

**МАТЕРИАЛЫ  
IX НАУЧНОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
«ИННОВАЦИИ В ХИМИИ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И  
ПЕРСПЕКТИВЫ»**

**электронное издание**

**МОСКВА  
9-13 апреля 2018**

УДК 54  
ББК 24я43  
М 34

**Отв. ред. Д.С. Безруков**

**М 34 Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". – М.: Издательство «Перо», 2018. – 393 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 978-5-00122-266-8

**При поддержке РФФИ, № 18-33-10008**

ISBN 978-5-00122-266-8

УДК 54  
ББК 24я43

© Авторы статей, 2018

## **Программный комитет**

**Председатель:** академик РАН, профессор Лунин Валерий Васильевич

**Заместитель председателя:** чл.-корр. РАН, профессор Калмыков Степан Николаевич

**Ученый секретарь:** доцент Безруков Дмитрий Сергеевич

д.х.н. проф. Аржаков Максим Сергеевич

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

д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна

д.х.н., в.н.с. Долгих Валерий Афанасьевич

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

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

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

к.ф.-м.н., доц. Глебов Илья Олегович

к.х.н., с.н.с. Баум Елена Анатольевна

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

к.х.н., н.с. Родионова Людмила Игоревна

## **Организационный комитет**

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

**Заместитель председателя:** Якубович Екатерина Вячеславна

**Ученый секретарь:** доцент Коваленко Никита Андреевич

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

к.х.н., доц. Чернышева Мария Григорьевна

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

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

н.с. Смирнов Сергей Александрович

Берекчиян Михаил Варганович

Безруков Михаил Сергеевич

Каморзин Борис Борисович

Клещина Надежда Николаевна

Комкова Мария Андреевна

Худолеева Владислава Юрьевна

# СОДЕРЖАНИЕ

Аналитическая химия	1
Высокомолекулярные соединения	116
История химии	294
Катализ	297
Неорганическая химия, студенты	370
Неорганическая химия, аспиранты и молодые ученые	452
Органическая химия	502
Радиохимия и радиоэкология	730
Физическая химия I: адсорбция, процессы на поверхности, электрохимия, коллоидная химия, спектроскопия, квантовая химия, химия высоких энергий	810
Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика	905
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	950





# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## **Жюри:**

Председатель: н.с., к.х.н. Ставрианиди Андрей Николаевич  
Секретарь: Комкова Мария Андреевна

д.х.н., в.н.с. Ревельский А.И., к.х.н., с.н.с. Статкус М.А.,  
к.х.н., м.н.с. Волков Д.С., к.х.н., м.н.с. Андреев Е.А,  
к.х.н., м.н.с. Самохин А.С.

**Вольтамперометрическое определение лактулозы на электродах, модифицированных частицами кобальта, никеля, меди и бинарными системами на их основе**

***Абзалова И.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.***

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

*E-mail: ilvina1603@mail.ru*

Определение лактулозы является важной характеристикой состояния здоровья и обязательным этапом диагностики нарушений работы печени и желудочно-кишечного тракта. Для количественного обнаружения лактулозы используют хроматографические, спектрофотометрические и поляриметрические методы. Несмотря на имеющиеся достоинства, эти методы являются сложными в исполнении, длительными и дорогостоящими. Поэтому актуальной задачей является создание амперометрических сенсоров со стабильным и чувствительным откликом на лактулозу.

В настоящей работе была рассмотрена возможность вольтамперометрического определения лактулозы на стеклоуглеродном электроде (СУ), модифицированном частицами кобальта (Co-SU), никеля (Ni-SU), меди (Cu-SU) и бинарными системами на их основе (Ni-Co-SU, Cu-Co-SU, Cu-Ni-SU).

Лактулоза окисляется на немодифицированном СУ в далекой области потенциалов при  $E$  1.2 В. Установлено, что частицы кобальта, никеля, меди и их бинарных систем, электроосажденные на поверхность СУ, проявляют каталитическую активность по отношению к лактулозе. На вольтамперограммах окисления лактулозы на рассматриваемых модифицированных электродах на анодной ветви наблюдается максимум пика при потенциалах  $E$  0.70 (Co-SU, Ni-SU, Cu-Ni-SU), 0.80 (Cu-SU) и 1.00 В (Ni-Co-SU, Cu-Co-SU), высота которого зависит от концентрации углевода. Использование модифицированных электродов ведет к уменьшению перенапряжения окисления лактулозы и увеличению тока его окисления по отношению к току окисления модификатора. Наибольшим значением прироста тока обладает электрод Ni-Co-SU.

Разработан вольтамперометрический способ определения лактулозы по электрокаталитическому отклику электрода Ni-Co-SU. Линейная зависимость величины аналитического сигнала этого модифицированного электрода от концентрации лактулозы наблюдается в интервале от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  М. Правильность методики оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Методика апробирована при анализе лекарственных соединений.

## **Кинетические особенности аналитического метода оптической микрометрии**

***Аганов И.О.***

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kommissar94@mail.ru*

Одним из свойств, проявляющихся при взаимодействии полимерных гелей (ПГ) [1] с растворами веществ, является изменение объема ПГ в зависимости от природы и концентрации растворенного вещества в фазе раствора. Установлено, что для раствора любого соединения существует индивидуальная форма зависимости, иллюстрирующая изменение степени набухания ПГ от концентрации данного вещества. Это свойство полимеров используют в методе оптической микрометрии (МОМ) [2,3] для определения концентрации анализируемого раствора.

Средняя точность определения концентрации анализируемого вещества данным методом составляет 1,5%, однако существует проблема, связанная с тем, что для установления равновесия с анализируемым раствором требуется время, и если измерения проводить до установления равновесия, то величина ошибки увеличивается.

Известно, что гранулы ПГ достигают значений равновесного объема в течение разного времени, зависящего от природы и концентрации растворенного вещества. Чтобы исключить ошибки, связанные с кинетикой процесса, в работе методом оптической микрометрии (МОМ) исследовали кинетику набухания гранул ПГ в водных растворах электролитов. В ходе работы были проведены кинетические исследования влияния свойств растворов на степень набухания гранул сшитого поливинилового спирта (ПВС).

Цель работы - оценка влияния водных растворов электролитов на степень набухания гелей ПВС и построение аналитических прогнозов относительно кинетических результатов набухания ПГ ПВС.

## **Литература**

- [1] Роговина Л.З. Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолек. соед. — 2008. — Т. 50, 7. — С. 1397-1406.
- [2] Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления.// Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
- [3] Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы// Журн. аналит. химии. 2007. Т.62, №10, с.1028-1033.

**Исследование состава органической фазы в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – тиоцианат аммония – вода**

***Аликина Е.Н., Петухова Ю.А.***

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*

*E-mail: alikina-en@yandex.ru*

Расслаивающиеся системы *вода – антипирин (АП) – органическая кислота* являются потенциально пригодными для экстракционного извлечения ионов металлов и органических веществ. Экстракция ионов металлов может происходить как за счет образования катионных комплексов с антипирином, так и за счет образования ионных ассоциатов ацидокомплексов металлов с протонированной формой реагента.

Определены концентрационные границы области двухфазного равновесия в расслаивающейся системе *антипирин – сульфосалициловая кислота (ССК) – тиоцианат аммония – вода*. Обнаружено, что при мольных соотношениях АП:ССК от 3,5:1 до 1:2,5 в системе существует расслаивание при  $C_{SCN^-} = 0,25$  моль/л. С ростом концентрации как антипирина, так и сульфосалициловой кислоты происходит увеличение объема органической фазы. При оптимальных концентрациях АП и ССК, равных 0,4 моль/л, и концентрации тиоцианат-ионов, равной 0,25 моль/л,  $pH_{равн}$  водной фазы составляет 1,0. Кислая реакция среды в экстракционной системе уменьшает гидролиз экстрагируемых ионов металлов. И кроме этого, не требуется дополнительного введения минеральных кислот, что снижает стоимость процесса анализа.

Органическая фаза, полученная в расслаивающейся системе *АП – ССК –  $NH_4SCN$  – вода* обладает буферным действием. Расслаивание сохраняется при введении в систему 1,38 моль/л HCl и 0,31 моль/л NaOH.

Для эффективной экстракции необходимо наличие комплексообразующего лиганда (например,  $SCN^-$ -ионов), переводящего ион металла в комплексный анион, наличие реагента в протонированной форме, а также небольшое содержание воды в органической фазе.

Содержание воды в органической фазе увеличивается с ростом концентрации антипирина. По сравнению с расслаивающейся системой *АП – ССК – вода* содержание воды в системе с  $NH_4SCN$  снижается до 2 – 6 %. Это способствует более эффективной экстракции ионов металлов. Таким образом, тиоцианат аммония выполняет роль не только комплексообразователя, но и высаливателя в данной расслаивающейся системе. С ростом концентрации антипирина в системе (0,2 – 0,5 моль/л) количество его в органической фазе меняется незначительно (1 – 2 %), содержание же ССК уменьшается на 5 – 6 %.

## **Определение метионина в модельных растворах методом вольтамперометрии**

**Алтыев А. М.**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,*

*Российская Федерация*

*E-mail: lexa-cors@mail.ru*

Метионин является незаменимой аминокислотой, которая не вырабатывается в организме человека. Она участвует в биохимических реакциях обмена липидов и жиров в организме человека, а также повышает уровень содержания в крови таких веществ, как лецитин и холин. Источником метионина являются продукты питания, из которых, метионин переносится в кровь человека, следовательно, определение метионина в пищевых продуктах и в биологических жидкостях человека является актуальной задачей. В настоящее время метионин определяют методами хроматомасс-спектрометрии, хемилюминесценции, спектрофотометрии. Для определения метионина данными методами необходима длительная пробоподготовка и использование нестойких дорогостоящих реагентов, поэтому разработка новых методов контроля метионина в сложных по составу объектах является актуальной задачей. Перспективными, на наш взгляд, являются электрохимические методы анализа, благодаря высокой селективности, чувствительности и невысокой стоимости аппаратного оформления.

