосистем загрязненных нефтью

Нилхо Э.И., Коригова М.М.

Магистрант 2 года обучения

*Ингушский государственный университет,
Химико-биологический факультет, Магас, Россия*

E-mail: a.nilkho@mail.ru

Вопрос об очистке окружающей среды нефтью и нефтепродуктами в настоящее время очень актуален.

Среди веществ, загрязняющих водную среду, одно из первых мест принадлежит нефти и продуктам ее переработки.

Сейчас в мире для использования при ликвидации разливов нефти предлагается около двух сотен различных сорбентов [1].

Классификация нефтяных сорбентов осуществляется по многим признакам, в частности, по исходному сырью, дисперсности, плавучести, пористости, специальным свойствам, способу утилизации.

За рубежом применение нефтяных сорбентов давно и широко распространено, в России это перспективное направление ликвидации нефтяных разливов только начинается и имеет большое будущее.

Научно-исследовательская работа выполнена на базе Инжинирингового центра ИнГУ «Разработка модифицированных сорбционных материалов». Исследованы физико-химические и некоторые механические свойства новых углеродсодержащих материалов на основе природного графита. В качестве объекта исследования изучен сорбент, модифицированный терморасширенный графитовый (М/ТРГ).

Произведена модификация сорбента терморасширенного графитового с помощью фуллеренсодержащей сажи.

Оценена эффективность его применения для ликвидации разливов нефти с водной поверхности по показателям сорбционной емкости, гидрофобности, плавучести и др.

Результаты исследования показали, что сорбционная емкость модифицированного сорбента составляет 50-60 г на 1 г собственного веса. Уникальность новых материалов заключается не только в высокой сорбционной емкости, по сравнению с мировыми аналогами, но и в гидрофобности, которая составляет 100 % и способе регенерации отработанного сорбента [2].

В результате исследования был получен уникальный материал для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на основе природного графита, модифицированный фуллеренсодержащей сажей.

Список литературы

1. Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Арчакова Р.Д. Исследование углеродных материалов для реабилитации водных экосистем загрязненных нефтью. // «Вода: химия и экология». № 7. 2013 г. С. 113.
2. Темирханов Б.А., Арчакова Р.Д., Султыгова З.Х., Ужахова Л.Я. Синтез сорбентов из отходов растительного сырья с целью очистки сточных вод от нефти // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. 2015, № 7 (1), с. 77. Темирханов Б.А.,

Влияние гуминовых кислот торфа на состав и токсичность растворов

Оботурова М. Н., Абдухалилов О.М. угли

студент

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,

институт химии и экологии, Киров, Россия

E-mail: ae954@lenta.ru

В последние десятилетия возрос интерес к созданию эффективных и экономичных сорбентов загрязняющих веществ (ЗВ) на основе гуминовых кислот (ГК). Цель: исследование возможности очистки воды от некоторых загрязнителей с помощью фильтра, модифицированного гуминовыми кислотами, выделенными из торфа одного из месторождений Кировской области.

Выделенные из торфа ГК, растирали, наносили втиранием на целлюлозный фильтр, далее через воронку с модифицированным фильтром пропускали воду «Ключ здоровья» (вода питьевого назначения), загрязненную различными веществами: поверхностно-активные вещества (ПАВ – 3,64 мг/дм³), нефтепродукты (НП – 1,35 мг/дм³), полиароматические углеводороды (ПАУ – 300·10⁻⁵ мг/дм³), соли кальция и магния (Ca²⁺ + Mg²⁺ – 500 мг/дм³), ионы аммония (NH₄⁺ – 0,31 мг/дм³), ионы железа(III) (Fe³⁺ – 0,57 мг/дм³). Фильтрат подвергали химическому анализу. НП и ПАВ определяли на анализаторе жидкости «Флюорат-02», ПАУ – методом экстракции бенз(а)пирена из проб воды гексаном и последующим определением методом ВЭЖХ с ФЛД (флуоресцентным детектором), жёсткость – методом комплексонометрического титрования, концентрацию ионов аммония – методом спектрофотометрии с реактивом Несслера, концентрацию ионов железа(III) – методом спектрофотометрии с сульфосилициловой кислотой, сухое вещество – методом гравиметрии, токсичность – с помощью тест-системы «Эколюм» и реакции ракообразных *Daphnia magna* Straus.

Степень очистки воды с помощью модифицированного фильтра больше от ПАУ – 93,6%, Fe³⁺ – 73,7%, NH₄⁺ – 74,8% и ПАВ – 68,1%, средняя характерна для НП – 40,7%, низкая в случае с жёсткостью воды – 20,2%. Потенциометрическим методом определили, что модифицированный ГК фильтр снижает рН воды с 5,95 до 5,23, незначительно меняя кислотность.

Для ракообразных *Daphnia magna* оказались нетоксичными пробы с Fe³⁺, NH₄⁺, ПАВ, как до, так и после фильтрования. К гибели приводит вода, имеющая повышенную жёсткость и НП (до фильтрования). После фильтрования вода не оказывает токсического действия [1]. Результаты, полученные с помощью тест-системы «Эколюм» [2], показали, что растворы, содержащие ПАВ, соли жесткости, НП, NH₄⁺ и Fe³⁺ не токсичны до фильтрации, после фильтрации раствор варианта с ПАУ становится не токсичным, увеличилась токсичность варианта с повышенной жёсткостью, а у вариантов с НП и NH₄⁺, Fe³⁺ уровень токсичности остался прежним.

Таким образом, ГК сорбируют ПАУ, ПАВ, Fe³⁺, NH₄⁺ до 93,6; 68,1; 73,7 и 74,8% соответственно, НП до 40,7%, жёсткость уменьшается на 20,2%. Для приближения значений концентраций ЗВ после очистки к ПДК можно увеличить количество ГК или добавить дополнительный сорбент.

Литература

1. ГОСТ Р 56236-2014 (ИСО 6341:2012) Вода. Определение токсичности по выживаемости пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus.
2. МР 01.021-07 Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста «Эколюм». Методические рекомендации.

Синтез и характеристика углеродных пен

Осипов Н. И., Сулова Е. В.

Аспирант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tgbhu@mail.ru

Трёхмерные углеродные каркасы, также известные в литературе как графеновые пены (graphene foam), применяются во многих областях. Высокая удельная площадь поверхности в сочетании с химической устойчивостью позволяет рассматривать их как перспективный носитель для активного вещества в составе катализаторов, а высокая электронная проводимость делает их ценным конструкционным материалом для сенсоров и устройств хранения энергии.

В настоящей работе осуществлен синтез углеродных пен методом CVD при пиролизическом разложении н-гексана при различных температурах (800, 900, 1000 C), в качестве темплата использовали никелевую пену. Также проводился синтез азот-замещенных аналогов. Исходным реагентом в этом случае являлся ацетонитрил, прочие условия синтеза не изменялись. Полученные образцы исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии, РФА, термогравиметрического анализа и РФЭС.

Согласно данным РФА полученные образцы обладают графитоподобной структурой, а результаты РФЭС свидетельствуют о высоком содержании азота в азот-замещенных образцах (7,7 ат. %). Исследование образца с помощью ПЭМ показало наличие большого количества дефектов на поверхности пен, что подтверждается результатами РФЭС, продемонстрировавшими высокое содержание кислорода (~ 6 ат. %).

Полученные результаты позволяют ожидать от полученных образцов высокой эффективности в качестве материалов для устройств хранения энергии.

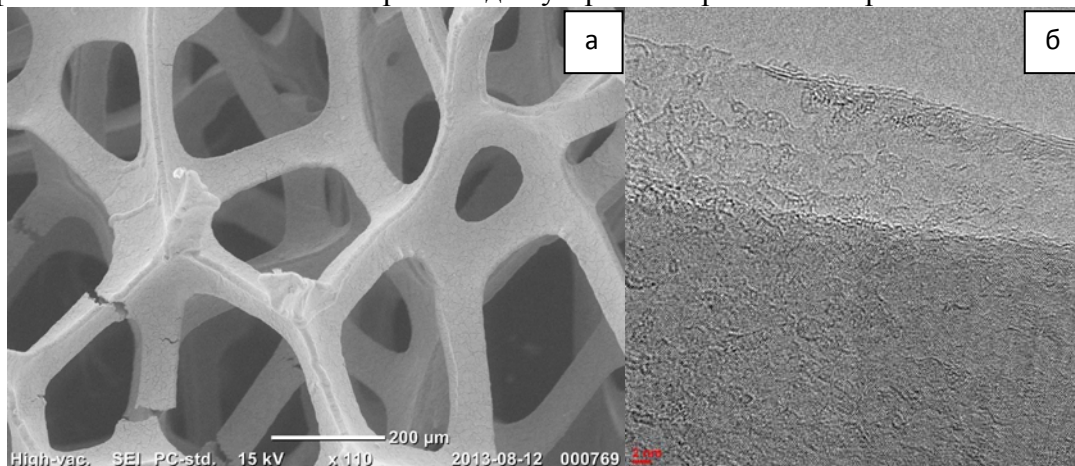


Рисунок 1. СЭМ фотография графеновой пены на темплате (а) и ПЭМ снимок полученной пены (б).

Работа выполнена при поддержке Российский фонд фундаментальных исследований, проект РФФИ 19-03-00713.

**Мембраны с улучшенными свойствами из ПВС, модифицированного
плюронином F127**

Очкалова С.Д., Дмитренко М.Е.

Студентка

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

E-mail: so.ochkalova@gmail.com

Уже несколько десятилетий мембранные технологии успешно решают многие задачи химической, нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности. Преимуществами мембранных методов разделения по сравнению с традиционными являются малая энергоёмкость, экологичность, безреагентность и более низкая стоимость. Одним из мембранных процессов является первапорация, которая в отличие от традиционных методов позволяет эффективно производить разделение азеотропов, а также смесей веществ с близкими температурами кипения и изомеров. В настоящий момент в связи с интенсивным развитием данного метода и внедрением его в промышленных масштабах актуальной является задача разработки новых мембранных материалов с заданными и улучшенными физико-химическими и транспортными характеристиками. Одним из перспективных методов решения этой задачи является модификация известных мембранных материалов полимерными частицами (получение смесей полимеров), в связи с тем, что мембрана на основе полимерной смеси обладает достоинствами всех компонентов, входящих в её состав.

Целью данной работы являлось улучшение свойств мембран на основе широко используемого полимера для первапорационной дегидратации, поливинилового спирта (ПВС), путем его модификации плюронином F127 (амфифильный сополимер полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля), и изучение влияния плюроника на физико-химические и транспортные характеристики. Были разработаны два типа мембран ПВС/плюроник – диффузионные и композиционные, содержащие от 1 до 5 масс.% модификатора. Их структурные характеристики были исследованы методом СЭМ, проведением сорбционных экспериментов, измерением контактных углов методом «лежащей капли», ИК спектроскопией. Транспортные характеристики были изучены при дегидратации спиртов в процессе первапорации. Было установлено, что добавка плюроника F127 приводит к улучшению мембранных характеристик ПВС вследствие изменения поверхностной и внутренней морфологии ПВС мембраны.

Визуализация солеотложений на мембране в процессе работы установки обратного осмоса при помощи нового флуоресцентного ингибитора
Ощепков М.С., Камагуров С.Д., Дикарева Ю.М., Ткаченко С.В.
аспирант

АО «НЦ Малотоннажная химия», Москва, Россия

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

E-mail: maxim.os@mail.ru

Солеотложения в установках обратного осмоса представляют серьезную проблему, сокращая сроки работы мембран между промывками и снижая кратность концентрирования рассолов. Одним из эффективных решений является применение ингибиторов солеотложений. Однако, механизмы формирования отложений и действия ингибиторов до настоящего времени остаются предметом дискуссий. Для уточнения роли ингибитора представлялось интересным визуализировать процесс опреснения, применяя ингибитор, содержащий флуоресцентный маркер. (рис. 1).

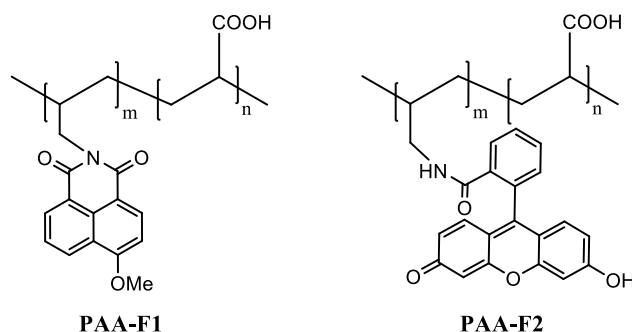


Рисунок 1 – Структуры флуоресцентных ингибиторов солеотложения

На лабораторной установке обратного осмоса с мембраной CSM 1812-100 GPD методами флуоресцентной микроскопии исследован процесс опреснения модельного рассола в присутствии PAA-F1 и PAA-F2. На поверхности мембраны осаждаются характерные кубические кристаллы кальцита, который содержит флуоресцентный ингибитор (рис 2.).

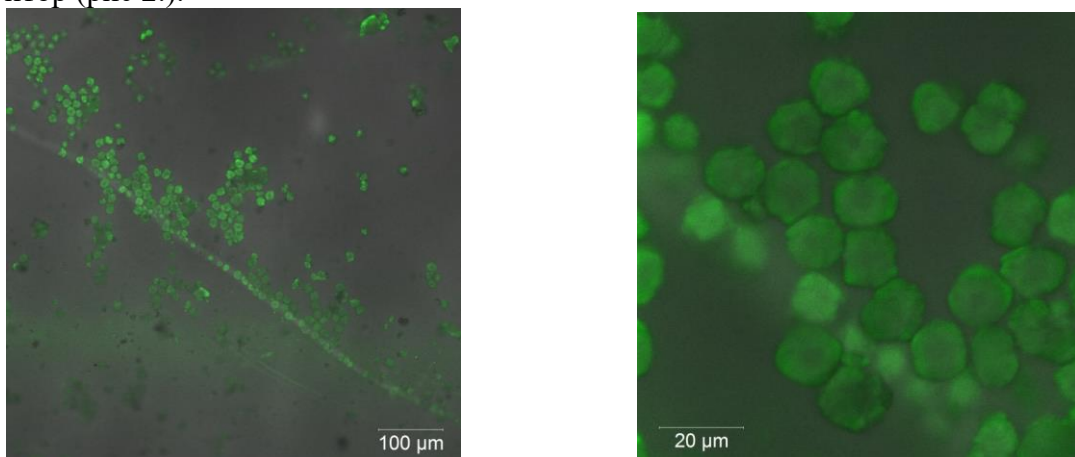


Рисунок 2. Изображения мембраны CSM 1812-100 GPD на флуоресцентном микроскопе после пропускания через неё рассола, содержащего PAA-F2 (10 мг/л).

Визуализация ингибитора, открывает новые горизонты для изучения механизмов закупоривания мембран и действия ингибиторов. Насколько нам известно, это – первое сообщение о прямом наблюдении локализации ингибитора в системе обратного осмоса

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-08-00061 А.

Авторы благодарят за помощь в проведении исследований проф., д.х.н. К.И. Попова, доц., к.т.н. А. П. Андрианова и с.н.с., к.ф.-м.н. А.Д. Рябова.

Исследование влияния добавки триэтиленгликоля на самовосстанавливающиеся свойства эпоксидного связующего

Петрова Т.В.^{1,2}, Кабанцева В.Е.², Карелина Н.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
Факультет «Специальное машиностроение», г. Москва, Россия*

²*Межотраслевой инженеринговый центр «Композиты России» Московского
государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, г.Москва, Россия*

E-mail: tuyara.2312@mail.ru

Большая часть полимерных композиционных материалов (ПКМ) изготавливается из реактопластов. Их большим недостатком является то, что механические повреждения в композиционных материалах на их основе, такие как микротрещины, деламинация, отслаивание матрицы и другие с трудом поддаются ремонту, а прочность отремонтированной конструкции понижается. Так как ПКМ работают в тяжелых эксплуатационных условиях и изделия из них дорогостоящие, то создание материалов способных к самозалечиванию могло бы продлить срок эксплуатации, тем самым уменьшив экономические затраты [1].

Существует два подхода к созданию таких материалов: «примесное» и «беспримесное» самовосстановление. При «примесном» самовосстановлении жидкий восстанавливающий агент помещается в сферические капсулы или полые трубки.

«Беспримесное» самовосстановление не требует введения различных восстанавливающих агентов. Этот метод основан на способности материалов заново образовывать ковалентные связи между функциональными группами на поверхности трещины. Для образования этих связей мономерные компоненты материала должны быть полимеризованы за счет обратимой, в определенных условиях, реакции. При повреждении этот материал может быть подвергнут деполимеризации с высвобождением фрагментов, которые заполняют трещину, с последующей обратной полимеризацией в сшитое состояние [2]. Для осуществления этого метода, за основу была взята термически обратимая реакция Дильса-Альдера между парой фуран-малеимид [3]. Фурановые компоненты таких полимеров синтезируются из фурфурола – продукта переработки растительного сырья, что важно с точки зрения «зеленой» химии.

В данной работе была получена модифицированная эпоксидная композиция на основе диглицидилфурфуриламина (ФуЭп) и 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен) бисмалеимида (БМИ), способных реагировать по реакции Дильса-Альдера, отвержденная с помощью метилгексагидрофталевого ангидрида (МГТФА) с разным количеством триэтиленгликоля (ТЭГ). Изучено влияние добавки ТЭГ на реологические и теплофизические свойства связующего, а также способность к самовосстановлению. Все соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Было показано, что ТЭГ значительно уменьшает время отверждения и температуру стеклования отвержденных образцов, что позволяет ускорить процесс самовосстановления.

На данном этапе работы было установлено, что оптимальное содержание триэтиленгликоля в данной композиции составляет 1%. Благодаря добавлению ТЭГ удалось добиться снижения температуры протекания реакции раскрытия эпоксидного цикла со 148°C до 107°C, а также снизить вязкость на 76%.

Литература

1. Wool, R. P. Self-healing materials: a review // *Soft Matter*. 2008, № 3 (4). p. 400-418.
2. Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R. Self-healing polymers and composites // *Annual review of materials research*. 2010, № 40. p. 179-211.
3. Tian, Q., Yuan, Y. C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q. A thermally remendable epoxy resin // *Journal of Materials Chemistry*. 2009, № 9(19). p. 1289-1296.

Особенности адсорбции различных ЧАС на монтмориллоните

Погодин И.М.¹ Куренков В.В.²

Студент, 1 курс магистратуры.

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

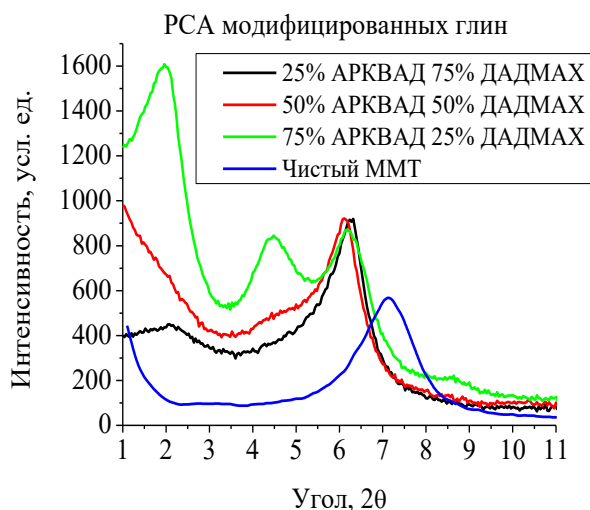
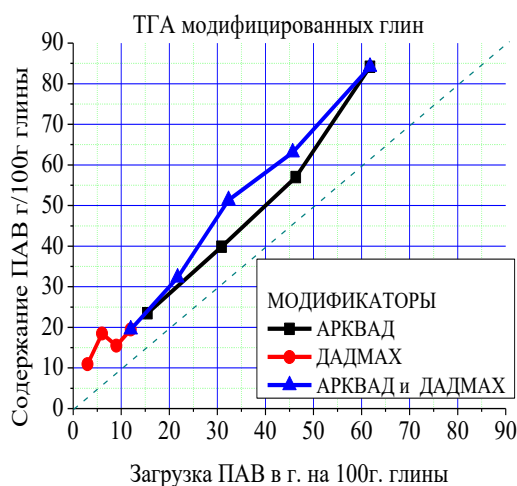
²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия.

E-mail: cohlerustin@ya.ru

Монтмориллонит в настоящее время является широко используемым наполнителем для полимерных материалов благодаря его способности значительно улучшать свойства композитов при достаточно низкой степени наполнения. Однако, монтмориллонит является полярным соединением, поэтому его нельзя использовать в качестве наполнителя для неполярных полимеров, что значительно ограничивает его использование. Для применения в промышленности производят модифицирование ММТ различными ПАВ. Считается, что количество адсорбированного ПАВ равно количеству ПАВ при загрузке до емкости катионного обмена (ЕКО) глины равной единице, однако подтверждения этого в литературе отсутствует.

Цель данной работы: изучить особенности адсорбции различных ЧАС на ММТ.

В работе изучена адсорбция различных ПАВ в количествах от 0.25 до 1 ЕКО глины, определено содержание адсорбированного ПАВ и количество замещенных обменных катионов, установлена структура модифицированных глин. Получены глины, модифицированные ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид), АРКВАД (гидрированный талловый алкил) диметиламмонийхлорид), ДАДМАХ (диметиламмонийхлорид), и смесью АРКВАД-ДАДМАХ. После адсорбции отделение модифицированной глины от маточного раствора проводили центрифугированием суспензии, полученные осадки подвергали лиофильной сушке, анализировали элементный состав, исследовали методами термогравиметрии, ДТА и РСА.



Показано:

1. Количество адсорбированного модификатора на модифицированной глине превышает соотношение модификатор – глина по загрузке, что свидетельствует о том, что адсорбция исследуемых модификаторов имеет кооперативный характер.

2. Количество обменных катионов, замещенных при адсорбции ARQUAD эквивалентно количеству адсорбированного ПАВ, а при адсорбции DADMAC не эквивалентно.

3. Методами ДТА и РСА изучены структура, и свойства модифицированной глины. Показано, что при модификации образуется смешаннослойная структура глины.

Изготовление полимерных композиционных материалов с фталонитрильной матрицей методом горячего прессования

Полякова Д.И., Морозов О.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: dipoluakova@gmail.com

Фталонитрильные соединения обладают самой высокой термостойкостью среди всех связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ). Однако, выбор метода изготовления изделий из ПКМ ограничен продолжительным временем отверждения фталонитрилов. Основными методами формования ПКМ с фталонитрильными связующими являются методы вакуумной инфузии и инъекции формы. Цель работы – изготовление полимерного композиционного материала методом горячего прессования. Для формования ПКМ данным методом необходимо, чтобы фталонитрильная смола обладала высокой вязкостью, малым временем гелеобразования (менее 1 минуты) и малым временем полимеризации (до 15 минут).

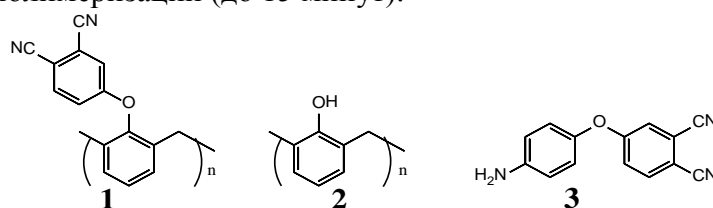


Рис. 1. 1. 4-Аминофеноксифталонитрил (АФ-ФН); 2. Новолак (СФ-012А); 3. ФН-новолак

Выбор в качестве основного компонента соединения **1** обусловлен его хорошей растворимостью в низкокипящих растворителях, что позволяет приготовить высококонцентрированный раствор (<50 масс%). Для первичных испытаний готовились смеси **1** с различными отвердителями (рис. 1): с 4-аминофеноксифталонитрилом (**3**) и с новолаком марки СФ-012А (**2**). Массовая доля отвердителей в смеси варьировалась от 5% до 75% с шагом в 5% при малом содержании отвердителя и шагом в 15-25% при высоком. У смол оценивалось время отверждения при 230°C, также методом термогравиметрического анализа исследовалась их термическая устойчивость. По полученным результатам максимальная термическая устойчивость и минимальное время полимеризации было у состава **1** – **2** и **1** – **3** в соотношении 75:25. Растворами данных смесей в ацетоне пропитывались углеродная ткань. ПКМ прессовались при 240°C, 50атм в течение 15 минут. Образцы исследованы методом динамического механического анализа: определены модуль упругости и температура стеклования. Качество ПКМ контролировали, измеряя показатель межслоевого сдвига методом короткой балки. Дополнительно составом №1 (см. таблицу) пропитывалась стеклоткань. Изготовленный ПКМ со стеклотканью демонстрирует лучшие механические свойства, чем ПКМ с углеродной ткани.

№	Состав, масс%	Тип ткани	T, °C	τ, МПа	T _g , °C	E, GPa
1	1 (75%) – 2 (25%)	Углеродная ткань	240	27,0±3,1	259	58,9
		Стеклоткань		54,5±2,9	257	37,6
2	1 (75%) – 3 (25%)	Углеродная ткань	230	23,3±2,3	235	64,1

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования. Государственный контракт №.14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204)

Влияние состава пропан-аммиачной смеси на морфологию допированных азотом углеродных наноматериалов

Поляшова Татьяна Владимировна

ведущий инженер

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

E-mail: kpolyashova@yandex.ru

Наиболее гибким по общему признанию, обеспечивающим многообразие возможных режимов синтеза УНМ, является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Целями работы являлись - установление режима допирования азотом УНМ, в прямом процессе синтеза из пропан-аммиачной смеси, на катализаторе $(Al_{0,4}Fe_{0,48}Co_{0,12})_2O_3 + 3\% MoO_3$; определение морфологического состава продуктов синтеза, общее содержание азота в них, а так же форм, в которых он присутствует в N-УНМ, в зависимости от соотношения аммиака и пропана в исходной газовой смеси.

Синтез N-УНМ осуществляли в горизонтально расположенном стальном реакторе с неподвижным слоем катализатора, при 680 °С. Концентрация аммиака в исходной смеси варьировалась от 0 до 75 об. %. Продукты синтеза исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

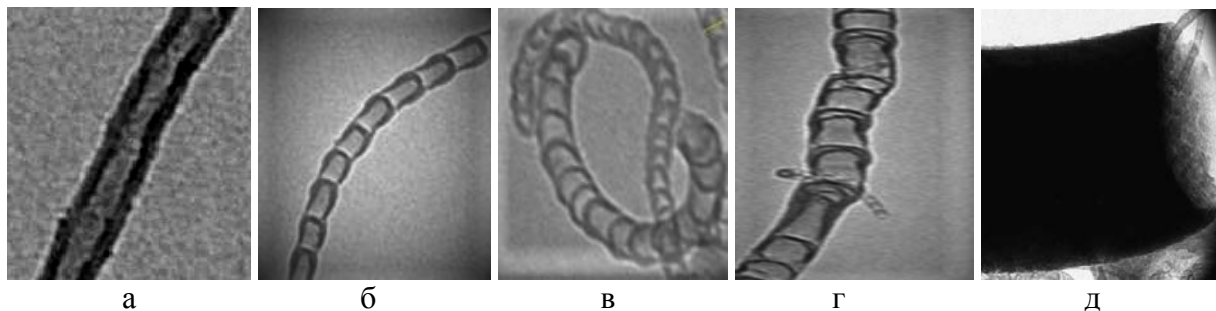


Рис. 1. Морфологические структуры УНМ. 1-МУНТ, 2- бамбукоподобные волокна, 3- волокна со сферическими секциями, 4- волокна нерегулярной структуры, 5 - чешуйчатые.

Из снимков ПЭМ видно, что в полученных продуктах присутствует несколько видов морфологических структур, МУНТ (Рис. 1 а) и волокна с изогнутой перегородкой (Рис. 1 б, в, г), которые скорее всего, являются допированными углеродными наноматериалами [1]. В некоторых образцах были обнаружены структуры (Рис. 1 д), представляющие собой агрегаты из волокон, ориентированных в одном направлении. На поверхности этих агрегатов можно видеть, слой, вероятно, из плоских углеродных частиц. Размеры этих структур, на порядки больше индивидуальных трубок и волокон. По результатам РФЭС было оценено влияние состава исходной газовой смеси на содержание форм встроеного азота: пиридиновой, графитоподобной и окисленных форм.

Литература

1. Подъячьева О.Ю. Углеродные нановолокна, допированные азотом, и нанокompозиты на их основе: синтез, физико-химические свойства и применение: дисс. доктора хим. наук. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2015. - 301 с.

Исследование минеральных стекол на основе базальта

Попов С.С., Жуковская Е.С.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nobko32@yandex.ru

Бурное развитие отраслей авиационной и оборонной промышленности, машино- и судостроения, нефте- и газодобычи, радиоэлектроники и электротехники, строительства и индустриализации обуславливает увеличение объемов производства синтетических волокнистых материалов. Особое место среди волокнистых материалов занимают материалы на основе стекловолокон, обладающих ценными свойствами – негорючестью, стойкостью к коррозии, высокой прочностью при растяжении. Особенно выделяются среди стекловолокон волокна на основе базальта [1]. Одним из основных факторов, определяющих высокотемпературную стабильность (сохранение формы и механических свойств) волокон, является их кристаллизационная способность, которая зависит от химического состава материала.

В работе исследовалось влияние модификации химического состава на кристаллизацию базальтовых стекол и волокон на их основе. Базальтовые стекла готовили на основе андезито-базальта. Стекла с модифицированным химическим составом получали добавлением к шихте 5 мол.% оксида цинка марки «х.ч.». На основании рентгенофазового анализа сделан вывод о том, что все образцы полученных стекол являются рентгеноаморфными.

Для идентификации кристаллизующихся фаз был проведен рентгенофазовый анализ стекол, отожженных при различных температурах в течение 24 часов. На рисунке 1 представлены результаты РФА стекол, модифицированных ZnO.

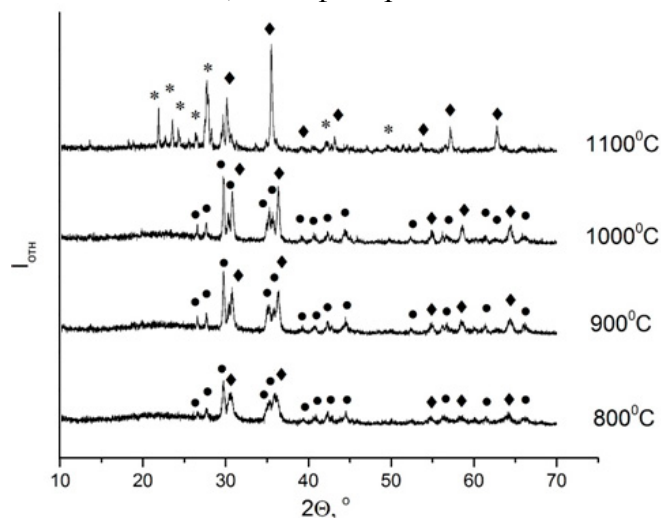


Рис. 1 – Рентгенограммы базальтовых стекол с повышенным содержанием цинка, отожженных на воздухе при 800-1100°C в течение 24 часов (• - авгит, * - альбит, ■ - Zn(Al,Fe)O₄)

При температуре 800°C наблюдается кристаллизация авгита [Ca_{0.61}Mg_{0.76}Fe_{0.49}(SiO₃), ICDD №76-544] и шпинельной фазы [Zn(Al,Fe)O₄, ICDD №82-1040]. При температуре 1100°C в образцах стекол кристаллизуется фаза альбита [Na(AlSi₃O₈), ICDD № 83-1607]. При этом в немодифицированных волокнах при 800°C наблюдается кристаллизация только шпинельной фазы магнетита (FeO•Fe₂O₃).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-38-00483).

Литература

1. Лазорьяк Б.И., Моисеев Е.А., Гутников С.И. Получение и изучение физико-механических свойств непрерывных волокон. М.: Химия. 2007. 62 с.

Влияние условий получения на люминесцентные свойства $K_5Eu(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита

Посохова Светлана Михайловна

Аспирант 1-го года

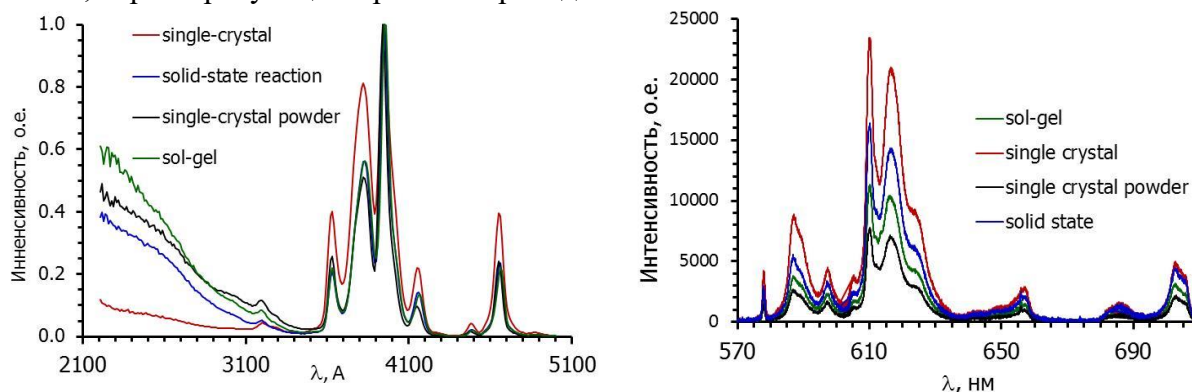
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: posohovasm@gmail.com

В настоящее время в мире ведется интенсивный поиск материалов для активных элементов светодиодов (White Light Emitting Diodes (WLED)). WLED является компактной люминесцентной лампой, которая отличается: 1) высокой надежностью, длительным сроком службы (от 3 до 100 тыс. часов); 2) высоким КПД (расходует на 80% меньше электроэнергии, чем обычная лампа накаливания), 3) нечувствительностью к перепадам напряжения; почти не нагревается при работе. С целью поиска новых функциональных материалов в последние годы уделяется большое внимание соединениям молибдена, так как такие соединения различного состава и материалы на их основе находят все большее применение в современной технике благодаря возможности варьирования оптических характеристик в широком диапазоне. Молибдаты со структурой пальмиерита ($K_2Pb(SO_4)_2$) являются эффективными люминофорами, характеризующимися длительным временем жизни и высокой интенсивностью люминесценции.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий получения на люминесцентные свойства $K_5Eu(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита. Образцы $K_5Eu(MoO_4)_4$ получены тремя методами: 1) твердофазным синтезом на воздухе при температуре 893 ± 10 К; 2) золь-гель методом с последующим отжигом при 893 ± 10 К; 3) выращиванием монокристалла методом Чохральского. Выявлено влияние условия получения на спектры возбуждения люминесценции (ВЛ) и спектры фотолюминесценции (ФЛ). В ФЛ спектрах наибольшая интенсивность для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, определяющего красное свечение образцов ($\lambda_{max} \sim 616$ нм), наблюдается для монокристалла, выращенного методом Чохральского. В спектрах возбуждения также наблюдается зависимость интенсивности полосы переноса заряда к интенсивности полос, характеризующих прямые переходы иона Eu^{3+} .



Спектры возбуждения и фотолюминесценции $K_5Eu(MoO_4)_4$

Определение белков в микроструктурном оптическом волноводе

Пресняков К. Ю., Пиденко П.С.

Студент

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

E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru

Микроструктурные оптические волноводы (МОВ) – класс оптических волокон, оболочки которых образованы капиллярами с разными диаметрами и толщиной стенки. Уникальные оптические свойства и механизм распространения излучения внутри МОВ обуславливается эффектом полного внутреннего отражения, спектр пропускания соответствует спектру пропускания эталона Фабри-Перо. В настоящее время разнообразные типы МОВ применяются для решения различных задач в химии, биологии, биомедицине, экологии. Сенсорные системы, использующие МОВ в качестве платформы, обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными видами сенсорных платформ, а именно малыми потерями при распространении целевого сигнала, невосприимчивостью к электромагнитным помехам. Большая часть исследований с применением МОВ проводится в области создания высокочувствительных биосенсоров [1-2].

Цель данного исследования – изучение возможности определения белковых соединений и их смесей, на примере растворов бычьего сывороточного альбумина (БСА), яичного белкового альбумина (ЯБА) различной концентрации. В работе использованы МОВ с полый сердцевиной (ПС), обладающие большим количеством разрешенных и запрещенных зон энергий фотонов («ООО НПП Наноструктурная технология стекла», г. Саратов).

Установлено, что в спектрах пропускания МОВ ПС наблюдается изменение интенсивности сигнала в диапазоне 400-500 нм, которое зависит от концентрации белкового соединения. Определены диапазоны определяемых концентраций и пределы обнаружения (ПО) для модельных соединений относительно спектра пропускания МОВ ПС заполненного растворителем. Показано, что ПО при определении БСА и ЯБА в МОВ ПС уменьшается по сравнению с традиционным спектрометрическим методом в диапазоне 250-300 нм, соответствующим их характеристическим полосам поглощения. Трансформация спектра пропускания МОВ ПС в присутствии БСА и ЯБА в растворе позволяет проводить их одновременное определение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00799.

Литература

1. Islam M.R. et al. Chronology of fabry-perot interferometer fiber-optic sensors and their applications: A review // Sensors. 2014. V. 14. P. 7451–7488.
2. Jiang S. et al. Evanescent Wave Absorption Sensor Based Tapered Plastic Optical Fiber Coated with Monolayer Graphene for Ethanol Molecules Detection // Chinese J. Chem. 2016. V. 34. P. 1039–1047.

Усовершенствование процесса получения минералоподобной керамики типа
муратаит

Прыжевская Е.А.¹, Погляд С.С.^{1,2}, Мурасова О.В.², Лизин А.А.^{1,2}, Томилин С.В.¹

Младший научный сотрудник

¹Акционерное общество «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград, Россия

²ДИТИ НИЯУ МИФИ, Димитровград, Россия

E-mail: pryzhevskaya@mail.ru

Для целей окончательной изоляции РАО предлагается использовать устойчивые матрицы, например, кристаллическую керамику на основе муратаита. Муратаит – редкий природный минерал, обнаруженный в щелочных пегматитах штата Колорадо, США и в России на территории Прибайкалья. Структурные исследования муратаита из Колорадо позволили установить его кристаллохимическую формулу в виде $A_6B_{12}C_4TX_{40}$, где $A=Y, Na$; $B=Ti$; $C=Fe$; $T=Zn$; $X=O$, F ($a = 14,89 \text{ \AA}$, $Z = 4$). Химический состав матрицы запатентован [1], изучена радиационная и химическая устойчивость [2].