Поступая в организм человека, метионин при взаимодействии с ко-энзимами, восстанавливается до цистеина. Данную биохимическую реакцию можно взять за основу для идентификации метионина методом вольтамперометрии. В качестве ко-энзима можно использовать кобаламин – вещество, являющееся электроактивным за счет наличия в корриновом кольце кобальта (III).

Для создания рабочего электрода мы предлагаем на поверхности углеродсодержащего электрода методом электрохимической полимеризации формировать пленку поливитамина В<sub>12</sub>, содержащую функциональные группы, выполняющие роль ко-энзима. Процесс полимеризации с одновременным контролем образующегося покрытия проводили методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов  $-2,0 \div 1,8$  В. С целью повышения чувствительности определения метионина перед формированием пленки на поверхность электрода наносили углеродные нанотрубки.

Определение метионина проводили на фоне буферного раствора (рН 4,01) методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке. Минимально определяемая концентрация –  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

## Идентификационная карта растительных масел в координатах интерцепт рефракции Куртца - удельная рефракция Лорентца-Лоренца

*Арыстанова А.К., Левшина А.В.*

*ФГБОУ ВО КНИТУ, г.Казань, Россия*

*E-mail: aidana.arystanova95@mail.ru*

Предложен простой способ идентификации растительных масел на основе рефракто-денсиметрической идентификационной карты, построенной в координатах «удельная рефракция Лорентца-Лоренца – интерцепт рефракции Куртца».

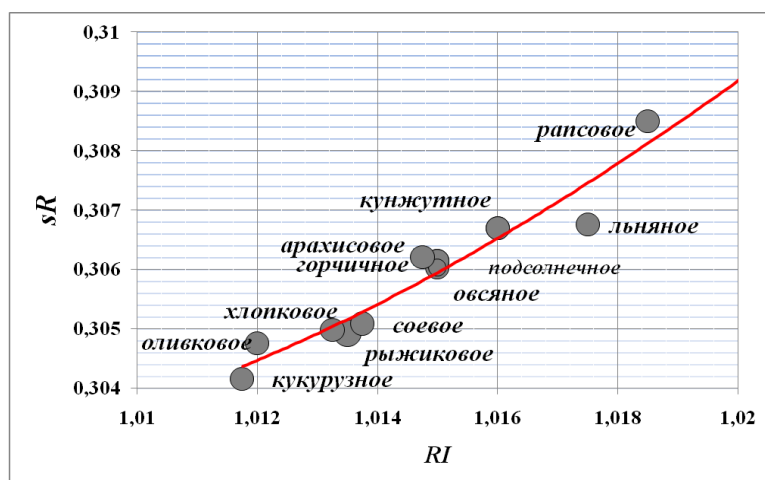


Рис. 1 Рефракто-денсиметрическая идентификационная карта растительных масел.

Удельная рефракция рассчитана как  $sR = (n^2 - 1) / ((n^2 + 2) \cdot d)$ , интерцепт рефракции – по соотношению  $RI = n - (d/2)$  [1].

Центром рефракто-денсиметрической идентификационной карты является полиметиленовый центр (ПМЦ) с координатами ( $sR = 0,33175$ ;  $RI = 1,04925$ ), в котором сходятся все гомологические ряды органических соединений при росте в их

молекулах длины n-алкильного заместителя. Линия тренда на рис. 1 устремлена к ПМЦ, сама точка ПМЦ находится вне поля рисунка. Измерение двух характеристик масел – показателя преломления  $n_D^{20}$  и плотности  $d^{20}$  и расчет производных характеристик  $sR$  и  $RI$  позволяет визуализировать на идентификационной карте [2] положение различных видов масел, что может быть использовано в их идентификации и технохимическом контроле их качества [3].

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору кафедры ТООНС Николаеву В.Ф.

### Литература

- [1] Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Изд. 2-е. – Л.: Химия. 1974.
- [2] Николаев В.Ф., Романова У.Г., Табрисов И.И. и др. Визуализация группового состава светлых нефтепродуктов и жидких продуктов органического синтеза // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т.18, №22, стр. 43-46.
- [3] Рудаков О.Б., Королькова Н.В., Полянский К.К., Котик О.А., Рудакова Л.В. Технохимический контроль жиров и жирозаместителей. – СПб: Лань, 2011.

**Determination of Fe/Mn and Ca/Sr ratios in ferromanganese nodules by laser-induced  
breakdown spectroscopy**

***Akhmetzhanov T.F.***

*Lomonosov Moscow State University, department of Chemistry, Moscow, Russia*

*E-mail: mozgoglot@yandex.ru*

Since the knowledge of heavy metal concentrations allows the decision of several scientific tasks in oceanology, the study of slurries and sediments is of great importance in oceanological research. For example, (i) development of a basis for comparative lithological study for modern and ancient oceanic sedimentary formations; (ii) monitoring the amount of trace elements because many of them are of interest to their industrial mining (for example, rare-earth elements) [1]. The main markers to search for ore deposits within pelagic sediments are often the ratios of main components, e.g. the ratio of iron to manganese in ferromanganese nodules (FMN) samples. This value is used to determine the age of the sample that is related to its price as time accumulates rare-earth metals in the nodules [2, 3]. Another important ratio is calcium to strontium, which can be used for palaeoclimate investigations in order to create the climatic model of our planet at ancient times [4].

In this work, the possibility of semi-quantitative determination of basic components ratios (Fe/Mn from 0.2 to 5.1, Ca/Sr from 18.4 to 33.3) in iron-manganese nodules samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is demonstrated. Comparison between results obtained with expensive gated detector and cheap non-gated one as well as between LIBS and reference methods (ICP-OES and X-ray fluorescence) has been performed. The results show possibility to develop a new method of express and direct elemental analysis of FMN that might be necessary during oceanological expeditions related, in general, to search and sampling of sediments.

**Literature**

- [1] Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане (на ранних стадиях океанского осадкообразования). М.: Наука. 1982.
- [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, V.119, P.123–138.
- [3] Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука. 1976.
- [4] Hutton J. T., Dixon J. C. The chemistry and mineralogy of some South Australian calcretes and associated soft carbonates and their dolomitisation // *Journal of the Geological Society of Australia* 1981, V.28, P.71–79.



**Выбор условий ферментативного определения пропилгаллата с использованием  
неочищенного экстракта баклажана (*S. melongena*)**

***Башкатова А.С.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bashkatova.alexandra@mail.ru*

В настоящее время неочищенные экстракты растений широко используются в качестве источников фермента для определения различных веществ [1]. Полифенолоксидаза (ПФО) содержится во многих плодах растений, в том числе, в плодах баклажана. Пропилгаллат – синтетический антиоксидант (пищевая добавка Е310) - является ингибитором ПФО. Определение пропилгаллата в пищевых продуктах является важной аналитической задачей из-за его токсичности, содержание пропилгаллата нормируется [2].

Целью настоящей работы было изучение влияния пропилгаллата на реакцию окисления пирокатехина в присутствии неочищенного экстракта баклажана и выбор условий ферментативного определения пропилгаллата.

На первом этапе работы были выбраны условия окисления пирокатехина в присутствии неочищенного экстракта баклажана (рН, количество экстракта). На втором этапе работы было изучено влияние пропилгаллата на эту реакцию в выбранных условиях: были получены кинетические кривые и определена скорость реакции в присутствии различных концентраций пропилгаллата. Скорость реакции окисления пирокатехина уменьшается с увеличением концентрации пропилгаллата. Скорость реакции линейно зависит от концентрации пропилгаллата в диапазоне  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М -  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М, предел обнаружения составляет  $0,8 \cdot 10^{-4}$  М (n=3). На основании полученных данных разработана методика определения пропилгаллата в подсолнечном масле, включающая экстракцию пропилгаллата этиловым спиртом и последующее ферментативное определение. Методика отличается простотой и экспрессностью.

**Литература**

- [1] Da Cruz Vieira I., Fatibello-Filho O. Flow injection spectrophotometric determination of total phenols using a crude extract of sweet potato root (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) as enzymatic source.// *Analytica Chimica Acta*.1998. V.366. P. 111-118.
- [2] Morosanova M. A., Morosanova E. I. Silica-titania sensor material prepared by cetylpyridinium chloride assisted sol-gel synthesis for solid phase spectrophotometric and visual test determination of propyl gallate in food samples.// *Analytical Methods*. 2016. V.8. P. 8092-8098.

**Синтез и кислотно-основные характеристики L-формы N-  
(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты**

**Биберина Е.С.**

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: jeniатver@inbox.ru*

Природные аминокислоты проявляют оптическую активность, т.е. бывают в виде как D-, так и L-изомеров, причем подавляющее большинство их относится к L-ряду. Известно, что в организме человека усваиваются и вовлекаются в биохимические процессы только L-изомеры аминокислот [1].

Представляет интерес изучение химических свойств востребованных природой L-изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) в сравнении с химическими свойствами рацемата. Для этого был осуществлен синтез L-КМАК путем нагревания на водяной бане раствора содержащего L-аспарагиновую кислоту, хлоруксусную кислоту и гидроксид лития. Затем раствор охлаждали и подкисляли подкисляли HCl до pH 2–2.5 для выпадения осадка.

**Таблица.** Отрицательные логарифмы концентрационных ступенчатых констант кислотной диссоциации D,L-КМАК, L-КМАК I=0,1 (KNO<sub>3</sub>), T=25°C.

	pk <sub>1</sub>	pk <sub>2</sub>	pk <sub>3</sub>
D,L- КМАК [2]	2.58±0.04	3.85±0.06	9.65±0.04
L-КМАК	3.32±0.02	4.40±0.03	10.42±0.03

КМАК является экологически безопасным комплексоном, производным янтарной кислоты, обладающим биологически активными свойствами. Комплексоны металлов могут с успехом использоваться в виде микроэлементных удобрений, как катализаторы реакций обмена, как стабилизаторы необычной степени окисления металлов, как транспортные средства физиологически важных молекул, атомов и катионов через мембраны клеток, причем L-изомер нашел применение в качестве диссимметрического сорбента для расщепления рацематов методом лигандообменной хроматографии.

**Литература**

- [1] Ковалёв Г.И., Фирстова Ю.Ю., Абаймов Д.А. *Журнал неврологии и психиатрии*, 2012, 112, №3, 39.
- [2] Горелов И.П., Никольский В.М., Капустников А.И. *Журнал общей химии*, 1978, 48 №11, 2596.

**Новый подход к прямому определению фтора и кислорода в диэлектрических материалах методом масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда (PDC GDMS) на примере кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , чистых и легированных KF**

**Боднар В.А.**

*Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: vikky95bodnar@gmail.com*

Прямое количественное определение содержания трудноионизуемых элементов, таких как фтор и кислород, наряду с другими элементами в диэлектрических материалах до настоящего момента является нетривиальной задачей. Вопрос контроля качества нелинейных монокристаллов, в частности  $\text{KTiOPO}_4$ , а также твёрдых растворов на их основе, легированных KF, которые широко используются в качестве нелинейно-оптических материалов в  $\text{Nd:YAG}^{3+}$  лазерах, особенно актуален и требует разработки точного прецизионного метода исследования, позволяющего проводить многоэлементный анализ.

В данной работе был предложен метод прямого количественного анализа кислорода и фтора в твердотельных пробах, основанный на использовании времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (PDC GDOES) в комбинированном полом катоде (КПК). Стабильное распыление и ионизация исследуемых кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , чистых и легированных KF, достигалась за счёт нанесения на поверхность проводящего слоя серебра. Поскольку исследуемые элементы имеют высокий потенциал ионизации, сравнимый с потенциалом разрядного газа аргона, нами было предложено использовать механизм ударной электронной ионизации высокоэнергетичным пакетом электронов при малых задержках выталкивающего импульса. Для каждого из неметаллов были подобраны оптимальные условия определения: время задержки импульса, длительность и напряжение разрядного импульса, давление в разрядной ячейке, материал вспомогательного катода. Показано, что интенсивность  $^{16}\text{O}^+$  сильно зависит от давления в разрядной ячейке. Предел обнаружения фтора и кислорода составил 0,01 масс.% и 0,001 масс.% соответственно. Разработанный подход позволил определить содержания кислорода и фтора в кристаллах  $\text{KTiOPO}_4$ , чистых и легированных KF. Также при оптимальных условиях был произведен полный количественный анализ состава диэлектрических образцов.

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

**Исследование состава жиров личинок мух *Hermetia illucens* различными масс-спектрометрическими методами**

***Борисова А.Р.<sup>1</sup>, Черемных М.А.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Аграрно-технологический институт, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Специализированный учебно-научный центр-школа-интернат имени А. Н. Колмогорова Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

Мухи вида *Hermetia illucens* играют важную роль по переработке биологических отходов, так как их личинки компостируют различные продукты жизнедеятельности, включая трудно перерабатываемый свиной навоз, куриный помёт и пищевые отходы различного происхождения. Важным преимуществом этого вида насекомых является высокое содержание жиров в личинках, что позволяет перерабатывать их на корм сельскохозяйственным животным и получать биотоплива. Поэтому установления состава жиров и его зависимости от способа его получения представляет собой важную практическую задачу. Поскольку практически единственным физико-химическим методом исследования смесей органических соединений с возможностью определения покомпонентного состава является масс-спектрометрия с различными методами ионизации, в настоящей работе для изучения жирнокислотного и стеринового состава жира личинок мух вида *Hermetia illucens* была использована газохроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС) с ионизацией электронами (ИЭ) и масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ).

В качестве аналитов использовался полученный холодным и горячим отжимом жир личинок мух *Hermetia illucens*, выращенных на свином навозе. Для проведения ГХ/МС анализа жиры подвергались гидролитическому метилированию с помощью их обработки ацетил хлоридом в метаноле (для установления жирнокислотного состава) и гидролизу с помощью обработки раствором щелочи в метаноле (для установления состава стерinov). Масс-спектры МАЛДИ получали без использования химической деградации аналитов. Анализ полученных данных ГХ/МС показал, что жирнокислотный и стериновый состав жиров личинок не значительно меняется в зависимости от способа его получения, при этом в жирах преобладают насыщенные жирные кислоты, что соответствует продуктам животного происхождения, однако среди стерinov обнаружены практически только соединения присутствующие в растительном сырье. Данные масс-спектрометрии МАЛДИ позволили идентифицировать интактные триацилглицериды.

**Определение органических и неорганических анионов во фруктовых соках с использованием новых анионообменников для безреагентной ионной хроматографии**

***Бородина А.Н.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: A.N.Borodina@yandex.ru*

В настоящее время актуальной задачей пищевой промышленности является контроль качества продукции, в том числе определение анионного состава объектов. Определение органических кислот и неорганических анионов во фруктовых соках является задачей первостепенной важности, поскольку эти компоненты отвечают за органолептические свойства, при этом изучение профиля органических кислот позволяет оценить качество, свежесть и аутентичность фруктовых соков, а также выявить фальсификаты. Так, уксусная и молочная кислоты могут служить маркерами качества продукта, поскольку их высокая концентрация может быть связана с несоблюдением технологии переработки фруктов или с использованием несвежих фруктов для получения соков.

Наиболее надёжным современным методом решения задач, требующих чувствительного и селективного определения как органических, так и неорганических анионов в различных объектах, является безреагентная ионная хроматография (ИХ). В связи с этим, создание новых высокоселективных анионообменников для безреагентной ИХ, позволяющих определять широкий спектр органических кислот наряду с неорганическими анионами, а также разработка методик анализа фруктовых соков с использованием разработанных сорбентов является актуальной научной и прикладной задачей. В лаборатории хроматографии химического факультета МГУ разработаны анионообменники для безреагентной ИХ, характеризующиеся высокой селективностью к анионам органических кислот (хинат, гликолят, ацетат, формиат, лактат, галактуронат, шикимат, малат, глутарат, оксалат, цитрат, изо-цитрат и др.), которые входят в состав ряда фруктовых соков. Целью данной работы являлось определение областей практического применения новых неподвижных фаз для ИХ и оценка возможностей их использования для анализа ряда фруктовых соков.

В ходе работы продемонстрировано преимущество полученных неподвижных фаз над известными коммерческими анионообменниками для ИХ в части разделения органических кислот. Осуществлена валидация методики определения органических и неорганических анионов во фруктовых соках с использованием новых анионообменников. Показано, что результаты анализа всех изученных фруктовых соков характеризуются воспроизводимостью и правильностью, характерными для коммерческих сорбентов для ИХ.

## **Биосовместимые материалы для химических газовых сенсоров**

***Босикова Ю.Н***

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

*E-mail: bosikovayuliya@mail.ru*

Измерительными элементами для «электронных носов», которые могут дать комплексную оценку запаха, являются полупроводниковые сенсоры и пьезокварцевые микровесы. Чувствительность и селективность пьезомикровесов регулируется нанесением сорбентов различной природы. Наиболее перспективным материалом в качестве чувствительного слоя в пьезодатчиках являются наноструктуры. Однако им характерна сложная, дорогостоящая стадия получения и нанесения на трансдьюсер.

Для решения этих проблем впервые применен гидроксипатит (ГА) в качестве чувствительного слоя в пьезодатчиках. На основании того, что гидроксипатит совместим с биологическими тканями, предположили хорошие сорбционные свойства к легколетучим биомолекулам, которые выделяются в процессе жизнедеятельности живых организмов.

При оценке эксплуатационных свойств микрофазы ГА по отношению к основным газам-маркерам было установлено, что по сравнению с известными активными наноуглеродными материалами ему свойственна большая сорбционная емкость. А варьируя массу покрытия, можно изменить его селективность по отношению к веществам. Соответственно, разница сигналов сенсоров дает большую информативность, при этом природа покрытия не меняется. Также ГА характеризуется актуальными эксплуатационными свойствами: минимальными дрейфом базовой линии и шумом, быстрыми реакциями сорбции и самопроизвольной десорбции, временем надежной эксплуатации не менее 2 лет.

Полученные результаты были применены для создания массива сенсоров, которые апробированы на реальных объектах. Было идентифицировано появление веществ порчи в хлебе на ранних сроках, когда органолептических изменений не наблюдается. Изучены также возможности сенсоров с ГА для исследования метаболома живых систем.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что ГА можно применять как чувствительный элемент для сенсора, который можно использовать для создания газоанализаторов, датчиков и течеискателей. Также с помощью сенсоров на основе ГА можно измерять запах с открытой системой, при этом при удалении паров без дополнительного воздействия происходит самопроизвольная десорбция. ГА является перспективным покрытием для применения в различных сферах: медицина, экомониторинг, сферы непрерывного контроля утечек и разливов на станциях, системы «Умный дом».

**Высококчувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение  
диалкилфталатов в слабоалкогольных напитках жидкофазным  
микроконцентрированием**

***Буланова С.А., Александрова Е.А.***

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний  
Новгород, Россия*

*E-mail: bulanovasveta@mail.ru*

Диалкилфталаты (*о*-фталаты) нашли широкое применение в качестве пластификаторов полимерных материалов, клеевых композиций. *о*-Фталаты ведут к онкологическим заболеваниям, заболеваниям печени, почек, нарушают гормональный фон, ослабляют репродуктивную функцию и нарушают развитие плода. Основными источниками поступления *о*-фталатов в алкогольные напитки являются пластифицированные полимерные уплотнения и клеи, используемые в производстве пробок, трубопроводы, пластиковые покрытия и запорная арматура производственного оборудования.

В настоящем исследовании разработано микроэкстракционное концентрирование диалкилфталатов из слабоалкогольных напитков (красное и белое вино, шампанское) для высококчувствительного хромато-масс-спектрометрического определения этих токсикантов. Высокая эффективность концентрирования обеспечена ультразвуковым диспергированием экстрагента в микрокапли субмикронного размера. В качестве экстрагента предложен экологически безопасный углеводород – гексан. Введение проб микролитрового объема достигалось их термофокусированием на начальном участке капиллярной колонки. Разделение примесей осуществляли в колонке с привитой слабополярной неподвижной фазой НР-5. Регистрация примесей осуществлялась квадрупольным масс-детектором в режиме селективного ионного мониторинга.