Классическим способом получения плавного муратаита является синтез при температуре не менее 1350°C и выдержке в расплавленном состоянии в течение нескольких часов. В ходе изучения влияния параметров технологического режима на качество получаемой матрицы, установлено, что время выдержки не оказывает влияния, при этом определяющей ролью является сам факт образования жидкой фазы.

Косвенным подтверждением этой гипотезы являются отрицательные результаты экспериментов по получению муратаита методом СВС: во всех экспериментах получен пироклор – партнер муратаита в полисоматическом ряду. При этом, в ходе синтеза с подогревом СВЧ, даже за короткое время муратаит образовывался при условии образования жидкой фазы. Длительное время проведения синтеза и связанные с ними высокие температуры обычно вызывают улетучивание части компонентов РАО, также это накладывает ограничения на номенклатуру применяемых конструкционных материалов. Существует способ снижения температуры синтеза керамик [3] с помощью добавления флюсующих агентов. Объединяя обе эти предпосылки, была запланирована и проведена серия экспериментов по получению муратаита с добавкой флюсующего агента.

Экспериментально показана возможность получения плавного муратаита при пониженной температуре синтеза с введением флюсующих агентов. Снижение температуры не препятствует образованию муратаита при условии наличия жидкой фазы. Выявлено влияние на структуру полученного материала ряда факторов: содержания флюсующего агента; температуры и времени выдержки и режима подготовки порошка.

В дальнейшем планируется проведение исследований для уточнения параметров технологического режима и стойкости полученных матриц: радиационной, термической, устойчивости к выщелачиванию – в том числе на образцах с радиоактивными веществами.

Литература:

1. Патент 2315381 Российская Федерация, МПК G21F9/16 от 22.05.2006. Способ иммобилизации высокоактивных отходов в керамическую матрицу/ С. В. Стефановский, С.В. Юдинцев, Б. С. Никонов, Б. И. Омеляненко, О. И. Стефановская //Бюл., 2008. №2.
2. Лукиных А. Н, Томилин С. В., Лизин А. А., Юдинцев С. В., Стефановский С. В. Радиационная и химическая устойчивость полифазной кристаллической матрицы актинидных отходов на основе синтетического муратаита. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 5. С469-474.
3. JinWanga, JunxiaWanga, YibingZhanga. Flux synthesis and chemical stability of Nd and Ce co-doped $(Gd_{1-x}Nd_x)_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_7$ ($0 \leq x \leq 1$) pyrochlore ceramics for nuclear waste forms // Ceramics International 43 (2017) 17064–17070

Исследование отжига пленок диоксида ванадия в атмосфере с контролируемым давлением кислорода
Ратовский В.Ю.

студент

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

E-mail: vratovskiy@bk.ru

Пленки VO₂ демонстрируют сверхбыстрое падение сопротивления при 68°C, происходящее из-за перехода диоксида ванадия из изолирующей моноклинной фазы в металлическую рутильную. Присутствие в пленке других окисленных фаз ванадия и плохая связность между кристаллитами уменьшают амплитуду перехода. Отжиг пленок VO₂ приводит к образованию дополнительных количеств фазы VO₂ из окисленных фаз VO_{2+x}, что способствует росту размеров кристаллитов и увеличению зерновой связности.

Целью данной работы являлось нахождение условий отжига пленок диоксида ванадия, гарантирующих получение резкого фазового перехода и морфологическую однородность пленки.

Отжиг всех образцов в работе происходил в электрохимической установке на основе твердых электролитов ZrO₂(Y₂O₃). Для контроля давления кислорода в токе аргона на кулонометрический насос, находящийся при температуре 850°C, подавалось напряжение, в результате чего возникала кислород-ионная проводимость. Отчищенный от кислорода газ попадал в нагретую до 750°C аналитическую ячейку, в которой проводилось контрольное измерение парциального давления кислорода в токе газа по формуле Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{pO_{2cp}}{pO_{2т}}\right)$$

где pO_{2cp} - давление кислорода над электродом сравнения (0,21 атм), pO_{2т} - давление кислорода в токе аргона, E - разность потенциалов, возникающая в аналитической ячейке в результате разности давлений кислорода над электродом сравнения и над электродом в токе аргона. Газ с измеренным давлением кислорода попадал в нагретую до 600°C ячейку с образцом, что значительно ниже температуры Таммана для VO₂ (температура плавления 1540°). Такое сильное понижение температуры Таммана происходит из-за перитектического разложения V₆O₁₃ и V₃O₇, то есть наличие окисленных фаз VO_{2+x} на границах кристаллитов играет роль флюса в процессе отжига [1]. Длительность отжига пленок VO₂ составляла 1 час, скорость потока газа составляла 10 л/ч. Для подвергшихся отжигу пленок были исследованы фазовый состав, морфология и температурная зависимость сопротивления пленок.

В работе были измерены температурные зависимости сопротивления полученных пленок, показана эволюция перехода диэлектрик-металл в зависимости от условий отжига. Наибольшая амплитуда перехода диэлектрик-металл и наилучшая морфологическая однородность пленки достигаются при отжиге в атмосфере с pO₂ близким по значению к 10^{-6,47} атм.-равновесному давлению кислорода в реакции VO₂ + 1/12O₂ = 1/6V₆O₁₃ [2].

Литература

1. Makarevich A.M., Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties // Journal of Mat.Chem. 2015, Vol. 3. p. 9197-9205
2. Фотиев А.А., Волков В.Л. Изучение равновесий в системе V₂O₅-V₂O₄ // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45, № 10, с. 2671-2673.

Автор выражает благодарность Шароварову Д.И. и Каулю А.Р.

Физико-химические свойства покрытий, полученных при совместном химическом и электрохимическом никелировании

Рогова И.А.

Аспирант, 3 курс

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Школа базовой инженерной подготовки, отделение естественных наук, Томск, Россия
E-mail: inna.aleksenko92@mail.ru

К настоящему времени, несмотря на многочисленные исследования и практическое применение процесс химического никелирования имеет ряд недостатков, таких как: небольшая скорость осаждения никеля, высокий расход компонентов раствора, а так же сложность проведения процесса. В тоже время получаемые химическим способом покрытия значительно отличаются от электрохимических и обладают ценными свойствами [2, 3].

В данной работе рассмотрен способ интенсифицирования процесса химического никелирования за счет совмещения процессов нанесения никеля химическим и электрохимическим способами. Соосаждение никеля проводили в кислом растворе химического никелирования на алюминиевую пластину при смещении стационарного электрического потенциала от $-0,01$ до $-0,25$ В с использованием трехэлектродной системы [1]. Были исследованы физико-химические свойства никель-фосфорных покрытий и определена зависимость содержания фосфора в покрытии от смещения потенциала. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость физико-химических характеристик никель-фосфорного покрытия от катодного смещения стационарного потенциала

Смещение стационарного потенциала поверхности, В	Средняя скорость осаждения, мкм/ч	Количество фосфора, мас. %	Шероховатость Ra, мкм	Твердость, МПа	Усилие отрыва, Н
0	10	4,60	0,493	410	1,61
-0,01	14	4,05	0,851	587	1,09
-0,05	18	3,68	0,665	1170	3,15
-0,10	22	1,78	0,373	1674	2,54
-0,25	40	0	0,242	6827	3,51

При смещении стационарного потенциала алюминиевой пластины в катодную область увеличивается средняя скорость осаждения никеля. Следовательно, сокращается время, за которое можно получить покрытия большей толщины, чем при стандартном химическом никелировании. При этом стоит отметить, что покрытия, полученные совместным нанесением никеля, отличаются от химически полученного по физико-химическим характеристикам. С увеличением смещения стационарного потенциала увеличивается твердость покрытий, а так же адгезионные характеристики, но снижается содержание фосфора в покрытии и уменьшается шероховатость.

Литература

1. Рогова И.А., Ильин А.П., Налесник О.И. Влияние смещения стационарного потенциала алюминиевой поверхности на микрорельеф и свойства никель-фосфорных покрытий // Лучшая научно-исследовательская работа 2018: сборник статей XVII Международного научно-исследовательского конкурса, Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». 2018. С. 26-30.
2. Volkova I. R., Chiganova G. A., Kiseleva S. A. The Structure and Main Characteristics of Diamond-Bearing Ni-P Coatings //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018, № 1(54). p. 95-98.
3. Xia Z. H., Zhang, M., Zhang, Y., Zhao, Y., Liaw, P. K., & Qiao, J. W.. Effects of Ni-P amorphous films on mechanical and corrosion properties of Al 0.3 CoCrFeNi high-entropy alloys //Intermetallics. 2018, № 94. p. 65-72.

**Анионообменные сорбенты на основе природного бентонита,
модифицированного раствором метасиликата натрия**

Рысев Антон Петрович

аспирант

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

zuril@inbox.ru

Природные слоистые алюмосиликаты (бентонитовые глины) с расширяющейся структурной ячейкой являются слабыми амфотерными ионообменниками. Центрами их анионообменной сорбции могут выступать рН-зависимые алюминольные и силанольные группы на внешней поверхности частиц глинистого минерала [2].

Анализ литературных источников показывает, что сорбция анионов из раствора на глинах, модифицированных любым подходящим для данной цели способом (поликатионами, катионными ПАВ и т.д.) является достаточно быстрым процессом [3-4]. Корреляция между ухудшением текстурных параметров модифицированного алюмосиликата, знаком и величиной ζ -потенциала его поверхности и анионообменной ёмкостью подтверждает гипотезу о том, что сорбция анионов происходит именно на внешней поверхности частиц минерала. Из этого следует, что главными целями модифицирования должно являться развитие центров положительного заряда на внешней поверхности алюмосиликата, с одновременным блокированием его внутренней поверхности, несущей отрицательный заряд.

В настоящем исследовании, модифицирование глины Таганского месторождения, с содержанием монтмориллонита не менее 95%, проводилось растворами метасиликата натрия при различном соотношении SiO_2 :глина. Образцы отмывались дистиллированной водой, и подвергались кислотной, а затем термической обработке в интервале температур от 200°C до 400°C. Текстурные параметры полученных сорбентов были рассчитаны на основании изотерм адсорбции азота при температуре 77К. ζ -потенциалы поверхности частиц определены электрофоретическим методом. Сорбционная способность образцов исследована в отношении оксоанионов хрома (VI) в водном растворе.

Все модифицированные глины приобрели сорбционную способность в отношении анионов, при рН=7, отсутствующую у исходного монтмориллонита, которая зависела от степени блокирования внутренней поверхности монтмориллонита и условий кислотной обработки модифицированного минерала. Во всех случаях наблюдалось изменение знака ζ -потенциала поверхности частиц (перезарядка) от -29,2 мВ у исходного монтмориллонита до +10,9 мВ у лучшего, из полученных образцов.

Литература

1. Комаров В.С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: монография. М.: ИНФРА-М, 2018. – 203 с.
2. Theng B.K.G. Formation and properties of clay-polymer complexes, 2nd Edition. Elsevier B.V.: 2012. - 511 p.
3. Atia A.A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. Appl. Clay Sci. - 2008. – №4. - P. 173–84.
4. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Appl. Clay Sci. – 2001. -№20. – P. 65–71.

**Композиционные мембраны на основе полиэтилена и полисульфона с
интерметаллическим наполнителем для выделения водорода из газовых смесей**
Саввотин Иван Михайлович

Студент

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: 79166550606@mail.ru

Мембранное газоразделение – один из самых перспективных способов очистки и выделения газов из смесей. Особенно остро стоит проблема получения водорода из газовых смесей, содержащих CO_2 , CH_4 , N_2 , Ar. В промышленности для этой цели используют полимерные и металлические палладиевые мембраны. Полимерные мембраны имеют невысокую селективность при регулируемой в широких пределах проницаемости. Для палладиевых мембран характерна высокая селективность, но ограниченный срок службы и высокая стоимость. Для замены палладия рассматривается использование гидридообразующих сплавов, однако при взаимодействии с водородом они охрупчиваются, что не позволяет использовать их в чистом виде в качестве газоразделительных мембран. Одним из возможных решений является создание композитных мембран, состоящих из низкопроницаемого полимера и интерметаллического наполнителя, сочетающих достоинства обоих типов материалов.

В настоящей работе были получены композиционные мембранные материалы на основе полиэтилена и полисульфона, содержащие интерметаллические соединения (LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$), исследована их структура и газоразделительные свойства

Было показано, что мембраны, полученные классическим методом инверсии фаз из раствора полимера, демонстрируют резкое снижение селективности после взаимодействия с водородом из-за образования дефектов на межфазной границе металл/полимер. В связи этим, предложен альтернативный метод синтеза композитных мембран. На начальном этапе смесь двух компонентов подвергается механохимической активации. Последующее формование мембранных пленок из порошка проводится при нагревании.

Фазовый состав и морфология мембран были охарактеризованы методами РФА и СЭМ. Исследование газотранспортных свойств проводили барометрическим методом. По результатам измерений были определены проницаемость и идеальная селективность мембран по отношению к H_2 , CH_4 , CO_2 , He, Ar, N_2 . По методу Дейнеса-Баррера рассчитаны коэффициенты диффузии и растворимости. Установлена зависимость основных функциональных параметров мембран от их состава, условий синтеза и температуры процесса газоразделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-13-00207.

Сорбционное извлечение галлия на слабоосновном ионите

Сагдиев В.Н., Пономарева М.А.

аспирант

*Санкт-Петербургский горный университет,
факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: sagdiev.vadim89@gmail.com

Уникальная ценность редких металлов определяется тем, что они обладают исключительными свойствами, которые позволяют применять их в высокотехнологичных областях промышленности, науки и техники, таких как, оптоэлектронные сектора, производство полупроводниковых систем, военный сектор, атомная энергетика. Главными промышленными источниками галлия являются бокситовые и нефелиновые руды и, в меньшей степени, сульфидные и цинковые. За рубежом запасы галлия, которые связаны с бокситами, оцениваются в 424 тыс. т при среднем содержании галлия около 50 г/т [2].

Методики извлечения галлия, который является побочным продуктом, подбираются таким образом, чтобы не нарушать технологических схем получения алюминия. В процессе переработки алюминиевых руд галлий ведет себя подобно алюминию и при выщелачивании переходит в раствор в виде растворимого тетрагидроксикомплекса [4].

Сорбция галлия из щелочных оборотных растворов достигается при помощи избирательного поглощения анионообменными смолами, а также проведением селективного элюирования. Количественная связь анионного состава фазы смолы с анионным составом исследуемого раствора определяется законами ионообменного равновесия. Величина константы ионного обмена является важной характеристикой анионита, определяющей равновесное распределение ионов между твердой и жидкой фазой и селективность сорбции анионов данной ионообменной смолы.

В работе исследованы сорбционные процессы анионных комплексов галлия и алюминия, на слабоосновной макропористой хелатной полистирольной ионообменной смоле D-403 китайского производства, матрица которой представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола с активной функциональной группой в виде третичного атома азота [3]. Содержание галлия, алюминия в пробах определяли спектрофотометрическим [1] и рентгенофлуоресцентным методом.

На основании термодинамических величин ионного обмена, рассчитанных по экспериментальным данным, определен ряд сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов. Высокая селективность анионита D-403 по отношению галлат-ионам объясняется образованием прочных ионных пар редких металлов с фиксированными ионами матрицы ионообменной смолы под влиянием электрического поля матрицы анионита. Это свойство позволяет использовать данную анионообменную смолу для получения галлия с высокой степенью чистоты и отделения галлат-ионов не только от примесных анионов, но и от алюминат-ионов, содержание которых более чем в 100 раз превышает количество редкого металла в оборотных технологических растворах.

Литература

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с;
2. Butcher T., Brown T. Gallium // Critical Metals Handbook, First Edition. Edited by Gus Gunn. – 2014. – pp.150-175;
3. Chistyakov A.A., Chirkst D.E., Cheremisina O.V. Sorption of Aluminate from Alkaline Solutions on D-403 Anion Exchanger // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 85. – No.11. – pp. 1995–1999;
- 4, Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review // Hydrometallurgy. – 2012. – V. 125-126. – p. 115-124.

Сорбционные материалы, полученные на основе модифицированного вермикулита для доочистки воды от нефтепродуктов

Самусь М.А., Матюшенко М. В.

Аспирант

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

E-mail: samusj_ma@dyfu.ru

В качестве нефтесорбционных систем для доочистки воды от нефтепродуктов возможно использовать гидрофобно-модифицированные адсорбенты на основе природных алюмосиликатов (цеолиты, вермикулиты, керамзиты, перлиты).

Целью нашего исследования явилось получение сорбентов на основе природных вермикулитов, модифицированных элементоорганическими соединениями. Такие сорбенты обладают развитой поверхностью и высокой нефтеёмкостью, которые позволят доочистить морскую воду от углеводородных соединений растворенных в воде после ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов.

Достаточная эффективность нефтесорбции указанных сорбентов заключается в их высокой гидрофобности, которая достигается за счет оригинальных способов их синтеза и модифицирования. Оригинальность предлагаемого к использованию способа модифицирования заключается как в создании превосходных свойств искусственного водоотталкивания за счет нанесения элементоорганического модификатора, так и в увеличении площади активной для сорбции нефтепродуктов поверхности.

Ранее нами было показано, что модификация полиметалофенилсилоксанов раствором щёлочи значительно увеличивает их сорбционную активность [1], поэтому по описанной методике модифицировали вермикулит Кокшаровского месторождения. Результаты исследования сорбционной активности полученных материалов по отношению к растворенным в воде нефтепродуктам приведены на рисунке 1.

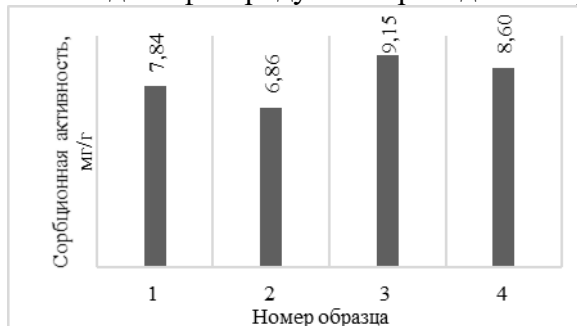


Рисунок 1 – Сорбционная активность исследуемых продуктов по отношению к нефтепродуктам растворенным в воде

1 – ПАФС (сорбент 3); 2 – вермикулит; 3 – вермикулит + ПАФС; 4 – вермикулит + ПАФС + 5% NaOH (3ч, 20 °С)

Показано, что модификация вермикулита полиалюмофенилсилоксаном и с дальнейшей обработкой 5% раствором гидроксида натрия приводит к получению сорбента, с лучшими показателями сорбционной активности по отношению к нефтепродуктам, растворенным в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ, проект № 19-03-00119А и компании British Petroleum в рамках выполнения проекта «Разработка сорбентов для комплексной очистки воды от нефтепродуктов».

Авторы благодарны И. Г. Тананаеву и С. Г. Красицкой.

Литература

1. Samus' M.A., Krasitskaya S.G., Balanov M.I., Morgun N.P., Tsvetnov M.A. Study of the Sorption Properties of Synthetic Sorbents Based on Alumino-Phenylsiloxane // Key Engineering Materials. 2017, 743, 310.

Сольвотермальный синтез катодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе сложных фосфатов со структурой оливина

Санабай Н.Б.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Кафедра электрохимии, Москва, Россия

E-mail: sanabay.nurgeldi@gmail.com

В наши дни все больше возрастает не только потребность в электроэнергии, но и в ее эффективном хранении. Эта проблема решается благодаря широкому распространению химических источников тока – аккумуляторов, в первую очередь литий-ионных. Катодный материал определяет основные энергетические характеристики литий-ионных аккумуляторов – рабочий потенциал и электрохимическую емкость, поэтому крайне актуальной является задача получения катодных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

Фосфаты LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) представляют собой отдельный класс катодных материалов [1]. Интерес к таким соединениям, прежде всего, объясняется индуктивным эффектом анионной группы, приводящим к увеличению окислительно-восстановительного потенциала пары $M^{k+}/M^{(k+1)+}$. Другие соединения ряда LiMPO_4 имеют примерно такую же теоретическую удельную емкость, что и LiFePO_4 , но более высокий потенциал, что существенно повышает их энергоемкость. Целью данной работы является синтез и исследование электрохимических свойств катодных материалов $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Ni, Co; } x=0.25, 0$) со структурой оливина.

Синтез проводилось сольвотермальным методом, так как он позволяет в мягких условиях получать материалы с подходящей микроструктурой [2].

В результате были получены три однофазных образца: $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{PO}_4$. На основе полученных образцов изготовлены электроды, изучены электрохимические характеристики в литий-ионных полужайках. Наибольшая разрядная емкость – 140 мАч/г - было у образца с использованием $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{PO}_4$. Электрохимической активности пары $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ в $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{PO}_4$ обнаружено не было – вероятно, вследствие большого размера частиц и маленького радиуса катиона Ni^{3+} .

Литература

1. Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough // Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc., 1997. V. 144: p. 1188–1194.
2. J. Wang. //Li M. Solvothermal synthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries // Ionics. 2012. V. 18. №. 5. p. 507-512.

Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы

CeO₂ –Bi₂O₃- SnO₂ экологического назначения

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю.

Аспирантка 1 курса

Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия

E-mail: katerinasimakina@mail.ru

Одной из наиболее важных проблем современности является ухудшение экологической ситуации на планете. В атмосферном воздухе, чаще всего городских территорий, наблюдается повышенная концентрация загрязняющих веществ, в том числе диоксида и оксида азота, монооксида углерода, углеводородов. Выхлопные газы транспортных двигателей, промышленные выбросы являются источниками такого рода загрязнений. Для решения данной проблемы необходим поиск новых высокоэффективных и стабильных катализаторов на основе оксидов d- и f-элементов для реакций нейтрализации токсичных примесей. Сложные оксиды с РЗЭ и переходными металлами используются как в качестве эффективных носителей, так и катализаторов благодаря высоким каталитическим свойствам, стабильной структуре в широком интервале температур, а также высокой подвижности кислорода в кристаллической решетке. Эффективными катализаторами для окисления монооксида углерода, углеводородов и сажи являются многокомпонентные системы на основе кристаллической решетки CeO₂: нанодисперсные твердые растворы CeO₂ - MnO_x, CeO₂ – SnO₂ [1-2].

Синтез катализатора, состава CeO₂ – Bi₂O₃ - SnO₂, получали методом обратного соосаждения малорастворимых соединений церия, висмута, циркония и олова с последующим термолизом. Осаждение проводили при постоянном перемешивании путем добавления к концентрированному раствору гидроксида аммония (pH=10-11) растворов нитрата церия(III) Ce(NO₃)₃·6H₂O, нитрата висмута (III) Bi(NO₃)₃·5H₂O, хлорида олова(II) SnCl₂·2H₂O (C=0,25 моль/л) в заданном стехиометрическом соотношении. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовым раствором (H₂O/C₂H₅OH = 9 об.), сушили при 100°C в течение 20 ч, и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла 5°C/мин).

Фазовый состав катализаторов изучали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker, Германия). Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Topas R.

Удельную поверхность и общую пористость катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на установке NOVA 1200e (Quantachrome, США).

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на электронном микроскопе CarlZeiss LEO (Германия).

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO и CH₄ определяли проточным методом. Синтезированные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность.

Литература

1. Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Цодиков М.В., Конькова Т.В., Симакина Е.А., Морозов А.Н., Колесников В.А. Особенности формирования и термическая устойчивость нанодисперсных систем MnO_x-CeO₂ // Стекло и Керамика, №6, 2017, с. 24-28
2. Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Малышева Т.Н., Конькова Т.В., Колесников В.А. Получение и термическая устойчивость нанодисперсных бикомпонентных материалов системы SnO₂-CeO₂ // Стекло и Керамика, №9, 2017, с. 18-21

**Исследование возможности замены термопластичной фазы
в термопластичных вулканизатах на основе полипропилена
и комбинации каучуков разной полярности на вторичное сырьё
Сиразетдинов А.В., Ибатуллин А.Н., Шайхутдинова Г.Г.**

Магистрант

*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Институт полимеров, факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров,
г. Казань, Россия*

E-mail: adelkazan95@mail.ru

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) класс уникальных материалов получаемых смешением в определенном соотношении каучука с термопластом, и сочетающих в себе свойства эластомеров при эксплуатации и термопластов при переработке. Одной из наиболее важных задач на сегодняшний день является частичная или полная замена термопластичных материалов на вторичное сырьё. Данная замена в составе ТПВ позволит не только снизить их стоимость, но и решить ряд важных экологических проблем.

В настоящей работе исследована возможность использования вторичного сырья для замены полипропилена в составе ТПВ на основе тройной смеси изотактического полипропилена (ПП), изопренового (СКИ) и бутадиен-нитрильного (БНК) каучуков. В качестве вторичного сырья использовали измельченную тару (пластиковые ящики для транспортировки овощей и фруктов). Вторичное сырьё измельчали с помощью дробилки, а затем заменяли от 30 до 100 % полипропилена в составе термопластичной фазы. При исследовании состава крошки методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что материал является смесью полипропилена и полиэтилена низкого давления.

Термопластичные вулканизаты изготавливались в смесительной камере пластикордера Брабендер в две стадии при соотношении компонентов ПП:СКИ:БНКС = 30:60:10. Для дополнительной гомогенизации и получения образцов для испытаний композиты обрабатывались в экструзионной приставке со щелевой головкой. Деформационно-прочностные свойства ТПВ оценивались в соответствии с ГОСТ 270-75 на приборе РМИ-250 при скорости растяжения 500 мм/мин.

Согласно результатам исследований, частичная замена полипропилена на вторичное сырьё незначительно влияет на уровень деформационно-прочностных свойств ТПВ, но при замене более 50 % полипропилена прочность при растяжении снижается на 20 %.

Поскольку полиэтилен имеет более низкую температуру плавления по сравнению с полипропиленом, что может отразиться на устойчивости изделий из ТПВ к действию повышенных температур, было оценено поведение полученных композитов при термостатировании на воздухе при температурах 100 и 120 °С. Результаты испытаний показали, что термостатирование при 100 °С в течение 72 ч практически не влияет на свойства ТПВ, а после выдержки образцов при 120 °С в течение 72 ч происходит снижение деформационно-прочностных показателей ТПВ не более, чем на 50 %. Это означает, что использование вторичного сырья при получении термопластичных вулканизатов может оказаться перспективным после проведения дополнительных исследований.

**Получение магнитных полимерных нанокомпозитов «магнетит в матрице
поливинилового спирта»**

Смирнова Мария Александровна

Студентка, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mariasmirnova_2000@mail.ru

Разработка полимерных композиционных материалов является одним из приоритетных направлений развития современных технологий и техники. Уникальное сочетание свойств полимерных матриц с одной стороны и функциональных свойств наноразмерных наполнителей – с другой обуславливает их многофункциональность, позволяя рассматривать такие материалы в качестве перспективных для использования в широком спектре высокотехнологичных областей промышленности и стимулирует дальнейшие исследования целого ряда теоретических и практически значимых проблем.

При создании устройств на новых физических принципах значительное место принадлежит работам по использованию магнитных явлений и взаимодействий. Результаты исследований последних лет дают основания полагать, что перспективными в этом плане могут быть ферро- и ферромагнитные полимерные нанокомпозиты.

Наиболее интенсивно в настоящее время исследуются магниточувствительные наночастицы магнетита в связи с их успешным использованием в различных областях биомедицины. Такие композиты обладают особыми физическими и химическими свойствами, зависящими в большой мере, от размера частиц и от их концентрации в полимерной матрице.

В предлагаемой работе проиллюстрирована возможность получения композитов магнетита в матрице поливинилового спирта (ПВС) с частицами разного размера и с различным распределением по объему. Исследования полученных образцов проводились методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии (МОМ). Согласно данным РФА, кристаллическая фаза композита полностью состоит из оксида железа (II, III). Полученные наночастицы Fe_3O_4 обладают аналогичной блочному магнетиту гранцентрированной кубической структурой типа обращенной шпинели, характеризующейся высокой симметрией кристаллической решётки. Параметр ячейки соответствует литературным значениям.

Изучен характер зависимости некоторых свойств получаемого композита как от концентрации раствора ПВС, так и солей железа. В частности, установлено, что частицы магнетита в матрице поливинилового спирта наименьших размеров образуются в более разбавленных растворах ПВС с наименьшей концентрацией катионов железа. Отмечено, что такие наночастицы оказываются наиболее устойчивыми к воздействию кислорода воздуха, что свидетельствует об их лучшей матричной стабилизации. В докладе приводятся конкретные данные о составах композитов и размерах частиц магнетита в зависимости от свойств прекурсоров. Показано, что, несмотря на то, что в работе использовался несшитый ПВС, композит, полученный на его основе, при помещении в воду набухает, но не растворяется.

Влияние остаточного пластификатора на свойства высокоориентированных волокон СВМПЭ, полученных методом гель-формования

Соколов Александр Викторович

Аспирант

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

E-mail: cokolav@mail.ru

Процесс гель-формования высокопрочных волокон СВМПЭ включает следующие стадии: 1) растворение порошка СВМПЭ в вазелиновом масле (ВМ); 2) формование гель-нити из раствора СВМПЭ; 3) ориентационное вытягивание гель-нити; 4) удаление растворителя (ВМ) и сушка гель-нити; 5) дополнительное вытягивание сухой нити 6) упаковка готового продукта [1].

Удаление ВМ легко осуществляется нефтяным бензином, но небольшое количество (0,5-2%) отмыть практически не удается. В работе [2] при изучении ксерогеля, отмытого в гептане, методом ЭПР было обнаружено присутствие следов масла, молекулы которого имели преимущественную ориентацию вдоль оси волокна. Согласно рентгеновским данным [3] в волокнах СВМПЭ существуют поры, которые при ориентационном вытягивании превращаются в продольные каналы с нанометровым поперечным размером и длиной доли микрона. Именно эти каналы могут быть заполнены маслом. Изучение влияния оставшегося пластификатора на свойства волокон, получаемых на стадии удаления растворителя и сушки гель-нити, является целью данной работы.

Проводилось исследование образцов волокон с различным содержанием остаточного масла (15; 5; 2,5 и 0,5%) с одной бобины волокна. Методом ИК – спектроскопии установлено, что ВМ на фоне полиэтилена, имеет высокоинтенсивные полосы поглощения на частотах 1377 и 1464 см⁻¹, соответствующих колебаниям концевых –СН₂-СН₃ группировок. Интенсивность полос уменьшается с уменьшением содержания остаточного пластификатора. Методом ИК-спектроскопии представляется возможность контроля содержания остаточного ВМ в получаемой продукции нитей СВМПЭ.

Механические испытания волокон проводились с использованием разрывной машины «Instron-1122». Данные механических испытаний представлены в таблице.

№ бобины	T, текс	P _{уд.} , гс/текс	E ₁ , %	E ₂ , %	% масла
1	55	243	8331	6466	15,34
2	46,3	285	8503	7069	4,41
3	44,6	296	8704	7707	2,88
4	43,9	311	8535	8188	0,66

Значения удельной разрывной нагрузки (P_{уд.}) и модуля упругости при удлинении на 1 и 2% (E₁ и E₂) увеличиваются с уменьшением содержания остаточного масла. Из полученных данных следует, что на стадии удаления растворителя (ВМ) и сушке гель-нити целесообразна по возможности полная отмывка ВМ. Однако, у образцов с содержанием 2,88 и 0,66% разница в прочностных характеристиках незначительна. Какие будут получены механические характеристики нитей на стадии дополнительного ориентационного вытягивания таких образцов требуется выяснить.

Литература

1. Пахомов П.М., Галицын В.П. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327 с.
2. Горелов И.П., Никифоров В.А., и др. // Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. 2007, Вып. 13, с. 55.
3. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А. и др. // Высокомолек. соед. 2007. Т.49А, №6.

Исследование нанокomпозиционной фотоотверждаемой системы на основе бисфенола А дицианата с ферроценовым катализатором для применения в 3D-печати

Сорин Е.С.,¹ Гуров Д.А.², Новиков Г.Ф.²

Студент, 2 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: jekon9972@yandex.ru

Технологии 3D-печати сегодня становятся частью авиакосмической промышленности, где основная задача – найти материал, совмещающий в себе хорошие физико-механические свойства и простоту формирования деталей. Цианат-эфирные связующие, по применению которых в данной области имеется мало литературы, обладают преимуществами по сравнению с другими классами полимеров для 3D-печати.

Целью данной работы было изучение кинетики формирования конечного продукта 3D печати: для этого мы выбрали систему на основе бисфенола А дицианата с ферроценом в качестве фотокатализатора.

В работе [1] было отмечено, что на спектрах образцов нанокomпозиционного связующего с концентрацией ферроцена 1% , полученных с помощью УФС, наблюдается максимум оптической плотности на длине волны 470 нм, отсутствующий на спектрах ненаполненных образцов связующего. После облучения с помощью лампы ДРШ-250 со стеклом УФС-5 амплитуда максимума уменьшается, что говорит о протекании реакции фотодиссоциации ферроцена.

На основании того, что под воздействием света ферроцен разлагается с образованием комплекса на основе иона железа (II) и катализирует реакцию тримеризации (из исследований на ДСК [1]), а также изученных механизмов реакций металлоорганических катализаторов на основе комплексов железа с цианат-эфирами [2], сделаны предположения о механизмах реакций.

По зависимостям изменения амплитуды электрической проводимости от температуры, полученных методом широкополосной диэлектрической спектроскопии[3], для системы с неосвещенным и освещенным фотокатализатором были получены значения энергии активации брутто-реакций: 112 кДж/моль и 74 кДж/моль соответственно. Энергия уменьшается – фотокатализатор эффективен в изучаемой системе, что говорит о перспективности использования ее в 3D-печати.

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

Литература

1. Сорин, Е.С. Исследования релаксационных процессов в фотоотверждаемых цианат-эфирных нанокomпозитах для 3D печати методом широкополосной диэлектроскопии // Материалы четвертого междисциплинарного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27-30 ноября 2018 г. Т. 1, тезисы, с. 494-495
2. REGHUNADHAN NAIR, S.P. CYANATE ESTER RESINS. RECENT DEVELOPMENTS / S.P. REGHUNADHAN NAIR, DONA MATHEW, K.N. NINAN // ADVANCES IN POLYMER SCIENCE. – 2001. – VOL. 54. – P. 1-99
3. Гуров, Д. А. Изучение процесса отверждения цианат-эфирного олигомера методом диэлектрической спектроскопии / Д.А. Гуров, Е.В. Рабенко, Г.Ф. Новиков // Известия академии наук. Серия химическая. – 2018. - № 6. – С. 1045-1050

Синтез эпоксирезорциновых фосфазенсодержащих олигомеров

Тарасов И.В., Пичугин А.Ю., Сарычев И.А.

Магистрант

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

E-mail: itarasov@muctr.ru

Эпоксидные смолы благодаря своим хорошим механическим и адгезионным свойствам являются незаменимыми в качестве основы клеев, покрытий и связующих полимерных композиционных материалов. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров зачастую обладают горючестью и сравнительно низкой теплостойкостью [1-3].

Эпоксидные смолы, модифицированные эпоксифосфазеном характеризуются, пониженной горючестью, повышенной термостойкостью и коксовым остатком, гидрофобностью и отсутствием токсичности при контакте с пламенем, повышенными механическими и диэлектрическими свойствами на уровне базовых эпоксидных смол, являются более экологичными в сравнении с галогенсодержащими, но при этом большинство представляют собой твердые вещества, высоковязкие жидкости, в некоторых случаях понижающие технологические свойства модифицируемых эпоксидных смол, делающие невозможной их переработку при комнатной температуре. [4]

Таким образом, разработка новых технологичных способов получения фосфазенсодержащих эпоксидных смол, решающих вышеперечисленные проблемы, представляет большой научный и практический интерес.

В настоящем исследовании были синтезированы фосфазенсодержащие эпоксирезорциновые олигомеры (ФЭРО) в одну стадию непосредственным взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), резорцина и эпихлоргидрина в присутствии твердого NaOH. Полученные соединения отличаются более низкой вязкостью в сравнении с аналогичными смолами на основе дифенилолпропана, что может упростить их применение в качестве связующих для полимерных композиционных, клеевых и лакокрасочных материалов. В зависимости от исходного соотношения ГХФ : резорцин : ФЭРО содержат от 20 до 50 масс. % фосфазенового компонента (2.0-4.8 % фосфора) и имеют эпоксидное число до 30.

Продукты охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P , MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа.

По данным лазерной масс-спектрометрии, фосфазеновые фракции ФЭРО включают до 30 индивидуальных соединений с преобладанием циклотрифосфазенов с одним незамещенным атомом хлора и четырьмя или пятью глицидиловыми группами.

Литература

1. Biron M. Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. Elsevier, 2013. 547 p.
2. Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of Thermoset Plastics. William Andrew, 2013. 795 p.
3. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. McGraw Hill Professional, 2005. 553 p.
4. Terekhov I.V. et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. Vol. 192, № 5. P. 544–554.

Синтез и полимеризация фторсодержащих фталонитрильных связующих

Терехов В.Е., Морозов О.С.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: trkhvve@mail.ru

Полимерные матрицы на основе фталонитрилов обладают повышенной термической устойчивостью ($T_c > 400^\circ\text{C}$, $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$). Однако, на воздухе они начинают окисляться при 300°C . Для удовлетворения постоянно растущих требований авиакосмической отрасли задача улучшения показателя термоокислительной стабильности фталонитрильных смол остается актуальной. Фторированные органические соединения являются более устойчивыми к окислению при повышенных температурах, чем их водородосодержащие аналоги. Целью данной работы было получение фторсодержащих бисфталонитрилов и исследование их свойств. На первом этапе работы были синтезированы аналоги известных бисфталонитрилов с разной степенью замещения атомами фтора **1-4** (рис. 1). Введение атомов фтора в молекулу фталонитрилов оказывает значительное влияние на термические свойства мономеров. Данные, полученные дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), показывают существенное различие в температурах плавления мономеров.