Достигнутые пределы обнаружения токсикантов в слабоалкогольных напитках составляют  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  мг/л и находятся на уровне ведущих мировых результатов. Объем используемого экстрагента сокращен на три порядка по сравнению с традиционной жидкофазной макроэкстракцией. Разработанная методика микроэкстракционного концентрирования отвечает концепции «зеленой химии».

В работе исследованы источники возможных систематических погрешностей определения: поступление *о*-фталатов из хроматографических самоуплотняющихся мембран; загрязнения *о*-фталатов в растворителях, влияние этанола, антоцианов и др. Предложены способы учета и устранения систематических погрешностей.

**Разработка технологии создания индикаторного материала  
для экспресс-анализа нитрат-ионов**

***Варламова А.А., Никольский В.М.***

*Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия*

*E-mail: varlamova-1995@mail.ru*

Для аналитического экспресс-контроля содержания нитратов в продуктах растениеводства, воде, пищевых продуктах и сточных водах различного происхождения используются многокомпонентные химические индикаторы на твердофазном носителе. Недостатками существующих химических индикаторов является многокомпонентность, короткий срок годности входящих в них реактивов (например, 1-нафтиламин [1])

Новизна проекта заключается в создании дешевой, компактной, удобной, простой в использовании и, самое главное, не содержащей вредных веществ в своем составе индикаторной бумаги для экспресс-анализа нитрат-ионов. В рецептуру запатентованной индикаторной бумаги вместо кислотных реагентов и маскирантов, включен универсальный экологически безопасный комплексон - N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК), что упрощает устройство. Кроме того, в слое с тестом Грисса вместо канцерогенного 1-нафтиламина используется безопасный диметил-1-нафтиламин, который по химическому действию аналогичен 1-нафтиламину [2].

Нами предлагается простейшее устройство, состоящее из 3 отдельных полосок фильтровальной бумаги, пропитанных компонентами, закрепленных на полимерной подложке. Работа этого устройства осуществляется в процессе смачивания полосок бумаги анализируемым раствором. Первый слой индикаторной бумаги для экспресс-анализа содержания нитратов пропитан раствором экологически безопасного комплексона - N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты; на второй слой нанесен цинковый порошок, а третий слой, содержит модифицированный состав - диметил-1-нафтиламин для осуществления реакции Грисса [3].

**Литература**

- [1] Уильямс У. Дж. Определение анионов: справочник. Перевод с англ.-М.: Химия, 1982 - С. 145.
- [2] Ешоткин В.И. Определение нитритов и нитратов реактивом Грисса, <http://himkniga.com/experiments/501?page=2>
- [3] Патент на полезную модель №169694, опубл. 28.03.2017, «Индикаторная бумага для анализа нитратов» / Авторы: Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.



**Применение ближней ИК-спектроскопии для определения степени превращения  
эпоксидных групп при отверждении эпоксисаминного связующего**

***Вашуркин Д.В.<sup>1,2</sup>, Гарифуллин Н.О.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup> – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

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

*E-mail: mr.Cosmonavt@mail.ru*

В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариативности составов композитов на их основе и методов их модификации. Именно это объясняет неизменную актуальность изучения реакций взаимодействия эпоксидных смол с различными отвердителями. Особенностью процессов получения ПКМ на основе эпоксидных олигомеров является образование густой трехмерной сетки, что приводит к затормаживанию и остановке реакции взаимодействия эпоксидных групп с функциональными группами отвердителя. В связи с этим необходимо иметь методики количественного определения степени превращения функциональных групп, участвующих в реакции.

Настоящая работа посвящена созданию методики количественного определения степени превращения эпоксидных групп при отверждении и в отвержденном связующем, состоящем из эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ). В исследовании использовались композиции с соотношением исходных концентраций аминных и эпоксидных групп в диапазоне от 0.3 до 10 (моль NH)/(моль EP). Определение степени конверсии эпоксидных групп проводилось по изменению оптической плотности комбинированной полосы поглощения СН<sub>2</sub>-групп эпоксидного цикла, которая выделялась из экспериментальных данных путем разложения спектра на отдельные полосы. При этом было учтено влияние комбинированных полос поглощения, соответствующих колебаниям первичных аминных групп, а также гидроксильных групп, образующихся в ходе протекания реакции. В результате проведенного исследования были получены данные о зависимости предельного превращения эпоксидных групп в отвержденном связующем от его состава и температуры отверждения.

*Авторы выражают свою признательность за помощь в работе к.х.н. Малкову Г.В.  
Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201055328.*

**Автоматизированное определение кофеина и бисфенола-а в безалкогольных  
тонирующих напитках методом ВЭЖХ-УФ с микроэкстракционным выделением в  
глубокие эвтектические растворители**

***Володина Н. Ю., Шишов А. Ю.***

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

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

Большинство энергетических напитков содержат в своем составе кофеин. Он используется для повышения умственной и физической работоспособности. Однако, при высоких дозах употребления, кофеин может привести к головным болям, бессоннице и раздражительности. Кроме того, многие упаковочные материалы для изготовления тары для энергетических напитков могут содержать в своем составе бисфенол-а, вещество угнетающее центральную нервную систему и обладающее канцерогенными свойствами. Поэтому одной из важных задач аналитической химии в аспекте контроля пищевых продуктов является контроль за содержанием как кофеина, так и бисфенола-а в современных энергетических напитках. Наиболее часто для этой цели в современной аналитической практике применяются методы экстракции аналитов с использованием экологически небезопасных органических растворителей. В качестве альтернативы в последнее время в аналитической практике появился новый класс экологически безопасных экстрагентов – глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Эти растворители представляют собой эвтектическую смесь донора и акцептора водородной связи, образование которой существенно понижает температуру плавления по сравнению с исходными веществами.

В данной работе была предложена первая, полностью автоматизированная схема анализа пищевых продуктов на основе гомогенной микроэкстракции с выделением в фазу ГЭР. Данная процедура предполагает предварительное автоматизированное растворения ГЭР в фазе пробы с последующим разделением системы на две фазы после добавления в систему апротонного растворителя. При этом происходит выделение аналитов в фазу ГЭР, где их содержание определяется методом ВЭЖХ-УФ. Предлагаемая методика полностью автоматизирована, что позволяет минимизировать расход используемых реагентов, а пределы обнаружения кофеина – 1 мг/л и бисфенола-а –  $6 \cdot 10^{-3}$  мг/л соответственно позволяют контролировать их содержание в соответствии с установленными нормами.

**Микроэкстракционное мембранное выделение производных фенола из пищевых продуктов в образующиеся глубокие эвтектические растворители для последующего ВЭЖХ-ФЛ определения**

**Гагаринова С.К.**

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии,*

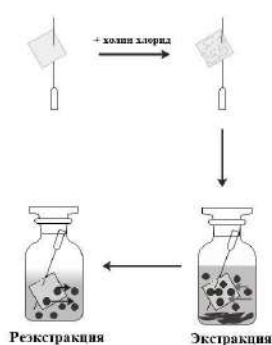
*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: sgagarinva@gmail.com*

Известно, что фенол и его производные обладают токсичным и канцерогенным действием. В связи с этим накопление их в пищевых продуктах должно быть сведено до минимума. Сегодня наиболее распространенными способами определения данных соединений являются хроматографические методы с предварительной стадией экстракцией аналитов. При этом пробоподготовка включает в себя продолжительные процессы выделения аналитов, которые требуют больших затрат реагентов. Кроме того, учитывая летучесть фенолов, данная стадия может служить источником получения невоспроизводимых результатов.

В последние годы большой научный интерес в аналитической химии приобрели глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой смесь донора водородной связи и акцептора водородной связи. Ввиду своей новизны данные растворители еще не нашли систематического применения в аналитической химии, но уже зарекомендовали себя как перспективные экстрагенты.

В данной работе предлагается новый подход к микроэкстракционному выделению аналитов из сложной по составу матрицы пищевого продукта в образующиеся ГЭР. При этом в качестве экстрагента выступает акцептор водородной связи, а в качестве аналитов – доноры водородной связи (фенол и его производные). Для простоты проведения процедуры экстракции экстрагент удерживается на поверхности гидрофильной мембраны.



В ходе работы были подобраны оптимальные условия для микроэкстракционного выделения фенола, о-крезола, п-крезола, гваякола и эвгенола, а также оптимизированы условия их ВЭЖХ-ФЛ детектирования. Продолжительность пробоподготовки при этом составила 20 минут. Пределы обнаружения аналитов находятся в диапазоне 0.001 – 0.01 мг/кг. Разработанная методика была использована для контроля качества копченых пищевых продуктов.

**Поиск условий групповой сорбции хлорокомплексов благородных металлов на  
сверхсшитом гетероцепном сорбенте**

*Гайсен С.В., Дубенский А.С.*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sava21091998@gmail.com*

В связи с уникальными свойствами благородных металлов (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au) и их широким применением в науке и технике актуален поиск и оценка новых месторождений и исследование альтернативных источников сырья. Для определения БМ в различных геологических объектах чаще всего используют масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Однако даже при использовании МС-ИСП при определении БМ на уровне кларковых содержаний необходима стадия отделения от компонентов матрицы и концентрирования аналита.

Наиболее удобным представляется динамическое сорбционное концентрирование, поскольку при его использовании процесс сорбции и десорбции проходит в замкнутой системе, это недорогой и сравнительно экспрессный метод, позволяющий получать жидкий концентрат унифицированного состава.

В данной работе хлорокомплексы БМ извлекали из солянокислой среды на сверхсшитом гетероцепном сорбенте на основе поливинилпиридина (**ПВБХ-ВП-16**). Являясь сильноосновным анионообменником с высокой плотностью заряда и легкой доступностью сорбционных центров, данный сорбент отличается высокой эффективностью извлечения отрицательно заряженных комплексов.

Найдено, что максимальная степень сорбции аналитов достигается из слабокислых растворов (0,25–1 М по HCl). При такой кислотности в растворе находятся частично акватированные комплексы БМ, обладающие меньшим зарядом и способные более прочно связываться с ионогенными группами сорбента. Установлено, что количественное извлечение хлорокомплексов рутения и родия происходит при более высоких скоростях сорбции, чем для других аналитов.

Показано, что сорбционная емкость **ПВБХ-ВП-16** различается для исследуемых аналитов. Подобраны оптимальные условия одновременной количественной сорбции БМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00428.*

**Моделирование рентгенофлуоресцентных спектров методом Монте-Карло:  
новые подходы, возможности и перспективы**

*Гармай А.В.*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

В рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) важную роль играет теоретическое описание формирования РФ-излучения [1, 2]. Однако ряд явлений, существенно влияющих на вид рентгеновского спектра, например, многократное рассеяние излучения рентгеновской трубки (РТ) образцом, невозможно точно описать аналитически. Альтернативный подход состоит в моделировании спектров методом Монте-Карло [3].

В рамках настоящей работы предложен алгоритм моделирования рентгеновского спектра, измеренного с помощью коммерческого РФ спектрометра Спектроскан Макс-G (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург) с волновой дисперсией. Профиль этого спектра обусловлен как РФ излучением пробы, так и рассеянным ею смешанным излучением РТ. При моделировании учтены геометрия спектрометра, параметры детектора, ряд других влияющих факторов. Адекватность моделирования проверена сравнением со спектрами образцов ПТФЭ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и бронзы. Успешное решение поставленной задачи открывает ряд возможностей для рутинного РФА, а также для научной и учебной работы в данной области. В частности, оно позволяет:

- скорректировать рассчитанный спектр РТ, используемый для «безэталонного» количественного РФА способом фундаментальных параметров, оперативно контролировать его изменение;
- скорректировать наложение линий анода РТ и РФ-излучения элементов пробы;
- расширить диапазон применимости способов количественного РФА, основанных на использовании рассеянного излучения;
- предсказывать изменения спектра при изменении параметров спектрометра;
- создать «виртуальный спектрометр» – тренажер для обучения, в том числе удаленного, студентов, сотрудников предприятий и аналитических лабораторий и др. основам качественного и количественного РФА без материальных затрат на соответствующее оборудование.

**Литература**

- [1] Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М., 2007.
- [2] Van Grieken R.E., Marcowicz A.A. Handbook of x-ray spectrometry, 2<sup>nd</sup> edition, revised and expanded. New York, 2001.
- [3] Van Gysel M., Lemberge P., Van Espen P. // X-Ray Spectrom. 2003. V. 32. № 2. P. 139-147.

**Исследование электрохимических свойств некоторых тиоловых соединений на золотых микроансамблевых электродах**

*Гашевская А.С.*

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

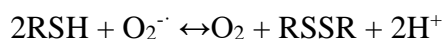
*г. Томск, Россия*

*E-mail: asg30@tpu.ru*

Тиоловые соединения, как биологически активные вещества принимают непосредственное и многостороннее участие в биохимических механизмах жизнедеятельности организма. В данной работе в качестве метода исследования тиоловых соединений на углеродсодержащих золотых микроансамблевых электродах предлагается использовать простой в аппаратном оформлении, экспрессный и высокочувствительный метод инверсионной вольтамперометрии.

Для работы использовался модифицированный золотой электрод. На углеродсодержащий электрод электрохимическим способом были нанесены частицы золота из стандартного раствора  $\text{HAuCl}_4$  100 мг/л. Золото наносилось транзиентом при скорости 5 мВ/с, в диапазоне потенциалов от -0,1 В до +0,05 В. Удаление кислорода проводили внесением в ячейку пересыщенного раствора сульфита натрия (2 М) и барботированием азотом. В качестве фона использовался боратный буфер с  $\text{pH}=9,18$ . В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребрянные электроды. Объектами исследования служили тиоловые соединения, такие как, глутатион, цистин, цистеин. Методом катодной вольтамперометрии были получены электрохимические сигналы глутатиона (GSH), цистеина и цистина на золотых микроансамблевых электродах, введение веществ в объем, при удалении кислорода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2 М) и барботированием азотом.

Наблюдается, что при введении исследуемых веществ в ячейку, увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале -0,6 В, с увеличением времени эксперимента, а также наблюдается аналитические сигналы при потенциалах = -1,0 В для глутатиона, -1,1 В для цистеина и -1,0 В для цистина. Известно, что тиоловые соединения являются антиоксидантами, которые связываются с радикалами кислорода. Механизм связывания тиоловых соединений с кислородными радикалами можно представить в следующем виде:



Что приводит к образованию  $\text{O}_2$ , который восстанавливается при  $E=-0,6$  В на углеродсодержащих золотых микроансамблевых электродах.

## **Газохроматографический анализ отходящих газов при синтезе углеродного наноматериала**

***Лещев С.М., Генарова Т.Н.***

*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

*E-mail: tatiana-susliako@mail.ru*

Известно, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) образуются в результате различных высокотемпературных процессов. Одними из основных канцерогенов класса ПАУ считается бензо(а)пирен и бензо(а)антрацен. Другие представители ПАУ относятся к соединениям различной степени опасности, причем их канцерогенная активность зависит от строения молекулы. Многие ПАУ обладают токсичностью и канцерогенным действием, поэтому их присутствие в окружающей среде создает серьезные экологические проблемы. В связи с этим, анализ отходящих газов на содержание в них ПАУ в процессе пиролиза является весьма актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование химического состава отходящих газов в процессе синтеза углеродного наноматериала при каталитическом низкотемпературном пиролизе пропан-бутановой смеси на лабораторной установке.

Пиролиз пропан-бутановой смеси осуществляется в трубчатом реакторе при температуре 750°C, режимы нагрева и подача исходных углеводородов управляется программным обеспечением. Отбор отходящих газов и количественное определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) проводили в соответствии со стандартной методикой СТБ 17.13.05-03-2008/ ISO11338-1:2003. С помощью газового хроматомасс-спектрометра Agilent Technologies 7890 A / 5975 C определяли количественный анализ 16-ти индивидуальных полициклических углеводородов (аценафтен, аценафтилен, антрацен, бензо(а)антрацен, бензо(g,h,i)перилен, бензо(а)пирен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, дибензо(a,h)антрацен, индено(1,2,3-с,d)пирен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что в отходящих газах основную долю ПАУ составляют нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен и антрацен, а остальные многокольчатые ПАУ (в том числе, бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен) содержатся в следовых количествах.

**Выбор условий кинетического определения L-цистеина с использованием  
неочищенного экстракта баклажана (*S. melongena*)**

**Головачева Н.В.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: natali19moscow@yandex.ru*

Полифенолоксидаза (ПФО) — это широко распространенный медь-содержащий фермент, отвечающий за потемнение плодов у растений. В частности, в плодах баклажана содержится значительное количество ПФО. Неочищенные экстракты сладкого картофеля и банана были использованы для определения субстратов (фенольные соединения [1,2]) и ингибиторов ПФО (L-цистеин [3], сульфиты [4]). Аналитическое использование неочищенного экстракта баклажана изучено в меньшей степени.

Целью настоящей работы было исследование влияния L-цистеина на реакцию окисления пирокатехина в присутствии неочищенного экстракта баклажана и разработка методики кинетического определения L-цистеина.

При изучении влияния L-цистеина на реакцию окисления пирокатехина было обнаружено уменьшение скорости реакции при увеличении концентрации L-цистеина, что свидетельствует о его ингибирующем действии. С помощью расчета кажущейся константы Михаэлиса для пирокатехина в присутствии различных концентраций L-цистеина установлено, что L-цистеин является конкурентным ингибитором ( $K_i = 1,4 \cdot 10^{-4}$  М).

По прямолинейным участкам кинетических кривых рассчитывались тангенсы углов наклона для построения градуировочного графика в координатах скорости реакции от концентрации ингибитора. Определены предел обнаружения L-цистеина ( $0,6 \cdot 10^{-4}$  М,  $n=3$ ) и диапазон определяемых содержаний ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  -  $4,0 \cdot 10^{-4}$  М). С использованием метода «введено-найдено» показана хорошая правильность методики. Методика была использована для определения L-цистеина в искусственной моче и детском питании ( $s_r$  0,08-0,19,  $n=3$ ).

**Литература**

- [1] P. F. Draghi, J. C. B. Fernandes. Label-free potentiometric biosensor based on solid-contact for determination of total phenols in honey and propolis. // Talanta. 2017. V. 164. P. 413–417.
- [2] I. da Cruz Vieira, O. Fatibello-Filho. Amperometric Biosensor for the Determination of Phenols Using a Crude Extract of Sweet Potato // Anal Lett. 1997. V. 30. P. 895-907.
- [3] I. da Cruz Vieira, O. Fatibello-Filho. L-Cysteine determination using a polyphenol oxidase-based inhibition flow injection procedure. // Anal Chim Acta. 1999. V. 399. P. 287–293.
- [4] P. F. Draghi, J. C. B. Fernandes. Label-free potentiometric biosensor based on solid-contact for determination of total phenols in honey and propolis. // Talanta. 2017. V. 164. P. 413–417.



**Определение анионов в алкогольных напитках с помощью новых гиперразветвленных сорбентов для ионной хроматографии**

***Горбовская А.В.***

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: gorbovskaya\_av@mail.ru*

Разработка неподвижных фаз в настоящее время остается одним из приоритетных направлений в области ионной хроматографии, поскольку возрастающая сложность аналитических задач, решаемых этим методом, обуславливает необходимость повышения селективности существующих анионообменников. Одними из наиболее селективных сорбентов для ионной хроматографии являются гиперразветвленные анионообменники, которые в коммерчески доступных колонках представлены в варианте сорбентов с электростатическим закреплением функционального слоя на поверхности полимерной матрицы. Коллективом лаборатории хроматографии впервые предложено ковалентное закрепление гиперразветвленного слоя на поверхности полимерного субстрата, а также введение полярных групп различного типа в его структуру. Использование такого подхода позволило существенно повысить селективность получаемых анионообменников, особенно по органическим кислотам, что существенно расширило круг объектов для анализа.