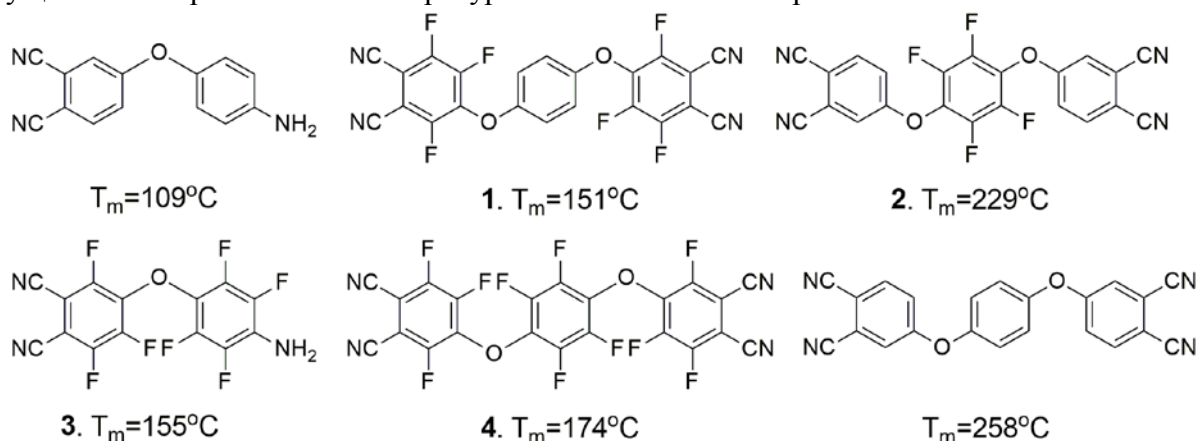


Рис. 1. Структуры фталонитрильных мономеров

Классическими отвердителями фталонитрильных смол являются ароматические амины. В нашем случае мономеры, содержащие атомы фтора в фталонитрильных кольцах, не вступали в процесс полимеризации в присутствии аминов даже при 240°C за 20 часов. На ДСК-термограммах смесей мономеров и амина также отсутствовали пики, соответствующие процессу полимеризации. Для дальнейших исследований в качестве модельной системы использовали соединение **1**, которое обладает самой низкой температурой плавления. Эксперименты по отверждению мономера проводили в присутствии инициаторов полимеризации различной природы: органические кислоты (*n*-толуолсульфоновая и метансульфоновая кислоты), соли металлов (хлорид олова (II), этилгесканоат меди(II)) и соли аминов.

Полученные отвержденные смолы исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Процесс полимеризации проходит быстрее в присутствии солей металлов, при использовании кислот наблюдается газовыделение. Соли аминов инициируют полимеризацию медленнее всего.

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования. Государственный контракт №.14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204).

Нелинейно-оптические свойства замещённых ванадатов кальция

Титков В.В.

аспирант

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

E-mail: vlatitkov@yandex.ru

Относящиеся к структурному семейству витлокита сложнзамещённые ванадаты кальция рассматриваются как перспективные вещества для создания новых люминесцентных материалов и нелинейно-оптических кристаллов[1].

Структура витлокита имеет пять катионных позиций (M1-M5) и три анионных позиции (E1-E3) разных размеров[2], что делает эту структуру интересной для изучения в ней зависимостей «структура – свойства», проводя различные замещения.

Структура позволяет вводить катионы с различными зарядами (+1, +2, +3, +4, +5, +6). Гетеровалентное замещение катионов кальция приводит к изменению нелинейно-оптических, люминесцентных, сегнето- и пьезо- электрических свойств в ванадатах кальция со структурой витлокита. Введение высокополяризуемых катионов (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) повышает нелинейно-оптическую активность.

Помимо катионных замещений, исследуемых в последние годы, также возможны и анионные. К настоящему моменту известны замещения на тетраэдрические анионы PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NbO_4^{3-} и SiO_4^{4-} . Большинство соединений замещённых ванадатов кальция являются сегнетоэлектриками.

В рамках работы впервые синтезированы и исследованы нелинейно-оптические свойства двойных ванадатов кальция-натрия и кальция-калия со структурой витлокита с замещением ванадия на ниобий.

Из-за значительной разницы ионных радиусов V^{5+} и Nb^{5+} замещение ванадия на ниобий сильно ограничено. Но даже небольшое количество высокополяризуемого катиона Nb^{5+} приводит к увеличению сигналов генерации второй оптической гармоники в 4-6 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01297

Литература

1. Deyneko, D.V., Stefanovich, S.Y., Mosunov, A.V., Baryshnikova, O.V., Lazoryak B.I. Inorganic Materials 49, 8 (2013), 865–870.
2. Bechthold P.S., Liebertz J. Linear and nonlinear optical properties of $Ca_3(VO_4)_2$ // Optical Communications. 1978. Vol. 27. N. 3. P. 393-398.

**Синтез композитов полимер-металл на основе солей меди, кобальта, железа и
поливинилового спирта**

Тиханова О.А.

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: tihanova_olechka@mail.ru

Сочетание свойств органических и неорганических веществ раскрывает широкие возможности для применения металлоуглеродных нанокompозитов: в качестве газовых сенсоров, ион-селективных электродов, холодных катодов, материалов для электромагнитных экранов, различных катализаторов. В таких композитах полимерная матрица выполняет роль и реактора для осуществления химических превращений, и носителя получаемых металлических частиц. При образовании композита происходит не просто «суммирование» свойств составных частей композита, но и появление у него новых качеств.

Взаимодействие полимеров с другими веществами практически всегда происходит в присутствии растворителя. При контакте с растворами полимерные цепи гидрофильных полимеров раздвигаются, и между ними возникает дополнительное свободное пространство, за счет которого открывается возможность осаждать кристаллы внутри набухшего полимера.

В настоящий момент активно применяют нанокompозиты Cu/C, Fe/C, Co/C на основе полиакрилонитрила (ПАН) в качестве pH-электродов и сенсоров. В предлагаемой работе была показана и исследована возможность получения композитов данного состава на базе поливинилового спирта (ПВС), который обладает рядом преимуществ: менее токсичный и один из самых дешевых гидрофильных полимеров.

В процессе работы был исследован ход химических превращений в нанокompозитах на основе ПВС и солей металлов (FeCl_2 , CoCl_2 , CuSO_4) под действием ИК-нагрева. Установлено, что при образовании углеродного нанокристаллического материала происходят реакции дегидрирования, высокотемпературного гидролиза и окисления. Методом термогравиметрического анализа выяснено, что при температурах от 400°C до 550°C основными продуктами пиролиза ПВС являются сильные восстановители – H_2 и CO . В этом температурном интервале происходит восстановление катионов металлов выбранных солей.

Результаты анализа методом сканирующей электронной микроскопии позволили рассмотреть структуру металлоуглеродных нанокompозитов и заключить, что структура композита зависит от природы металла. Образцы композитов каждого металла имеют разную структуру: образцы железа – пластинчатую, кобальта – мелкодисперсную ажурную, меди – нитчатую ажурную.

Выяснено, какие факторы оказали мешающее влияние на получение композита, содержащего только чистую фазу металла. Были сформулированы необходимые условия синтеза: проводить отжиг прекурсоров в вакууме; использовать в качестве прекурсоров соли, не выделяющие при разложении продукты, препятствующие восстановлению металла.

Влияние соотношения Fe - Co на процесс карбидообразования в системе C - Fe - Co Трапезников А.Е.

Студент

Научный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия

E-mail: alvatr97@yandex.ru

Применение наноматериалов на сегодняшний день является перспективным во множестве областей современного производства и техники. В частности, металлические частицы в углеродной матрице обладают лучшей каталитической активностью, чем современные катализаторы, также они могут быть использованы в качестве носителей информации, электродных материалов, газовых сенсоров. Однако после получения материала его химический и фазовый состав может отличаться от заданного, что негативно отражается на эффективности данного материала в ходе его применения. Поэтому целью работы было изучение влияния соотношения Fe – Co на образование карбидов в системе C – Fe – Co [1, 2].

Металл-углеродный нанокомпозит получен путем ИК-отжига из хитозана с растворенными в нем солями $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурах 600 и 700 °С. Массовая доля солей металлов по отношению к хитозану составляла 20 %, для каждой температуры отжига были получены по три образца с соотношением Fe : Co 90 : 10; 85 : 15 и 80 : 20 по массе. Отжиг производился при фиксированной скорости нагрева 50 К / мин с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 минут.

У полученных образцов проведен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ [3], а также исследована морфология частиц.

Проведенные исследования показали, что для всех образцов характерно наличие фазы твердого раствора кобальта в железе, а также что в двух образцах с соотношением Fe : Co 90 : 10 присутствует фаза карбида железа Fe_3C . Во всех остальных образцах присутствие карбида незначительно. Профили распределения частиц по размерам имеют логарифмически нормальную зависимость со средними размерами, колеблющимися в интервале от 25 до 51 нм.

Литература

1. Васильев А.А., Муратов Д.Г., Бондаренко Г.Н. и др. Формирование наночастиц Fe и Co в матрице ИК-пиролизованного хитозана // Физическая химия нанокластеров и наноматериалов. 2018. Т. 92. №. 10. С. 1 – 7.
2. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г. и др. Металл-углеродный нанокомпозит Fe – Co на основе ИК-пиролизованного поливинилового спирта // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. №. 5. С. 892-896.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электрооптический анализ. М., 2002.

Влияние комплексного наполнения на свойства политетрафторэтилена

Ушканов А.А., Слепцова С.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: alexanderushkanov@mail.ru

Благодаря своему уникально низкому коэффициенту трения, а также способности сохранять его значение в широком диапазоне температур политетрафторэтилена (ПТФЭ) привлекает внимание трибологов во всем мире. Интерес как к триботехническому материалу не утихает и в связи с тем, что матрица легко откликается на всевозможные модификации путем введения разнообразных наполнителей.

Целью работы является исследование комплекса наполнителей различного типа на физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПТФЭ.

Объектами исследования служили ПТФЭ и композиты на его основе, содержащие в качестве наполнителей углеродные волокна (УВ) или базальтовые волокна (БВ) с функциональными добавками, нанодисперсным порошком ФОРУМ® и активированным оксидом алюминия (Al_2O_3). ФОРУМ® использовали как функциональную добавку для снижения коэффициента трения, а Al_2O_3 - для улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Характеристики как форма и размер частицы, и химический состав наполнителя значительно влияют на свойства смеси. УВ улучшают прочность на сжатие, делает его более устойчивым к износу. Образцы для испытаний получали сухим смешением компонентов с последующим холодным прессованием для их формования, после чего спекали в муфельной печи при температуре $375^{\circ}C$ и производили калибровку, для корректировки формы образцов, устранения последствий термической усадки при спекании. Для увеличения адгезии и структурирующей активности между ПТФЭ и наполнителями в работе использовали технологию механоактивации в планетарной мельнице [1] Активатор-2S (Россия). Основные технические характеристики были получены по стандартным методикам: «Метод испытания на сжатие» (ГОСТ 4651-2014), «Метод определения коэффициента трения» (ГОСТ 11629-2017), «Модуль упругости» (ГОСТ 9550-81).

Результаты исследования показали, что использование комплексного наполнения в определенном сочетании приводит к значительному улучшению свойств композитов на основе ПТФЭ: прочность на сжатие увеличивается на 40-80%, износостойкость увеличивается до 1500 раз в отличие от исходного ПТФЭ. Таким образом, получены новые перспективные рецептуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПТФЭ триботехнического назначения с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Стручкова Т.С., Васильев А.П., Чо Джин Хо. Влияние оксида алюминия на свойства политетрафторэтилена//Арктика XXI век. Технические науки. 2014, №1(2), С.3-10

Образование кристаллосольватов как ключевой фактор, определяющий морфологию и свойства плёнок гибридных галогенидных перовскитов

Фатеев С.А., Петров А.А., Тарасов А.Б.

Аспирант, 2 г. о.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия,

E-mail: saf1al@yandex.ru

Благодаря уникальному набору оптических и электронных свойств гибридных галогенидных перовскитов, КПД солнечных элементов (СЭ) на их основе увеличился с 3,7% в 2009 году до 23,7% в настоящее время, превзойдя солнечные батареи на основе поликристаллического кремния.

Ключевой стадией изготовления перовскитных СЭ является формирование тонкой плёнки светопоглощающего материала со структурой перовскита. Растворные методы нанесения плёнок перовскита отличаются наибольшей простотой и технологичностью и применяются для создания перовскитных СЭ с рекордными КПД. При этом применение находят только три полярных донорных растворителя: диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF) и гамма-бутиролактон (GBL). Несмотря на активное применение данных растворителей для синтеза перовскита, процессы, протекающие при кристаллизации перовскита из таких растворов, практически не изучены, что препятствует направленному развитию методов получения плёнок гибридных перовскитов с требуемыми свойствами.

В представленной работе впервые проведено систематическое исследование процессов кристаллизации перовскита MAPbI_3 из растворов в DMF и GBL. Было обнаружено, что при удалении растворителя из растворов в DMF, в зависимости от соотношения реагентов PbI_2 и йодида метиламмония (MAI), кристаллизуется три типа кристаллосольватов: $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ и $(\text{MA})_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ [1]. Была расшифрована структура всех трёх аддуктов, два из которых ранее не были известны.

При исследовании промежуточных стадий кристаллизации перовскита в системе MAI- PbI_2 -GBL было выявлено образование трёх кристаллосольватов, что опровергает установившееся мнение об отсутствии аддуктов перовскита с гамма-бутиролактоном. В частности, было открыто два интермедиата с уникальной структурой, содержащей кластерные анионы $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ со структурой типа NaCl. Показано, что ленточный структурный мотив, характерный для аддуктов $(\text{MA})_2(\text{Solv})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ и $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ обуславливает преимущественное направление роста и игольчатую форму кристаллов, которая наследуется кристаллами перовскита (MAPbI_3), образующимися при их разложении, что определяет морфологию плёнок.

Методом рамановской спектроскопии изучены равновесия комплексообразования в растворах MAPbI_3 в DMF и GBL, выявлена взаимосвязь между структурными единицами, присутствующими в растворе, и типом образующихся кристаллических интермедиатов. В результате было установлено влияние координирующей способности растворителя и соотношения прекурсоров на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на состав и функциональные свойства итоговых плёнок перовскита. Предложены способы управления кристаллизацией перовскита посредством введения добавок и смещения равновесий в растворе, позволяющие получать сплошные однородные тонкие плёнки перовскита с высокой кристаллическостью.

Литература

1. Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor's Stoichiometry // Journal of Physical Chemistry. 2017, 121, pp. 20739-20743.
2. Fateev S.A. et al. Solution Processing of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from γ -Butyrolactone: Crystallization Mediated by Solvation Equilibrium // Chem. Mater. 2018. Vol. 30, № 15. P. 5237–5244.

Кинетические характеристики эластомеров в присутствии комплексных структурирующих систем

Фатнева А.Ю., Карманова О.В.

аспирант, профессор

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия

E-mail: doroxinanastja@mail.ru

В настоящее время в шинной и резинотехнической промышленности существует фундаментальная проблема по снижению или исключению оксида цинка из рецептур резиновых смесей. Это связано с высокой токсичностью соединений цинка, в связи с этим создание и новых активаторов для удовлетворения потребностей резиновой промышленности является актуальной задачей [1]. Вулканизация эластомеров является завершающим этапом создания резиновых изделий, где формируются его основные свойства. Процесс протекает при температурах выше 150 °С, поэтому цикл вулканизации целесообразно сокращать для экономии энергоресурсов. С целью интенсификации вулканизации необходимо использование эффективной вулканизирующей группы. Роль активаторов вулканизации заключается не только в образовании эффективной пространственной сетки, но и в обеспечении высокого уровня упруго-прочностных свойств вулканизатов [2-3].

Целью исследования являлось исследование кинетики вулканизации бутадиен-стирольного каучука (БСК) комплексными структурирующими системами (КСС), их влияние на упруго-прочностные свойства полученных вулканизатов. Комплексные структурирующие системы получали на основе оксида цинка, жирных кислот и тонкодисперсных наполнителей (бентонит, микроцеллюлоза). В стандартной рецептуре БСК заменяли (эквивалентно по мас.ч.) оксид цинка и стеариновую кислоту на КСС. На виброреометре MDR200 получены реометрические кривые резиновых смесей, значения характерных точек реограмм определены по стандартной методике. Для получения массива данных, необходимых для расчета кинетических параметров вулканизации произведена операция оцифровки реограмм. Для решения прямой и обратной задач кинетики изотермической вулканизации использовали компьютерную программу в интегрированной среде Borland C++ Builder 6.0. Определены значения констант $k_1 - k_7$ и стехиометрических коэффициентов $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ согласно формальной кинетической схемы вулканизации.

Установлено, в зависимости от типа применяемого наполнителя и жирных кислот значения констант скорости в индукционном периоде значительно отличались, при этом общая скорость вулканизации всех исследуемых образцов составила 14-16 мин⁻¹. Отмечено сохранение уровня упруго-прочностных свойств вулканизатов опытных образцов по сравнению со стандартным и увеличение относительного удлинения при разрыве.

Литература

1. *Донцов А. А.* Применение твердых растворов оксидов металлов в качестве активаторов процесса вулканизации резиновых смесей / А. А. Донцов, В. А. Шершнева, В. Д. Юловская, В. Н. Цыганков // Материалы конференции «Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности». - Ярославль: ЯПИ, 1991. С. 171.
2. *Шершнева, В. А.* Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнева // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31-36.
3. *Карманова О. В.* Особенности формирования структуры вулканизатов / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы, 2006. Т. 8. № 2. С. 112-116.

Проводящие свойства электрохимически осажденных полипорфириновых пленок

Филимонова Ю.А.

аспирант

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН, лаборатория П-2, Иваново, Россия

E-mail: yaf@isc-ras.ru

Развитие методов формирования пленочных материалов на основе порфиринов актуально для создания катализаторов, сенсоров, электронных устройств и др. При создании этих устройств одной из важных характеристик является электропроводность полученного материала. Как правило, величина электропроводности материалов на основе порфирина достаточно мала. Поэтому разработка материалов с достаточной для практического применения величиной электропроводности является актуальной задачей.

В настоящей работе для формирования полипорфириновой плёнки применен метод электрохимического осаждения инициированного взаимодействием прекурсора с супероксид анион-радикалом [1]. В качестве прекурсора использовали 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин ($H_2T(4-OHPh)P$). Осаждение плёнки осуществляли из растворов в диметилсульфоксиде (ДМСО). Информацию о проводящих свойствах полипорфириновой плёнки получали методом спектроскопии электродного импеданса. Толщина полученной пленки оценена с помощью метода атомно-силовой микроскопии.

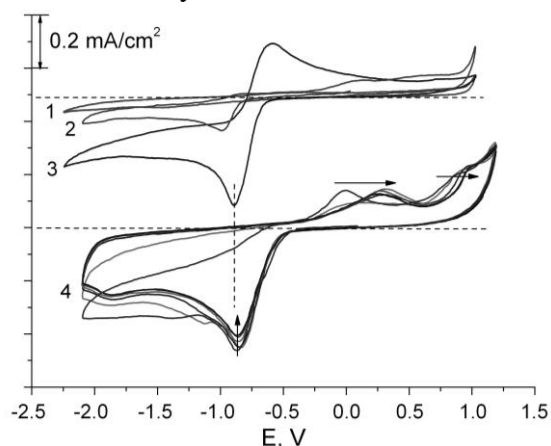


Рис. 1. ЦВА растворов $H_2T(4-OHPh)P$: 1 – фоновый ток; 2 – дегазированный раствор порфирина; 3 – насыщенный кислородом фоновый раствор; 4 – насыщенный кислородом раствор порфирина при циклировании.

Рис. 1 демонстрирует участие супероксид анион-радикала в формировании плёнки. В дегазированном растворе $H_2T(4-OHPh)P$ (рис. 1, кривая 2) ЦВА не изменяются от цикла к циклу и формирование плёнки на поверхности электрода не происходит. В насыщенном кислородом растворе, не содержащем порфирина, наблюдается квазиобратимый процесс электровосстановления кислорода, в результате которого образуется супероксид анион-радикал (рис. 1, кривая 3). В насыщенном кислородом растворе порфирина пик электровосстановления супероксида снижается существенным образом, ЦВА кривые изменяются от цикла к циклу (Рис 1, кривые 4), на поверхности электрода образуется плёнка.

В результате проведенных исследований показано, что при формировании полипорфириновых плёнок электрохимическим методом можно получить материалы с удельной проводимостью более $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является достаточно высоким значением для материалов на основе порфиринов [2].

Автор выражает благодарность научному руководителю — д.х.н., проф. В. И. Парфенюку и с.н.с., к.х.н. С. М. Кузьмину, н.с., к.х.н. С. А. Чуловской.

Литература

1. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method // *Electrochemistry Communications*, 2017. V. 83. P. 28–32.
2. Nath B., Li W.-H., Huang J.-H., Wang G.-E., Fu Z., Yao M.-S., Xu G. A new azodioxy-linked porphyrin-based semiconductive covalent organic framework with I2 doping-enhanced photoconductivity // *Cryst Eng Comm.*, 2016. V. 18. P. 4259-4263.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

**Нейтронно-активационный анализ, как возможный метод исследования
коррозионной стойкости кандидатных конструкционных материалов в ходе
пирохимических операций переработки ОЯТ**

*Хвостов С.С.,¹ Голосов О.А.¹, Глушкова Н.В.¹, Барыбин А.В.¹,
Никитина Е.В.², Зайков Ю.П.²*

Инженер I категории, АО «ИРМ»

¹Акционерное общество «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии – ИВТЭ УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: khvostov_ss@irmatom.ru

В настоящее время в атомной энергетике провозглашен курс на создание замкнутого ядерного топливного цикла и осуществления проектов коммерческих реакторов на быстрых нейтронах, в том числе со свинцовым теплоносителем [1]. Одним из таких реакторов будет являться БРЕСТ-ОД-300, в состав которого войдет пристанционный модуль рефабрикации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ). Для отделения облученного СНУП топлива от отработавших тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) при переработке СНУП ОЯТ предполагается использование пирохимических процессов.

Извлечение целевых компонентов будет вестись с использованием, так называемых методов металлизации и «мягкого» хлорирования СНУП ОЯТ в расплавах солей щелочных металлов.

Пирохимические методы «мягкого» хлорирования предполагают растворение отработавшего СНУП топлива в среде агрессивных солевых расплавов на основе хлоридов литий-калиевых эвтектик при температуре свыше 650 °С. В качестве кандидатных конструкционных материалов емкостей и тиглей, в которых предполагается проведение процесса «мягкого» хлорирования для извлечения целевых компонентов СНУП ОЯТ, предложено использовать керамику на основе MgO, в виду устойчивости данного материала к высоким температурам и агрессивным средам расплавов солей щелочных металлов.

В настоящий момент в литературе отсутствуют данные о коррозионном и механическом поведении керамических материалов на основе MgO, для проведения пирохимических операций в расплавах солей щелочных металлов.

В работе рассмотрены методические вопросы исследования коррозионного поведения образцов керамики MgO в облученном и необлученном состоянии в расплавах солей с использованием метода нейтронно-активационного анализа. Кроме этого представлены результаты исследования влияния температуры и состава солевых расплавов щелочных металлов на коррозионную и механическую стойкость образцов керамики на основе MgO.

Литература

1. Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 гг. и на перспективу до 2020 г. [Текст]: федеральная целевая программа (утв. Постановлением Правительства РФ от 3 февраля 2010 г. № 50).
2. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями на основе свинца. Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов [Текст]./И.В. Горынин, Г.П. Карзов, В.Г. Марков [и др.]. – СПб: Изд-во ЦНИИКМ «Прометей», 2002.
3. Нейтронно-активационный анализ [Текст] / В.И. Гума, А.М. Демидов, В.А. Иванов, В.В. Миллер. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 64 с.
4. Нейтронно-активационный анализ в геологии и геофизике [Текст] / Е.Б. Бланков, Т.Н. Бланкова, В.Г. Русяев, К.И. Якубсон. – М.: Изд-во «Наука», 1972. – 265 с.
5. ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний [Текст]. – Введ.1982.01.01. – М. Изд-во стандартов, 1980. – 30 с.

Исследование физико-химических свойств активаторов вулканизации, полученных на основе олеохимикатов

Чвинова Анна Андреевна

бакалавр

Воронежский Государственный Университет Инженерных Технологий, Воронеж,
Россия

E-mail: nyurok97@mail.ru

При создании рецептур эластомерных композиций значительную роль играют поверхностно-активные вещества (ПАВ), с помощью которых достигаются эффекты диспергирования, пластификации, структурирования, регулирования реологических и вулканизационных свойств [1]. Одними из самых распространенных представителей ПАВ являются соединения на основе насыщенных и ненасыщенных высших карбоновых кислот. В полимерной химии они используются в качестве активаторов ускорителей вулканизации каучуков, технологических активных добавок для резиновых смесей. В последнее годы прослеживается тенденция по использованию олеохимикатов, получаемых из растительных масел, так как они являются доступным, возобновляемым сырьем, являются более дешевыми продуктами по сравнению с синтетическими [2].

В качестве объектов исследования использовали различные по составу и способу получения композиционные активаторы вулканизации, включающие оксид цинка, смесь жирных кислот (СЖК), и тонкодисперсный наполнитель (микроцеллюлоза, бентонит). Смесь жирных кислот представляла собой технический продукт производства подсолнечного масла. Соотношение жирных кислот и наполнителей варьировали, а содержание оксида цинка оставалось постоянным – 30 % мас.

Различие в структуре стеариновой, олеиновой, линолевой и других карбоновых кислот, входящих в СЖК предполагает неодинаковое их влияние на процессы приготовления и вулканизации резиновых смесей, а также и свойства вулканизатов. Поэтому прежде всего необходимо было оценить содержание непредельных соединений в активаторе вулканизации, например, с помощью иодного или бромного числа.

Бромное число определяли по методу Кноппа. Метод подготовки проб заключался в растворении определенной массы активатора в хлороформе с добавлением бромид-броматного раствора, соляной кислоты и йодида калия, после чего проводили титрование пробы тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Результаты определения бромного числа определяли по трем параллельным измерениям.

Установлено, что при дозировках СЖК от 5 до 30 % мас. бромное число колеблется в пределах 16,5 до 18,5 г/100 г. Это следует учитывать при разработке оптимального состава композиционного активатора вулканизации, так как непредельные кислоты имеют большее сродство к диеновым каучукам, поэтому обуславливают лучшее распределение компонентов, однако при этом могут ухудшаться вулканизационные характеристики резиновых смесей.

Дальнейшая работа будет заключаться в изучении свойств резиновых смесей в присутствии композиционных активаторов вулканизации, использование которых обеспечивает требуемую скорость вулканизации и улучшает прочностные свойства резин.

Литература

1. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 18-21.
2. Пугачева И.Н., Попова Л.В., Репин П.С., Никулин С.С.. Методы ресурсосбережения при работе с отходами пищевой и нефтехимической промышленности. Воронеж: ВГУИТ, 2017.

Новые полупроводниковые материалы для органической электроники
Чекусова В.П.¹, Борщев О.В.¹, Скоротецкий М.С.¹, Труль А.А.¹, Агина Е.В.¹,
Пономаренко С.А.²

Аспирант, 1 курса

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: chekusova@ispm.ru*

В последнее время бурно развивается новое направление в науке и технике – органическая электроника. Она основана на применении органических проводящих и полупроводниковых материалов вместо обычно используемого в электронике кремния [1]. Следует отметить, что органическая электроника не сможет повсеместно заменить кремниевые технологии ввиду ее меньшей производительности, однако уникальные свойства устройств, созданных с использованием органических материалов – малый вес, потенциально низкая стоимость, гибкость, экологическая безопасность – позволяют открыть новые области применения электроники, недоступные устройствам на основе кремния и других неорганических полупроводников. Одним из базовых компонентов устройств органической электроники являются органические полевые транзисторы (ОПТ). Их строение схоже со строением традиционных тонкопленочных полевых транзисторов, но в качестве полупроводникового слоя используются органические π-сопряженные олигомерные или полимерные молекулы, которые наносят тонким слоем между двух электродов (сток и исток). Было показано, что перенос заряда в органическом транзисторе осуществляется в слое органического полупроводника толщиной всего несколько нанометров, прилегающем к слою диэлектрика [2], что позволило создать ОПТ на основе монослоев органических полупроводников [3, 4]. Использование монослойных ОПТ позволяет снизить расход дорогостоящего органического полупроводника без потери электрических свойств. Перспективным направлением практического использования монослойных ОПТ являются сверхчувствительные газовые сенсоры [5, 6]. В работе представлены новые полупроводниковые материалы и монослойные ОПТ на их основе, созданные различными растворными методами. Приведены основные зависимости «строение материала - метод изготовления ОПТ – электрические свойства» для ряда новых сопряженных олигомеров различного строения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10182) и в рамках ведущей научной школы NSH-5698.2018.3.

Литература

1. Е.В. Агина, С.А. Пономаренко, А.М. Музафаров // Изв. Акад. Наук, Сер. Хим. 2010. № 6 С. 1059.
2. F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. No. 11. P.116802.
3. E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. A. H. A. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw // Nature. 2008. V. 455. No. 7215. P. 956.
4. D.O. Hutchins, O. Acton, T. Weidner, N. Cernetic, J. E. Baio, G. Ting, D. G. Castner, H. Ma, A. K.-Y. Jen // Organic Electronics. 2012. V. 13. No. 3. P. 464.
5. A.S. Sizov, A.A. Trul, V.P. Chekusova, O.V. Borshchev, A.A. Vasiliev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 6, 9649-9659.
6. A. A. Trul, A. S. Sizov, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, E. V. Agina, M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, S. N. Chvalun and S. A. Ponomarenko // J Mater Chem C, 2018, 6, 9649-9659.

Актуаторы на основе ионной жидкости
Шачнева С.С.¹, Морозов О.С.², Кепман А.В.²

Студентка 4 курса бакалавриата

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

¹ Факультет наук о материалах

² Химический факультет

E-mail: shachneva20@gmail.com

Исполнительные устройства (актуаторы) на основе электроактивных полимеров (ЭАП) представляют собой трехслойные электромеханические преобразователи. Перспективными среди ЭАП являются ионные системы. Ионные актуаторы состоят из пропитанной электролитом полимерной мембраны, покрытой с двух сторон электродами. При приложении напряжения происходит набухание одной поверхности устройства за счет миграции ионов электролита, что приводит к деформации всего устройства.

В данной работе были изготовлены актуаторы на основе мембраны ПВДФ. А также исследовано влияние морфологии электродов и электролитного слоя на конечные свойства устройств.

На первом этапе в качестве материала электрода было выбрано золото. Золото напылили на пропитанную мембрану. Но при подаче напряжения электрод отслаивался. Так как важно, чтобы электроды были эластичными, то новый электрод был изготовлен на основе нанотрубок и ПВДФ. Пленку склеивали с мембраной методом горячего прессования. При подаче потенциала такие устройства также расслаивались. Далее мы пробовали склеивать актуатор ион-проводящим клеем. Его синтезировали из сульфированного оксиданилина и пиромеллитового диангида в м-крезоле в присутствии *N*-метилимидазола. Устройства, полученные с помощью клея работали без разрушения структуры.

Для исследований были получены мембраны с разной морфологией. При изготовлении мембран использовали разные добавки-порообразователя: поли(этиленгликоль) (ПЭГ3000), поли(1-метил-3-винилимидазолия тетрафторборат) (ПИЖ(BF₄)), поли(1-метил-3-винилимидазолияметилсульфат) (ПИЖ(MeSO₄)), дибутилфталат (ДФБ). При использовании добавки ПЭГ, образовывались сферолиты ПВДФ, а ПЭГ занимал свободный объем между ними. При добавлении ПИЖ, образовывалась губкоподобная структура ПВДФ.

Степень пропитки показывает объемную долю электролита в пропитанной мембране. Для пленок разной морфологии ее значение различается незначительно. Для всех актуаторов была измерена блокирующая сила, которая показывает, какое механическое напряжение возникает в устройстве при приложенном потенциале. Наибольшая силой характеризуются устройства на основе пленки с ДФБ и с ПИЖ(BF₄) (табл.1). Наименьшим временем отклика – актуаторы на основе ДФБ и ПЭГ3000.

	добавка	ПЭГ40000	ПЭГ3000	ПИЖ(MeSO ₄)	ПИЖ(BF ₄)	ДФБ
EMImBF ₄	Степень пропитки, %	45,7	40,9	39,4	43,5	41,6
	Макс эл-мех сила, мН	3,9	1,3	1,8	3,8	4,4
	Время отклика, с	150	10	150	300	60
	Толщина актуатора, мкм	274	349	289	330	323

Работа выполнена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-18090 мк).

Подбор электролита железнения для восстановления изношенных деталей

Шпорталюк Иван Алексеевич

Магистрант

Ярославский государственный технический университет,

Химико-технологический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: akaki44@mail.ru

Работа любой машины, любого механизма сопровождается износом деталей. Износ деталей проявляется в изменении их размеров, формы и качества поверхности. С целью восстановления изношенных стальных деталей в машиностроении применяется процесс железнения. Железнение представляет собой процесс осаждения железа из водных солей путём прохождения через него постоянного электрического тока. Преимуществом данного метода является высокая скорость осаждения металла, получение осадков большой толщины (до 3 мм), высокая твердость получаемых покрытий. Используемые электролиты, такие как, хлористые, сернокислые очень нестабильные. Для устранения этого недостатка в электролит вводят различные добавки.

Целью данной научной работы был подбор электролита железнения для дальнейшего введения в него фторопластового порошка Ф-40.

Для подбора были изучены свойства сернокислого, хлористого и хлористого с добавкой KI электролитов.

Состав электролитов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав электролитов железнения.

	Состав 1, г/л	Состав 2, г/л	Состав 3, г/л
Железо сернокислое(II)	200-250	-	-
Кислота щавелевая	1-4	-	-
Калий сернокислый	100-150	-	-
Хлористое железо(II)	-	250-300	200-300
Хлорная кислота	-	1,6-1,8	1,6-1,8
Серная кислота	-	-	0,1-0,3
Йодистый калий	-	-	1,5-2

Перед проведением процесса нужно подготовить поверхность детали на аноде в следующем составе:

H_2SO_4 350-360 г/л, $FeSO_4$ 10-15 г/л, $I_a = 40-60$ А/дм²

Катод – нержавеющая сталь, время обработки 1-2 минуты.

В работе был рассчитан выход по току, сняты поляризационные кривые, измерена твердость покрытия и пористость. Выход по току с увеличением плотности тока во всех электролитах приближается к 100%. Микротвердость больше у хлористого электролита с добавкой KI.

На основании этого выбираем хлористый электролит с добавкой KI, которая предотвращает превращение двухвалентного железа в трехвалентное, обеспечивающая высокую стабильность электролита.

Новые α -аминофосфонаты на основе гексадециламина в качестве ингибиторов коррозии стали

Шуматбаев Г.Г

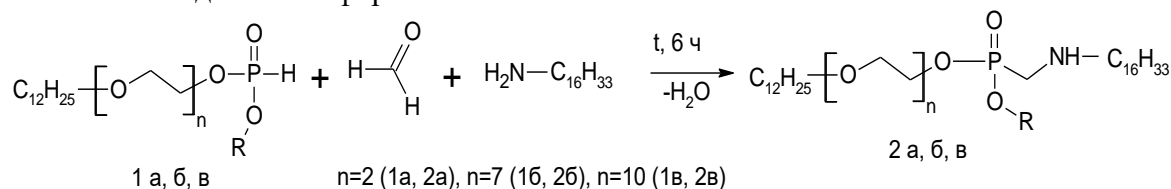
Инженер-исследователь

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, РФ

E-mail: G-shumatbaev@mail.ru

Основной причиной отказов технологического оборудования и разливов нефтепродуктов является коррозия материалов, возникающая за счет высокой агрессивности эксплуатационных сред [1,2], которые насыщены сероводородом и углекислым газом. Их совместное присутствие за счет синергизма резко ускоряет реакцию коррозии железа и его сплавов [3].

Нами были синтезированы новые α -аминофосфонаты реакцией α -аминирования фосфитов в присутствии альдегидов и кетонов, которая позволяет получить в мягких условиях новые ингибиторы коррозии, работающие в смешанной углекислотной и сероводородной высокоминерализованной модельной среде. В качестве фосфита брали синтезированный ранее в нашей лаборатории фосфит на основе синтанола марки АЛМ с разной степенью оксиэтилирования ($n=2, 7, 10$), в качестве амина - гексадециламин, карбонильное соединение - формалин.



Полученные соединения охарактеризованы методами ^{31}P , ^1H ЯМР, ИК и масс-спектрологии, состав методом элементного анализа. Антикоррозионная активность, изученная методом гравиметрии, показала высокие результаты полученных соединений 94% при дозировках 50-100 мг/л.

Композиция	Время воздействия, ч	Защитный эффект, Z, %.	Время воздействия, ч	Защитный эффект, Z, %.
2а	6	74,2	72	83,6
2б	6	76,1	72	86,3
2в	6	77,5	72	87,4

Таблица 1. Зависимость защитного эффекта ингибиторов 2а-в от времени при концентрации 25 мг/л в среде с содержанием CO_2 - 250 г/м³, H_2S -200 г/м³

Литература

- Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Булатов А.И. Теория и практика предупреждения осложнений и ремонта скважин при их строительстве и эксплуатации // Справ. пособие: М.: Недра – Бизнесцентр. 2004. Т. 6. 447 с.
- Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М.: Изд-во «Недра», 1998. 437 с.
- Розефельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 350 с.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 17-73-10273

**Резиновые смеси на основе карбоцепных каучуков, наполненные полыми
стеклосферами**

Щербакова Т.В., Файзуллин А.З., Бадретдинов З.М., Хафизова Д.Р., Голубчикова К.Е.

Магистрант

*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Институт полимеров, факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров,
г. Казань, Россия*

E-mail: Shcherbakova.96@yandex.ru

В современном мире появление новых и модификация существующих наполнителей представляет несомненный интерес для исследования, открывая новые возможности для улучшения свойств полимерных композиционных материалов. В качестве наполнителей наибольшее практическое применение получили полые стеклосферы, благодаря своим уникальным свойствам, таким как малая насыпная плотность, хорошая текучесть, водонепроницаемость, огнестойкость, низкая тепло- и звукопроводимость, прозрачность и высокая прочность. Полые стеклосферы, как наполнители, находят широкое применение в производстве шинных резин и резинотехнических изделий.