С каждым годом увеличивается число выпускаемой на рынке напитков продукции, а, следовательно, возрастает возможность приобретения фальсификата. Для контроля качества сырья и конечного продукта, а также проверки подлинности проводят определение содержания неорганических анионов и органических кислот, влияющих в частности на вкусовые качества алкогольной продукции. Определение профиля органических анионов необходимо, например, для контроля продуктов брожения при производстве пива, а также позволяет следить за процессом старения вин. Целью данной работы являлось изучение возможности применения синтезированных в лаборатории хроматографии высокоселективных гиперразветвленных сорбентов с полярными и заряженными группами в структуре функционального слоя для анализа различных алкогольных напитков. В результате работы разработана методика определения анионов в алкогольной продукции с использованием новых неподвижных фаз. Продемонстрировано, что полученные результаты анализа всех изученных напитков характеризуются воспроизводимостью и правильностью, свойственными коммерческим анионообменникам для ионной хроматографии.

## Портативные весы XXI века – новое применение гравиметрии

*Грибоедова И.А.*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия*

*E-mail: i.griboedowa@yandex.ru*

Гравиметрия – это один из важных методов количественного химического анализа, основанный на нахождении массы образца аналитической формы с высокой точностью. Главные недостатки метода заключаются в длительности и трудоемкости процедур анализа, стандартные методики предназначены только для лабораторий, требуют сложного оборудования и больших энергозатрат. Поэтому метод не используется для экспрессного определения каких-либо показателей качества сырья или готовой продукции.

Цель работы – разработать тест-систему для экспрессного определения неиспаряемого остатка в различных по природе объектах, в том числе вне лаборатории. Перспективно применение пьезокварцевых микровесов — высокочастотных пьезорезонаторов ОАВ-типа с чувствительностью по массе до 0,01 нг. Предлагается нанесение малого объема (1 мкл) жидкой пробы на одну сторону (одноосная нагрузка) резонатора, и термообработка при  $95 \pm 5$  °С. Изменение частоты колебаний пьезорезонатора до нанесения пробы и после охлаждения остатка, которое пропорционально массе неиспаряемого остатка, регистрируется на частотомере. Разработана схема устройства (рис.), позволяющего наносить пробу на электрод пьезовесов, нагревать и охлаждать резонаторы, взвешивать нелетучий остаток.

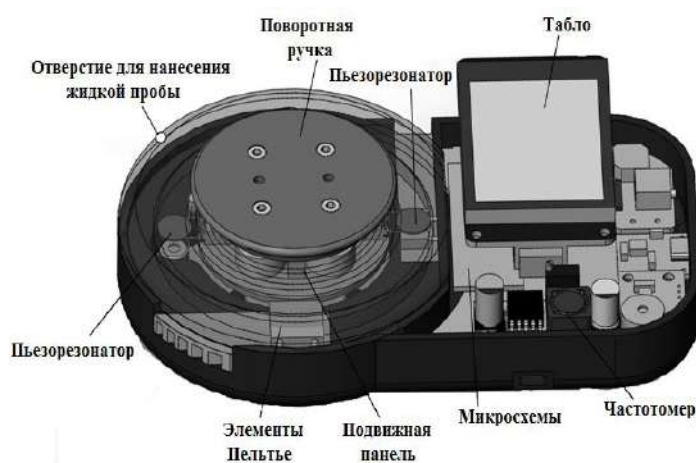


Рисунок – Общий вид устройства.

Подход апробирован при анализе сточных, природных, минеральных вод, пищевых продуктов, топлив. Применение высокочувствительных микровесов позволит уменьшить продолжительность анализа в 30-40 раз, существенно снизить габариты приборов, объем пробы, для определения неиспаряемого остатка в объектах различной природы по сравнению со стандартными

методиками. Предложенный прибор можно применять, как в рутинном лабораторном анализе, так и вне лаборатории специалистами или обычными пользователями.

*Результаты получены при выполнении НИР в рамках гранта по программе «У.М.Н.И.К.» № 11438ГУ/2017.*

**Использование спонтанной модификации углеродсодержащих электродов  
арилдiazониевыми солями для вольтамперометрического  
определения биомолекул**

*Гусар А. О.*

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет, Томск, Россия*

*E-mail: [anngsa@mail.ru](mailto:anngsa@mail.ru)*

Модификация электродов, является ключевым вопросом в области повышения чувствительности вольтамперометрических методов детектирования низких концентраций металлов, неметаллов и органических соединений. Начиная с 90-х годов прошлого столетия, появились работы связанные с ковалентной модификацией поверхности электродов с использованием солей арилдiazония. В качестве модификаторов использовали преимущественно арилдiazоний тетрафторбораты или арилдiazоний хлориды. Для создания ковалентной связи между поверхностью электрода и остатком арилдiazониевых солей в перечисленных выше работах чаще всего используют электрохимическое восстановление солей арилдiazония, которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода.

Цель данной работы заключается в применение йодатных солей арилдiazония для модификации твердых углеродсодержащих электродов для определения широкого ряда биомолекул с более высокой чувствительностью и селективностью.

В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах йодатных солей арилдiazония ( $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ,  $[\text{CNC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Рабочими концентрациями растворов дiazониевых солей для модификации были выбраны 10, 20, 30, 60 мг/дм<sup>3</sup>. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$  0,25 М (фон 0,5 М KCl). Время выдерживание при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2, 5, 10, 30, 60, 300 секунд. В ходе исследования, установлено, что токи электроокисления-электровосстановления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$  максимальны для  $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$  модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдiazония с фенильным заместителем в течении 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л ( $\Delta I = 230 \%$ ).

**Амперометрический биосенсор для определения обратимых ингибиторов  
ацетилхолинэстеразы**

***Давлетишина Р.Р.***

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

*E-mail: luckydav@mail.ru*

Многие обратимые ингибиторы ацетилхолинэстеразы (АХЭ) – фермента, локализующегося в синапсах и участвующего в передаче нервных импульсов, являются лекарственными препаратами и играют важную роль в лечении болезней, связанных с нарушением холинергической системы. Поэтому создание чувствительных датчиков для экспресс-контроля обратимых ингибиторов ацетилхолинэстеразы является актуальной задачей в фармацевтике и поиске новых средств против нейродегенеративных заболеваний.

Определение активности АХЭ в работе осуществляли в режиме хроноамперометрии, измеряя ток окисления тиохолина - продукта ферментативного гидролиза ацетилтиохолина. Окисление тиохолина происходило на стеклоуглеродном электроде, модифицированном фталоцианином кобальта и углеродной сажей. Имобилизацию АХЭ на поверхности сенсора осуществляли при помощи электростатических взаимодействий с использованием полиэлектролитов.

В качестве модельного обратимого ингибитора ацетилхолинэстеразы был использован донепезил - лекарственное средство, ингибитор центрального действия, применяемый в терапии болезни Альцгеймера. Присутствие ингибитора в растворе, контактирующем с сенсором, снижало активность фермента и уменьшало скорость гидролиза ацетилтиохолина, что регистрировали в виде снижения тока окисления тиохолина. Степень ингибирования (I%) ацетилхолинэстеразы вычисляли как  $I\% = (i_0 - i)/i_0$ , где  $i_0$  – ток окисления тиохолина, измеренный в растворе с субстратом в отсутствие ингибитора, а  $i$  – ток, измеренный в присутствии субстрата и ингибитора. Для увеличения чувствительности биосенсора и снижения предела обнаружения донепезила были изучены зависимости степени ингибирования от удельной поверхностной концентрации иммобилизованного фермента, pH раствора и концентрации субстрата. Концентрационная зависимость степени ингибитора в модельном растворе донепезила имеет сигмоидный вид в полулогарифмических координатах в диапазоне концентраций донепезила  $1 \times 10^{-10}$  -  $1 \times 10^{-6}$  М. Предел обнаружения донепезила, соответствующий 15% степени ингибирования АХЭ, составил  $6 \times 10^{-10}$  М.

*Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00381).*

## **Фотохимическая подготовка проб для определения фтора в углеводородных матрицах**

***Дмитриева В.Ю., Петренко Д.Б.***

*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*

*E-mail: veronika7092@mail.ru*

Как показано в последние годы, сжигание углеводородных смесей является одним из серьезных источников поступления токсичных фторсодержащих соединений в окружающую среду. Имеется ряд данных, указывающих на поступление фтора в окружающую среду при сжигании автомобильных топлив, однако фактических данных о содержании фтора в автомобильных топливах в настоящее время крайне недостаточно. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие надежных методик определения микроколичеств фтора в углеводородных средах. Наши экспериментальные данные показали, что известные методы подготовки проб для определения общего фтора в органических матрицах - высокотемпературное сжигание и обработка бифенилом натрия малоэффективны при определении низких концентраций фторорганических в модельных системах.

Целью настоящей работы стала разработка подхода, который позволяет проводить минерализацию фторорганических примесей, содержащихся в углеводородных топливах, методом УФ-фотолиза и дальнейшее количественное определение фторид-иона с методом ионометрии. Суть предлагаемого подхода заключается в том, что исследуемую пробу углеводорода, водный раствор гидроксида натрия и соединения, являющиеся источником свободных радикалов, эмульгируют и подвергают УФ-облучению. За счет радикальных реакций в щелочной среде происходит отщепление фторид-иона от молекул органических соединений и его переход в водную фазу, в которой его содержание определяется методом ионометрии. На примере модельных соединений установлено, что степень разложения существенно зависит от содержания гидроксида калия в реакционной смеси и времени ее обработки УФ - излучением и, в определенных пределах, не зависит от соотношения водной и органической фаз. Степень разложения модельных соединений в оптимальных условиях составляет 87-95%, чего вполне достаточно для целей практического анализа. Преимуществами этого метода являются простота, безопасность и экспрессность исполнения, разложение не требует дорогостоящих оборудования и реагентов. В перспективе планируется разработка изучения возможностей применения описанного подхода на широком круге модельных фторорганических соединений, апробация ее на реальных образцах нефтепродуктов и разработка устройства, позволяющего проводить УФ-фотолиз в условиях повышенных температур и давлений.

**Разработка и оптимизация методики по обнаружению фальсификации  
пастеризованного коровьего молока сухими молочными смесями**

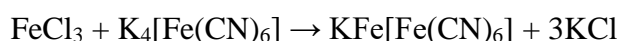
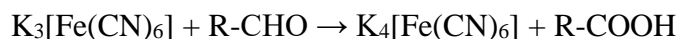
*Дмитриевская Е.М., Лебедев А.С.*

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия*

*E-mail: dmitriewskaya.katya@yandex.ru*

Современное общество ставит перед собой задачу получения качественной продукции, которая будет соответствовать установленным требованиям и стандартам. Однако многие производители нарушают установленные регламенты, тем самым обманывая потребителя. Целью данной работы является разработка и оптимизация методики по обнаружению фальсификации пастеризованного коровьего молока сухими молочными смесями при помощи спектрофотометрического метода.

В ходе технологического процесса производства сухого молока нормализованное пастеризованное коровье молоко подвергается сильному термическому воздействию. Создаются условия для протекания реакций Майяра, приводящие к образованию различных восстановителей [1]. Образующиеся восстановители могут быть обнаружены при помощи предложенной методики, основанной на качественной реакции получения растворимой берлинской лазури (схема 1), с последующей оценкой результатов при помощи спектрофотометрического метода (при длине волны 690 нм).



Было показано, что между образцами сухого восстановленного молока и пастеризованного молока достигались заметные различия в величине оптической плотности, что предполагает использование данной методики как качественной экспресс-оценки фальсификации пастеризованного молока сухими молочными смесями.

**Литература**

[1] Твердохлебов, Г.В., Сажин, Г.Ю., Раманаускас, Р.И. Технология молока и молочных продуктов. – М.: ДеЛи принт, 2006.

**Обнаружение модельных аналитов методом «флуоресцентный язык» с пространственно-разделенными флуорофорами**

*Добролюбов Е.О. , Рукосуева Е.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: Liza\_bible@yahoo.com*

«Флуоресцентный язык» – метод распознавания и идентификации образцов, основанный на эффектах тушения или разгорания флуоресценции различных флуорофоров в присутствии этих образцов, использующий математическую обработку данных.

В настоящей работе в качестве образцов для распознавания использовали 2-4-компонентные смеси модельных аналитов – четырех лекарственных веществ (сульфометаксазол, хлорамфеникол, пирацетам, амикацин), а в качестве флуорофоров – квантовые точки CdSe и Ag<sub>2</sub>S, флуоресцирующие красители (родамин В, флуоресцеин), основание Шиффа, полученное взаимодействием полиэтиленimina и о-фталевого альдегида. Ранее [1] мы использовали в качестве реагента смеси этих флуорофоров. Однако при смешении флуорофоры частично тушат эмиссию друг друга. Поэтому в данной работе мы изучили возможность различать смеси модельных аналитов, не смешивая флуорофоры. Взаимодействие модельных смесей аналитов проводили порознь с каждым из флуорофоров в ячейках 96-луночного планшета, цифровые фотографии которого получали при подсвете длинами волн 366 и 254 нм и регистрируя сигнал в трех каналах (RGB). Для выделения «полезной» информации применяли метод главных компонент, а для оценки возможности разделения аналитов и их смесей рассчитывали расстояния Махаланобиса между группами. Результаты показали, что классификация аналитов и их смесей в случае с пространственно-разделенными флуорофорами (когда данные получены от индивидуальных флуорофоров) дает лучшие результаты – аналиты и их смеси разделяются на большее число групп, чем при физическом смешении флуорофоров. Этот факт можно объяснить тем, что степень тушения флуорофоров аналитами в случае смеси флуорофоров нивелируется за счет переноса энергии между флуорофорами, как и при их взаимном тушении.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012).*

**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.

## **Сорбционное извлечение Pd (II) и Ag (I) из хлоридных растворов в динамических условиях**

**Дуба Е.В.**

*Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения,  
химический факультет, Красноярск, Россия*

*E-mail: eduba@yandex.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является сорбционное извлечение хлоридных комплексов палладия и серебра, сопутствующих друг другу при переработке первичного и вторичного сырья, содержащего металлы платиновой группы [1]. Целью настоящего исследования является изучение сорбционных свойств анионитов марки Purolite (сильно-, слабоосновных и комплексообразующих) при извлечении ионов Pd (II) и Ag (I).

Сорбцию проводили из растворов с концентрациями по ионам палладия и серебра 0,25 и 0,95 ммоль/л соответственно в хроматографических колонках диаметром 1 см. Раствор пропускали через сорбент с высотой слоя 1,5 см со скоростью 1 мл/мин. Концентрация HCl в контактирующих растворах составляла 2,0 и 4,0 моль/л. Выбор концентраций исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным.

Ранее нами была исследована сорбция изучаемых ионов в статике. Было установлено, что исследуемые аниониты обладают высокой сорбционной способностью, поскольку извлекают хлоридные комплексы палладия (II) на уровне ~100% и серебра (I) – до 85 – 91 %.

Исследование сорбции хлоридных комплексов благородных металлов в динамических условиях на анионитах Purolite S985, A500 и Purolgold A193 выявило более высокую степень их извлечения (до 97 – 100 %). Далее было проведено элюирование сорбированных хлоридных комплексов Pd (II) и Ag (I). В качестве десорбентов были выбраны 1 М раствор тиомочевины в 2,0 М HCl и 1% раствор аммиака для элюирования Pd (II) и Ag (I) соответственно. В результате было установлено, что при элюировании после совместной сорбции сначала извлекается Ag (I), затем Pd (II) (оба на уровне 97 %).

Таким образом, хлоридные комплексы палладия (II) и серебра (I) могут быть успешно разделены на исследуемых анионитах в данных условиях, а наиболее селективные к ним аниониты Purolite S985 (комплексообразующего типа) и A500 (сильноосновный) могут быть рекомендованы для извлечения этих комплексов из технологических растворов.

*Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доценту, к.х.н. Кононовой О.Н. за помощь в подготовке тезисов.*

### **Литература**

[1] Золотов, Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М., 2003.



## Электроаналитические свойства твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров

*Дубасова А.Е.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени*

*Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия*

*E-mail: aedubasova@gmail.com*

Цефазолин – цефалоспориновый антибиотик I поколения, широко используется в медицинской практике для лечения различных инфекционно-соматических патологий.

Целью настоящей работы является создание твердоконтактных потенциометрических цефазолин-селективных сенсоров с пластифицированными мембранами на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I) – цефазолин ( $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$ ). Для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных сенсоров в роли ионоэлектронного трансдьюсера был использован электропроводящий полимер полианилин (ПАНИ).

Определены оптимальные составы мембран немодифицированных и модифицированных полианилином сенсоров (соотношение поливинилхлорид – дибутилфталат 1:3,  $\text{C}_{\text{ЭАК}}$  – 2%,  $\text{C}_{\text{ПАНИ}}$  – 2%), условия нанесения модификатора на поверхность мембран. Полианилин вносился непосредственно в мембрану с ЭАК, использовался в качестве трансдьюсера в двухслойных мембранах.

Проведено сравнительное исследование электроаналитических свойств мембран немодифицированных и модифицированных цефазолин-селективных сенсоров. Сенсоры обладают чувствительностью к цефазолину в широком интервале концентраций ( $5 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  М,  $\text{C}_{\text{мин}} = 3 \cdot 10^{-5}$  М). Угловые коэффициенты электродных функций соответствуют теоретическим для однозарядных ионов:  $50 \pm 5 \text{ мВ/рС}$  для немодифицированных и  $57 \pm 4 \text{ мВ/рС}$  для модифицированных полианилином сенсоров. Наблюдается снижение времени отклика (5с) и дрейфа потенциала (4-6 мВ/сут), погрешности определения антибиотика.

Оценены коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров по отношению к цефотаксиму ( $9,4 \cdot 10^{-2}$ ) и цефтриаксону ( $3,3 \cdot 10^{-2}$ ).

Показана возможность применения новых модифицированных сенсоров для определения цефазолина в водных средах; относительная погрешность варьируется в пределах 2-4%.

**Неферментативный сенсор на основе поли(аминофенилборной кислоты) для  
неинвазивной диагностики**

***Завольскова М.Д.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: marina-zav@bk.ru*

Известно, что лактат может служить показателем гипоксии в неинвазивной диагностике, кроме того, концентрация лактата в поте коррелирует с его содержанием в крови [1]. Ранее был разработан неферментативный сенсор для импедиметрического анализа лактата в поте на основе поли(аминофенилборной кислоты) с молекулярными отпечатками [2]. Для упрощения аппаратного оформления созданный сенсор был нами адаптирован для амперометрического определения лактата в проточно-инжекционном режиме, что позволило повысить чувствительность ( $S = 18 \pm 4 \text{ мА} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ), понизить предел обнаружения до 0,07 мМ и сократить время анализа. На пути к созданию носимых устройств необходимо отказаться от использования потенциостата и перейти от трёхэлектродной схемы к работе по двухэлектродной схеме, что позволило бы использовать для регистрации сигнала более простой и дешёвый вольтметр. Таким образом, цель настоящей работы – разработка метода определения лактата в поте с помощью нового неферментативного сенсора при измерении потенциала разомкнутой цепи в режиме генерации мощности.