Свойства получаемого полимерного композиционного материала с заданным комплексом свойств, зависят от правильного подбора вида стеклосфер, их дозировки, совместимости компонентов, технологичности и доступности.

В связи с этим, целью данной работы явилось разработка стеклонаполненных эластомерных композиций на основе карбоцепных каучуков с улучшенным комплексом свойств.

Для исследования композиционных материалов были выбраны следующие каучуки: изопреновый каучук СКИ-3, бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 и бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН; в качестве наполнителей – технический углерод (ТУ) марки П-324 и полые стеклосферы марки 3М™ Glass Bubbles iM16K. Полые стеклосферы использовались в качестве заменителя ТУ, либо в сочетании с ним.

Резиновые смеси получали на смесительном оборудовании фирмы Brabender «Plasti-Corder@Lab-Station» при температуре 70 °С и скорости вращения роторов 60 об/мин.

Были проведены испытания по определению плотности (ГОСТ 15139-69), твердости (ГОСТ 263-75), прочности при разрыве (ГОСТ 270-75), эластичности по отскоку (ГОСТ 27110-86) и сопротивления резин истиранию (ГОСТ 426-77).

В результате проведенной работы был предложен состав резиновой смеси с пониженной плотностью с использованием полых стеклосфер. Установлен порядок ввода ингредиентов и технологические режимы смешения. Несмотря на лучшее распределение полых стеклосфер по массе резиновых смесей, в случае полной замены ТУ, физико-механические и адгезионные свойства композиций оказались ниже, чем у композиций с частичной заменой ТУ. Но при полной замене ТУ на стеклосферы выявлено увеличение сопротивления резин истиранию на 10 %. Таким образом, это приводит к возрастанию срока службы деталей и, благодаря малой плотности стекла и вакуумной полости внутри сфер, к уменьшению веса материала.

В дальнейшем работа будет направлена на модификацию полых стеклосфер за счет обработки их различным составом, позволяющая получать резиновые смеси с улучшенными физико-механическими свойствами.

Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов

Яковлев М.В.¹, Морозов О.С.², Булгаков Б.А.²

Студент

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

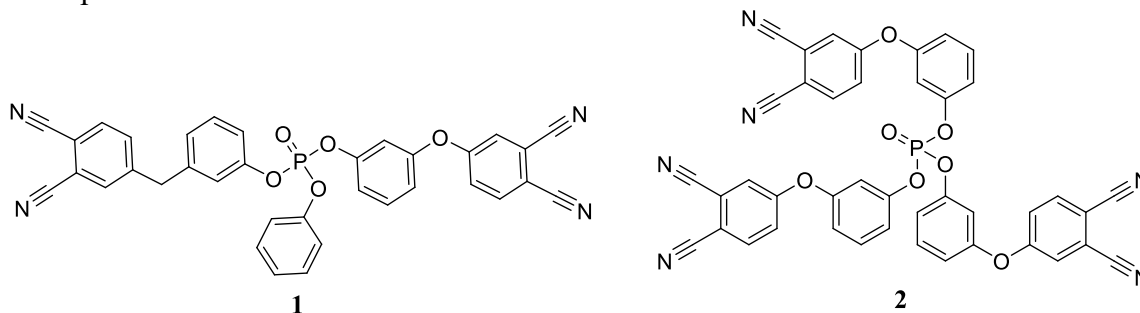
¹Факультет наук о материалах

²Химический факультет

E-mail: yakovlevmaxim98@gmail.com

На сегодняшний день термостойкие материалы, обладающие высокой прочностью при малом весе, крайне востребованы в аэрокосмической области. Перспективными для таких применений являются полимерные композитные материалы (ПКМ). Фталонитрильные смолы характеризуются высокой температурой стеклования и крайне высокой термостойкостью. Проблемой является высокая температура плавления (стеклования) мономера, что сильно ограничивает температурное окно, при котором возможно его формование. Одним из путей решения этой проблемы стало введение фосфатного мостика в структуру мономера (рис 1). Интерес представляет получение трифункциональных аналогов данного соединения, поскольку от них ожидается более высокая степень сшивки, а значит и механические свойства.

Целью данной работы стало получение нового трифункционального фталонитрила (рис. 2) и исследование свойств отвержденных смол в смеси с дифункциональным фталонитрилом.



Соединение **2** было получено с выходом 92% из соответствующего фенола и фосфорного хлорангидрида с использованием Et_3N в качестве основания, а ТГФ – как растворителя. Структура полученного фталонитрила была подтверждена методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P .

Для исследования влияния степени сшивки на механические и термические свойства полимерной матрицы, были отверждены смеси **1** и **2** в различном соотношении в присутствии ароматического диамина в качестве инициатора полимеризации. Смеси мономеров плавятся при более низких температурах, чем чистый тризамещенный мономер, что увеличивает технологическое окно формования смолы. На кривых ДСК всей смесей не наблюдалось пиков плавления индивидуальных веществ, что означает образование эвтектической смеси для всех исследованных составов.

А, ω, %	100	80	60	40	20	0
Б, ω, %	0	20	40	60	80	100
Модуль упругости, ГПа	5,8	6,0	6,1	6,2	6,6	6,1

Было обнаружено, что с ростом массовой доли тризамещенного мономера происходит рост модуля упругости. При этом смола из чистого тризамещенного мономера продемонстрировала меньший модуль упругости, чем в соотношении 80/20 с дифункциональным. Термостабильность всех полученных смол по данным ТГА остается на одном уровне.

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования. Государственный контракт №.14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204)

ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ, НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ

Жюри:

д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна (председатель)

д.х.н., в.н.с. Долинная Нина Германовна (зам. председателя)

н.с. Смирнов Сергей Александрович (секретарь)

д.х.н., проф. Тишков Валерий Александрович

д.х.н., в.н.с. Еремеев Николай Леонидович

д.х.н., в.н.с. Метелев Валерий Георгиевич

д.х.н., в.н.с. Руденская Галина Николаевна

д.б.н., с.н.с. Спиридонова Вера Алексеевна

д.х.н., доц. Кудряшова Елена Вадимовна

к.х.н., доц. Белогурова Наталья Георгиевна

к.х.н., с.н.с. Белова Алла Борисовна

к.х.н., м.н.с. Терещенкова Валерия Феликсовна

к.х.н., асс. Ле-Дейген Ирина Михайловна

к.х.н., асс. Чубарь Татьяна Анатольевна

Исследование связывания ДНК-аптамеров к EGFR с различными раковыми клетками, экспрессирующими EGFR, интерферометрическим методом.

Алиева Р.Ш.

аспирант 2-го года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

ruqiwa_eva@mail.ru

Аптамеры - перспективный класс узнающих элементов, обладающих высокой аффинностью и специфичностью к своей мишени, которые очень перспективны в терапии и в диагностике различных заболеваний, включая рак.

Рецептор эпидермального фактора роста (EGFR) представлен в избыточных количествах практически во всех опухолях эпителиального происхождения и является привлекательной мишенью для противоопухолевой терапии. Известны аптамеры, которые специфически связываются с EGFR.

Для изучения кинетики связывания аптамера с клетками раковых линий, использованы 48-звенные биотинилированные ДНК-аптамеры к EGFR, иммобилизованные на стрептавидиновом биосенсоре. Исследования были проведены с различными клеточными линиями, экспрессирующими EGFR, такие как рак кожи (A431), головного мозга (U-87), груди (MCF7), а также эмбриональные клетки почки (HEK293). Согласно опубликованным данным самая высокая экспрессия EGFR у клеточной линии A431 (4682 TPM), а самая низкая у HEK293 (3,6 TPM) и MCF7(2,5 TPM) [1].

С помощью интерферометрического метода измерено молекулярное взаимодействие в режиме реального времени. Определены кинетические константы скорости ассоциации и диссоциации, а также вычислены кажущиеся константы диссоциации вышеперечисленных клеток с ДНК-аптамерами к EGFR. Показано, что увеличением экспрессии EGFR в клетках, уменьшается кажущаяся константа диссоциации, следовательно, увеличивается аффинность. Самая высокая аффинность у линии A431, которая лучше связывается с ДНК-аптамерами к EGFR из-за высокой экспрессии-EGFR, и низкие, соответственно, у HEK293 и MCF7.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-74-10019

Литература

1. <https://www.proteinatlas.org/ENSG00000146648-EGFR/cell>

Разработка метода определения активности карбоксилэстеразы по накоплению активной формы ингибиторов ангиотензин-превращающего фермента

Антошина Д.В.

студент 6 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: riruka11@mail.ru

Карбоксилэстераза (КЭ) – один из ключевых ферментов, участвующих в метаболизме сложноэфирных лекарственных препаратов в организме. Известно, что проформы ингибиторов ангиотензин-превращающего фермента (АПФ), широко применяемые для лечения артериальной гипертензии и сердечно-сосудистых заболеваний, гидролизуются карбоксилэстеразой [1], превращаясь в активные метаболиты и оказывая терапевтическое действие. Поэтому отдельный интерес представляет определение активности КЭ при гидролизе фармакологически важных субстратов, в частности проформ ингибиторов АПФ, что позволит исследовать влияние различных эффекторов на гидролиз лекарств карбоксилэстеразой и конструировать более совершенные лекарственные препараты [2]. Сложность определения активности КЭ при гидролизе проформ ингибиторов АПФ заключается в отсутствии доступных, чувствительных методов определения содержания активных ингибиторов АПФ в растворе.

Цель настоящей работы заключалась в разработке непрямого метода определения активности карбоксилэстеразы при использовании в качестве субстрата эналаприла - проформы ингибитора АПФ, а также в определении кинетических параметров гидролиза карбоксилэстеразой данного пролекарства.

В представленной работе разработан чувствительный метод определения содержания активной формы ингибитора АПФ (эналаприлата) по подавлению активности фермента. Для этого были получены стандартные кривые ингибирования АПФ обеими формами ингибитора ($IC_{50} = 440$ нМ для эналаприла и $0,47$ нМ для эналаприлата). Получена квазилинейная калибровочная зависимость остаточной активности АПФ от концентрации эналаприлата в диапазоне от $0,1$ до $1,0$ нМ, позволяющая исходя из измеренной активности фермента в присутствии исследуемого образца определять содержание эналаприлата в нем. Разработана методика определения активности карбоксилэстеразы при гидролизе эналаприла, основанная на определении накапливающейся активной формы эналаприлата по подавлению активности АПФ. Определены кинетические параметры гидролиза эналаприла карбоксилэстеразой. При гидролизе пара-нитрофенилацетата (п-НФА) карбоксилэстеразой в присутствии эналаприла наблюдали конкурентное ингибирование ($K_i = 0,8$ мМ для эналаприла), при этом в отдельном эксперименте показано отсутствие ингибирования гидролиза п-НФА эналаприлатом.

Литература

1. Hosokawa M. Structure and catalytic properties of carboxylesterase isozymes involved in metabolic activation of prodrugs // *Molecules*. 2008, 13(2). p. 412-431.
2. Herring V., Hu Z., Laizure S.C., Parker R.B., Witbrodt K. The role of human carboxylesterases in drug metabolism: have we overlooked their importance? // *Pharmacotherapy*. 2013, 33(2). p. 210-222.

Получение и характеристика новых оксидаз D-аминокислот

Атрошенко Д.Л.^{1,2}, Шеломов М.Д.^{1,2}, Эльдаров М.А.³, Чубарь Т.А.^{1,2}, Тишков В.И.^{1,2,3}

аспирант 4-го года обучения

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

²ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

atrdenis@gmail.com

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) – это FAD-содержащий фермент, катализирующий реакцию превращения D-аминокислот в соответствующие α -кетокислоты с выделением пероксида водорода и иона аммония. Данный фермент находит широкое практическое применение в различных областях биотехнологии и выполняет важные биохимические функции в живых организмах.

Обычно в живых организмах выделяют две формы DAAO: обычная DAAO с широким спектром субстратной специфичности и DAAO, высокоспецифичная к D-аспартату и D-глутамату. Последнюю также часто называют оксидазой D-аспарагиновой кислоты (DASPO). При аннотации генома термотолерантных дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL1 было найдено 4 гена, которые могут быть оксидазами D-аминокислот. Изучение этих 4-х потенциальных DAAO является интересной задачей как с молекулярно-биологической, так и эволюционной точек зрения.

В данной работе были клонированы и, экспрессированы в клетках *E.coli* и изучены 3 из 4-х оксидаз D-аминокислот из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL1. Ферменты были получены в высокоочищенном состоянии и охарактеризованы - были изучены профили субстратной специфичности, pH-активности и pH-стабильности, подобраны буферные системы хранения ферментов. Также было определено влияние температуры на активности и стабильность полученных ферментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-04-01487-а).

Влияние белков SFPQ и NonO на транскрипцию ВИЧ-1

Бабадей О.А., Шадрина О.А.

Студентка 4 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

E-mail:olgababadey@gmail.com

Существующая в настоящий момент антиретровирусная терапия (АРТ) улучшает качество жизни ВИЧ-инфицированных людей, но не позволяет полностью удалить вирус из организма человека. Причиной этого является наличие семейств клеток, содержащих интегрированный провирус в транскрипционно неактивном состоянии, на который не действуют компоненты АРТ. Одна из развивающихся стратегий борьбы с латентными резервуарами ВИЧ заключается в активации выхода провируса из латентной фазы в активную. Реактивация латентного провируса требует вирусного белка Tat, который является транс-активатором транскрипции. Он связывается с TAR РНК, формирующейся на 5'-конце вирусной мРНК, и стимулирует переход из стадии инициации в стадию эффективной элонгации транскрипции ВИЧ-1. Однако в отсутствие Tat с TAR РНК могут взаимодействовать клеточные белки, поддерживая провирус в транскрипционно-неактивном состоянии.

Ранее в нашей лаборатории были найдены новые клеточные белки SFPQ и NonO, взаимодействующие с TAR РНК. Эти белки в клетке участвуют в сплайсинге и экспорте зрелой РНК из ядра. SFPQ и NonO имеют высокую степень гомологии и, как правило, образуют гетеродимер. Существуют данные об их участии в регуляции ранних стадий репликации ВИЧ-1, но механизм влияния на транскрипцию остается неясным.

Для выяснения роли SFPQ и NonO в регуляции транскрипции с промотора LTR ВИЧ-1 нами была использована система двух репортеров на основе векторов pGL3 (Promega). Она состоит из плазмиды, кодирующей люциферазу светлячка под контролем исследуемого промотора, и плазмиды, содержащей люциферазу Renilla под контролем конститутивного промотора. Используя эту систему, на клеточной линии HEK293T мы показали, что суперэкспрессия SFPQ приводила к подавлению экспрессии люциферазы светлячка с промотора LTR дикого типа и промотора LTR с делецией участка, соответствующего TAR РНК. Суперэкспрессия NonO не оказывала эффекта на оба промотора.

Таким образом, SFPQ оказался негативным регулятором транскрипции ВИЧ-1, при этом его эффект не зависит от взаимодействия с TAR РНК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-34-00393.

Изучение влияния N-концевого домена L,D-транспептидазы 2 из *M. tuberculosis* на каталитические свойства фермента

Балдин С.М.

аспирант 4-го года обучения

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

E-mail: simonmb92@gmail.com

Туберкулез – опасное инфекционное заболевание, возбудителем которого является *Mycobacterium tuberculosis*. Число случаев туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью ежегодно возрастает [1]. В этой связи большой интерес представляет поиск лекарственных средств, действующих на ранее неизвестные молекулярные мишени, связанные с особенностями жизнедеятельности и структурной организацией возбудителя туберкулеза. В последнее время понятными стали особенности формирования клеточной стенки *M. tuberculosis*. В то время как у большинства бактерий главную роль в синтезе поперечных сшивок в пептидогликане играют пенициллинсвязывающие ферменты D,D-транспептидазы, катализирующие синтез 4-3-сшивок, образование большей части поперечных сшивок в *M. tuberculosis* осуществляют L,D-транспептидазы, катализирующие синтез 3-3-сшивок [2,3]. Это помогло понять причины низкой эффективности β -лактамовых антибиотиков при туберкулезе и ряде других инфекционных заболеваний: L,D-транспептидазы, в отличие от D,D-транспептидаз не чувствительны к широко используемым пенициллинам и цефалоспорином [4]. Важность этого фермента в функционировании микобактерий делает его одной из наиболее привлекательных мишеней для поиска ингибиторов с целью создания новых антибиотиков, обладающих противотуберкулезной активностью.

В настоящей работе оптимизированы условия экспрессии, выделения и очистки 2х препаратов рекомбинантной L,D-транспептидазы 2 из *M. tuberculosis*, с N-концевым доменом и без него. Определены биохимические свойства очищенной L,D-транспептидазы 2 – как полной, так и без N-концевого домена, а также кинетические характеристики катализируемой ферментом реакции превращения модельного субстрата нитроцефина. Показано, что при удалении N-концевого домена, непосредственно не связанного с каталитическим доменом, активность полноразмерного фермента существенно снижается, в основном из-за снижения каталитической константы превращения нитроцефина. Взаимодействие между доменами и их роль в проявлении функциональных свойств полноразмерного фермента и связывании субстратов исследованы методом метадинамики. Произведена оценка энергии связывания природных субстратов L,D-транспептидазы с N-концевым доменом. Исследовано влияние N-концевого домена на каталитический домен при димеризации молекулы фермента по типу «голова к хвосту».

Литература

1. World Health Organization. Global tuberculosis report 2018. – World Health Organization, 2018. P.1.
2. Jankute M., Cox J.A.G., Harrison J., et al. Assembly of the Mycobacterial Cell Wall // Annu. Rev. Microbiol. 2015. V. 69, № 1. P. 405–423.
3. Böth D., Steiner E.M., Stadler D., et al. Structure of LdtMt2, an l,d-transpeptidase from *Mycobacterium tuberculosis* // Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2013. V. 69, № 3. P. 432–441.
4. Erdemli S.B., Gupta R., Bishai W.R., et al. Targeting the cell wall of *Mycobacterium tuberculosis*: structure and mechanism of L,D-transpeptidase 2. // Structure. 2012. V. 20, № 12. P. 2103–2115.

**Биологическая активность оловоорганических соединений,
содержащих фрагменты холевых кислот**

Берсенева Д.А., Никитин Е.А.

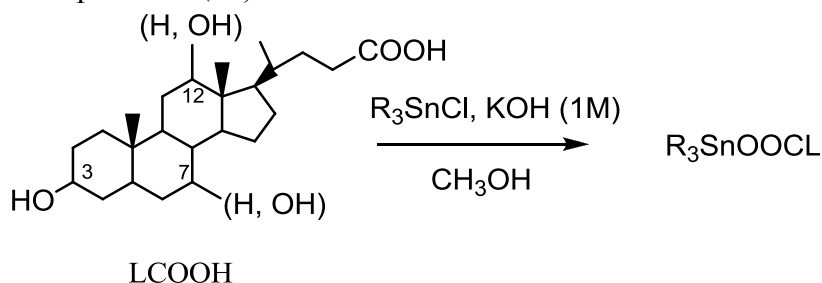
студент 5 курса

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

E-mail: bersenevada1410@gmail.com

Оловоорганические соединения представляют интерес для создания новых типов противоопухолевых препаратов [1]. Желчные кислоты, обладающие важными биологическими свойствами, могут выступать в качестве лигандов для комплексов металлов. Оловосодержащие производные желчных кислот проявляют цитотоксическую активность [2].

Целью настоящей работы является синтез карбоксилатов Sn(IV) с фрагментами желчных кислот и изучение их биологической активности. Синтезирована серия оловоорганических карбоксилатов общей формулы R_3SnOOC , (где R = Me, Ph; LCOOH – холевая, дезоксихолевая, литохолевая кислоты) путем взаимодействия соответствующих хлоридов Sn(IV) и желчных кислот.



Биологическая активность полученных соединений исследована *in vitro* с использованием клеточных линий рака человека, а также известной мишени – белка тубулин. Цитотоксическая активность соединений изучена в МТТ-тесте и определены значения IC_{50} на клеточных линиях рака молочной железы человека (MCF-7), карциномы толстой кишки человека (HCT-116), аденокарциномы легкого человека (A549), аденокарцинома толстой кишки человека (SW480).

В качестве биохимической мишени для противораковых лекарственных средств выступает митотическое веретено, в формировании которого принимают участие микротрубочки белка тубулина. Соединения, взаимодействующие с SH-группами тубулина, способны вызывать дезорганизацию системы микротрубочек приводить впоследствии к апоптозу. Изучено связывание соединений олова с SH-группами тубулина, а также влияние на клеточный цикл методом проточной цитометрии. В результате выявлены соединения–лидеры для расширенных фармакологических испытаний.

Литература

1. T.A. Antonenko, D.B. Shpakovsky, M.A. Vorobyov, Yu.A. Gracheva, E.V. Kharitonashvili, L.G. Dubova, E.F. Shevtsova, V.A. Tafeenko, L.A. Aslanov, A.G. Iksanova, Yu.G. Shtyrlin, E.R. Milaeva. *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, 32:e4381, 1-12.
2. F. Shaheen, S. Ali, S. Rosario, N.A. Shah. *J. Coord. Chem.*, 2014, 67, 1851.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№17-03- 01070, 18-03-00203).

**рН-зависимость активности и термостабильность
мутантной формиатдегидрогеназы из бактерий *Staphylococcus aureus*
с улучшенными кинетическими параметрами**

Болотова С.Б., Юрченко Т.С., Пометун А.А.

студентка 4 курса

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия и

ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», 109559, Москва, Россия

E-mail: seseg.bolotova@gmail.com

NAD⁺-зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2, ФДГ) – фермент, катализирующий окисление формиат-иона до углекислого газа при сопряженном восстановлении кофермента NAD⁺ до NADH. ФДГ обнаружена в различных организмах и участвует в обеспечении клеток энергией. Формиатдегидрогеназа является белком, вырабатываемым в стрессовых условиях у растений и патогенных бактерий.

ФДГ используется в фундаментальных исследованиях как модельный фермент в изучении общих закономерностей механизма действия дегидрогеназ. Также ФДГ находит широкое применение в биотехнологии в качестве катализатора регенерации NADH. Преимуществами использования ФДГ являются необратимость катализируемой реакции, широкий рН-оптимум активности, высокая субстратная специфичность, а также низкая стоимость субстрата – формиат-иона и легкость отделения конечного продукта – углекислого газа. Таким образом, исследование свойств ФДГ представляет собой как фундаментальный, так и практический интерес.

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования ФДГ из различных источников. В данной работе объектом изучения является формиатдегидрогеназа из патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* (*Sau*ФДГ). Проведенные ранее исследования показали, что ФДГ из *S. aureus* обладает высокой температурной стабильностью и самой высокой каталитической константой по сравнению с описанными ранее формиатдегидрогеназами. Однако недостатками данного фермента являются высокие значения констант Михаэлиса по NAD⁺ и формиату по сравнению с ФДГ из других организмов. Ранее в нашей лаборатории были получены рекомбинантная *Sau*ФДГ дикого типа, а также её мутантные формы. В одной из мутантных форм удалось достичь снижения констант Михаэлиса по NAD⁺ и формиату в 4 раза и 2 раза соответственно.

Для эффективного практического использования ФДГ необходимо иметь данные о влиянии среды (рН, состав и концентрация буфера) на кинетические параметры фермента, а также информацию о его температурной стабильности. В данной работе нами было проведено изучение рН-зависимости констант Михаэлиса по NAD⁺ и формиату в диапазоне рН 5,0-11,0. В результате проведенной работы было показано, что значения констант Михаэлиса как по NAD⁺, так и по формиату остаются практически постоянными в широком диапазоне рН. Резкое увеличение значений констант Михаэлиса отмечается при рН 5,0 и 11,0. Проведено исследование температурной стабильности при различных значениях рН для мутантной *Sau*ФДГ. Показано, что дестабилизация белковой глобулы происходит при высоких значениях рН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-04-01662. Авторы выражают благодарность руководителю проекта к.б.н. Савину С.С. и научному руководителю профессору, д.х.н. Тишкову В.И.

Равновесие в реакциях ацильного переноса, катализируемых пенициллинацилазой

Булатова А.А., Куликова М.С.

студентка 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского,
Москва, Россия

E-mail: bulatovarina@gmail.com, naturalhorsemanship19@gmail.com

Использование ферментов позволяет проводить синтез N-ацилированных производных аминокислот, аминокспиртов, а также первичных аминов в водной среде и получать продукты высокой оптической и химической чистоты [1]. Показано, что важным фактором, ограничивающим достижение максимальных выходов в таких процессах, является возможность сопутствующего гидролиза образующегося продукта и сложная кинетика реакций ферментативного ацильного переноса в водных растворах. В связи с этим поиск оптимальных условий ферментативного синтеза амидной связи в водной среде до последнего времени был связан с учетом кинетики процесса. При этом остается невыясненным, в какой степени термодинамическое равновесие может ограничивать выход продуктов, особенно при проведении препаративного синтеза и использовании высоких концентраций реагентов. Изучение термодинамики так называемого прямого синтеза амидной связи показывает, что равновесие реакций гидролиза-синтеза амидов в водной среде в значительной степени сдвинуто в сторону гидролиза и сильно зависит от природы аминсоединения [2].

В настоящей работе изучено состояние равновесия в реакциях ацильного переноса на производные аминокислот, катализируемых пенициллинацилазой в водной среде. Проведенные исследования показали, что в таких системах достигается равновесное состояние, которое не является устойчивым и осложнено протеканием побочных процессов. На примере модельных реакций ферментативного синтеза дипептидов (синтез D-фенилглицил-L-фенилаланина из D-фенилглицилгидина и L-фенилаланина, метилового эфира D-фенилглицина и L-фенилаланина) показана принципиальная возможность экспериментальной оценки констант равновесия и изучены факторы, которые могут влиять на состояние равновесия в таких системах, такие как ионная сила и pH раствора, концентрация реагирующих веществ. Сделана оценка энергетических параметров изучаемых экспериментально реакций методами квантовой химии.

Литература

1. Guranda D.T., Van Langen L.M., Van Rantwijk F., Sheldon R.A., Švedas V.K. Highly efficient and enantioselective enzymatic acylation of amines in an aqueous medium // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2001, №12, p. 1645-1650.
2. Guranda D.T., Ushakov G.A., Yolkin P.G., Švedas V.K. Thermodynamics of phenylacetamides synthesis: linear free energy relationship with the pK of amine // *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*. 2012, №74, p. 48-53.
3. Youshko M.I., Chilov G.G., Shcherbakova T.A., Švedas V.K. Quantitative characterization of the nucleophile reactivity in penicillin acylase-catalyzed acyl transfer reactions // *Biochim. Biophys. Acta: Proteins & Proteomics*. 2002, №1599 (1-2), p. 134-140.

**Разработка метода определения экзонуклеазы III
с использованием пероксидаза-подобного ДНКзима**

Буркин К.М., Бодулев О.Л.

студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

burkin-kost@yandex.ru

Разработан гомогенный хемилюминесцентный метод определения экзонуклеазы III на основе эффекта аллостерической активации пероксидаза-подобного ДНКзима. В качестве субстрата экзонуклеазы III используется олигонуклеотид, формирующий структуру шпильки с тупым концом. В присутствии экзонуклеазы III одна из цепей стебля шпильки, имеющая 3'-конец, гидролизуется, в результате чего высвобождается последовательность аптамера гемина EAD2, который формирует G-квадруплекс, образуя с гемином пероксидаза-подобный ДНКзим. Каталитическую активность последнего определяли в присутствии люминола и пероксида водорода. Условия для определения ферментативной активности экзонуклеазы III были оптимизированы при варьировании структуры олигонуклеотидных субстратов, температуры и времени ферментативного гидролиза, концентрации хлорида магния, субстрата и гемина. В оптимизированных условиях данный хемилюминесцентный анализ позволяет определить экзонуклеазу III в концентрации до 0.01 Ед/мл.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Сахарову И.Ю. Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (номер проекта 17-14-01042).

**Влияние противоопухолевого препарата кураксина CBL0137
на метилирование ДНК**

Воробьев А.П., Сергеев А.В.

студент 6-го курса

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

E-mail: andre.vorobjov@gmail.com

Кураксин (CBL0137) является перспективным производным карбазола, обладающим высокой противоопухолевой активностью и низкой токсичностью к здоровым клеткам [1]. Он способен интеркалировать в ДНК в АТ-богатых участках. Ранее мы показали, что интеркалирующие лиганды способны ингибировать эукариотическую ДНК-метилтрансферазу (МТазу) Dnmt3a, осуществляющую *de novo* метилирование ДНК по 5 положению цитозина-мишени в CpG-участках [2]. Метилирование ДНК является важной формой эпигенетической регуляции и контролирует многие клеточные процессы.

В данной работе исследовалось влияние CBL0137 на функционирование Dnmt3a как один из возможных аспектов его противоопухолевого действия. Мы исследовали связывание кураксина с 30-звенным ДНК-дуплексом, меченным 6-карбоксифлуоресцеином и содержащим один CpG-сайт (f-ДНК), а также комплексообразование каталитического домена Dnmt3a (Dnmt3a-CD) с f-ДНК в присутствии CBL0137. Было обнаружено взаимодействие CBL0137 с f-ДНК по увеличению поляризации флуоресценции f-ДНК при введении в анализируемую смесь CBL0137 ($\lambda_{\text{возб}} 495$ нм, CBL0137 в этой области прозрачен). Константа диссоциации (K_D) комплекса f-ДНК-CBL0137 составила 13 ± 4 мкМ. Используя разработанный нами ранее метод определения эффективности метилирования ДНК *in vitro* [3], мы показали ингибирование реакции метилирования f-ДНК в присутствии CBL0137 с константой IC_{50} , равной 14 ± 3 мкМ. По предварительным данным, CBL0137 затрудняет образование комплекса f-ДНК с Dnmt3a-CD: K_D фермент-субстратного комплекса составляла 80 ± 9 нМ в отсутствие CBL0137 и >300 нМ при добавлении в реакционную смесь 30 мкМ CBL0137. Результаты данной работы свидетельствуют о возможном эпигенетическом вкладе в механизм противоопухолевого действия кураксина CBL0137 и аналогичных препаратов.

Работа поддержана грантами РФФИ №18-34-00364 и №19-04-00533.

Литература

1. Gasparian, A.V. et.al. Curaxins: Anticancer Compounds That Simultaneously Suppress NF- κ B and Activate p53 by Targeting FACT. *Sci. Transl. Med.* 2011, 3(95), 95RA74.
2. Minero, A.S. et.al. Probing murine methyltransferase Dnmt3a interactions with benzo[a]pyrene-modified DNA by fluorescence methods. *FEBS Journal.* 2012, 279, 3965-3980
3. Sergeev, A.V. et.al. Detection of DNA Methylation by Dnmt3a Methyltransferase using Methyl-Dependent Restriction Endonucleases. *Mol. Bio.* 2018, 52(2), 272-278

**Изучение влияния His₆ на температурную стабильность
формиатдегидрогеназы из *Pseudomonas* sp. 101**
Галаничева Н.П., Паршин П.Д., Пометун А.А., Тишков В.И.

студентка 4 курса

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

E-mail: gnatalia0@gmail.com

Проведение многих ферментативных процессов требует использования дорогостоящих коферментов, таких как NADH и NADPH. Использование дегидрогеназ, восстанавливающих NAD⁺ и NADP⁺, позволяет снизить стоимость подобных процессов. Одним из таких ферментов является формиатдегидрогеназа (FDH, КФ 1.2.1.2.), которая уже в течении многих лет изучается в нашей лаборатории.

Так как большинство FDH использует в качестве кофермента NAD⁺, то ранее был получен фермент из *Pseudomonas* sp. 101 с измененной коферментной специфичностью с NAD⁺ на NADP⁺. Для этого отрицательно заряженный аминокислотный остаток аспарагиновой кислоты был заменён на положительно заряженный остаток глутамина, что улучшило связывание фермента с дополнительной фосфатной группой NADP⁺. Помимо этого, был получен NADP⁺-зависимый фермент, содержащий комплекс мутаций, повышающих стабильность (PseFDH D221Q SM4).

Аффинная хроматография является одним из наиболее эффективных методов очистки ферментов. Для связывания белка с носителем к ферментам добавляется последовательность из 6 аминокислотных остатков гистидина (His₆), однако, из литературных данных известно, что введение His₆ может оказывать влияние на свойства ферментов. Влияние His₆ на кинетические свойства было изучено в предыдущих работах. Целью данной работы было изучение влияния His₆ на стабильность трех формиатдегидрогеназ с His₆: PseFDH wt His₆, PseFDH D221Q His₆, PseFDH D221Q SM4 His₆.

Проведенные ранее в нашей лаборатории эксперименты показали, что данные ферменты с His₆ быстрее инактивируются при хранении, чем без His₆. Поэтому в рамках данной работы была изучена стабильность фермента в различных условиях и получены данные по кинетике термоинактивации трех ферментов. Результаты измерений показали, что константы скорости термоинактивации данного фермента совпадают со значениями для PseFDH, полученными ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-74-00146).

**Определение 20,20-дигидро-11-дезоксикортизола
в сыворотке крови больных дефицитом 11 β -гидроксилазы.**

Галицин А.П.

студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alexgakk@yandex.ru

В настоящее время одной из ведущих патологий сердечно-сосудистой системы является артериальная гипертензия, которая среди неинфекционной патологии населения является одной из основных причин ранней инвалидизации и преждевременной смерти.

АГ носит многофакторный характер. Одним из возможных звеньев патогенеза симптоматической гипертензии является врождённая дисфункция коры надпочечников (ВДКН). Она может выражаться в дефиците 11 β -гидроксилазы – фермента, расположенного на внутренней мембране митохондрий. Данный фермент осуществляет превращение 11-дезоксикортикостерона в кортикостерон и 11-дезоксикортизола в кортизол. Дефект 11 β -гидроксилирования приводит к недостатку выработки кортизола, гиперпродукции адренокортикотропного гормона (АКТГ), стимулируемому надпочечников и накоплению предшествующих ферментативному блоку 11-дезоксикортизола и 11-дезоксикортикостерона [1].

В качестве одного из наиболее вероятных факторов гормонального воздействия на артериальное давление рассматривается накопление в крови 20Н-дигидро-11-дезоксикортизола, обнаруженного ранее при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Однако данных о количественном содержании этого вещества в крови в настоящее время не имеется. Таким образом, целью данной работы было количественное определение 20,20-дигидро-11-дезоксикортизола в крови пациентов с дефицитом 11 β -гидроксилазы. Для этого был использован метод ВЭЖХ-МС/МС, аналогичный применяемому для анализа смеси приоритетных стероидов крови [2].

В результате было обнаружено, что у пациентов с нарушением функции 11 β -гидроксилазы и повышенным артериальным давлением содержание 20,20-дигидро-11-дезоксикортизола достигает 10 нмоль/л, в то время как у здоровых людей его количество лежит на уровне нижнего предела обнаружения (<10 пмоль/л). Таким образом, можно сделать вывод о возможной принадлежности данного соединения к подклассу минералкортикоидов, подавляющих синтез и активность вазодилаторов [3], что сопровождается увеличением реактивности сосудов и повышением АД.

Работа выполнена на базе лаборатории метаболомных исследований института персонализированной медицины ФГБУ НМИЦ эндокринологии Минздрава России.

Литература

1. И.И. Дедов В.А Петеркова. Детская Эндокринология. 2006. С. 250-252.
2. M. Peitzsch, T. Dekkers, M. Haase, F.C.G.J. Sweep, I. Quack, G. Antoch, G. Siegert, J.W.M. Lenders, J. Deinum, H. S. Willenberg, G. Eisenhofer. An LC–MS/MS method for steroid profiling during adrenal venous sampling for investigation of primary aldosteronism. Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology. 145 (2014) ,75–84.
3. Nicholas NR, Lloyd CJ, Mendelsohn FAO, Funder JW// Mol.Cell.Endocrinal. 1983, v.34, p.473-478.

Новый подход к детекции двухцепочечных ампликонов вирусной ДНК с помощью ДНК-наномашин

Гончарова Е.А., Лялина Т.А., Спелков А.А.

студентка, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, химико-биологический кластер,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: katerina.burmina@gmail.com

В настоящее время быстрая и экономичная диагностика вирусных инфекций затруднительна. Например, ПЦР (полимеразная цепная реакция) в реальном времени (рвПЦР) является дорогостоящим методом, требующим специализированной диагностической лаборатории и квалифицированного персонала. Сенсоры на основе дезоксирибозимов являются одной из альтернатив традиционным флуоресцентным гибридным зондам, а также имеют огромный потенциал в создании биосенсоров [1,3]. Использование изотермической амплификации с последующей детекцией двухцепочечных ампликонов ДНК (ДцА) дезоксирибозимными сенсорами является альтернативой рвПЦР-диагностике.

В нашем исследовании представлено создание биосенсора (ДНК-наномашин) на основе бинарного дезоксирибозима [2] для высокочувствительной и селективной детекции ДцА. ДНК-наномашин состоит из 3 цепей олигонуклеотидов, распознающих целевую ДНК (аналит), и флуоресцирующего субстрата (Fsub), олигонуклеотида, меченого FAM-меткой и гасителем, который расщепляется биосенсором только в присутствии аналита, после чего генерируется флуоресцентный сигнал.

В качестве аналита была выбрана последовательность канцерогенного вируса папилломы человека тип 16. Для анализа использовались два синтетических аналита (ВПЧ45 и ВПЧ180) длиной 45 и 180 нуклеотидов, соответственно. При этом ВПЧ45 принимает нестабильную двухцепочечную структуру ($\Delta G = -1.62$ ккал/моль, расчет произведен в программе Mfold), тогда как ВПЧ180 складывается в стабильную вторичную структуру с $\Delta G = -5.86$ ккал/моль (Mfold).

Для установления качества сборки ДНК-наномашин использовали агарозный гель-электрофорез. Далее проводилась инкубация (при температуре 50°C в буфере, содержащем 50mM HEPES, pH 7.4; 50mM MgCl₂, 20mM KCl, 120mM NaCl, 0.03% Triton X-100, 1% DMSO) биосенсора с аналитом и Fsub и последующая детекция с помощью спектрофлуориметра с кюветным отделением. ДцА были получены в ходе проведения ПЦР.

В ходе исследования был определен оптимальный дизайн биосенсора, проведена сборка ДНК-наномашин, показана зависимость флуоресцентного сигнала от дизайна биосенсора, определен минимальный предел чувствительности ВПЧ45 и ВПЧ180 (1 пМоль/л и 1,2 пМоль/л соответственно), осуществлена детекция ДцА с сигналом в 4,6 раз больше фона после 5 минутной инкубации.

Предложенная ДНК-наномашин – это биосенсор первого поколения для высокочувствительной и селективной детекции ДцА. Биосенсор также может использоваться для диагностики других инфекций, рака и наследственных заболеваний.

Литература

1. Gerasimova Y.V., Hayson A., Ballantyne J., Kolpashchikov D.M. A single molecular beacon probe is sufficient for the analysis of multiple Nucleic Acid Sequences // *Chembiochem*. 2010. No. 12. p. 1762-1768.
2. Kolpashchikov D.M. A binary deoxyribozyme for nucleic acid analysis // *Chembiochem*. 2007. No. 8. p. 2039-2042.
3. Mokany E., Bone S.M., Young P.E., Doan T.B., Todd A.V. MNAzymes, a versatile new class of nucleic acid enzymes that can function as biosensors and molecular switches // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. No. 3. p. 1051-1059.

Комплексообразование модифицированных ДНК-аптамеров с протромбином

Григорьева М.В.

студентка 2-го курса

Факультет Биоинженерии и Биоинформатики

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: marygrig27@gmail.com

Аптамеры – это одностебельные фрагменты ДНК и РНК. ДНК-аптамеры получили с помощью мощного метода селектирования SELEX (Systematic Evolution of Ligands by Exponential enrichment) [1]. Метод использует библиотеку случайных последовательностей нуклеиновых кислот и разработан для получения аптамеров на любую мишень, включая белки. По специфичности и аффинности аптамеры являются аналогами моноклональных антител, но их несомненное преимущество состоит в том, что аптамеры могут быть тиражированы химическим автоматическим синтезом [2]. В отличие от антител, сами аптамеры мало иммуногенны, что определяет интерес к их использованию в медицине для терапии и диагностики. Модифицированные аптамеры представляют большой интерес для диагностики, а также для создания биосенсоров. Исследуемые ДНК-аптамеры ингибируют тромбин и связываются с протромбином [3].

Цель работы - изучить взаимодействие ДНК-аптамеров, модифицированных флуоресцентными молекулами ФАМ и ТАМРА, в комплексах с протромбином.

Протромбин – крупный белок (72 кДа), который является предшественником тромбина в системе свертывания крови. Ингибиторы к тромбину связываются и с протромбином, то есть ингибируется система свертывания крови на более ранней стадии. Нами были получены комплексы протромбина с ДНК-аптамерами 5ТАМРАРЕ и 3ТАМРАРЕ, FAM3RE31 у которых флуоресцентные молекулы были присоединены на разные концы полярной олигонуклеотидной последовательности. С помощью электрофорезов в ПААГ в неденатурирующих условиях была проведена оценка стабильности данных комплексов. Константа диссоциации для 5ТАМРАРЕ-протромбин составила $0,37 \pm 0,002$ мкМ, для 3ТАМРАРЕ-протромбин – $0,21 \pm 0,002$ мкМ, для FAM3RE31-протромбин – $0,07 \pm 0,002$ мкМ.

Следовательно, эти результаты подтвердили специфичность образования комплексов флуоресцентно меченных аптамеров с протромбином и возможность их использования при создании биосенсоров.

Литература

1. Tuerk C and Gold L, Systematic evolution of ligands by exponential enrichment RNA ligands to bacteriophage T4 DNA polymerase, 1990, Science, 249,505-510;
2. Jayasena SD, Aptamers: An Emerging class of molecules that rival antibodies in diagnostics, 1999, Clinical Chemistry **45**, 1628-1650;
3. Spiridonova VA, Barinova KV, Glinkina KA, Melnichuk AV, Gainutdynov AA, Safenkova IV, Dzantiev BB, A family of DNA aptamers with varied duplex region length that forms complexes with thrombin and prothrombin, FEBS Letters (2015) 589(16), 2043-2049.

Разработка мультитаргетных агентов с противораковой активностью

Григорьева Т.А., Азуреева А.А., Чернявская Е.А

младший научный сотрудник

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

E-mail: rozentatiana@gmail.com

По мере развития методов противораковой терапии все более остро встает проблема появления химиорезистентных опухолей. Они могут быть нечувствительным к терапии изначально или приобретать такую способность непосредственно в ходе лечения.

Это явление связано с комплексной природой изменения метаболизма в опухолевых клетках. В случае нарушения одновременно нескольких механизмов требуется соответствующая обработка, а таргетные монопрепараты оказываются малоэффективны.

Изучение механизмов транспорта препаратов в опухолевых клетках позволило идентифицировать в качестве актуальной мишени гликопротеин Р. Он захватывает вещества в момент их проникновения в клетку и выбрасывает наружу, в результате многие потенциально активные противораковые препараты не могут попасть к месту проявления активности.

Анализ пространственной структуры известных ингибиторов гликопротеина Р позволил нам модифицировать биологически активные производные изоиндолинона (Рис. 1, А) с целью повышения их противораковой активности. Эти соединения провоцируют апоптоз раковых клеток путем реактивации белка р53 за счет предотвращения его связывания с Е3-лигазой MDM2. Серия оптимизированных производных изоиндолинона была синтезирована (Рис. 1, В) [1, 2].

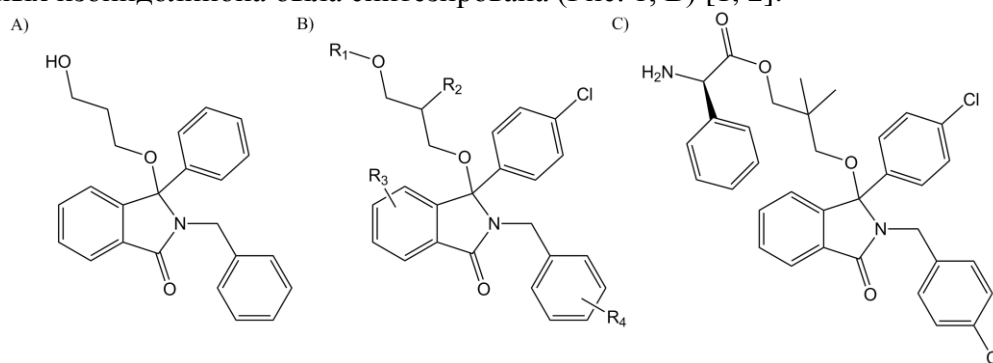


Рисунок 1. Биологически активные производные изоиндолинона.

Среди полученных соединений был идентифицирован сложный эфир (Рис. 1, С), эффективно подавляющий жизнедеятельность опухолевых клеток. При помощи имиджинговой системы Operetta и флуоресцентного красителя, взаимодействующего с нуклеозидным аналогом тимидина, было показано, что эфир подавляет пролиферацию опухолевых клеток в меньшей концентрации, чем неоптимизированное соединение (20 мМоль и 80 мМоль соответственно). Механизм противоракового действия соединений подтвержден с использованием модифицированной клеточной линии остеосаркомы человека (U2OS), которая отвечает на реактивацию р53 интенсивным зеленым свечением за счет экспрессии флуоресцентного белка GFP.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10358).

Литература

1. Григорьева Т.А., Гарабаджиу А.В., Трибулович В.Г. Диастереотропные производные хиральных алкоксиизоиндолинонов // Журнал общей химии. 2016. № 11. С. 1811-1818.
2. Grigoreva T.A., Novikova D.S., Petukhov A.V., Gureev M.A., Garabadzhiu A.V., Melino G., Barlev N.A., Tribulovich V.G. Proapoptotic modification of substituted isoindolinones as MDM2-p53 inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2017. № 27. С. 5197-5202.

**Модуляция термостабильности CBS-пирофосфатазы
адениновыми нуклеотидами**

Дельцов И. Д.

студент 3 курса

Московский Государственный Университет им. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: deltsovia@yandex.ru

Фермент пирофосфатаза (PPаза) катализирует гидролиз и синтез пирофосфата. Объектом изучения в представленной работе являлась гомодимерная PPаза бактерии *Desulfitobacterium hafniense*, каждая субъединица которой образована двумя каталитическими доменами (DНН и DННА2), между которыми находится активный центр, и регуляторной частью, состоящей из двух CBS-доменов и DRTGG-домена. Связывание АМР и АDР в CBS-доменах ингибирует, а связывание АТР и диаденозинтетрафосфата (Ар₄А) активирует фермент, однако механизм передачи сигнала между активными и регуляторными центрами неизвестен. Его определение осложнено трудностью получения кристаллической структуры полноразмерного белка (в том числе со связанным лигандом). Это вынуждает к поиску альтернативных методов наблюдения за структурными изменениями белка, вызываемых связыванием аденинового нуклеотида и заменой участвующих в нем аминокислотных остатков. Одним из них может служить определение температуры денатурации белка по связыванию им флуоресцентного красителя Sypro Orange (метод “Thermofluor”).

В представленной работе были подобраны оптимальные условия проведения эксперимента с целью определения температуры плавления белка и определены температуры плавления PPазы *D. hafniense* дикого типа, а также ее шести аланиновых мутантных вариантов (S266A, E267A, K269A, R276A, N312A, R334A). Было обнаружено уменьшение температуры плавления PPазы дикого типа в присутствии активатора Ар₄А на $7 \pm 2^\circ$ и ее увеличение на $3 \pm 1^\circ$ в присутствии ингибитора АDР. Это указывало на формирование менее стабильной структуры в присутствии активатора и более стабильной структуры в присутствии ингибитора. Было также обнаружено уменьшение температуры плавления у вариантов K269A и R276A на 5 ± 1 и $10 \pm 1^\circ$, соответственно, по сравнению с PPазой дикого типа, что, предположительно, указывает на участие аминокислотных остатков, подвергшихся замене, в межсубъединичном контакте фермента.

Работа выполнена в рамках гранта Российского Научного Фонда №17-74-10191 на базе НИИ ФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ.

Изучение взаимодействия муцина с лизоцимом

Емельянов Г.П., Филатова Л.Ю., Балабушевич Н.Г.

студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sdsupe@gmail.com

Мукоадгезивные полимеры являются основным компонентом систем доставки лекарств в органы, имеющие слизистые оболочки [1]. Муцин – гликопротеин массой более 1000 кДа является основным компонентом секретов слизистых оболочек [2]. Муцины рассматриваются в качестве мукоадгезивных носителей для доставки терапевтических агентов. Изучение взаимодействия муцина и бактериолитических ферментов является важной задачей для разработки антибактериальных препаратов.

Изучено взаимодействие муцина из желудка свиньи и лизоцима из куриных яиц. Для проведения исследования использовали комплекс физико-химических методов: УФ спектроскопия, динамическое рассеяние света, флуоресцентная спектроскопия.

Обнаружено ингибирующее действие муцина на лизоцим при концентрациях 0.3 - 3 мг/мл, при концентрациях 0.005 – 0.2 мг/мл муцин на активность фермента не влияет. Активность лизоцима определяли по скорости изменения мутности суспензии клеток *Micrococcus lysodeikticus* с A_{450} 0.7 единиц в натрий-фосфатном буфере (C_{NaCl} 137 мМ, C_{KCl} 2.7 мМ, $C_{Na_2HPO_4}$ 10 мМ, $C_{KH_2PO_4}$ 1.76 мМ, pH 7,4) при 37°C в присутствии различных концентраций муцина (0.005-3 мг/мл). Установлено, что ингибирование активности лизоцима муцином происходит по неконкурентному типу. Для этого исследовали зависимость активности лизоцима от концентрации субстрата при нескольких концентрациях лизоцима (0, 0.5 и 1.5 мг/мл) и спрямляли полученные зависимости в координатах Лайнуивера-Берка.

Для исследования связывания муцина с *Micrococcus lysodeikticus* исследовали зависимость дзета-потенциала клеточной суспензии от содержания муцина. В суспензии клеток (-30 мВ) с увеличением концентрации муцина происходит увеличение дзета-потенциала до значений, равных дзета-потенциалу муцина в водной среде (-15 мВ), что свидетельствует о наличии связывания муцина с клетками.

Для исследования связывания муцина с лизоцимом регистрировали спектры флуоресценции ФИТЦ-меченого лизоцима в смеси с муцином (0.1, 0.3, 1.0 мг/мл) и без него. Обнаружено, что с увеличением концентрации муцина происходит уменьшение интенсивности флуоресценции ФИТЦ-меченого лизоцима. Это подтверждает образование комплекса муцина с лизоцимом.

Таким образом, можно заключить, что при взаимодействии муцина с лизоцимом происходит образование комплекса, при этом происходит изменение активности и структуры фермента.

Литература

1. Mahajan P., Kaur. A., Aggarwal G., Narikumar S.I. Mucoadhesive Drug Delivery System // Int. J. Drug Dev. & Res. 2013, № 1 (5). P. 11–20.
2. Bansil R., Turner B. The biology of mucus: Composition, synthesis and organization // Adv. Drug Delivery Rev. 2017, V. 124. P. 3-15.
3. Sandberg T., Blom H., Caldwell K. Potential use of mucins as biomaterial coatings. I. Fractionation, characterization, and model adsorption of bovine, porcine, and human mucins // J. of Biochem. Mat. Res. 2009, V. 91. № 3. P. 762-772.

**Пилотный скрининг природных низкомолекулярных соединений
с потенциальной противоопухолевой активностью**

Жиркина И.В.,¹ Калинина М.А.²

студентка, 4 курс специалитета

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

²*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

E-mail: irina.zh.08@yandex.ru

По данным ВОЗ, рак является второй из основных причин смерти в мире. Почти каждый шестой человек умирает от онкологии. Поэтому сегодня поиск соединений с потенциальной противоопухолевой активностью является важной задачей для учёных.

Для обнаружения таких веществ сегодня широко используются фенотипические виды скрининга, при которых наблюдают за эффектом, оказываемым соединением на клетку, ткань или целый организм.[1] Высокопроизводительный скрининг позволяет проверять тысячи препаратов за достаточно короткий промежуток времени, тем не менее до сих пор продолжается поиск более простых, более дешёвых и более доступных методов анализа. Ранее в нашей лаборатории был разработан метод, основанный на оценке выживаемости опухолевых и нормальных флуоресцентных клеточных линий под действием низкомолекулярных соединений.[2] Наличие дифференциальной цитотоксичности у препаратов, выявленных с помощью такой тест-системы, было подтверждено с помощью МТТ-теста.

Для проведения первой части скрининга нами использовалась модель аденокарциномы легкого с флуоресцентными клеточными линиями A549 и VA13, экспрессирующими зелёный белок eGFP и красный белок Katushka2S соответственно. Эта модель позволила обнаружить несколько потенциально активных соединений. Данный метод скрининга был модифицирован параллельным использованием двух моделей опухоли и её микроокружения на основе сокультивируемых пар флуоресцентных клеточных линий: A549, VA13 и MCF, MCF10A (модель рака молочной железы). По итогам эксперимента из 1000 препаратов из коллекции природных соединений было выделено 6 веществ с дифференциальной цитотоксичностью, наличие которой было подтверждено МТТ-тестом.

Литература

1. Moffat J.G., Rudolph J., Bailey D. Phenotypic screening in cancer drug discovery — past, present and future // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2014. p. 1–15.
2. Kalinina M.A., Skvortsov D.A., Rubtsova M.P. et al. Cytotoxicity Test Based on Human Cells Labeled with Fluorescent Proteins: Fluorimetry, Photography, and Scanning for High-Throughput Assay // *Molecular Imaging and Biology.* 2018, 20(3). p. 369–377.

Изучение связывания онкоциновых производных хлорамфениколамина с рибосомами *E. coli* расчетными и экспериментальными методами

Завьялова С.А.

студент 6 курса

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

zavialovasofi@gmail.com

Механизм действия многих антибиотиков заключается в остановке биосинтеза бактериального белка, соответственно главной мишенью большинства из них является рибосома. Важными структурными элементами рибосомы являются пептидил-трансферазный центр (ПТЦ), который катализирует синтез полипептида, и рибосомный туннель (РТ), который обеспечивает выход синтезируемой полипептидной цепи из рибосомы и участвует в регуляции трансляции. Сайты связывания многих антибиотиков, в том числе хлорамфеникола, расположены в ПТЦ и РТ. Также недавно было установлено, что в РТ связываются такие антимикробные пролин-богатые пептиды, как онкоцины [1].

Модификации нуклеотидов рРНК и аминокислотных остатков белков, формирующих стенки РТ, приводят к возникновению бактериальной устойчивости к антибиотикам, поэтому возникает необходимость получения новых ингибиторов трансляции с улучшенными свойствами. Одним из подходов к созданию таких соединений является сочетание в структуре одной молекулы фрагментов антибиотиков, связывающихся в разных сайтах рибосомы.

В данной работе синтетическим путем были получены конъюгаты хлорамфениколамина с фрагментами антимикробного пептида онкоцина, в структуре которых остатки пептидов присоединены к аминогруппе амфеникольной части молекулы через линкер. Длина и структура линкера была подобрана с помощью статического моделирования и молекулярного докинга, основываясь на рентгеноструктурных данных комплексов рибосомы с хлорамфениколом и онкоцином. Получение конъюгатов включало гидролиз хлорамфеникола до хлорамфениколамина, синтез монофлуоренилметилового эфира бутан- и пентандиовой кислот; синтез пептидных производных хлорамфениколамина на твердой фазе. Способность конъюгатов хлорамфениколамина с фрагментами онкоцина формировать комплексы с рибосомой была изучена по вытеснению флуоресцентного производного эритромицина из его комплекса с рибосомами *E. coli*. Полученные данные из эксперимента по вытеснению были сопоставлены с данными молекулярного докинга, что позволило предложить вероятный механизм взаимодействия синтезированных соединений с элементами рибосомного туннеля.

Литература

1. Raktim N Roy, Ivan B Lomakin, Matthieu G Gagnon, Thomas A Steitz. The mechanism of inhibition of protein synthesis by the proline-rich peptide oncocin // nature structure & molecular biology, 22, 466-469.

Композитные наночастицы на основе берлинской лазури как каталитические метки для иммуноферментного анализа

Зарочинцев А.А., Комкова М.А.

студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: DP4K0H@mail.ru

В настоящее время перспективны исследования в сфере разработки нанозимов – наночастиц (НЧ), имитирующих активность ферментов. Особенно интересна имитация активности пероксидазы хрена – фермента, наиболее используемого в иммуноферментном анализе (ИФА) в качестве каталитической метки. Такие наночастицы должны обладать присущими ферментам специфичностью и сохранять активность в физиологических рН (7.0-7.5). Среди известных нанозимов с пероксидазной активностью [1] данными характеристиками обладают только наночастицы на основе берлинской лазури (БЛ), синтезированные каталитически. Данные нанозимы обладают активностью, превосходящей активность пероксидазы хрена [2], однако для использования в ИФА их необходимо функционализировать для конъюгации с антителом.

В данной работе впервые предложен метод функционализации получаемых наночастиц путём использования мономеров проводящих полимеров (анилин и 3,4-(2-(азидометил)этилендиоки)тиофен) в качестве восстановителя для смеси Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Восстанавливая смесь солей до берлинской лазури, мономеры претерпевают окислительную полимеризацию, превращаясь в проводящие полимеры. Данный метод позволяет функционализировать получаемые нанозимы на стадии их синтеза, а также, варьируя концентрации реагентов, контролировать их диаметр (32-59 нм).

Полученные наночастицы являются композитными, что подтверждают данные Рамановской спектроскопии. Кроме того, они обладают повышенной коллоидной стабильностью в сравнении с нефункционализированными НЧ БЛ. Об этом свидетельствует повышение дзета-потенциалов до 3 раз (-33.3 мВ).

Кинетику реакции восстановления H_2O_2 , катализируемой синтезированными наночастицами в присутствии 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ), наиболее используемого субстрата для пероксидазы хрена, исследовали спектрофотометрически по накоплению полностью окисленной формы ТМБ, ТМБ^{2+} . Зависимость начальной скорости реакции от концентрации ТМБ подчиняется уравнению Михаэлиса-Ментен. Рассчитанные $k_{\text{кат}}$ пропорциональны объёму, то есть пероксид водорода проникает в объём нанозима. Для частиц средним диаметром 46 нм $k_{\text{кат}}$ составляет 460 с^{-1} (для пероксидазы хрена в идентичных условиях – 220 с^{-1}). Кроме того, в отсутствие H_2O_2 не было зарегистрировано окисления ТМБ. Это говорит о том, что полученные наночастицы не проявляют оксидазную активность.

Функционализация наночастиц amino- и азидогруппами позволит ковалентно связать их с антителами. В совокупности с высокой стабильностью и специфичностью полученных частиц это открывает возможности их использования в ИФА в качестве каталитических меток как более надёжную альтернативу пероксидазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант # 18-33-00392.

Литература

1. Wei H., Wang E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes. // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42. – № 14. – P.6060-6093.
2. Komkova M.A., Karyakina E.E. Karyakin A.A., Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase // JACS, 2018, 140, pp. 11302-11307.

**Исследование кинетических параметров гидролиза субстратов
с внутренним тушением флуоресценции
под действием ангиотензин-превращающего фермента человека**

Зеленский И.П.

студент 6 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Greenzip@yandex.ru

Ангиотензин-превращающий фермент (АПФ) – широко распространённая в организме металлопротеиназа, выполняющая разные физиологические функции в организме. АПФ содержит два домена в составе одной полипептидной цепи, каждый из которых содержит свой активный центр.

В работе использовали три субстрата с внутренним тушением флуоресценции (FRET): Abz-FRK(Dnp)P-OH (FRK), Abz-LFK(Dnp)-OH (LFK) и Abz-SDK(Dnp)P-OH (SDK). Использование FRET-субстратов дает возможность наблюдать за реакцией гидролиза в реальном времени. Ранее было показано, что FRK-субстрат в одинаковой степени гидролизует отдельными доменами рекомбинантного АПФ человека. Остальные субстраты специфичны к определенному домену рекомбинантного АПФ человека: LFK преимущественно гидролизует под действием N-домена, а SDK – С-домена.

На сегодняшний день механизм гидролиза FRET-субстратов под действием нативного АПФ человека не установлен. Знание механизма важно не только с фундаментальной точки зрения, но и для возможного определения доменной специфичности ингибиторов АПФ как потенциальных лекарственных препаратов, а также для правильной оценки вклада доменов в общую каталитическую активность фермента.

Целью данной работы является определение кинетических параметров гидролиза FRET-субстратов под действием соматической и однодоменных форм нативного АПФ человека с целью последующего анализа механизма совместного функционирования активных центров соматического фермента при гидролизе FRET-субстратов.

В результате работы были выделены и охарактеризованы соматическая форма и N-домен АПФ человека, а также были определены кинетические характеристики реакций гидролиза FRET-субстратов соматическим АПФ.

Полученные нами кинетические параметры гидролиза FRET субстратов под действием АПФ человека сравнили с соответствующими данными для рекомбинантного фермента, а также с уже имеющимися данными для соматического АПФ быка. Оказалось, что каталитические константы гидролиза субстратов под действием АПФ человека существенно отличаются от соответствующих данных для АПФ быка, а именно, FRK меньше в 3 раза, SDK меньше в 20 раз, а LFK больше в 4 раза при гидролизе под действием АПФ человека. При этом константы Михаэлиса в реакциях гидролиза FRK и SDK больше, а для LFK меньше. Полученные данные иллюстрируют вполне ожидаемые отличия между кинетическими характеристиками АПФ разных млекопитающих. Оказалось также, что каталитические константы гидролиза всех трех субстратов под действием нативного АПФ человека отличаются от значений, полученных для его рекомбинантной формы. Так, каталитическая константа гидролиза FRK субстрата в 10 раз ниже в случае нативного АПФ, LFK в 3 раза, а SDK в 40 раз. Значения констант Михаэлиса при гидролизе FRK и LFK под действием нативного АПФ больше, а в случае SDK близки. Таким образом, выявлены различия в кинетических характеристиках нативного и рекомбинантного АПФ человека. Однако мы не можем исключить того, что данные различия могут быть связаны с отличием в условиях проведения реакций гидролиза.

**Одностадийный метод выделения ДНК из образцов почвы различного состава
для проведения ПЦР-диагностики**

Зыбин Д.И.,¹ Капустин Д.В.²

аспирант, 1 год обучения

¹*МИРЕА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.*

Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: mithtchem@gmail.com

При выделении ДНК из различных природных источников для молекулярной диагностики исследователям неминуемо приходится сталкиваться с проблемой удаления из полученных образцов ингибиторов ДНК-полимеразы, таких, например, как хлорофиллы, гемоглобин, полисахариды, гуминовые кислоты и другие [1]. В настоящее время отмечается высокая потребность в новых современных методах, позволяющих не только экстрагировать целевую ДНК высокой степени чистоты, но также снижать время, затрачиваемое на проведение этой процедуры. Методы выделения нуклеиновых кислот из биологических смесей сложного состава, как правило, основаны на многостадийных протоколах, предусматривающих сорбцию выделяемого компонента смеси на специальном сорбенте с последующими стадиями отмывки от примесей и элюцией нуклеиновой кислоты. В лаборатории «Полимеры для биологии» ИБХ РАН разработан метод одностадийной экстракции ДНК, позволяющий проводить выделение с высокой степенью чистоты. Метод основан на использовании полианилинсодержащих сорбентов. Как было описано в ряде работ [2], полианилиновые (ПАНИ) покрытия не удерживают ДНК, частично удерживают РНК и обратимо сорбируют белки. Благодаря этим свойствам представляется возможным разрабатывать одностадийные протоколы экстракции ДНК, незначительно изменяя схему выделения в зависимости от сложности биологического образца и количества присутствующих в нем ингибиторов полимеразной цепной реакции (ПЦР).

Особый практический интерес представляют способы выделения биополимеров из почв. Около 60% всех органических веществ почвы составляют гуминовые вещества. Традиционно их разделяют на три фракции: гуминовые кислоты, растворимые в щелочной среде и не растворимые в кислотах, фульвокислоты, растворимые в водных щелочных и кислых средах, и гумин, нерастворимый в водных, щелочных и кислых средах. Настоящая работа посвящена разработке одностадийного метода выделения ДНК из почв, очищенной от гуминовых и фульвокислот, поскольку последние являются мощными ингибиторами ПЦР. Метод основан на использовании ПАНИ-содержащих кремнеземных сорбентов в сочетании с полиальгинатными микросферами.

В исследовании использовали следующие методы физико-химического анализа: спектрофотометрию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, электрофорез в полиакриламидном и агарозном гелях. Степень чистоты выделенной ДНК также оценивали, проводя ПЦР с выделенной ДНК.

В результате исследования удалось разработать эффективный метод выделения/очистки ДНК из образцов почвы, содержащей гуминовые кислоты и фульвокислоты.

Литература

1. Лопухов Л.В., Эйдельштейн М.В. Полимеразная цепная реакция в клинической микробиологической диагностике // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2000, т. 2, №3, с. 96-106.
2. Liaw D-J., Yagudaeva E., Prostyakova A., Zybin D., Ischenko A., Zubov V., Kapustin D. Sorption behavior of polyaramides in relation to isolation of nucleic acids and proteins // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016, №145. p. 912–921.

Определение констант связывания ДНК-аптамеров с гемагглютинином вируса гриппа и разработка SERS-аптасенсора для его обнаружения

Иванов Н.М., Новосельцева А.А.

студент, 6 курс специалитета

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nm-ivanov@live.com

Гемагглютинин — один из двух основных поверхностных белков вируса гриппа, в значительной мере определяющий его инфекционные и антигенные свойства [1]. Аптамеры являются короткими синтетическими олигонуклеотидами, обладающими третичной структурой и способностью связываться с мишенью высокоаффинно и специфично. В литературе описаны несколько ДНК-аптамеров к гемагглютинуину [1-3]. На их основе были разработаны сенсоры для обнаружения вируса гриппа [1], однако, экспрессные методы проигрывают в чувствительности по сравнению с ИФА, применяемым в клинической практике. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, SERS) даёт возможность достичь усиления сигнала от метки в 10^6 - 10^9 раз за счёт плазмонного резонанса на наноструктурах металлов [4]. Сочетание высокой аффинности аптамеров с уникальной чувствительностью SERS перспективно для создания аптасенсоров для детектирования вируса гриппа А.

Для определения кажущихся констант связывания аптамеров с гемагглютинином в составе цельных вирусных частиц была разработана оригинальная методика на основе аптаферментного анализа (аналога ИФА). Известные из литературы и модифицированные аптамеры были протестированы на связывание с широким набором штаммов вируса гриппа А. Парамиксовирусы и существенно отличающийся по антигенным свойствам вирус гриппа В были использованы как отрицательный контроль. Для аптамера RHA0385 и его аналогов с измененной последовательностью были определены константы связывания с помощью метода поверхностного плазмонного резонанса (SPR).

Был выбран 28-нуклеотидный аптамер с широкой штамм-специфичностью и высокой константой связывания. На его основе был создан прототип SERS-аптасенсора для обнаружения вируса гриппа. На кремниевой подложке, покрытой SiO_2 и наноструктурированным слоем серебра, собирали тройной комплекс из тиомодифицированных аптамеров, вируса гриппа и меченых Раман-активной меткой аптамеров. Разработанный SERS-аптасенсор обладал широкой штамм-специфичностью и пределом обнаружения ниже, чем у используемых экспресс-методов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-74-10019.

Литература

1. Zavyalova E., Kopylov A. Aptamers to hemagglutinin: a novel tool for influenza virus recognition and neutralization // *Curr. Pharm. Des.* 2016, №22, p. 1–19.
2. Musafia B., Oren-Banaroya R., Noiman S. Designing anti-influenza aptamers: novel quantitative structure activity relationship approach gives insights into aptamer – virus interaction // *PLoS One.* 2014, V. 9, № 5, E97696, p. 1–13.
3. Shiratori I., Akitomi J., Boltz D.A., Horii K., Furuichi K., Waga I. Selection of DNA aptamers that bind to influenza A viruses with high affinity and broad subtype specificity // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 2014, № 443, p. 37–41.
4. Kukushkin V.I., Van'kov A.B., Kukushkin I.V. Long-range manifestation of surface-enhanced Raman scattering // *JETP Let.* 2013. V. 98. № 2. P. 64–69.

**Гликопротеин, имеющий сходство с ингибитором пептидазы Кунитца,
локализуется в плазмодесме и участвует в контроле ее пропускной способности
в условиях стресса**

Камарова К.А., Ершова Н.М.

аспирант 1 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия
E-mail: kamila.kamarova@gmail.com; ershovanatalie@gmail.com*

Плазмодесма (ПД)- это уникальная клеточная структура, пересекающая клеточную стенку и соединяющая цитоплазму и эндоплазматический ретикулум соседних клеток. ПД обеспечивает контролируемый симпластический обмен белков, РНК и сигнальных молекул между клетками растений. Растения с помощью ПД осуществляют целостную реакцию в процессе своего роста и в ответ на стрессовые факторы окружающей среды. Механизм связи между стрессом и функцией ПД до конца не ясен.

Недавно в листьях табака мы обнаружили ген и кодируемый им белок, имеющий гомологию с ингибитором протеазы Кунитца, экспрессия которого резко повышается в ответ на стрессовые воздействия (KPIIP, Kunitz protease inhibitor like protein)^{1,2}. В этой работе мы выявили, что KPIIP является гликопротеином и имеет сигнальную последовательность, направляющую белок в клеточную стенку при участии мембранной системы аппарата Гольджи. Была проведена серия экспериментов, подтверждающих способность KPIIP усиливать межклеточный транспорт. Для исследования участия аппарата Гольджи в биогенезе KPIIP мы использовали два экспериментальных подхода: (а) сайт направленный мутагенез, предотвращающий N-гликозилирование KPIIP, заключающийся в замене на Ala ключевой для присоединения гликана аминокислоты Asn, (б) присоединение к С-концу KPIIP последовательности Lys-Asp-Glu-Leu, препятствующий его секреции.

Полученные нами результаты убедительно подтвердили важную роль аппарата Гольджи не только во внутриклеточном трафике KPIIP, но и проявлении им способности «открывать» ПД. Оказалось, что присутствие N-связанных углеводных остатков в составе KPIIP необходимо для его функционирования. Мы предполагаем, что KPIIP, отсутствующий в интактном листе, появляется в клетке после воздействия стресса, чтобы «открыть» ПД для усиленного межклеточного транспорта сигнальных молекул в окружающие ткани и продуктов фотосинтеза в точку роста.

Работа поддержана грантами РФФИ 18-34-00576 и 17-29-08012.

Литература

1. Sheshukova, E. V.; Komarova, T. V.; Ershova, N. M.; Shindyapina, A. V.; Dorokhov, Y. L. An Alternative Nested Reading Frame May Participate in the Stress-Dependent Expression of a Plant Gene. *Front. Plant Sci.* 2017, 8, 2137.
2. Sheshukova, E. V.; Komarova, T. V.; Ershova, N. M.; Bronstein, A. M.; Dorokhov, Y. L. The Expression of Matryoshka Gene Encoding a Homologue of Kunitz Peptidase Inhibitor Is Regulated Both at the Level of Transcription and Translation. *Biochemistry (Moscow)* 2018, 83 (10), 1255–1262.

**Получение линии клеток человека с регулируемым уровнем белка Ku70
для исследования его роли в репликации ВИЧ-1**

Капитонова М. А.¹, Атемасова А.А.², Зотова А.А.²

студентка, 5 курс специалитета

- 1. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия;*
- 2. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия;
E-mail: kapitonowamarya@yandex.ru*

Белок Ku70 вместе с белком Ku80 составляют гетеродимер Ku, являющийся одним из компонентов системы репарации двуцепочечных разрывов в ДНК по пути негомологичного соединения концов (non-homologous end-joining repair (NHEJ)). До сегодняшнего момента наблюдается достаточно противоречивая картина в исследованиях роли Ku70 в процессе репликации ВИЧ-1. Так в работе [1] было показано, что нокаут гена белка Ku70 (XRCC6) приводил к усилению вирусной инфекции, однако в работе [2] уменьшение количества Ku70 в клетках снижало эффективность репликации.

В связи с участием Ku70 в процессах репарации, а также в других важных метаболических путях, полный нокаут гена XRCC6 летален для клеток. Для решения данной проблемы на основе лабораторной линии клеток НЕК 293Т с помощью системы CRISPR/Cas9 и метода SORTS (Surface Oligopeptide knock-in for Rapid Target Selection) нами была получена уникальная клеточная линия НЕК 293-Ku70-AID, в которой С-конец белка Ku70 был слит с ауксин-индуцибельным дезроном (AID), полученным из транскрипционного репрессора растений IAA17 (auxin-responsive protein) и работающего в паре с белком osTIR1 (transport inhibitor response 1). При добавлении к таким клеткам растительного гормона ауксина, не влияющего на метаболизм нерастительных клеток, должна происходить протеасомная деградация слитого белка Ku70-AID, приводящая к временному, но полному отсутствию Ku70 в клетках. Были выделены отдельные клоны клеток НЕК 293-Ku70-AID, и из них был выбран клон, в котором вообще не наблюдалась экспрессия эндогенного Ku70. Анализ уровня Ku70 проводили методом Вестерн-блот. Далее была произведена трансдукция клеток плазмидой, в которой ген белка osTIR1 был встроен в лентивирусный вектор pUCHR-IRES-GFP с целью дальнейшей селекции клеток по флуоресценции GFP (green fluorescent protein). К полученной культуре клеток добавляли ауксин и спустя 12 часов методом Вестерн-блот оценивали изменение в количестве белка Ku70 в клетках. Далее исследовали кинетику деградации этого белка, определяя его количество через разные промежутки времени (15 и 30 мин, 1, 2, 4 и 8 ч).

Таким образом, впервые получена линия клеток НЕК 293Т, в которой можно управлять уровнем важного для многих клеточных процессов белка Ku70. В дальнейшем эта линия будет использована для детального анализа роли Ku70 в репликации ВИЧ-1.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.м.н. Мазурову Д.В. и д.х.н. проф. Готтих М.Б. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ № 18-14-00333 и РФФИ № 18-29-07052.

Литература

- Hiltquist J.D., et al. A Cas9 Ribonucleoprotein Platform for Functional Genetic Studies of HIV-Host Interactions in Primary Human T Cells // Cell Rep. 2016, № 17. p. 1438-1452.
- Knyazhanskaya, E.S., et al. Characterization of HIV-1 integrase interaction with human Ku70 protein and initial implications for drug targeting // Mol. Biol. 2016, № 50. p. 639–654.

**Получение рекомбинантных белков человека SFPQ и NONO
и характеристика их взаимодействия с TAR РНК ВИЧ-1**

Кихай Т.Ф.

студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: kih.t1996@yandex.ru

В настоящее время существуют эффективные препараты, замедляющие развитие ВИЧ-инфекции, однако, это заболевание продолжает активно распространяться и остается опасным и неизлечимым. В этой связи детальное исследование молекулярных механизмов репликации ВИЧ остается актуальной задачей для поиска новых возможностей подавления вируса. В частности, малоизученным остается вопрос регуляции вирусной латентности, которая является основной причиной принципиальной невозможности полного излечения ВИЧ-инфицированных пациентов. После интеграции вирусной кДНК в геном клетки элонгация транскрипции вирусного генома происходит только после связывания TAR (trans-activation response)-элемента, расположенного на 5'-конце синтезируемой РНК, с вирусным регуляторным белком Tat (trans-activator of transcription). Однако, не до конца понятно, как происходит активация транскрипции «спящего» интегрированного вируса (в латентной фазе), когда белок Tat в клетке не должен синтезироваться. Предполагается, что снятие транскрипционного блока и переход в стадию элонгации, может активироваться с помощью клеточных белков. Скорее всего, эти белки должны формировать прямой или опосредованный комплекс с TAR РНК.

Руководствуясь этим, ранее в нашей лаборатории было проведено масс-спектрометрическое исследование TAR-связывающей белковой фракции из лизатов ядер клеток НЕК 293Т и были идентифицированы клеточные белки SFPQ (Splicing factor, proline- and glutamine-rich) и NONO (Non-POU domain-containing octamer-binding protein), взаимодействующие с TAR РНК. Основная роль этих белков в клетке - участие в формировании параспеклей, ядерных телец, предположительно связанных со сплайсингом мРНК и деградацией неверно процессированных мРНК. Также известно, что SFPQ и NONO являются партнерами и образуют в клетке гетеродимерный комплекс.

Целью настоящей работы стало исследование взаимодействия синтетической TAR РНК с рекомбинантными белками SFPQ и NONO и их гетеродимером. Для этого сконструированы и получены вектора прокариотической экспрессии белков SFPQ и NONO с разными аффинными тагами. Проведен подбор оптимальных условий экспрессии и выделения этих белков, а именно выбрана клеточная линия и состав питательной среды, подобрана температура роста культуры, концентрация индуктора и время индукции. Также варьировали условия лизиса клеток и условия выделения белка с помощью аффинной хроматографии. В результате получены белки SFPQ и NONO и их гетеродимер. Изучено связывание полученных белков с синтетической TAR РНК. Для характеристики специфичности связывания также изучено взаимодействие SFPQ и NONO с мутантным вариантом TAR РНК, не содержащим выпетливания, необходимого для связывания белка Tat.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Агапкиной Ю.Ю. за помощь в выполнении работы.

Влияние структуры N-концевой последовательности на экспрессию и термостабильность ФДГ из дрожжей *Ogataea parapolymorpha*
Ковалевский Р.П., Савин С.С., Тишков В.И., Пометун А.А.

студент 6 курса

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

E-mail: rpkovalevskiy@gmail.com

NAD⁺-зависимая формилдегидрогеназа (ФДГ, КФ 1.2.1.2) – фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий реакцию окисления формил-иона до углекислого газа при сопряжённом восстановлении NAD⁺ до NADH. В процессах тонкого органического синтеза (включая хиральный) с помощью оксидоредуктаз, использующих NADH в качестве субстрата, ФДГ часто используется для регенерации восстановленного кофактора. В нашей лаборатории в течение многих лет ведётся активное и систематическое изучение NAD⁺-зависимых ФДГ из различных источников.

Ранее в нашей лаборатории был клонирован и экспрессирован в клетках *E.coli* ген ФДГ из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1 (ОраФДГ). В исходном гене первой аминокислотой является остаток лизина, что, согласно правилу Варшавского, должно приводить к достаточно быстрой деградации фермента в клетке после биосинтеза. Для повышения операционной стабильности ОраФДГ в клетке нами были получены два варианта рекомбинантного фермента, у которых в последовательность гена на N-конце был добавлен еще один триплет, кодирующий дополнительную аминокислоту. (ОраФДГ1 и ОраФДГ2 соответственно). Была проведена экспрессия двух форм фермента в клетках *E.coli*, в ходе которой было установлено, что уровень экспрессии ОраФДГ2 в 1,5 раза выше, чем ОраФДГ1. Далее ОраФДГ1 и ОраФДГ2 были выделены в высокоочищенном состоянии и изучены их свойства. Было установлено, что обе формы ОраФДГ обладают высокой термостабильностью, уступая по этому параметру только ФДГ из бактерий *Pseudomonas* sp.101 и *Staphylococcus aureus*. Также было показано, что при практически одинаковых кинетических параметрах ОраФДГ2 при повышенных температурах обладает более высокой (в 2-5 раз) температурной стабильностью, чем ОраФДГ1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-34-20098).

Исследование включения в микросферы ватерита комплексов муцина и доксорубицина

Коваленко Е.А.

студентка, 4 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sholina-katya@mail.ru

Доксорубицин (Докс) относится к группе антрациклиновых антибиотиков и широко применяется в качестве противоопухолевого лекарственного средства. Докс состоит из полициклического антрациклинового ядра и углеводного остатка даунозамина, который содержит аминогруппу. Основным недостатком Докс при использовании является высокая токсичность не только для опухолевых клеток, но и для здоровых тканей, поэтому активно ведутся работы по созданию иммобилизованных форм антибиотика. Одна из перспективных систем доставки Докс (pI 8,6) основана на использовании нано- и микрочастиц на основе разного рода матриц с включением противоположно заряженных полиэлектролитов.

Высокопористые микросферы ватерита могут быть использованы в качестве контейнеров для пролонгированного и рН-контролируемого высвобождения биологически активных веществ (БАВ). Известно, что непосредственно Докс плохо включается в микросферы ватерита. В данной работе для улучшения включения Докс в микросферы было использовано соосаждение антибиотика в комплексе с противоположно заряженным муцином при формировании микросфер ватерита.

Муцин (pI~3-4) – один из важнейших компонентов слизистых оболочек, принадлежащих к группе гликопротеинов. Благодаря наличию сиаловых кислот муцин имеет в нейтральных и щелочных условиях отрицательный заряд, что может способствовать удерживанию в микросферах ватерита положительно заряженных низкомолекулярных БАВ [1], а также обеспечить мукоадгезивные свойства частиц, что важно для увеличения биодоступности лекарственных препаратов при мукозальном применении.

Для подтверждения процесса комплексообразования исследовали ИК-спектры муцина, варьируя концентрацию муцина от 2 до 4 мг/мл при постоянной концентрации Докс (0,1 мг/мл). Карбоксильные группы муцина при комплексообразовании с аминогруппой переходят в карбоксилат-ионы, имеющие в ИК-области характерную полосу поглощения 1339 см^{-1} . Увеличение содержания муцина приводило к усилению сигнала от колебания карбоксилат-иона с выходом на плато, что, по-видимому, связано с образованием связи с Докс. После определения содержания сиаловых кислот в муцине рассчитан состав комплекса гликопротеин-Докс. Количество сиаловых кислот в муцине соотносилось с количеством амино-групп в Докс как 1:1.

Исследовано совместное включение в микросферы ватерита муцина и Докс при соосаждении. При возрастании концентрации муцина с 0 до 4 мг/мл увеличивалось включение Докс от 3 до 25%.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии при взаимодействии муцина с Докс наблюдается комплексообразование, что объясняет увеличение включения антибиотика в микросферы ватерита при соосаждении с возрастанием концентрации гликопротеина.

Литература

1. Balabushevich N.G., Sholina E.A., Mikhailchik E.V., Filatova L.Y., Vikulina A.S., Volodkin D. Self-assembled mucin-containing microcarriers via hard templating on CaCO_3 crystals // *Micromachines*. 2018, 6 (9), p. 307.

**Исследование физико-химических свойств комплексов включения
ципрофлоксацина с производными β -циклодекстрина**

Копнова Т.Ю., Скуредина А.А., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tatiana.kopnowa@yandex.ru

Ципрофлоксацин (ЦФ) относится к антибактериальным препаратам (АБП) группы фторхинолонов (ФХ), их действие основано на избирательном ингибировании ДНК гиразы бактериальных клеток, не оказывая влияния на ДНК топоизомеразы клеток млекопитающих [1]. Механизм действия ФХ отличен от такового для других АБП, что позволяет эффективно использовать их в терапии резистентных форм туберкулеза. Однако, применение ЦФ сопряжено с проявлением побочных эффектов. Наиболее остро данная проблема проявляется в случае таких тяжелых инфекций, как туберкулез, когда требуется длительная медикаментозная терапия с применением высоких дозировок препарата. Токсичность ЦФ можно снизить за счет снижения терапевтической дозы путем оптимизации фармакокинетических характеристик препарата за счет создания новых систем доставки препарата. Для разработки новых лекарственных форм с высокой биодоступностью нами предложен эффективный способ получения комплексов включения ЦФ с производными β -циклодекстрина (β -ЦД) [2,3]. Производные ЦД одобрены FDA и показали себя как перспективные носители лекарственных средств, так как увеличивают биодоступность и растворимость препарата, позволяет варьировать фармакокинетические свойства лекарственного средства.

Заместители в ЦД имеют значительную роль: влияют на K_{dis} и физико-химические свойства комплекса, регулируют селективность по отношению к лекарству. Актуальной является задача определения влияния заместителя в β -ЦД на эффективность комплексообразования с молекулой ЦФ.

В работе было изучено влияние pH и полярности среды на состояние функциональных групп ЦФ методом ИК-спектроскопии Фурье. Были получены комплексы ЦФ с тремя производными β -ЦД: 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином (ГПЦД), метил- β -циклодекстрином (МЦД) и сульфобутиловым эфиром β -циклодекстрином (СБЕЦД). Методами УФ-спектроскопии и ИК-спектроскопии Фурье были рассчитаны константы диссоциации комплексов K_{dis} с ЦФ, которые составляют порядка 10^{-4} М. Установлено, что комплекс образуется за счет включения ароматического остова ФХ в гидрофобную полость ЦД и дополнительно стабилизируется взаимодействиями вне полости ЦД. Согласно полученными K_{dis} ЦФ, по-видимому, участвует в образовании гидрофобных взаимодействий с гидрофобными заместителями ЦД, но не образует ионных связей с сульфо-группой СБЕЦД. В случае комплексообразования фторхинолона моксифлоксацина (МФ) с СБЕЦД, напротив, наблюдалась стабилизация комплекса за счет взаимодействия между протонированным гетероциклом МФ и окружающими его сульфо-группами СБЕЦД [3]. Подобные выводы открывают возможности для детального понимания механизмов стабилизации комплексов за счет варьирования структуры ФХ, что позволит создавать системы доставки лекарственных средств с регулируемой скоростью высвобождения препарата, что необходимо для обеспечения высокоэффективной терапии.

Литература

1. Sharma, P. C., Jain, A., Jain, S. Ciprofloxacin: review // J. of Enzyme Inhibition and Medic. Chem., 2010. V. 25(4), P. 577–589.
2. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Kudryashova E.V. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2017. V. 43. № 5. P. 487-501.
3. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov I.V., Kudryashova E. V. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. P. 1-12.

Иммобилизация производных хлорина e_6 на хитозан

Короткова Н.А.

студент, 2 курс магистратуры

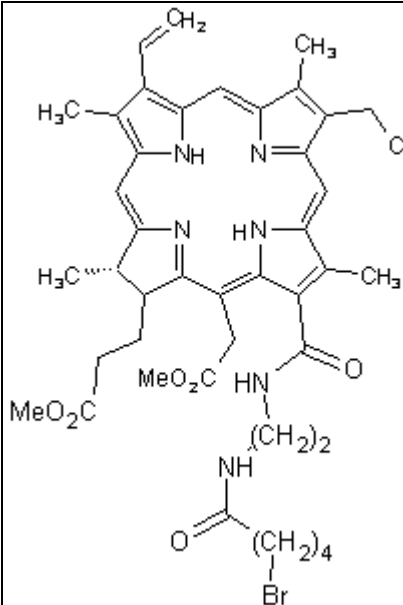
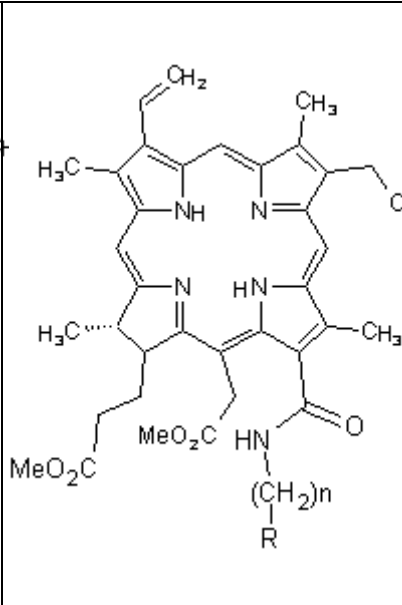
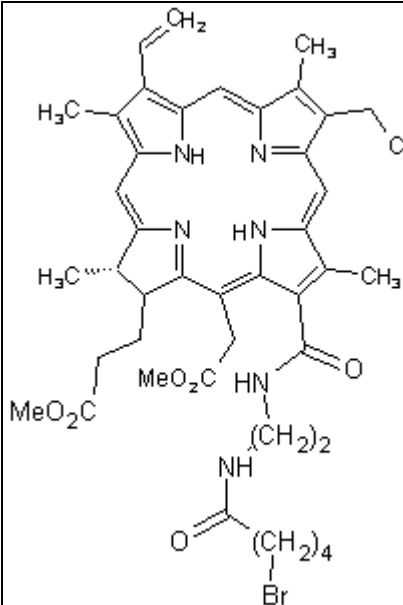
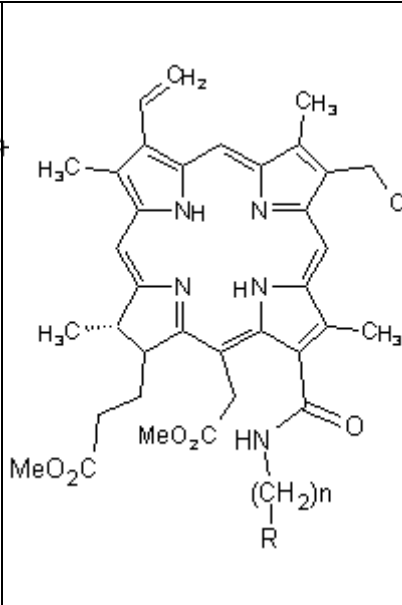
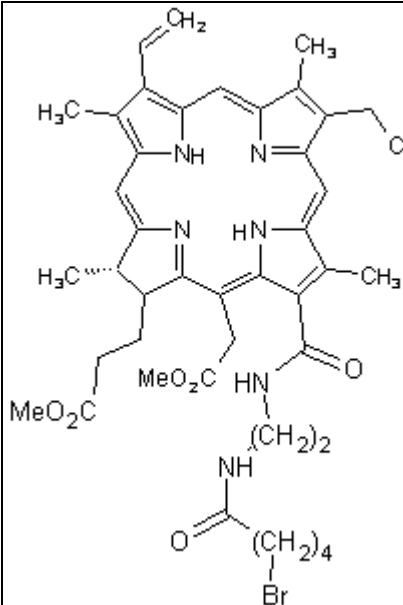
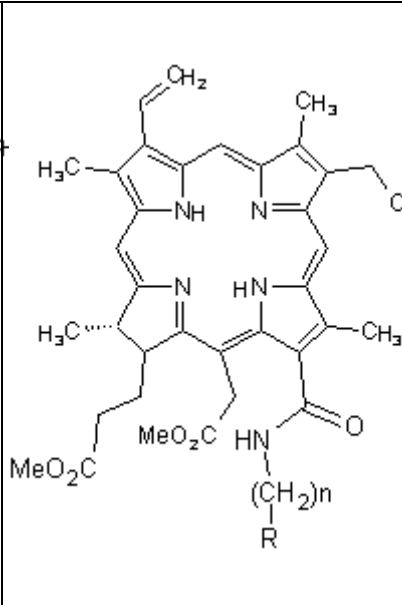
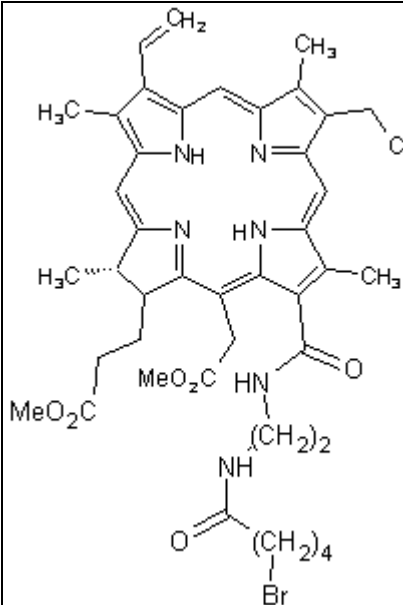
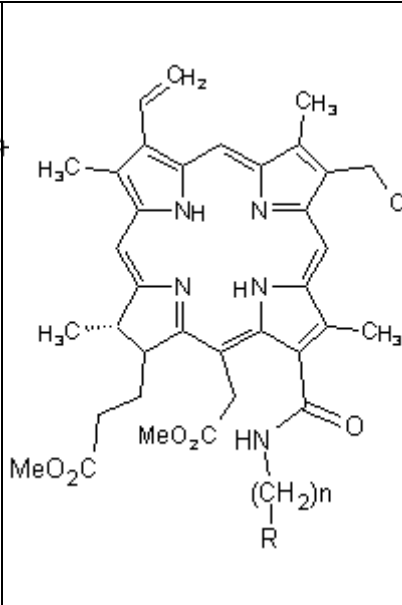
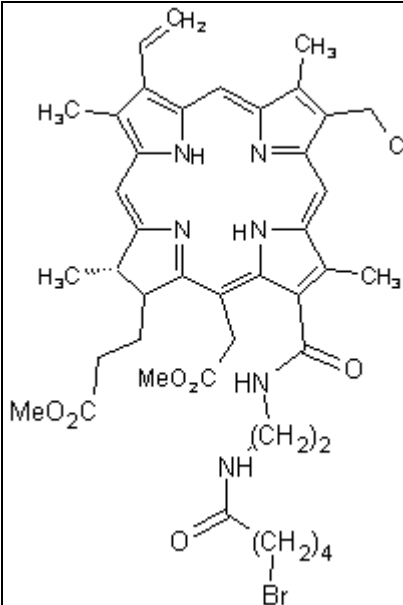
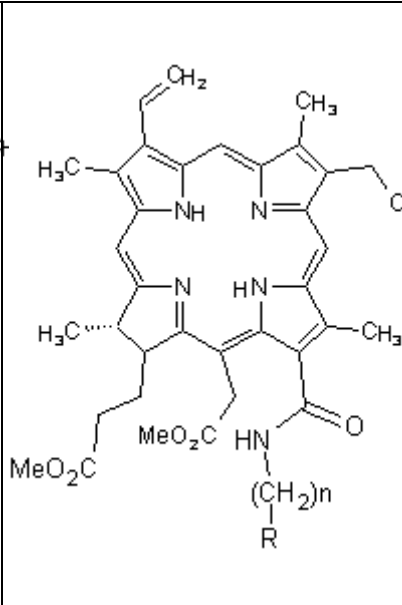
ФГБОУ ВО «МИРЕА» – Российский технологический университет»,
кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Преображенского Н.А, Москва, Россия

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

Фотодинамическая терапия рака на основе фотосенсибилизаторов хлоринового ряда в настоящее время нашла применение в лечении злокачественных новообразований. Одними из способов повышения эффективности ФДТ являются направленная доставка фотосенсибилизаторов и повышение растворимости лекарственных препаратов в воде. В нашей работе для решения этих задач интересным представляется иммобилизация на хитозане. Интерес к хитозану вызван благодаря ряду физико-химических и биологических свойств, основными из которых являются: биосовместимость, высокая биологическая активность, биodeградируемость, низкая токсичность, а также широкий спектр антимикробного и противоопухолевого действия [1].

Целью нашей работы являлось получение производных хлорина e_6 , содержащих гидроксильную и аминогруппы [2], провести их последующую иммобилизацию на хитозане и определить массовое содержание хлорина в полученных конъюгатах.

Таблица 1. Структурные формулы производных хлорина e_6

структурная формула		соединение	R
		mC_2NH_2	$C_2H_4NH_2$
		mC_4NH_2	$C_4H_6NH_2$
		mC_3OH	C_3H_6OH
		mC_4OH	C_4H_8OH
		mC_6OH	$C_6H_{10}OH$

Была проведена иммобилизация производных хлорина e_6 тремя различными методами: путем присоединения аминоалкиламидных производных к матрице хитозана через эпихлоргидрин, через активацию гидроксильной группы мезилхлоридом и иммобилизация бромалкиламидного производного хлорина e_6 на натриевой соли N-СМС.

Определено массовое содержание производных хлорина e_6 в трех полученных иммобилизатах. Наибольшая эффективность иммобилизации была получена при использовании мезильной группы в качестве уходящей группы, где массовое содержание хлорина составило 26%.

Литература

1. P. Ana Castano, Pawel Mroz and Michael R. Hamblin. Photodynamic therapy and anti-tumour immunity. // NATURE REVIEWS. – 2006. – V. 6, № 1. – P 2.
2. Гущина О.И., Ларкина Е.А., Никольская Т.А., Миронов А.Ф. Способы получения фотосенсибилизаторов на основе хлорина e_6 . // Патент РФ №216.013.8568. 20.10.2015 г.

Изучение теплового стресса бактерий биолюминесцентным методом

Корягина В.А.

студентка, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: victoriakrgn@gmail.com

Мониторинг жизнеспособности клеток в условиях стрессового воздействия – одно из перспективных направлений исследований. Цель данной работы - изучение влияния температуры на жизнеспособность бактерий *E.coli*, несущих гены мутантной люциферазы светляков, по изменению интенсивности биолюминесценции эндогенной люциферазы и содержания внутриклеточного АТФ.

Объектом исследования являлись клетки *E.coli* BL21 DE3 Codon plus, трансформированные плазмидой pETL7, несущей гены люцифераз светляков: дикого типа (WT), термостабильного (TS) и зеленого (GTS) мутантов. Люцифераза экспрессируется в растворимой и активной форме, что позволяет непосредственно в клетках измерять ее ферментативную активность по свечению клеток без их разрушения [1], что было использовано для изучения поведения клеток при температурном воздействии. Для этого интактные клетки обрабатывались субстратной смесью на основе люциферина и регистрировалась интенсивность свечения на люминометре LUM1. Показано, что в диапазоне температур 42-60⁰С наблюдалась корреляция между ферментативной активностью эндогенной люциферазы и жизнеспособностью клеток КОЕ/мл (в качестве контроля использовался метод посевов). В процессе нагревания клеток происходит термоденатурация фермента – активность фермента, выделенного из клеток в процессе их нагревания, коррелирует с активностью эндогенной люциферазы по изменению свечения клеток. Это свидетельствует о том, что уменьшение активности люциферазы происходит именно за счет денатурации фермента, а не из-за снижения концентрации необходимых для протекания реакции компонентов.

Определение количества АТФ в клетках осуществляли биолюминесцентным методом [2]. Был обнаружен эффект увеличения содержания внутриклеточного АТФ при нагревании клеток *E.coli*, продуцирующих люциферазу *Luciola mingrelica* (WT, TS и GTS), и нетрансформированных клеток. Для всех образцов наблюдали резкое (3-5 кратное) увеличение уровня АТФ в первые 20 минут нагрева с последующим плавным снижением сигнала, причем скорость падения уровня АТФ была значительно ниже, чем снижение жизнеспособности клеток. Сделано предположение, что увеличение скорости синтеза АТФ на начальном этапе связано с активацией защитных функций живой клетки в условиях клеточного стресса, требующего серьезных энергетических затрат.

Литература

1. Ломакина Г.Ю., Корягина В.А., Угарова Н.Н. Люцифераза светляков как внутриклеточный маркер температурного стресса бактерий // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2018, т. 3, № 2, с. 441-446.
2. Lomakina G.Yu, Modestova Yu A., Ugarova N.N. Bioluminescence Assay for Cell Viability // *Biochemistry (Moscow)*–2015, v. 80, № 6, p. 701-713.

**Определение активностей ферментов метаболизма витамина В6
в гомогенатах мозга крыс для исследования действия витаминов В6 и В1
в животной модели эпилепсии.**

Крюков Д.В.,¹ Хуторова А.В.,² Граф А.В.,³ Буник В.И.⁴

¹студент, 5 курс специалитета

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹Химический факультет, ^{2,3}Биологический факультет,

⁴НИИ ФХБ им. А.Н. Белозерского

E-mail: dmvlkry@belozersky.msu.ru

Витамины В6 и В1 играют важную роль в метаболизме нейромедиаторов, причем недавно обнаружена регуляция витамином В1 метаболизма витамина В6 [3]. Пиридоксин-5'-фосфатоксидаза (ПНПО) катализирует важную реакцию в реутилизации пиридоксаля из пиридоксина и пиридоксамина. Пиридоксалькиназа (ПЛК) катализирует превращение пиридоксаля в пиридоксаль-5'-фосфат. Нарушение гомеостаза пиридоксаль-5'-фосфата в тканях, в частности, при дефиците активностей ПНПО и/или ПЛК, приводит к тяжелым эпилептическим энцефалопатиям [2]. С другой стороны, эпилептический статус у грызунов вызывает локальное или системное введение хемоконвульсантов. В широко применяемой пентилентетразоловой модели конвульсионной эпилепсии используют хемоконвульсант коразолового ряда – пентилентетразол (ПТЗ), действие которого направлено на нейротрансмиссию ГАМК [1]. В свою очередь, биосинтез ГАМК зависит от витаминов В6 и В1. В связи с этим мы предположили влияние этих витаминов на индуцируемую ПТЗ эпилепсию. Целью работы была характеристика такого влияния путем измерения витамин-зависимых ферментов мозга крысы.

Нами была разработана оригинальная методика определения активности ПНПО в гомогенате мозга крысы. Выделяющийся в катализируемой ПНПО реакции пероксид водорода определяли по пероксидазной реакции окисления AmplexRed Ultra с образованием флуоресцирующего продукта. Активность ПЛК измеряли по флуоресценции продукта превращения пиридоксальфосфата под действием гидроксиламина [4]. Активность ПНПО снижалась под действием витаминов в норме и после эпилепсии у самцов и самок. Эпилепсия снижала активность ПНПО только у самцов и независимо от добавления витаминов. Активность ПЛК падала под действием витаминов в норме и после эпилепсии только у самцов. У самок эпилепсия повышала активность ПЛК независимо от добавления витаминов. Таким образом, обнаружены гендерные различия в реактивности ферментов метаболизма пиридоксаля к витаминам и эпилепсии.

Использованные методы определения активности ПНПО и ПЛК имеют высокий потенциал для клинической диагностики нарушений метаболизма витамина В6 в образцах биоматериала пациентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-54-7812\18 Буник В.И.)

Литература

1. Ашмарин И.П., Стукалов П.В. Нейрохимия: учебник для биологических и медицинских ВУЗов. М.: ИБМХ РАН. 1996.
2. Di Salvo, M.L., Contestabile, R., Safo, M.K. Vitamin B-6 salvage enzymes: Mechanism, structure and regulation // Biochimica Et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics. 2011. No. 1814(11). p. 1597-1608.
3. Mkrtchyan, G., Aleshin, V., Parkhomenko, Y., Kaehne, T., Di Salvo, M.L., Parroni, A., et al. Molecular mechanisms of the non-coenzyme action of thiamin in brain: biochemical, structural and pathway analysis // Sci Rep. 2015. No. Jul 27;5:12583.
4. Sussman, S., Koontz, J. A fluorometric assay for pyridoxal kinase applicable to crude cell extracts // Anal. Biochem. 1995. No 225, p. 109–112.

Влияние факторов окружающей среды на функционирование системы репарации «мисматчей» ДНК в клетках

Кузьменко Е.О.¹, Елкина Д.А.², Монахова М.В.²

студент 6 курса

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

²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kuzmenko_zhenia@mail.ru

Система MMR (**M**ismatch **R**epair **S**ystem), функционирование которой заключается в репарации неканонических пар нуклеотидов («мисматчей») и инсерционных/делеционных петель, является высоконсервативной и встречается во всех царствах живых организмов. Среди бактерий система MMR наиболее изучена в *Escherichia coli*. Белок MutS отвечает за узнавание «мисматчей» в ДНК, затем происходит образование комплекса с MutS-ДНК-MutL и активация эндонуклеазы MutH, которая вносит одноцепочечный разрыв в дочернюю, содержащую ошибку, цепь ДНК. В большинстве других бактерий, в том числе и в α -протеобактерии *Rhodobacter sphaeroides*, MutH отсутствует, а эндонуклеазную функцию выполняет С-домен белка MutL [1].

R. sphaeroides обладает высокой вариативностью метаболических путей – может расти как в присутствии, так и в отсутствие кислорода, в темноте или на свету. Эта бактерия является модельным организмом для изучения клеточного ответа в условиях окислительного стресса, вызывающего повреждение остатков гуанина, которые репарирует система MMR. Изучение влияния факторов окружающей среды на функционирование MMR в клетках *R. sphaeroides* актуально с точки зрения понимания механизмов адаптации бактерий к различным условиям.

Целью работы являлся сравнительный анализ количества мРНК ключевых белков системы репарации – MutS и MutL, а также эффективности функционирования системы MMR в целом в стандартных и стрессовых условиях (H_2O_2 , tBuOOH, $MnCl_2$, HNO_2 , УФ, 42 °C). Оценка уровня транскрипции генов *mutS* и *mutL* в этих условиях проводилась методом ОТ-кПЦР. Было показано, что в клетках *R. sphaeroides* количество мРНК, с которой транслируется MutS, больше по сравнению с мРНК, с которой синтезируется MutL; тогда как в *E. coli* наблюдается обратная ситуация. Для оценки эффективности работы системы MMR была сконструирована плазида, содержащая G/T-«мисматч» в участке узнавания эндонуклеазы рестрикции (ЭР) EcoRV. В процессе функционирования MMR происходит замена пары G/T на A/T, что приводит к расщеплению плазмиды ЭР EcoRV и позволяет количественно определить эффективность этого процесса.

Работа проведена при поддержке РФФИ (грант № 18-34-00768)

Литература

1. Монахова М.В., Пенкина А.И., Павлова А.В., Лящук А.М., Кучеренко В.В., Алексеевский А.В., Лунин В.Г., Фридрих П., Круг Г., Орецкая Т.С., Кубарева Е.А. Характеристика эндонуклеазной функции белка MutL из системы репарации «мисматчей» *Rhodobacter sphaeroides* // Биохимия. 2018, Т. 83, С. 404-418

**Исследование влияния замены Tug/Thg на каталитические свойства
формиатдегидрогеназы из бактерий *Staphylococcus aureus***

Логинова А.А., Юрченко Т.С., Пометун А.А.

студентка 3 курса

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», 109559, Москва, Россия

E-mail: miss.naslogi@gmail.com

NAD⁺-зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2, ФДГ) широко распространена в различных организмах: бактериях, дрожжах, растениях и грибах. ФДГ является ферментом стресса, о чем свидетельствует резкое увеличение содержания мРНК, кодирующей данный фермент при неблагоприятных условиях.

Так как в отличие от неорганических катализаторов, ферменты обладают специфичностью действия к субстрату и эффективностью, помимо важной биологической роли, ФДГ имеет практический интерес. В коммерческих целях данный фермент находит применение в синтезе оптически активных веществ с помощью оксидоредуктаз в качестве биокатализатора реакции регенерации восстановленных коферментов, таких как NAD(P)H.

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования формиатдегидрогеназ из различных источников. Предметом данного исследования является ФДГ из патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* (SauФДГ). Преимуществами ФДГ из *S.aureus* являются высокая температурная стабильность и самая высокая активность среди всех описанных формиатдегидрогеназ. Однако к недостаткам можно отнести высокие значения констант Михаэлиса как по формиату, так и по NAD⁺. Вследствие этого каталитическая эффективность сопоставима со значениями, полученными для ФДГ из других источников. Поэтому в настоящее время проводятся эксперименты по белковой инженерии фермента методом рационального дизайна. Для этого используется структура, полученная с помощью рентгенотруктурного анализа. В рамках данной работы был получен препарат мутантной формиатдегидрогеназы с заменой остатка тирозина на остаток треонина и проведено исследование ее каталитических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-04-01662. Авторы выражают благодарность руководителю проекта к.б.н. Савину С.С. и научному руководителю проф., д.х.н. Тишкову В.И.

**Влияние регуляторного белка Dnmt3L на активность мутантных форм
ДНК-метилтрансферазы мыши Dnmt3a**

Лойко А.Г., Храброва Д.А.

студент 5 курса

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

E-mail: andrewloykochem@gmail.com

Метилирование ДНК является предметом пристального изучения, поскольку данная эпигенетическая модификация является одним из ключевых элементов в регуляции экспрессии генов, поддержании целостности генома у эукариот. У млекопитающих метилируются остатки цитозина в CpG-сайтах ДНК, донором метильной группы выступает кофактор S-аденозил-L-метионин. Модифицированные участки образуют профиль метилирования, который создается *de novo* в процессе эмбриогенеза ДНК-метилтрансферазой (MTазой) Dnmt3a с участием регуляторного белка Dnmt3L. При раковых заболеваниях наблюдается нарушение профиля метилирования клетки. Известно, что у четверти пациентов с острой миелоидной лейкемией (ОМЛ) встречаются мутации в Dnmt3a, преимущественно в каталитическом домене фермента. Остается непонятным, как эти мутации влияют на функционирование фермента. Целью работы стало установление влияния регуляторного белка Dnmt3L на способность мутантных форм каталитического домена Dnmt3a мыши (Dnmt3a-CD) к метилированию ДНК. Использование модельной MTазы мыши возможно ввиду идентичности первичных структур Dnmt3a-CD мыши и человека.

Были исследованы следующие мутантные формы Dnmt3a-CD, часто встречающиеся у больных ОМЛ: S124C, R181L, R146H, F162V и R45W. Нами показано, что аминокислотная замена S124C приводит к уменьшению активности почти в 5 раз по сравнению с Dnmt3a-CD дикого типа, остальные мутанты оказались полностью неактивными. В присутствии Dnmt3L активность мутанта, несущего замену S124C, восстанавливалась до уровня белка дикого типа. Интересно, что мутант, несущий замену R181L, проявляет заметную активность только в присутствии регуляторного белка. В случае замен R146H, F162V и R45W Dnmt3L не восстановил активность мутантов Dnmt3a-CD.

Поддержано грантом РФФИ №19-04-00533.

Электроповерхностные и каталитические свойства модифицированного мезопористого гамма-оксида алюминия с иммобилизованным комплексным ферментным препаратом

Любякина П.Н.¹, Тамбасова Д.П.¹, Антонов Д.О.^{1,2}, Ковалева Е.Г.¹

студент, 2 курс магистратуры

¹*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
E-mail: ms.lyubyakina@mail.ru*

В настоящее время ферментативный гидролиз хитозана с использованием иммобилизованных ферментов является наиболее перспективным и экологичным способом получения глюкозамина, вещества, обладающего противоартрозной активностью. Поэтому поиск новых носителей для иммобилизации и оценка их электроповерхностных и каталитических свойств остается актуальной задачей.

Работы посвящена изучению электроповерхностных и каталитических свойств мезопористого γ - Al_2O_3 , модифицированного силансодержащими соединениями, с иммобилизованным комплексным ферментным препаратом ЦеллоЛюкс-А в реакции ферментативного гидролиза хитозана до глюкозамина.

Образцы мезопористого порошка γ - Al_2O_3 были модифицированы следующими силансодержащими соединениями: минопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), триметоксиметилсилан (ТМОМС), 3-(2,3-эпоксипропокс) пропилтриметоксисилан (ЭППМС), меркаптопропил-триметоксисилан (МПП-ТМОС). Электроповерхностные свойства модифицированных образцов исследовались методом ЭПР с использованием в качестве рН зонда стабильного нитроксильного радикала имидазолинового типа 4-диметиламино-5,5-диметил-2-(4-(хлорметил) фенил)-2-этил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил гидрохлорида. Было выяснено, что модификация поверхности γ - Al_2O_3 силансодержащими соединениями приводит к сдвигу кривых титрования ЭПР относительно градуировочной кривой незначительно влево в образцах, модифицированных АПТЭС, ЭППМС, ТМОМС (ΔpK_{a2} , ΔpK_{a3} и ΔpK_{a4} = -0,4 и -0,3, соответственно) и к незначительному сдвигу вправо в γ - Al_2O_3 , модифицированном МПП-ТМОС (ΔpK_{a5} = +0,22). Таким образом, модификация поверхности γ - Al_2O_3 приводит как к уменьшению полярности оксидной поверхности, так и к увеличению ее отрицательного заряда.

Была оценена каталитическая активность комплексного ферментного препарата ЦеллоЛюкс-А, иммобилизованного на модифицированных образцах γ - Al_2O_3 методами физической адсорбции и ковалентного связывания, в реакции ферментативного гидролиза хитозана со степенью ацетилирования 18 % по модифицированной методике Эрлиха-Моргана [1]. Эксперименты по модификации поверхности γ - Al_2O_3 силансодержащими органическими соединениями, такими как АПТЭС и ТМОМС не показали улучшения каталитических свойств гетерогенной каталитической системы. Модификация поверхности γ - Al_2O_3 ЭППМС показала незначительное улучшение операционной стабильности иммобилизованного фермента. Модификация поверхности γ - Al_2O_3 МПП-ТМОС показала увеличение активности иммобилизованного фермента на 12% при физической адсорбции и 16% при ковалентном связывании.

Данная работа поддержана грантами РФФИ 17-03-00641 и 18-29-12129мк и Государственным заданием Министерства образования и науки РФ. Российская Федерация № 4.9514.2017 / 8.9.

Литература

1. Thomas W., Morgan J., Elson L.A. A colorimetric method for the determination of N-acetylglucosamine and N-acetylchondrosamine // Biochem. J. 1934, № 28, p. 988.

Изучение процесса комплексообразования маннозо-содержащих полисахаридов с конканавалином А методом ATR-FTIR спектроскопии

Мамаева П.В., Ле-Дейген И.М., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.

студент 2 курса

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

mamaevapolina@yahoo.com

Актуальной задачей биомедицинской химии является синтез и характеристика биосовместимых полимеров переменной структуры с адресной меткой для создания систем активного нацеливания. Важным является изучение связывания таких полимеров с белками-рецепторами, однако для высокопроизводительного скрининга подобных молекул необходим быстрый и воспроизводимый метод анализа. Настоящая работа посвящена разработке методики определения константы связывания маннозосодержащих полимерных молекул с ConA, который является модельным лектином в изучении связывания лигандов различного состава с маннозным рецептором, на основе ИК-спектроскопии Фурье. В качестве лигандов были исследованы маннозосодержащие образцы: галактоманнан, хитозан-манноза (5кДа, степень маннозилации 35%) и хитозан-манноза (90кДа, 25% соответственно), а также D-маннозой в качестве контрольной системы.

В работе построены калибровочные зависимости интенсивности основных характеристических полос белка (Амид I, Амид II). Обнаружено, что связывание D-маннозы приводит к закономерному уменьшению интенсивности полосы Амид II; насыщение по D-маннозе наступает при четырехкратном избытке лиганда, в то время как насыщение маннозиллированными производными хитозана происходит уже при двукратном избытке лиганда.

В настоящей работе предложено использование метода ATR-FTIR для детекции взаимодействия рецептора конканавалина А (ConA) с маннозосодержащими полисахаридами. Связывание с маннозосодержащим лигандом приводит к снижению интенсивности аналитической в ИК-спектре белка полосы Амид II с выходом на плато, что позволяет рассчитать физико-химические параметры взаимодействия белок – лиганд по линейаризации полученных изотерм в координатах Скетчарда, и в дальнейшем может служить основой для экспрессного скрининга потенциальных систем доставки лекарств эффектом нацеливания на маннозные рецепторы клеток.

Установлено, что связывание с производными хитозана характеризуется наилучшими значениями K_{dis} ($(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ М), что указывает на перспективность дальнейшего применения производных хитозан-манноза для разработки систем доставки лекарственных препаратов, в том числе, в альвеолярные макрофаги легких, характеризующихся повышенной экспрессией рецепторов к маннозе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00134

**Физико-химические свойства флуоресцентного белка SAASoti
и его мутантных форм**

Марынич Н.К.¹, Гавшина А.В.²

студентка, 6 курс специалитета

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

²*Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: marynich_n@mail.ru

SAASoti – GFP-подобный флуоресцентный белок (ФБ), выделенный из коралла *Stylocoeniella armata*. Он обладает свойством необратимой фотоконверсии [1] и обратимого фотопереключения [2]. Ранее было показано, что дикий тип этого белка склонен к агрегации, что может негативно сказываться при мечении белковых структур для флуоресцентной микроскопии и создании сенсоров. Для избегания этих эффектов ранее в лаборатории была предложена точечная мутация V127T, которая привела к мономеризации SAASoti [3].

Способность ФБ к правильному фолдингу является фундаментальным условием для автокаталитического образования хромофора, поэтому получение стабильного в окислительных условиях ФБ является актуальной задачей. Одним из основных методов для достижения этой цели является замена цистеинов на менее реакционноспособные а.о. Так, при получении устойчивой в окислительных условиях формы ФБ Maple3 – moxMaple3 – именно замена C110V привела к улучшению фолдинга, что, в свою очередь, увеличило яркость данного ФБ [4]. После анализа модели структуры SAASoti было обнаружено, что в SAASoti имеется 5 а.о. цистеина, два из которых являются поверхностными. Поэтому в первую очередь была получена мутантная форма с аналогичной заменой – C106V, однако уровень экспрессии остался неизменным, а интенсивность флуоресценции значительно упала. Вероятно, данная замена в случае ФБ SAASoti ухудшила спектральные свойства его хромофора. В свою очередь, поверхностные цистеины могут образовывать S-S мостики между субъединицами, что приводит к частичной димеризации в растворе при повышенных концентрациях. Данный эффект наблюдался при анализе V127T SAASoti (0,22 мМ) методом гель-фильтрации. В восстанавливающих условиях (в присутствии дитиотреитола) V127T SAASoti при той же концентрации существует в мономерной форме, а у дикого типа белка исчезают лишь наиболее крупные агрегаты. После анализа последовательностей аналогичных ФБ было предложено, в первую очередь, произвести замену C21N. Данная мутация была введена в две формы SAASoti – V127T и wt SAASoti, которые затем были очищены, выделены и охарактеризованы методом гель-фильтрации. Так, при концентрации 0,35 мМ C21N/V127T SAASoti находится в мономерной форме, в то время как в случае C21N/wt SAASoti исчезают лишь агрегаты массой порядка 2500 кДа.

Литература

1. Lapshin G. D., Salih A., Kolosov P., Golovkina M., Zavorotnyi Y., Ivashina T. V., Vinokurov L., Bagratashvili V., Savitsky A. P. Fluorescence color diversity of great barrier reef corals // *Journal of Innovative Optical Health Sciences*. 2015, V. 8(4).
2. Solovyev I. D., Gavshina A. V., Savitsky A. P. Reversible photobleaching of photoconvertible SAASoti-FP // *Journal of Biomedical Photonics & Eng.* 2017, V. 3(4),
3. Solovyev I. D., Gavshina A. V., Katti A. S., Chizhik A. I., Vinokurov L. M., Lapshin G. D., Ivashina T. V., Khrenova M. G., Kireev I. I., Gregor I., Enderlein J., Savitsky A. P. Monomerization of the photoconvertible fluorescent protein SAASoti by rational mutagenesis of single amino acids // *Scientific Reports*. 2018, V. 8.
4. Kaberniuk A. A., Mohr M. A., Verkhusha V. V., Snapp E. L. moxMaple3: a Photoswitchable Fluorescent Protein for PALM and Protein Highlighting in Oxidizing Cellular Environments // *Scientific Reports*. 2018, V. 8.

Полимерные про-лекарства, выделяющие нетоксичные производные госсипола при кислотном гидролизе

Мендруль В.В., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Харитонов В.Г., Ивановская Е.В.,
Дятлов В.А.

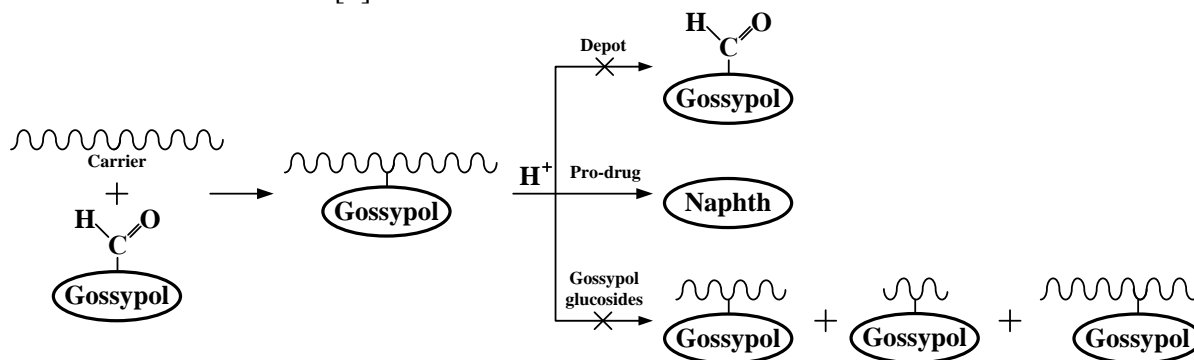
студентка, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: vik.mendrul@yandex.ru

Целью работы явилось выяснение химической природы веществ, отщепляющихся при кислотном гидролизе полимерных лекарств, содержащих токсин хлопчатника – госсипол [1]. Полимерные лекарства прививочного типа синтезировали с использованием диальдегид карбоксиметилцеллюлозы и диальдегид декстрана в качестве полимеров-носителей [2, 3]. Нафтадьдегид госсипол присоединяли путем конденсации его альдегидных групп с окисленными звеньями полисахаридов [4]. В качестве модельных соединений использовали гликозиды, полученные конденсацией госсипола с глюкозой. Продукты кислотного гидролиза, в условиях грубо моделирующих среду желудка, исследовали с использованием методов ^{13}C NMR, MASS MALDI и GPC.

Проведенное исследование показало, что исходный госсипол от носителя не отщепляется. Образующиеся низкомолекулярные продукты содержат смесь окисленных производных апогоссипола, не содержащих альдегидные группы. Таким образом, полимерные производные госсипола можно рассматривать как пролекарства, выделяющие при гидролизе нафтохиноны с элиминированной альдегидной группой и пониженной токсичностью [5].



Литература

1. V. G. Nesterenko, A. P. Suslov, V. A. Dyatlov, I. S. Kruppa. Gossypol polymer derivatives, methods for production thereof and pharmaceutical composition based thereon. Patent RU 2577539C2, 2016.
2. V. I. Gumnikova, V. A. Dyatlov, T. A. Grebeneva, I. S. Kruppa, V. V. Kireev and V. I. Bakhmutov. Study of the chemical structure of dialdehyde dextrans obtained by periodate oxidation at different conditions. Int. Polymer Sci. Tech. 2013, 4, 44–50.
3. V. A. Dyatlov, V. I. Gumnikova, T. A. Grebeneva, I. S. Kruppa, I. R. Rustamov, V. V. Kireev and V. I. Maleev. Study of the chemical structure of dialdehyde carboxymethyl cellulose produced by periodate oxidation under different conditions. Int. Polymer Sci. Tech. 2013, 4, 19–26.
4. V. A. Dyatlov, I. S. Kruppa, T. A. Grebeneva, V. V. Kireev and I. B. Sokol'skaya. Covalent Linkage of Gossypol and Dialdehyde Dextran. Chem. Nat. Compd. 2016, 52, 628–633.
5. I. S. Kruppa and V. A. Dyatlov. Acidic hydrolysis's products of glycosylated gossypol. Eur. Sci. Tech. 2015, 21–25.

**Создание тест-системы для поиска новых ингибиторов взаимодействия
белка Ku с ДНК**

Мироненко А.В., Павлова Е.И.

студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: miron.andr.v@gmail.com

Белок человека Ku – гетеродимер, состоящий из субъединиц Ku70 и Ku80. Основная его роль в клетке – участие в репарации двухцепочечных разрывов в ДНК путем негомологического объединения концов и в V(D)J-рекомбинации [1]. В этих процессах Ku связывается с концами двухцепочечной ДНК в местах разрывов, при этом его способность взаимодействовать с внутренними областями ДНК до сих пор однозначно не показана. Тем не менее существует большое число литературных свидетельств участия этого белка в регуляции транскрипции клеточных и вирусных генов, включая транскрипцию вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1) [2]. Ингибиторы взаимодействия Ku с ДНК являются перспективными инструментами в изучении транскрипции ВИЧ, потенциальными противовирусными и противораковыми препаратами. На данный момент описано несколько активных ингибиторов взаимодействия Ku с ДНК, одним из них является STL127705 [3]. Целью нашей работы было создание тест-системы для изучения активности ингибиторов взаимодействия Ku с ДНК и исследование с ее помощью ингибирующей активности ранее не описанных аналогов STL127705.

В ходе выполнения данной работы нами была создана бисцистронная конструкция для одновременной экспрессии Ku70 и Ku80, причем на С-конце субъединицы Ku80 находится аффинная метка, содержащая 6 остатков гистидинов. Далее был наработан, выделен и охарактеризован гетеродимер Ku. Затем Ku иммобилизовали на Ni-NTA-агарозе, после чего к нему добавляли флуоресцентно-меченую ДНК и тестируемый ингибитор. ДНК отмывалась, и измерялся уровень флуоресценции для различных концентраций ингибитора. Полученные результаты валидированы путем сравнения с методом «торможения в геле». Таким образом было протестировано несколько аналогов STL127705, из которых один проявил ингибирующую активность.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ №1 18-04-00542 А.

Литература

1. Fell V.L., Schild-Poulter C. The Ku heterodimer: function in DNA repair and beyond // *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.* 2015, №763. p. 15-29.
2. Shadrina O.A. et al. Host proteins Ku and HMG1 as participants of HIV-1 transcription // *Acta Naturae.* 2016, №8(1). p. 34–47.
3. Pawelczak K.S. et al. Modulating DNA Repair Pathways to Improve Precision Genome Engineering // *ACS Chem Biol.* 2018, №13(2). p. 389-396.

Взаимодействие катионных и анионных полиамидаминных дендримеров с плазминогеном: влияние на структуру и активацию профермента стрептокиназой
Молоканова А.А., Мухаметова Л.И., Айсина Р.Б.

студент, 3 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: nastushamolokanova@yandex.ru*

Введение: Поли(амидаминные) (РАМАМ) дендримеры являются перспективными наноконтейнерами для доставки лекарств, генов и противоопухолевых средств. Однако, благодаря большому количеству функциональных групп на их поверхности, дендримеры могут взаимодействовать с белками крови, образуя нековалентные комплексы, и изменять их свойства.

Цель работы: Провести сравнительное исследование возможного взаимодействия катионных и анионных РАМАМ дендримеров низких поколений с важным компонентом плазмы крови человека - плазминогеном (Glu-Pg).

Методы: Влияние катионных РАМАМ-NH₂ (G1 – G3) и анионных РАМАМ-COOH (G1.5 – G3.5) дендримеров на структуру нативного Glu-Pg изучали по изменению спектров кругового дихроизма и флуоресценции. Влияние катионных и анионных дендримеров (0 – 0.1 мМ) на активность плазмина (Pm), комплекса Pm*SK, и активации Glu-Pg под действием SK изучали с помощью хромогенного субстрата плазмина.

Результаты: Все изученные катионные и анионные дендримеры не влияли на амидазные активности Pm и пре-формированного комплекса Pm*SK. РАМАМ дендримеры G1-G3 ингибировали, в то время как РАМАМ G1.5 - 3.5 стимулировали скорость образования активаторного комплекса Pm*SK, и наблюдаемые эффекты увеличивались с повышением концентрации и генерации дендримеров. Катионные дендримеры ингибировали активацию Glu-Pg (0.3 мкМ) под действием комплекса Pm*SK. Напротив, анионные дендримеры Glu-Pg стимулировали активацию Glu-Pg и эффект возрастал с ростом их концентрации и генерации. Показано, что наибольший стимулирующий эффект РАМАМ 3.5 дендримера на активацию Glu-Pg вызван 4-кратным уменьшением K_{pg}. Изучение спектров кругового дихроизма и флуоресценции Glu-Pg в присутствии дендримеров показало, что катионный РАМАМ G3 практически не влияет, а анионный РАМАМ G3.5 образует комплекс с молекулой Glu-Pg, изменяет его структуру и способность генерировать плазмин.

Выводы: Анионные, но не катионные РАМАМ дендримеры, образуют комплекс с молекулой Glu-Pg, в основном, за счет ионных взаимодействий COOH-групп дендримера и доступных поверхностных NH₂-групп зимогена, что приводит к изменению закрытой конформации Glu-Pg в открытую и к увеличению скорости его активации комплексом Pm*SK.

Хроматографическое выделение и изучение физико-химических свойств ксиланаз из различных источников

Морозов В.В.

студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vmorozovn1@yandex.ru

Ксиланазы – это ферменты, с помощью которых происходит глубокая биодegradация гемицеллюлоз, а именно ксиланов, которые являются одними из наиболее распространенных полисахаридов на Земле [1,2]. Наиболее эффективными продуцентами ферментов являются микроскопические грибы. Именно грибы с их высокоразвитым секреторным аппаратом широко используются в промышленности для получения препаратов внеклеточных целлюлаз и гемицеллюлаз [1,3]. Эти ферменты используются в качестве биокатализаторов для глубокой конверсии возобновляемого растительного сырья, при биоотбеливании целлюлозы в целлюлозно-бумажной промышленности. Их также используют в качестве добавки к комбикормам, в хлебопечении, в переработке отходов сельскохозяйственных и пищевых производств [1,4]. Для промышленного применения ксиланаз необходимо наличие определенных свойств, таких как высокая активность в нужном диапазоне pH и температуры.

В выполненной работе проводилось разделение ферментных препаратов ксиланаз с использованием высокоэффективной анионообменной и гидрофобной хроматографии. Гомогенность выделенных белков была подтверждена методом белкового электрофореза в денатурирующих условиях, идентификацию гомогенных белков проводили методом MALDI-TOF масс-спектрометрии по пептидным фрагментам, а также по специфической активности. Изучены биохимические и каталитические свойства перспективных ферментов Xyl A и Xyl E из мицелиального гриба *Penicillium canescens* и Xyl 3TR из *Trichoderma reesei*.

Проведенное исследование выявило pH и температурные оптимумы для каждого выделенного фермента. Показано, что Xyl A проявляет максимум активности при 55°C и pH 4,5-5,5, оптимум действия Xyl 3 Tr находится в диапазоне 55-60°C и значения pH от 4,5 до 6,8 тогда как Xyl E имеет температурный оптимум в районе 65°C и проявляет около 80% активности в диапазоне pH от 3,5 до 6,2. Полученные данные позволяют оптимально использовать изученные ксиланазы в различных промышленных процессах.

Литература

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1995, 224 с.
2. Liab K., Azadi P., Collins R., Tolan J., Kim J.S., Eriksson K.L. Relationships between activities of xylanases and xylan structures // Enzyme. Microb. Technol. 2000. Vol. 27. № 1-2. P. 89-94.
3. Рекида Ю. О. Биотехнологическая переработка зерновых злаков на кормовой белок с помощью грибов рода *Trichoderma harzianum* // Молодой ученый. 2017. №23. С. 23-27.
4. Buchert J., Tenkanen M., Kantelinen A., Viikari L. Application of xylanases in the pulp and paper industry. // Bioresource Technol. 1994. V. 50. P. 65-72.

Ферментативный гидролиз N-бензилоксикарбонильных производных аминокислот и пептидов

Морозова И.А.

аспирант 4-го года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия,

E-mail: irochkamor@yandex.ru

Пептиды – одни из наиболее распространенных биологически активных веществ, обладающие гормональными, ингибиторными, антимикробными и другими свойствами [1]. Чрезвычайную актуальность приобретает разработка эффективных методов препаративного синтеза пептидов и пептидомиметиков [2]. В синтезе биологически активных пептидов часто возникает проблема селективного введения и удаления защитных групп. В частности, бензилоксикарбонильная защитная группа широко используется для защиты аминокислотной группы в условиях пептидного синтеза. Химическое снятие данной защитной группы путем каталитического гидрирования часто сопровождается побочными реакциями [3]. В то же время поиск ферментов, способных удалять защитные группы, представляет интерес как альтернатива классическим химическим методам введения и снятия защитных групп в условиях пептидного синтеза [4,5].

Нами изучена возможность использования пенициллинацилаз в реакциях гидролиза N-бензилоксикарбонильных производных аминокислот и дипептидов в мягких условиях без использования токсичных реагентов и проведено сравнение специфичности и активности пенициллинацилаз в реакциях снятия N-бензилоксикарбонильной и N-фенилацетильной защитной группы. Показано, что пенициллинацилазы из *Escherichia coli* и *Alcaligenes faecalis* способны снимать N-бензилоксикарбонильную защитную группу с ряда L-аминокислот и дипептидов в водной среде. Отличие N-бензилоксикарбонильной и N-фенилацетильной защитных групп всего на один атом кислорода приводит к существенному изменению эффективности связывания субстратов в активном центре обоих ферментов, однако изменение структуры N-ацильной группы не изменяет специфичность ферментов к боковому радикалу аминокислот. В то же время ферменты отличаются по своей специфичности к боковой цепи аминокислот и это предоставляет возможность выбора оптимального биокатализатора для конкретной препаративной задачи.

Литература

1. Nuijens T.; Quaedflieg, P.J.L.M.; Jakubke, H.D. Hydrolysis and synthesis of peptides// Enzyme Catalysis in Organic Synthesis, 3rd ed. 2012, 675–748.
2. Yazawa K., Numata K. Recent Advances in Chemoenzymatic Peptide Syntheses// Molecules 2014, 19, 13755-13774.
3. Daga M., Taddei G. Rapid microwave-assisted deprotection of N-CBZ and N-BN derivatives// Tetrahedron Lett. 2001, 42, 5191-5194.
4. Chu L.N., Nanduri V.B., Patel R.N., Goswami A. Enzymes for the removal of N-carbobenzyloxy protecting groups from N-carbobenzyloxy-d- and l-amino acids//, J. Mol. Catal. B: Enzymatic 2013, 85– 86, 56– 60.
5. Maurs M., Acher F., Azerad R. Microbial enantioselective removal of the N-benzyloxycarbonyl amino protecting group. //J. Mol. Catal. B: Enzymatic 2012, 84, 22–26.

Биокаталитический синтез N-ацилированных сложных эфиров аминокислот как потенциальных мономеров для получения биоразлагаемых полимеров

Никулин М.В.

аспирант 4-ого года обучения

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

E-mail: nikulin000@mail.ru

Использование биокатализа в органическом синтезе привлекает все большее внимание благодаря стерео- и региоселективности ферментов, их способности катализировать реакции в мягких условиях без использования агрессивных реагентов и образования токсичных продуктов. Ферментативные методы получения индивидуальных энантиомеров целого ряда аминсоединений были разработаны с использованием пенициллинацилаз [1,2]. Термодинамические исследования показали, что реакции гидролиза N-ацилированных аминсоединений, катализируемые амидогидролазами, обратимы в водной среде и эти гидролазы могут также быть использованы как катализаторы ацилирования аминсоединений [3]. Таким образом, представляется возможность применить амидогидролазы для ферментативного синтеза в водной среде без применения органических растворителей. В этой связи особый интерес вызывают процессы получения новых материалов и биологически активных соединений, основанные на модификации аминокислот и других продуктов современной биотехнологии, которые становятся все более доступным и привлекательным сырьем для химической и фармацевтической промышленности.

В рамках настоящей работы была изучена возможность синтеза N-ацилированных производных сложных эфиров аминокислот в водной среде при помощи пенициллинацилаз из *Alcaligenes faecalis* и *Escherichia coli* и проведено сравнение синтетического потенциала этих ферментов. N-Ацилированные сложные эфиры аминокислот наряду с лактонными и лактамными циклическими соединениями могут являться перспективными мономерами для получения, в том числе с использованием биокатализа, биоразлагаемых полимеров, востребованных в первую очередь в биомедицинских целях [4]. Разработан метод препаративного синтеза N-манделильных производных сложных эфиров аминокислот в водной среде при помощи пенициллинацилаз, установлены оптимальные условия проведения биокаталитического превращения. Изучена стереоселективность пенициллинацилаз к ацильному донору, обнаружено, что пенициллинацилаза из *Alcaligenes faecalis* более эффективно переносит остаток (S)-миндальной кислоты, а пенициллинацилаза из *Escherichia coli* – остаток (R)-миндальной кислоты. Различная стереоспецифичность ферментов позволяет создать методы эффективного синтеза диастереомерных производных amino- и оксикислот.

Литература

1. Soloshonok V.A., Fokina N.A., Rybakova A.V., et al. Biocatalytic Approach to Enantiomerically Pure Beta-Amino Acids // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1995. V. 6. № 7. P. 1601-1610.
2. Chilov G.G., Moody H.M., Boesten W.H.J., et al. Resolution of (RS)-phenylglycinonitrile by penicillin acylase-catalyzed acylation in aqueous medium // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003. V. 14. P. 2613-2617.
3. Guranda D.T., Ushakov G.A., Yolkin P.G., et al. Thermodynamics of phenylacetamides synthesis: Linear free energy relationship with the pK of amine // *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*. 2012. V. 74. P. 48-53.
4. Feng Y., Guo J. Biodegradable polydepsipeptides. // *Int. J. Mol. Sci*. 2009. V. 10. P. 589-615.

Аптамеры к гемагглютиниру вирус гриппа: структура и функция

Новосельцева А.А., Иванов Н.М.

аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: novoseltsevaaaa@gmail.com

Вирус гриппа – широко распространённый патоген, вызывающий эпидемии гриппа. Всемирная организация здравоохранения объявила пандемию гриппа одной из десяти важнейших угроз здоровью человечества в 2019 году. За узнавание клетки отвечает белок гемагглютинин (ГА), в большом количестве располагающийся на поверхности вирусной частицы, поэтому ГА является перспективной мишенью для противовирусных агентов, например, аптамеров. Аптамер – это олигонуклеотид, обладающий способностью специфически связываться с мишенью за счет уникальной третичной структуры.

С помощью методов ЯМР и спектроскопии кругового дихроизма была впервые исследована структура некоторых ДНК-аптамеров к ГА вируса гриппа: RHA0385 [1] и BV42 [2]. Аффинность этих аптамеров к рекомбинантным ГА и вирусам различных штаммов определена при помощи методов поверхностного плазмонного резонанса, интерферометрии и аптаферментного анализа, причём аптамер RHA0385 показал широкую специфичность к различным штаммам вируса гриппа. Были также созданы и охарактеризованы производные этих ДНК-аптамеров. Изменения в предполагаемых участках петель аптамера RHA0385 влияют как на стабильность структуры, так и на аффинность аптамера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-74-10019.

Литература

1. Shiratori I., Akitomi J., Boltz D.A., Horii K., Furuichi M., Waga I. Selection of DNA aptamers that bind to influenza A viruses with high affinity and broad subtype specificity. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2014. V. 443. P. 37-41.
2. Musafia B., Oren-Banaroya R., Noiman S. Designing Anti-Influenza Aptamers: Novel Quantitative Structure Activity Relationship Approach Gives Insights into Aptamer – Virus Interaction. // *PLoS One.* 2014. V. 9. P. 1-13.

**Разработка безамплификационных подходов определения нуклеотидной
последовательности в промоторе гена hTERT**

Огурцова А.И., Еремина О.Е.

студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Anna.ogurtsova.chemmsu@gmail.com

Повышение активности теломеразы наблюдается примерно при 90% типов опухолевых поражений человека различного происхождения. Одна из причин - мутации в промоторе гена теломеразной обратной транскриптазы (TERT), возникающих в опухолевых клетках. Ранняя диагностика онкологических заболеваний является одним из ключевых факторов успешного лечения, в связи с чем возникает необходимость разработки новых подходов, основанных на определении опухолевых ДНК в биологических жидкостях. Одна из проблем - высокая степень деградации такой опухолевой ДНК. Это определяет необходимость обнаружения специфической опухолевой ДНК безамплификационным методом, обладающим низким пределом обнаружения и высокой клинической чувствительностью для определения низкой мутантной аллельной фракции.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) резонансного усиления находит широкое применение для обнаружения целевых молекул, в том числе ДНК, в многокомпонентных смесях. Преимуществами метода являются низкий предел обнаружения на уровне фемтомолярных концентраций, отсутствие ограничений, связанных с амплификацией мишени.

В данной работе были получены ГКР-активные коллоиды и планарные сенсоры на основе наночастиц серебра. Для специфической иммобилизации олигонуклеотида на наночастицах были синтезированы олигонуклеотидные последовательности. Для регистрации ГКР спектров использовали олигонуклеотидные последовательности-репортеры, содержащие в качестве ГКР-метки красители R6G и Cy3.

Была установлена принципиальная возможность идентифицировать индивидуальные олигонуклеотидные последовательности методом ГКР по характеристическим рамановским сдвигам, а также продемонстрирована зависимость интенсивность сигналов при эквивалентных рамановских сдвигах в широком концентрационном диапазоне определяемых веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-08040мк.

Создание полипептидных наночастиц и их применение в анти-VEGF терапии

Осипова О.М.

аспирантка 1 года обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: olya_osipova_06_01@mail.ru

Макулярная дистрофия сетчатки глаза и диабетическая ретинопатия являются распространенными глазными заболеваниями, приводящими к потере зрения. В ходе данных патологий пролиферация и миграция эпителиальных клеток сопровождаются ускорением роста сосудов и локальными воспалениями [1]. Ключевую роль в регулировании данных процессов играет фактор роста эндотелия сосудов (VEGF). Белки, относящиеся к семейству VEGF, представляют собой гликопротеины, которые стимулируют формирование новых кровеносных и лимфатических сосудов и увеличивают их проницаемость.

В последнее десятилетие значительное количество исследований было направлено на разработку и тестирование анти-VEGF терапии *in vitro* и *in vivo*. Одним из наиболее перспективных подходов является внутриклеточная доставка малой интерферирующей РНК, которая способна с высокой селективностью нокаутировать ген VEGF. [2] Основным препятствием для доставки миРНК является нестабильность молекулы в физиологических условиях и быстрое снижение концентрации после введения. Решением данной проблемы может стать создание наноразмерных систем для инкапсулирования миРНК и пролонгирования ее высвобождения.

Настоящая работа посвящена созданию биосовместимых полипептидных наночастиц на основе лизина, глутаминовой кислоты и изолейцина. Целевые полимеры были синтезированы методом полимеризации с раскрытием цикла N-карбоксииангидридов соответствующих аминокислот. Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью метода динамического рассеяния света, а их морфология изучена на просвечивающем электронном микроскопе. Была исследована трансфекция и цитотоксичность серии образцов на клеточных культурах ARPE и HEC, а также проведен эксперимент по нокауту гена VEGF при внутриклеточной доставке миРНК, инкапсулированной в полимерные частицы. Работа была выполнена при поддержке Мегагранта № 14.W.03.31.0025.

Литература

1. N. Cheung, I.Y. Wong, T.Y. Wong, Ocular anti-VEGF therapy for diabetic retinopathy: overview of clinical efficacy and evolving applications, *Diabetes Care* 37 (4) (2014) 900–905.
2. M. Amadio, S. Govoni, A. Pascale, Targeting VEGF in eye neovascularization: what's new? A comprehensive review on current therapies and oligonucleotide-based interventions under development, *Pharmacol. Res.* 103 (2016) 253–269.

Изучение взаимодействия алкилтрифенилфосфониевых аналогов хлорамфеникола с рибосомами *E. coli*.

Павлова Ю.А.

студент 3 курса

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

E-mail: julidev@yandex.ru

Хлорамфеникол является антибиотиком с широким спектром действия, которое обусловлено его взаимодействием с бактериальной рибосомой и остановкой синтеза бактериальных белков. Известны производные хлорамфеникола с заменой дихлорацетильной группы на аминокислотные и пептидные остатки, способные взаимодействовать с элементами рибосомного туннеля (РТ) [1,2]. Такие соединения, связывающиеся с рибосомой наподобие хлорамфеникола, использовались как молекулярные зонды для изучения взаимодействий лигандов (пептидов и антибиотика) с элементами РТ. Учитывая высокие темпы роста бактериальной резистентности, получение и исследование подобных соединений может открыть путь к разработке новых антибактериальных препаратов. Ранее нами была синтезирована серия новых аналогов хлорамфеникола с заменой дихлорацетильного остатка на алкилтрифенилфосфоний. Также была показана антибиотическая активность данных соединений в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, и *Mycobacterium sp.*, а также грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*.

Для того чтобы объяснить высокую антибактериальную активность полученных производных в данной работе было проведено исследование их взаимодействия с рибосомами *E. coli*. Были определены кажущиеся константы диссоциации комплексов алкилтрифенилфосфониевых аналогов хлорамфеникола с 70S рибосомами *E. coli* методом конкурентного вытеснения флуоресцентно меченного эритромицина [3]. Оказалось, что аффинность некоторых из полученных соединений к рибосоме в пять раз выше по сравнению с хлорамфениколом. Для объяснения различий в полученных константах диссоциации был проведен молекулярный докинг соединений в структуру рибосомы *E. coli* (PDB ID: 4V7T [4]) с использованием программы QVina 2 [5]. Полученные по результатам докинга структуры комплексов аналогов хлорамфеникола с рибосомой позволили предположить молекулярные механизмы их связывания в рибосомном туннеле.

Литература

1. Dinos G.P., et al. *Antibiotics*, 2016, 5 (2):E20.
2. Tereshchenkov A.G., et al. *J Mol Biol.*, 2018, 430(6):842-852.
3. Yan K., et al. *Antimicrob Agents Chemother*, 2005, 49(8):3367-3372.
4. Dunkle J.A., et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, 107:17152-17157.
5. Alhossary A., et al. *Bioinformatics*, 2015, 31(13):2214-2216.

Перспективы применения новых термочувствительных полисахаридов

для доставки лекарств через роговицу глаза

Пилипенко Ю.М.

аспирантка 2 года обучения

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yulia.sobinina@yandex.ru

Лечение глазных заболеваний локальным введением препарата через роговицу имеет ряд преимуществ, так как роговица является легко доступной терапевтической мишенью и иммуно-привелегированным органом. Однако, анатомические и физиологические барьеры глазного яблока определяют низкую биодоступность офтальмологических препаратов. Плотные контакты клеток эпителия роговицы ограничивают проникновение как гидрофильных, так и липофильных лекарств при традиционных путях введения. Кроме того, барьером для транскорнеального транспорта лекарств является их ферментативная деградация под воздействием слезной жидкости. Таким образом, проблемы повышения биодоступности офтальмологических препаратов являются актуальными.

Одним из решений является создание систем доставки лекарств, которые способны удерживаться на эпителии роговицы, а также контролируемо высвобождать лекарство. Мукоадгезивной частью полимерного носителя могут быть природные полисахариды, такие как гепарин, хондроитин сульфат, гиалуроновая кислота. В связи с тем, что температура внешней части глазного яблока лежит в пределах 32-33°C, включение термочувствительных цепей поли-(N-изопропилакриламида) в состав основной полисахаридной части позволит регулировать высвобождение лекарства при 32°C.

Таким образом, данное исследование посвящено разработке термочувствительных полисахаридов, а именно, гепарина и хондроитин сульфата, графтированных цепями поли-(N-изопропилакриламида) методом контролируемой радикальной полимеризации в присутствии агента обратимой передачи цепи. В работе показан контролируемый характер полимеризации и термочувствительные свойства сополимеров. Получены наночастицы и исследована их структура. Изучена зависимость скорости высвобождения офтальмологических препаратов от температуры. Исследовано влияние полученных сополимеров на жизнеспособность клеток эпителия роговицы и клеток пигментного слоя сетчатки.

Работа выполнена при поддержке Мегагранта №14.W03.31.0025.

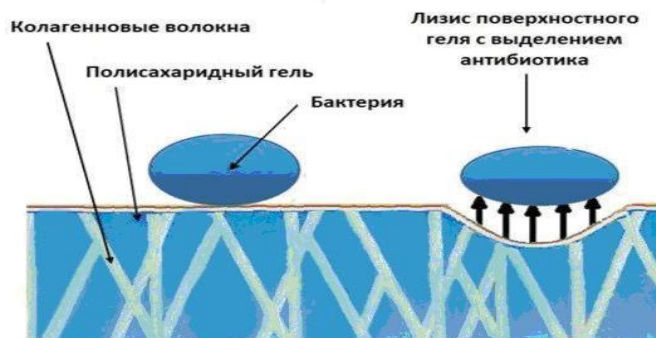
**Синтез полимерных биокomпозитных матриц
с возможностью локального выделения фармакологически активных субстанций.
Сергина Т.С., Мендруль В.В., Харитонова В.Г., Деревнин И.А., Ивановская Е.В.,
Дятлов В.А.**

студент, 3 курс

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: tatiana.seregina.2016@yandex.ru

В настоящее время в реконструктивной хирургии активно применяются различные ксеногенные биоматериалы [1], в том числе, ксеноперикард и глиссонова капсула печени. Для эффективного практического применения этих материалов помимо биосовместимости необходимы стабильность свойств, долговечность и локальный лечебный эффект. Решением данной проблемы является создание композиционных биоматериалов, включающих в свой состав синтетические полимерные носители лекарств ковалентно связанные с поверхностью коллагеновых волокон биоткани. С их помощью созданы уникальные материалы, обладающие не только способностью бимодального независимого выделения лекарств в кровотоки, но и содержащие в своем составе антибиотик, локально высвобождающийся под действием ферментов бактерий при бактериальной инфекции. В первые дни после операций необходимо быстрое выделение стимуляторов ранозаживления и роста, а также ингибиторов воспаления. В более поздние периоды требуется присутствие морфогенетических белков, обеспечивающих регенерацию ткани. Биопротез не способен противостоять внешнему бактериальному воздействию, поэтому для его защиты в полисахаридный гель включают антибиотики широкого спектра действия. Их выделение происходит непосредственно при контакте с атакующей бактерией и прекращается после ее инактивирования и удаления. [2]



Способ получения биокomпозитных материалов включает в себя несколько последовательных стадий. Сначала перикард или глиссонова капсула печени обрабатываются глutarовым альдегидом и дифосфонатами, затем обработкой активированным полисахаридом получают композиционный материал, на который химически мобилизуют антибиотик, а избыток функциональных групп «закрывают» смесью гепарина и глюкокортикоида.

Таким образом, разработан способ химической обработки биоматериалов, с образованием полимерных композитов, способных выделять физиологически активные вещества независимо с контролируемой скоростью. А также предложена концепция создания антибактериальных покрытий, локально выделяющих антибиотик под воздействием ферментов бактерий при инфицировании.

Литература

1. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V., Maleev V.I. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Material Chemistry. В. 2014. Т 2. Р.4310-4317.
2. Дятлов В.А., Фурсов Б.А., Зайцев В.В., Гололобов Ю.Г. Новый подход к защите биопротезов от бактериальной инфекции // Доклады. АН УССР. Б. 1987. №12. С.65-67

Стабильность G-квадруплексов в структуре аптамеров к тромбину в присутствии антидота

Сизов В.А.

студент 6 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mr.vasily-sizov_a@mail.ru

Аптамеры – это небольшие фрагменты ДНК/РНК, которые специфически взаимодействуют с мишенью. Однонитевые ДНК/РНК, содержащие последовательность гуаниновых остатков легко ассоциируются *in vitro* с образованием квадруплексных структур. G-квадруплекс состоит из 2-3 тетрад с гуанинами, расположенными в углах квартета, связанных Хугстиновскими водородными связями. Эта структура очень стабильна благодаря образованию водородных связей внутри каждого квартета. Изучение структурной стабильности G-квадруплексов является актуальной проблемой как фундаментальных исследований, так и решения практических задач. В настоящее время аптамеры рассматриваются как терапевтические агенты, так и материал для создания биосенсоров.

На сегодняшний день структуры аптамеров к тромбину были изучены рентгеноструктурным анализом (РСА) в кристаллах комплексов с белками, а также ядерным магнитным резонансом (ЯМР) в растворе. Однако вопросы стабильности аптамеров при нагревании или в присутствии комплементарных последовательностей остаются до конца не ясными, так как последнее может рассматриваться как антидот при терапевтическом использовании аптамеров.

Нами были изучены процессы раскрытия аптамеров флуоресцентомеченными комплементарными последовательностями. Были исследованы 15-зв. аптамер 15ТВА, 31-зв. аптамер RE31, 26-зв. аптамер Nu172. Все они ингибируют тромбин. Были использованы комплементарные последовательности той же длины, а также комплемент содержал дополнительную 12-зв. последовательность для облегчения раскрытия квадруплекса. Разборка квадруплексов была выполнена в интервале с 20 до 40 °С, что позволило воспользоваться уравнениями Вант-Гоффа, Аррениуса и Эйринга для нахождения термодинамических и кинетических параметров данного процесса.

Разница в энергии активации для 15ТВА (64 кДж) и удлиненного 15ТВА(38 кДж), составляет примерно 30 кДж, для RE31 (120 кДж) и удлиненного RE31 (99 кДж) -20 кДж. Для Nu172 без довеска энергия активации составила 102 кДж. Разница в энергии активации между 15-зв. и 31-зв. аптамерами равна 60 кДж, а разница между 31-зв. и 26-зв. аптамерами - 20 кДж.

**Изучение ингибирующего действия анионных производных фуллерена C₆₀ на
активность интегразы ВИЧ-1**

Силкина М.О.

студентка, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mariasilkina1998@mail.ru

ВИЧ-инфекция, одна из самых масштабных эпидемий конца XX – начала XXI века, вызывается вирусом иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1), который поражает иммунную систему организма. Стадия интеграции вирусной ДНК в клеточную – одна из ключевых в репликативном цикле ВИЧ-1, поэтому катализирующий её вирусный фермент – интеграза (ИН) считается одной из самых привлекательных мишеней для создания ингибиторов ВИЧ-1. ИН связывается с концами вирусной ДНК и отщепляет с 3'-конца каждой из цепей динуклеотид GT [1] (реакция 3'-процессинга), после чего катализирует встраивание процессированной вирусной ДНК в клеточную.

В настоящее время для лечения ВИЧ-инфицированных пациентов разработаны препараты на основе ингибиторов ИН, однако, высокая изменчивость вируса, приводящая к появлению лекарственно-устойчивых штаммов, обуславливает необходимость поиска новых ингибиторов ВИЧ-1. В настоящей работе была поставлена цель изучить влияние возможных ингибиторов на активность ИН ВИЧ-1 в реакции 3'-процессинга. Для изучения была выбрана рекомбинантная интеграза этого вируса. Ингибирование каталитической активности интегразы ВИЧ-1 проводили с использованием 21-звенного ДНК-дуплекса, представляющего собой концевую последовательность вирусной ДНК. За эффективностью реакции 3'-процессинга следили по появлению 19-звенного продукта реакции. В качестве ингибиторов были выбраны 6 соединений анионных производных фуллеренов, поскольку фуллерены и их производные являются перспективными агентами, обладающими антивирусной активностью [2]. Отобранные соединения были протестированы для того, чтобы оценить их ингибирующую активность в интервале концентраций от 10 до 500 нМ. Реакцию 3'-процессинга проводили в течение 2 ч. при температуре 37°C. Продукты реакции анализировали при помощи гель-электрофореза в полиакриламидном геле в денатурирующих условиях. По полученным электрофореграммам была определена эффективность реакции 3'-процессинга, и на основании полученных данных построены графики ингибирования. Также были рассчитаны значения концентрации полумаксимального ингибирования IC₅₀ - концентрация ингибитора, при котором эффективность 3'-процессинга снижается вдвое. Обнаружено, что данные анионные производные фуллерена C₆₀ эффективно ингибируют интегразу ВИЧ-1 в реакции 3'-процессинга. Наименьшее значение IC₅₀ составило 24,9±5,9 нМ.

Литература

1. Brin E., Yi J., Skalka A.M., Leis J. J. Modeling the Late Steps in HIV-1 Retroviral Integrase-catalyzed DNA Integration // *Biol Chem.*, 2000. 275(50):39287-39295.
2. Martinez ZS, Castro E, Seong CS, Cerón MR, Echegoyen L, Llano M. Fullerene Derivatives Strongly Inhibit HIV-1 Replication by Affecting Virus Maturation without Impairing Protease Activity. // *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2016, 60, 5731.

Мутантные формы катепсина L *Tribolium castaneum* и изучение их свойств

Симонян Т.Р.¹, Дворякова Е.А.²

студентка 6 курса

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

химический факультет, Москва, Россия

²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия

simoniantania@yandex.ru

Большой научный и практический интерес представляют пептидазы, способные расщеплять трудногидролизуемые биологически значимые белки, какими являются проламины – запасные белки семян злаковых, богатые такими аминокислотами, как пролин и глутамин. Цистеиновые пептидазы семейства С1 (папаина) обладают проламинрасщепляющей способностью. Это позволяет рассматривать их как кандидатов для включения в состав лекарственного средства для борьбы с наследственным аутоиммунным заболеванием тонкого кишечника – целиакией.

Перспективным с этой точки зрения является главный пищеварительный фермент насекомого-вредителя зерновых запасов *Tribolium castaneum* цистеиновый катепсин L (TcCathL). Нами было показано в опытах *in vitro*, что фермент эффективно расщепляет аналоги токсических пролин- и глутамин-богатых пептидов глиадинов, образующихся в желудке человека и вызывающих целиакию у чувствительных людей. TcCathL проявляет наибольшую активность при pH 6,5, однако для эффективной работы в составе лекарственного препарата он должен сохранять активность в более кислой области pH (около 2), близкой к физиологическим значениям в желудке человека. В связи с этим возникает задача повышения активности и стабильности фермента в кислой среде.

Методом молекулярной динамики коллегами из ИБХ РАН А.О. Чугуновым и Р.Г. Ефремовым было показано, что при изменении pH от 7 до 2 увеличивается подвижность остатка His-275 каталитического центра. На основании результатов компьютерного дизайна были предложены точечные мутации (в окрестности активного центра), которые предположительно должны: (1) стабилизировать остаток His-275 путем создания дополнительных водородных связей; (2) дестабилизировать этот остаток, «выталкивая» его из активного сайта; (3) контрольные «нейтральные» мутации. Предложенные мутантные формы TcCathL были получены в виде проферментов путем экспрессии в системе *Pichia pastoris*.

Целью работы является изучение свойств рекомбинантных препаратов мутантных форм TcCathL.

Для достижения цели разработаны методики выделения мутантных форм TcCathL из культуральной среды *Pichia pastoris*, а также подобраны оптимальные условия процессинга мутантных форм прокатепсинов. Показано замедление динамики процессинга мутантных форм по сравнению с ферментом дикого типа. Проведено сравнение TcCathL дикого типа и зрелых мутантных форм TcCathL по физико-химическим и энзиматическим параметрам. Изучено влияние введенных мутаций на активность ферментов по специфическим субстратам.

**Разработка лекарственной формы фторхинолонов пролонгированного действия
с использованием комплексов включения
с различными структурами на основе β -циклодекстринов**

Скuredина А.А., Копнова Т.Ю., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

аспирант 1-ого года обучения

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail: skuredinanna@gmail.com*

Заболеемость различными инфекционными заболеваниями, в том числе и тяжелыми респираторными инфекциями, продолжает расти угрожающими темпами каждый год, что напрямую связано с высокими показателями смертности. Непредсказуемая динамика инфекционных заболеваний, длительность, сложность и невысокая эффективность терапии, а также высокая вероятность возникновения побочных эффектов являются серьезной проблемой медицины на сегодняшний день [1, 2].

В качестве решения данной задачи в работе предложено использовать олигомерные молекулы на основе производных циклического олигосахарида β -циклодекстрина, которые способны образовывать комплексы включения с ароматическими лекарственными субстанциями, что позволяет обеспечить увеличение растворимости, стабильности, биодоступности лекарственной молекулы, улучшить фармакокинетические характеристики.

В работе были получены олигомеры на основе 2-гидроксипроил- β циклодекстрина и сульфобутилового эфира β -циклодекстрина по реакции взаимодействия гидроксильных групп олигосахарид с гексаметилендиизоцианатом. Методами ИК-спектроскопии Фурье и КД-спектроскопии была изучена структура полученных олигомеров, изучен размер и ζ -потенциал частиц методом динамического светорассеяния. Для исследования функциональных свойств полученных олигомеров в качестве системы доставки фторхинолонов пролонгированного действия были получены комплексы включения олигомеров с моксифлоксацином и левофлоксацином. Установлено, что с ростом отрицательного заряда на поверхности частиц возрастает прочность связывания фторхинолонов (при pH = 4,0), по-видимому данный эффект связан с образованием дополнительных ионных связей между сульфо группами олигомера и положительно заряженным гетероциклом фторхинолона. Ранее методами ИК-спектроскопии Фурье и молекулярной динамики было показано образование таких ионных взаимодействий на примере мономера [3]. Исследование кинетики высвобождения фторхинолона из комплексов с олигомерами методом равновесного диализа показало, что с увеличением степени модификации производных β -циклодекстрина происходит более выраженное замедление высвобождения лекарственной молекулы. Таким образом, полученные олигомеры представляются перспективными для создания систем с варьируемой степенью высвобождения биоактивной молекулы.

Литература

1. Leventhal G.E. et. al. Evolution and emergence of infectious diseases in theoretical and real-world networks // Nat Commun. 2015, Vol. 6 (6101).
2. M. W. Tibbitt et. al. Emerging Frontiers in Drug Delivery // J Am. Chem. Soc. 2016, Vol. 138, № 3, p. 704 - 717.
3. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov I.V., Kudryashova E. V. Thermodynamics and molecular insight in guest–host complexes of fluoroquinolones with β -cyclodextrin derivatives, as revealed by ATR-FTIR spectroscopy and molecular modeling experiments // Anal. Bioanal. Chem. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. Vol. 409, № 27. p. 6451–6462.

Аптоферментный метод определения α -тромбина человека

Соловьев А.М., Курзеев С.А., Сахаров И.Ю.

студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: asol0850@gmail.com

Однотяжевые нуклеиновые кислоты (НК) обладают возможностью образовывать сложные третичные структуры, способные образовывать стабильные комплексы с различными молекулами-мишенями. В настоящее время активно развиваются аналитические методы, основанные на применении таких экспериментально отобранных НК – аптамеров. В данной работе разработан планшетный аптоферментный метод определения тромбина человека, где тромбин был использован как модельный аналит белковой природы. Известно, что тромбин имеет 2 сайта связывания со специфическими аптамерами, что позволило сконструировать метод на основе сэндвич формата. Данный гетерогенный метод основывался на применении биотинилированного аптамера ТВА 15 (5'-GGT TGG TGT GGT TGG-3'), который взаимодействует с фибриноген-связывающимся сайтом тромбина ($K_d \sim 100$ нМ), и флуоресцеин-модифицированного аптамера ТВА 29 (5'-TAGTCCGTGGTAGGGCAGGTTGGGGTGACT-3'), который взаимодействует с гепарин-связывающим сайтом ($K_d \sim 0.5$ нМ). Имобилизация FAM-ТВА 29 осуществлялась за счет его взаимодействия с антителами против флуоресцеина, предварительно сорбированных в лунках планшета. Для детекции образовавшегося комплекса последовательно использовались биотинилированный ТВА 15 и конъюгат стрептавидина с полипероксидазой. Полипероксидаза использовалась как апплифицирующий агент для повышения регистрирующего сигнала. Для регистрации ферментативной активности пероксидазы использовалась субстратная смесь на основе АБТС и пероксида водорода. Условия для аптоферментного определения тромбина были оптимизированы при варьировании концентраций FAM-ТВА 29, биотинилированного ТВА 15 и NaCl в буферном растворе, температуры и времени анализа. В оптимизированных условиях предел детекции и линейный диапазон обнаружения тромбина составили 1.3 нМ и 2 - 8 нМ соответственно.

Изучение свойств полисахаридмонооксигеназы (ПМО) *Penicillium verruculosum*

Телицин В.Д.

студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vademtel@gmail.com

Полисахаридмонооксигеназа (ПМО) – это недавно обнаруженный компонент целлюлазного комплекса микроскопических грибов. Это Cu-зависимый фермент, относящийся к классу оксидоредуктаз (КФ 1.14.99.53–56). ПМО осуществляют окислительную деструкцию целлюлозы и других полисахаридов по радикальному механизму. Для работы ферменту необходимы молекулы кислорода и донор электронов, которым могут быть продукты биodeградации лигнина, аскорбиновая или галлиевая кислоты, а также фермент целобиозадегидрогеназа [2, 3]. Сама по себе ПМО не способна к глубокой деструкции целлюлозы, но существенно увеличивает эффективность целлюлаз.

В грибе *Penicillium verruculosum* был обнаружен ген собственной ПМО. Ген был клонирован в реципиентный штамм *P. verruculosum* B1-537 под промотором *cbhI* с сигнальным пептидом *cbhI* (серия Ц) или с собственным (серия П). Были отобраны несколько клонов каждой конструкции и на их основе были получены ферментные препараты. На основании данных ДДС-электрофореза и хроматографического анализа препараты серии П характеризовались преимущественным содержанием ПМО (40-60%), препараты серии Ц – небольшим содержанием ПМО (10-15%).

На примере гидролиза МКЦ была показана роль ПМО в целлюлазном комплексе: добавление галлиевой кислоты в реакционную смесь приводило к увеличению выхода восстанавливающих сахаров на 4-12% по сравнению с аналогичным экспериментом без галлиевой кислоты.

Используя субстрат 2,6-диметоксифенол [1] были изучены pH-зависимости активности ПМО при температурах 30 и 40 °C: при 30 °C максимум активности наблюдался при pH 8, при 40 °C – pH 7,5. Изучение операционной стабильности гомогенных форм ПМО при pH 5 и температурах 40 и 50 °C показало, что ферменты в данных условиях полностью сохраняют свою активность в течение двух суток.

Литература

1. Breslmayr E., Hanžek M., Hanrahan A., Leitner C., Kittl R., Šantek B., Oostenbrink C., Ludwig R. A fast and sensitive activity assay for lytic polysaccharide monoxygenase // *Biotechnology for Biofuels* 2018 № 11:79 p. 1 – 13
2. Meier K.K., Jones S.M., Kaper T., Hansson H., Koetsier J.M., Karkehabadi S., Solomon I. E., Sandgren M., Kelemen B. Oxygen Activation by Cu LPMOs in Recalcitrant Carbohydrate Polysaccharide Conversion to Monomer Sugars // *Chemical Reviews* 2018, № 118, p. 2593 – 2635
3. Wang D., Li J., Wong A.C.Y., Aachmann F.L., Yves S. Y. Hsieh Y.S.Y. A colorimetric assay to rapidly determine the activities of lytic polysaccharide monoxygenases // *Biotechnology for Biofuels* 2018 № 11:215 p. 1 – 11

**Влияние дезоксигемоглобина и альбумина на метаболизм тетранитрозильного
комплекса железа с тиосульфатными лигандами**

Третьяков Б.А.¹, Покидова О.В.², Котельников А.И.²

Котельникова Р.А.², Санина Н.А.²

студент, 3 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: bogdan_tretyakov@bk.ru

В последние годы XX века было доказано, что монооксид азота является важной биологически активной молекулой, участвующей в различных биохимических процессах [1]. В связи с этим современное развитие биохимии и медицины направлено на поиск и изучение экзогенных доноров NO - соединений, являющихся основой для лекарственных препаратов нового поколения. Синтезированные в ИПХФ РАН модели активных центров негемовых железо-серных белков [2] — нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами — генерируют NO в водном растворе самопроизвольно. Все исследования были проведены в анаэробных условиях на примере тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (ТНКЖ).

Одними из наиболее важных биологических субстратов, вовлеченных в метаболизм НКЖ, являются альбумин и гемоглобин. Согласно литературным данным [3], НКЖ взаимодействует с бычьим сывороточным альбумином (БСА) по цистеиновому и гистидиновому остаткам с образованием белок-связанных комплексов. В данной работе, на примере ТНКЖ показано, что в результате связывания ТНКЖ с БСА скорость распада ТНКЖ значительно уменьшается. Используя дезоксигемоглобин (Hb), который является «ловушкой» для NO, в работе была оценена пролонгированность действия ТНКЖ как донора NO. Было показано, что в присутствии дезоксигемоглобина, ТНКЖ становится более эффективным донором NO.

Таким образом, Hb и БСА могут влиять в широких пределах на процессы метаболизма ТНКЖ и в результате определять различные свойства комплекса в качестве лекарственного препарата.

Работа выполнена при поддержке Программы президиума РАН на 2018 – 2020 гг. «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», проект «Разработка способов оптимизации фармакологических свойств биологически активных соединений посредством включения в молекулярные наноструктуры» и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № 0089-2019-0014

Литература

1. Murad F. Discovery of some of the biological effects of nitric oxide and its role in cell signaling // Biosci Rep. 1999. V. 19, pp.133-154.
2. Lill, R. Function and biogenesis of iron–sulphur proteins // Nature. 2009. V. 460, pp.831–838.
3. Boese M., Mordvintcev P. I., Vanin A. F., Busse R., Mülsch A. S-Nitrosation of Serum Albumin by Dinitrosyl-Iron Complex // Journal of Biological Chemistry. 1995. V. 270. №49, pp. 29244–29249.

**Изучение температурной стабильности оксидазы D-аспарагиновой кислоты
из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1**

Ушакова Ю.А.¹, Атрошенко Д.Л.^{1,2}, Эльдаров М.Д.³, Тишков В.И.^{1,2,3}

студентка 4 курса

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

химический факультет, Москва, Россия

²*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

³*ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия*

janneline2015@gmail.com

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) относится к классу FAD содержащих оксидоредуктаз и катализирует окисление D-аминокислот в соответствующие α кетокислоты. DAAO играет важную физиологическую роль, например, у высших животных участвует в регуляции клеточного уровня D-аминокислот, которые в свою очередь являются регуляторами важнейших процессов (старение, нервная деятельность, секреция гормонов и т.д.). Кроме того, DAAO находит широкое практическое применение в тонком органическом синтезе и аналитической биотехнологии. У большинства организмов в дополнение к обычной DAAO, окисляющей большой набор D-аминокислот, находится второй фермент, с более узким спектром субстратной специфичности – оксидаза D-аспарагиновой кислоты (DASPO). Это фермент, который окисляет D-аспарагиновую кислоту в оксалоацетат с образованием пероксида водорода и иона аммония. Кроме того, DASPO проявляет высокую активность к D-глутаминовой кислоте. Данный фермент может быть использован в промышленности в тех случаях, когда использование DAAO не представляется возможным.

В данном исследовании изучался фермент из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1 (OraDASPO). Нами была исследована температурная стабильность OraDASPO с использованием кинетики термоинактивации. Инактивацию фермента проводили при повышенных температурах в 20 mM NaPB pH 7,0 с добавлением 10 об% глицерина. Из полученных данных были определены константы скорости инактивации и был предложен механизм термоинактивации OraDASPO.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований
(грант № 17-04-01487 а)*

**Синтез и применение кетального кросс-линкера
для создания pH-чувствительных наногелей**

Хазанова М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: khazanova_m@icloud.com

В настоящее время лечение различных заболеваний осуществляется введением биополимеров, обладающих специфичностью действия и высокой терапевтической активностью. Однако, терапевтическое действие биополимеров при прямом введении зачастую ограничивается их ферментативной деградацией в организме. Таким образом, это приводит к необходимости повышения концентрации вводимого биополимера, что нередко вызывает нежелательные побочные эффекты [1]. Решением является инкапсулирование лекарственного вещества в полимерный носитель, который обеспечит защиту лекарства от ферментативной деградации и его высвобождение в месте действия. Использование дополнительных агентов в составе полимерных носителей, обеспечивающих специфичность действия относительно pH, является перспективным подходом для создания систем внутриклеточного pH-индуцированного высвобождения лекарств.

В данной работе описывается синтез pH-чувствительного кетального кросс-линкера и его применение для создания систем с контролируемым высвобождением лекарств на основе природных полисахаридов. Сшивание полисахаридных звеньев полученным линкером призвано обеспечить pH-чувствительное высвобождение в кислой среде. Мы изучили влияние включения pH-чувствительного линкера на высвобождение модельной мРНК, которая «выключает» экспрессию гена фактора роста эндотелия сосудов (VEGF).

Работа выполнена при поддержке Мегагранта №14.W03.31.0025.

Литература

1. Lu Y., Sun W., Gu Z. Stimuli-responsive nanomaterials for therapeutic protein delivery//J. Control. Release. Elsevier B.V., 2014, Vol. 194, P. 1–19.

Стабилизированные лактатные биосенсоры на основе композитных мембран алкоксисилан – нафион

Чухнина А. Б.,¹ Карпова Е. В.,² Вохмянина Д. В.³

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: chuhninaann@gmail.com

Контроль за содержанием лактата в крови важен в клинической диагностике и спортивной медицине. Уровень лактата в организме человека изменяется при наличии ряда заболеваний, вызывающих гипоксию тканей. Так же концентрация лактата в крови может повышаться более чем в 10 раз по сравнению с базовой при интенсивных физических нагрузках.

Для определения лактата широко используются биосенсоры, основанные на действии фермента лактатоксидазы: в таком случае, как правило, осуществляется детектирование пероксида водорода, выделяющегося в ходе ферментативной реакции. Наиболее эффективными сенсорами на пероксид водорода являются электроды, модифицированные берлинской лазурью, которая позволяет избирательно определять пероксид водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода. На их основе нашей научной группой был разработан высокочувствительный лактатный биосенсор с использованием фермент-содержащих мембран из γ -аминопропил-3-этоксисилана [1]. Этот биосенсор обладает такими преимуществами, как широкий диапазон определяемых концентраций ($1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$ М), низкий предел обнаружения (0,9 мкМ) и высокая чувствительность ($0,33 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). Но при этом обладает недостаточной стабильностью для многократных измерений, что является неотъемлемой составляющей практического применения биосенсоров.

Настоящая работа посвящена разработке лактатных биосенсоров, характеризующихся длительной операционной стабильностью, высокой чувствительностью и воспроизводимостью, с целью использования в клинической диагностике для анализа крови.

Известно, что мембраны на основе водонерастворимых полиэлектролитов, например, перфторсульфонируемого полимера, характеризуются высокой степенью адгезии к поверхности электродов, низким удельным электрическим сопротивлением, а также позволяют создавать биосовместимые датчики на их основе. Авторами предложено послойное нанесение мембран из водонерастворимых полиэлектролитов и γ -аминопропил-3-этоксисилана с целью увеличения стабильности биосенсоров.

В ходе исследования оптимизирован состав композитных мембран алкоксисилан – нафион. Изготовлены высокочувствительные и высокостабильные сенсоры на основе таких мембран и исследованы их аналитические характеристики в батч и проточно-инжекционном режиме. Показано, что их операционная стабильность превосходить ранее разработанные биосенсоры в несколько раз, при этом сохраняется достаточная чувствительность и не наблюдается изменения диапазона определяемых концентраций. В дальнейшем планируется провести апробацию разработанных биосенсоров в качестве картриджа для прототипа серийного анализатора лактата в крови.

Литература

1. Pribil M. M., Cortés-Salazar F., Andreyev E. A., Lesch A., Karyakina E. E., Voronin O. G., Girault H. H., Karyakin A. A. Rapid optimization of a lactate biosensor design using soft probes scanning electrochemical microscopy // J. Electroanal. Chem. 2014. V. 731. p. 112–118.

**Ингибиторы и активаторы протеасомы как инструмент изучения гидролиза
полиглутаминовых субстратов**

Шашковская В. С.

студентка 6-го курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: verashashkovskaya@gmail.com

Ингибирование протеасомы приводит к остановке клеточного цикла и к апоптозу клеток с активным синтезом белка. Известно, что при некоторых нейродегенеративных заболеваниях (болезни Хантингтона) функция протеасомы подавлена и ее активация может быть одним из способов терапии таких заболеваний.

В настоящий момент интенсивно изучается возможность применения соединений на основе меди и органических лигандов в качестве лекарственных средств в терапии многих заболеваний, включая заболевания аутоиммунной природы. Исследования показали, что такие соединения могут применяться в качестве ингибиторов протеасомной активности в лечении рака.

Выделение 20S протеасомы из гомогената печени мыши проводили с использованием хроматографических методов: гель-фильтрации и ионообменной хроматографии. Отсутствие других протеаз в очищенном препарате подтверждали ингибиторным анализом. Субъединичный состав 20S протеасомы определили иммуноблотингом. В данной работе использовали ингибиторы, в состав которых входят ионы Cu(II, I) и Co(II) с органическими лигандами, содержащими азот и серу.

Были определены значения концентраций полунингибирования каспазо-, трипсин- и химотрипсин-подобной активностей 20S протеасомы исследуемых комплексов на трех пептидных субстратах (Z-LLE-AMC, Ac-RLR-AMC, Suc-LLVY-AMC) и олигоглутамин-содержащих пептидах. Среди изученных соединений были обнаружены комплексы, селективно активирующие пептидазную активность 20S протеасомы только по одному из субстратов.

Показано, что наилучшие результаты достигнуты при ингибировании трипсин-подобной активности 20S протеасомы ингибитором $\text{Cu}_2[\text{OK-609}]\text{Cl}_3$. Изучено влияние ингибитора $\text{Cu}_2[\text{OK-609}]\text{Cl}_3$ на экспрессию Htt15 и Htt138 в клетках линии HEK293T. Было показано значительное накопление mHtt138 в присутствии данного ингибитора.

Выражаю благодарность своему научному руководителю, к.х.н., доценту Бачевой Анне Владимировне. Работа поддержана грантом РФФИ 19-04-01261.

**Изучение взаимодействия белка Est3 с компонентами теломеразного комплекса
термотолерантных дрожжей *Hansenula polymorpha***

Шепелев Н.М., Малявко А.Н., Донцова О.А.

студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nikita.shepelev96@gmail.com

Теломераза – нуклеопротеидный комплекс, обеспечивающий стабильность хромосом эукариот за счет поддержания длины теломер. Теломераза активна в 90% случаев рака, позволяя раковым клеткам неограниченно делиться [1]. Поэтому теломераза представляет собой интересную мишень для противораковой терапии [2].

Понимание регуляции и принципов работы теломеразы важно для эффективной разработки противоопухолевых препаратов. Удобной моделью для изучения теломеразы являются дрожжи *Hansenula polymorpha*, обладающие термотолерантными свойствами, что должно облегчать работу с их компонентами *in vitro*. Известно, что основными компонентами дрожжевой теломеразы являются белки Est1, TERT и Est3, а также теломеразная РНК. При этом функции консервативного белка Est3 в составе теломеразного комплекса изучены хуже по сравнению с другими её компонентами.

Для того, чтобы выяснить с какими теломеразными белками связывается белок Est3 и определить существенен ли он для активности теломеразы, использовали штаммы несущие аффинный эпитоп в одном из теломеразных белков. Затем в этих штаммах инактивировали гены других теломеразных белков. Выделяли теломеразу за аффинный эпитоп и сравнивали количество совыделяющейся теломеразной РНК между диким типом и нокаутами. Кроме того, сравнивали активность выделенной теломеразы из дикого типа и штамма с удаленным Est3 *in vitro*.

На основании полученных результатов предположено, что белок Est3 связан с теломеразной РНК посредством белка Est1. Но белок Est3 также необходим для взаимодействия белка Est1 с теломеразной РНК. Кроме того, белок Est3 необходим для активности теломеразы *H. polymorpha in vitro*.

Литература

1. Kim N.W. et al. Specific association of human telomerase activity with immortal cells and cancer // Science. 1994, V. 266, №5193, p. 2011-2015.
2. Shay J.W. Telomerase as a target for cancer therapeutics // Gene-Based Therapies for Cancer. Springer, NY, 2010. p. 231-249.

Нибомицин как ингибитор бактериальных топоизомераз I и II типа

Ширяев Д.И.¹, Софронова А.А.²

студент 5 курса

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

2- Факультет биоинженерии и биоинформатики МГУ имени М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

dmitrii.shiriaev@outlook.com

Одной из наиболее распространенных клеточных мишеней антибиотиков являются ферменты группы топоизомераз, способные изменять топологию двуцепочечной ДНК путем внесения одного или двух разрывов в дуплекс. Выделяют два типа топоизомераз. Среди ингибиторов топоизомераз второго типа распространены фторхинолоны, стабилизирующие образование двуцепочечных разрывов, и вещества класса NBTI, которые стабилизируют комплекс топоизомеразы и ДНК с одноцепочечным разрывом. Многие ингибиторы топоизомераз первого типа также стабилизируют комплекс с одноцепочечными разрывами.

В ходе поиска новых антибиотиков мы обнаружили вещество нибомицин, открытое более полувека назад. Недавно были предприняты попытки изучить механизм его действия. Было установлено, что антибиотик подавляет работу ДНК-гиразы *S. aureus*, содержащей мутации устойчивости к фторхинолонам, путем стабилизации одноцепочечных разрывов. Мы решили развить исследование и выяснили, что нибомицин препятствует как релаксации, так и сверхспирализации ДНК ДНК-гиразой *E. coli*, однако нибомицин не мешает ферменту вносить сверхвитки в ДНК при наличии мутации Asp82Gly либо Asp87Tyr в субъединице GyrA, причем мутация Asp82Glu не оказывает заметного эффекта на устойчивость ДНК-гиразы. Мы также показали, что антибиотик нарушает работу топоизомеразы IV *E. coli* по разделению сцепленных колец ДНК и подавляет способность топоизомеразы IA *E. coli* релаксировать сверхспирализованную ДНК в концентрациях, существенно более низких по сравнению с концентрациями, необходимыми для ингибирования активности топоизомераз второго типа. Большое разнообразие клеточных мишеней нибомицина делает появление устойчивых к антибиотику мутантов крайне редким событием, а структура вещества, таким образом, может представлять интерес специалистов в области органического синтеза для создания нового класса мощных антибактериальных препаратов.

Амфифильные и дендримерные конъюгаты каликсрезорцинаренов и метокси-полиэтиленгликоля – синтез, самоассоциация и инкапсуляция субстратов

Шуматбаева А.М.

аспирант, 3 год обучения

¹*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия*

²*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*

E-mail: alinaermakova135@gmail.com

Одной из актуальных задач современной терапии является разработка новых низкотоксичных систем доставки лекарственных средств, обладающих подходящими размерами, стимул-чувствительностью, а также высокой загрузкой биологически активного вещества, усиливая при этом биосовместимость, стабильность, растворимость субстрата и время его циркуляции в организме.

Одним из методов решения данной проблемы является использование супрамолекулярных наноконтейнеров на основе амфифильных соединений. Связывая гидрофобный субстрат, они способны усиливать его растворимость благодаря инкапсулированию вблизи гидрофобного ядра, в то время как гидрофильная оболочка обеспечивает стабильность системы в растворе. Одним из потенциальных способов повышения концентрации целевого субстрата в наноконтейнере является использование в его составе синтетических рецепторных молекул, в частности, амфифильных каликсрезорцинаренов.

Целью нашей работы было получение производных каликсрезорцинаренов, функционализированных метокси-полиэтиленгликолем (мПЭГ-550), и изучение их потенциала в качестве низкотоксичных наноассоциатов для инкапсуляции биологически активных субстратов.

В данной работе осуществлён синтез новых низкотоксичных конъюгатов на основе каликсрезорцинаренов, несущих алкильные, арилоксиалкильные и арилалкильные группы на нижнем ободе. Использование для конъюгации исходных каликсрезорцинаренов в конформациях кресло и ванна привело к получению амфифильных и дендримероподобных конъюгатов. Также были получены конъюгаты с лабильными ковалентными динамическими связями (ацилгидразоновыми), обратимый процесс образования и диссоциации которых может контролироваться изменением pH среды. Все конъюгаты охарактеризованы методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК спектроскопии, молекулярный вес определяли методами ¹H ЯМР, масс-спектроскопии и СРС.

В диапазоне концентраций конъюгатов от 2 до 9 мг/мл гемотоксичность конъюгатов составила от 0 до 3.8 %. Жизнеспособность нормальных клеток печени человека составила 87 – 95 %. Низкая гемо- и цитотоксичность конъюгатов показывает их хорошую биосовместимость. Параметры самоассоциации конъюгатов изучены методами ДРС, флуориметрии, ПЭМ и МУРС. В водных растворах конъюгаты образуют супрамолекулярные наночастицы диаметром около 10 нм. ККА в случае амфифильных конъюгатов составили 0.01 и 0.02 мг/мл. Изучена инкапсулирующая способность самоассоциатов конъюгатов по отношению к ряду биологически активных субстратов. Эффективность инкапсуляции для амфифильного конъюгата с ундецильными группами на нижнем ободе составила 75, 44, 19, 18 и 6 % в отношении напроксена, доксорубина, ибупрофена, Оранжа ОТ и кверцетина, соответственно. Продемонстрировано термо- и pH-чувствительное высвобождение субстратов из ассоциатов конъюгатов.

**Синтез конъюгатов классического разобщителя карбонилцианид
м-хлорфенилгидразона с О-п-алкилпроизводными трифенилфосфония
и их взаимодействие с митохондриями**

Яубасарова И.Р.

студент 6 курса

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

maililuz@mail.ru

В процессе окислительного фосфорилирования на внутренней мембране митохондрий образуется трансмембранная разность электрохимических потенциалов протонов, энергия которой используется при синтезе АТФ. Соединения, нарушающие сопряжение между процессом окислительного фосфорилирования и синтезом АТФ, называемые разобщителями, представляют интерес как потенциальные лекарственные препараты для лечения рака, бактериальных инфекций и борьбы с ожирением, а также для терапии заболеваний, связанных с окислительным стрессом, таких как инфаркт, инсульт и диабет второго типа. Для обеспечения способности разобщителей переносить протоны из межмембранного пространства митохондрий в матрикс, тем самым снижая мембранный потенциал, в структуре этих соединений должна присутствовать протонотворная группа. Наиболее часто используются исследователями такие классические разобщители как 2,4-динитрофенол (DNP) и карбонилцианид-м-хлорфенилгидразон (СССР). Ранее в лаборатории Майкла Мерфи предпринималась попытка создать митохондриально-направленный разобщитель на основе конъюгата DNP с катионом трифенилфосфония (TRP). Предполагалось, что присоединение липофильного катиона обеспечит селективное накопление разобщителя в митохондриях, поскольку энергизованные митохондрии отрицательно заряжены по отношению к цитозолю. Однако, полученное соединение не обладало разобщающей активностью.

Целью данной работы был синтез митохондриально-направленных разобщителей на основе СССР и изучение их взаимодействия с митохондриями из клеток животных.

Поскольку длина алкильного линкера влияет на проникающую способность и тем самым на разобщающую активность соединений, липофильный катион TRP присоединяли к СССР через гидрофобный алкильный $(-CH_2)_n$ - линкер с длиной $n = 8, 10, 12$. Целевые соединения (рис.1) синтезировали, исходя из 4-амино-2-хлорфенола. На первой стадии получили соль диазония и присоединили к ней малонитрил. Далее к полученному соединению присоединили *n*-алкил(трифенил)фосфоний. Соединения были очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Структуры соединений подтверждены методом LC-MS.

В опытах на изолированных митохондриях печени крысы нами изучена способность полученных конъюгатов увеличивать скорость дыхания (по поглощению кислорода) и снижать мембранный потенциал (по изменениям поглощения сафранина O). Кроме того, с помощью селективного фосфониевого электрода показана способность конъюгатов к энергозависимому накоплению в митохондриях.

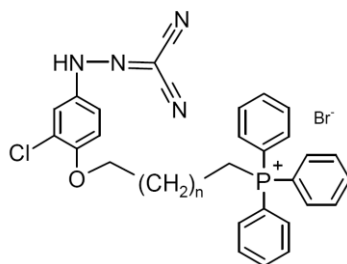


Рис.1. Структура синтезированных митохондриально-направленных разобщителей, где $n = 8, 10, 12$

Partitioning of biocompounds in aqueous biphasic systems containing ethoxylated nonionic surfactant with sugar or ionic liquid as additive

Iakovleva E.A.,¹ Fellechner O.,² Koneva A.S.¹

4th year bachelor student

¹Saint-Petersburg State University,

Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia

²Hamburg University of Technology,

Institute of Thermal Separation Processes, Hamburg, Germany

E-mail: st050655@student.spbu.ru

Ethoxylated nonionic surfactants (NIS) are surface-active compounds that tend to form two liquid phases in aqueous solutions when heated above the so-called cloud point temperature (CPT). The CPT, along with other thermophysical characteristics, is affected by presence of various additives (salts, other surfactants, etc.). Such aqueous biphasic systems (ABS) can be effectively applied as a medium for extraction processes as they offer the opportunity to shape the conditions. Selective separation of a product and the substrate may increase the yield of chemical reactions. It is noteworthy that there is a possibility to create mild conditions which is of vital importance for enzymatic reactions as highly sensitive to temperature or pH changes.

For this reason, natural additives such as sugars are of interest as they demonstrate high bio-compatibility that is crucial for extraction of biocompounds. Another perspective type of additives is some ionic liquids that are surface-active organic salts with low melting points. Thus, the phase behavior of the solutions containing NIS and special additive is of interest.

In this work, the effects of a sugar (L-arabinose) and ILs (1-methyl-3-octylimidazolium chloride or bromide) on the phase behavior of ABS containing NIS (Triton X-114) were under investigation. These systems were considered as reaction media for enzymatic hydrolysis of penicillin G to phenylacetic acid (PAA) and 6-aminopenicillanic acid (APA) at temperature 37°C providing the optimal conditions [1]. The chemical equilibrium of this biocatalytic reaction is shifted to the products by effective extraction of PAA into the surfactant-rich phase [2].

The results show that CPTs grow considerably for the systems even at small amounts of ILs (< 1 wt.%), particularly in case of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride. However, this impact was reduced in phosphate buffer. The batch experiments, performed at 37 °C for the Triton X-114 mixture with ILs (0.01, 0.1 wt.%) in water and in phosphate buffers (pH 6.8, 4.3), showed merely slight changes of partitioning of PAA providing better results at pH 4.3.

In contrast, an important decrease of CPT is observed at presence of L-arabinose. Data on partitioning of biocompounds show ten-fold increase of partition coefficient of PAA at pH 4.3, 37 °C and 5 wt.% of sugar. At the same time, L-arabinose decreases density difference between the phases while viscosity of both phases grows meaningfully with sugar concentration. Both effects may inhibit the phase separation. Hence, the system containing Triton X-114 (4 wt.%) with 5 wt.% of L-arabinose showed the best potential as reaction medium for enzymatic penicillin G hydrolysis.

Acknowledgements. HPLC analysis was carried out on the equipment of the Research park of St. Petersburg State University, Center for Chemical Analysis and Materials Research and Chemistry Educational Centre. The reported study was funded by RFBR and DFG according to the research project № 16-53-12029.

Literature

1. Ritter, E. et al. Influence of D-glucose as additive on thermodynamics and physical properties of aqueous surfactant two-phase systems for the continuous micellar extraction // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017, №121. p. 149-162.
2. Wang, Z. et al. Enzymatic hydrolysis of penicillin G to 6-aminopenicillanic acid in cloud point system with discrete countercurrent experiment // *Enzyme and microbial technology*. 2007, №41(1-2). p. 121-126.



**Материалы XXVI Международной научной
конференции студентов, аспирантов и молодых учёных
«Ломоносов-2019», 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 17.04.2019.
Объем 70 Мбайт. Электрон. текстовые данные.(CD-ROM).
Тираж 1000 экз. Заказ 269.