Созданный «самопитаемый» сенсор состоит из рабочего электрода, модифицированного боронат-замещённым проводящим полианилином с молекулярными отпечатками лактата, и хлоридсеребряного электрода сравнения достаточно большой площади. Такой сенсор функционирует в режиме генерации мощности, аналитический сигнал представляет собой скачок потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения при инъекции аналита в проточную систему. Была проведена оптимизация условий определения лактата при измерении потенциала разомкнутой цепи: проварьировано сопротивление в цепи в диапазоне от 1 до 12 кОм. Наибольшая чувствительность наблюдалась при 1 кОм ( $1,34 \text{ мА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Разработанный метод определения лактата на основе неферментативного сенсора применили для анализа образцов пота добровольцев.

*Авторы благодарят РНФ (грант №16-13-00010) за финансовую поддержку.*

**Литература**

- [1] D. A. Sakharov, et al. // Bull. of Exp. Biology and Medicine, 2010, V. 150, P. 83-85.  
[2] V. N. Nikitina, et al. // Sens. and Actuators, B: Chem., 2017. V. 246, P. 428–433.

**Разделение редкоземельных элементов на кремнеземе, химически модифицированном  
иминодиуксусной кислотой**

***Заровнядный Н.Е.***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nezarovnyadny@mail.ru*

Проблема выделения и концентрирования индивидуальных редкоземельных металлов (РЗЭ) актуальна до сих пор. Существующие экстракционные технологии разделения уступают сорбционным методам разделения РЗЭ, как более эффективным и экологичным. В гидрометаллургии металлов используют как комплексообразующие сорбенты, так и гибридные сорбенты на основе неорганических носителей с химически привитыми органическими лигандами [1]. В настоящей работе для разделения РЗЭ использовали кремнезем с привитыми молекулами иминодиуксусной кислоты. Исследования проводили как в статических условиях, так и в варианте колоночной хроматографии низкого давления. Для оптимизации разделения варьировали емкость сорбента, кислотность и ионную силу элюента, в качестве которого использовали раствор азотной кислоты и нитрата калия.

Влияние pH и ионной силы ( $\mu$ ) элюента на времена выхода ( $t_R$ ) индивидуальных РЗЭ имеет разнонаправленный характер этих зависимостей. Изменение pH элюента оказывает большее влияние, чем изменение  $\mu$ . Уменьшение емкости сорбента с 0.35 до 0.25 ммоль/г сорбента при разделении смеси La/Yb приводит к увеличению селективности и эффективности разделения. Данная зависимость, скорее всего, связана со структурой образующихся комплексов ионов металлов с лигандами сорбента. Тонкая регулировка pH элюента в интервале 2.0 - 2.2 при  $\mu = 1$  позволила осуществить практически полное разделение смесей легких/тяжелых РЗЭ La/Yb и La/Lu при десятикратном избытке La. В аналогичных условиях исследовали разделение смесей Eu/Lu и Yb/Lu. На хроматограммах появляются области перекрывания пиков, соответствующие неразделенным компонентам. Это связано с более близкими значениями констант комплексообразования ионов металлов с иминодиуксусным лигандом.

Таким образом, в данной работе показана принципиальная возможность использования кремнезема с привитой иминодиуксусной кислотой как для межгруппового, так и внутригруппового разделения РЗЭ.

**Литература**

[1] Ogata T., Narita H., Tanaka M. Rapid and selective recovery of heavy rare earths by using an adsorbent with diglycolamic acid group // Hydrometallurgy. 2015. V.155. P. 105-109.

## **Изучение сорбции дофамина на различных сорбентах**

***Золотов И.И., Горбунова М.В.***

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

*E-mail: ivan.zolotov.1996@mail.ru*

Катехоламины – класс органических соединений, которые выступают в качестве нейромедиаторов и гормонов в организмах млекопитающих. Одним из представителей данного класса является дофамин, который выполняет роль химического фактора внутреннего подкрепления, служит важной частью «системы вознаграждения» мозга, ответственен за чувство удовольствия и удовлетворения, влияет на процессы мотивации и подкрепления, участвует в регуляции артериального давления. Отклонение от нормального содержания катехоламинов в организме может свидетельствовать о различных заболеваниях: феохромоцитоме, шизофрении, болезни Паркинсона и т.д. Вследствие этого возникает необходимость определения этих соединений в биологических жидкостях, но из-за их малой концентрации в крови и моче, это является сложной задачей. В связи с этим, целесообразна разработка способов извлечения катехоламинов из различных объектов с целью концентрирования и последующего их определения.

Целью данной работы является изучение сорбции дофамина на различных сорбентах.

Изучена сорбция дофамина из водного раствора на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в статическом режиме. Равновесную концентрацию дофамина оценивали хроматографически (подвижная фаза: 10%  $\text{AcN}$ , 90%  $\text{H}_3\text{PO}_4(0,1\%)$ , 0,3 мМ октансульфонат натрия; колонка: Luna C-18). Изучено влияние pH и времени на сорбцию. Установлено, что в кислой среде извлечение дофамина не происходит, в щелочной среде происходит окисление кислородом воздуха. Для предотвращения окислительных процессов в реакционную смесь добавляли стабилизатор - метабисульфит натрия. В наибольшей степени извлечение дофамина происходит при pH 9 после 30 минут контакта фаз ( $R = 80 - 90\%$ ). Изотерма сорбции относится к типу изотерм Ленгмюра, рассчитанные в рамках этой модели значения константы сорбции и предельной сорбции равны:  $2,15 \cdot 10^6$  л/моль и 2,5 мг/г соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-23-00012)*

**Возможности MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии для измерения степени  
изомеризации аспарагиновой кислоты в пептидах**

***Иванов Д.Г.***

*Московский физико-технический институт,  
факультет биологической и медицинской физики, Долгопрудный, Россия*

*E-mail: daniil.ivanov@phystech.edu*

Изомеризация аспарагиновой кислоты из  $\alpha$ - в  $\beta$ -аминокислоту — хорошо известная посттрансляционная модификация, возникающая при повреждении и старении белков и пептидов[1]. Приводя к изменению вторичной структуры молекулы, изомеризация всего одной аминокислоты может существенно изменять физические и химические свойства пептидов.. Оценка степени изомеризации может быть использована как маркер протекания определенных процессов в организме: например, при протекании болезни Альцгеймера, наблюдается накопление изомерной формы пептида  $\beta$ -амилоида (A $\beta$ ) в тканях головного мозга.

Одним из подходов к анализу степени изомеризации является использование методов масс-спектрометрии с фрагментацией ионов. Эта возможность обусловлена тем, что нормальная и изомерная форма пептида, хотя и обладают одинаковой молекулярной массой, демонстрируют существенно различающиеся спектры фрагментации. В частности, подобная методика количественного анализа уже разработана для масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением[2], а также была показана возможность использования MALDI масс-спектрометрии для анализа[3] растворов амилоида в низких концентрациях.

В данной работе предлагается методика анализа степени изомеризации Asp7 в пептидах A $\beta$ 16 и A $\beta$ 42 при помощи MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии, обладающей высокой чувствительностью, а также возможностью анализировать склонные к агрегации в растворах пептиды. Построение калибровочных кривых для анализа степени изомеризации проведено на бинарных смесях синтетических пептидов изомерной и нормальной формы.

**Литература**

- [1] Shimizu T., Matsuoka Y., Shirasawa T. Biological significance of isoaspartate and its repair system // Biol Pharm Bull. 2005. №28. С. 1590-1596.
- [2] Indeykina M.I. и др. Capabilities of MS for analytical quantitative determination of the ratio of alpha- and betaAsp7 isoforms of the amyloid-beta peptide in binary mixtures // Anal Chem. 2011. № 83(8). С. 3205–3210.
- [3] Pekov S. и др. Application of MALDI-TOF / TOF-MS for relative quantitation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Asp7 isoforms of amyloid- $\beta$  peptide // Eur. J. Mass Spectrom. 2017. № 1. С. 5–8.

**Использование хромато-десорбционных микросистем для количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе**

***Игитханян А.Э., Карапетян Д.Д., Платонов И.А., Колесниченко И.Н.,  
Кажасева А.В.***

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, Российская Федерация  
E-mail: asyaigitchanyan@icloud.com*

Неинвазивная медицинская диагностика активно развивается в настоящее время, поскольку она исключает инвазивные вмешательства и может проводиться с любой кратностью, не принося пациенту физического и эмоционального дискомфорта. Одной из актуальных объектов неинвазивной диагностики является анализ выдыхаемого воздуха, который можно использовать как в целях выявления заболеваний, предсказания реакции организма на конкретный вид лечения, так и для мониторинга эффективности терапии.

Известно, что выдыхаемый человеком воздух содержит порядка трех тысяч летучих органических соединений, среди которых выделяют около 20 селективных биомаркеров. В их число входит ацетон, образующийся в результате окисления жиров. Повышенная концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе сигнализирует об избыточном уровне глюкозы в крови, благодаря чему возможно использование ацетона в качестве биомаркера сахарного диабета. Целью исследования является создание микроаналитических систем и средств для количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе.

В работе были изготовлены хромато-десорбционные микросистемы, предназначенные для получения газовых смесей, содержащих микроколичества ацетона и представляющие собой медицинские иглы внутренним диаметром 0,5 мм, длиной 40 мм, заполненные сорбентом, оптимизирована методика заполнения, насыщения и предподготовки системы. Изучены следующие сорбенты для изготовления хромато-десорбционных микросистем: полимерные; неорганические; модифицированные сорбционно-активными неорганическими солями; углеродные нанотрубки. Установлено, что перспективными сорбентами являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сорбенты, модифицированные неорганическими солями ( 25%  $\text{CaCl}_2$ , 25%  $\text{CoCl}_2$ ) и углеродные нанотрубки.

Установлено, что при дискретном режиме ресурс работы хромато-десорбционной микросистемы составляет не менее 6 последовательных циклов. При этом возобновляемый ресурс системы составил не менее 4 циклов.

**Дериватизация входящих в состав лекарственных средств стероидных соединений для их анализа с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением**

**Ильюшенкова В.В.<sup>1,2</sup>, Осауленко Д.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*e-mail: v.ilyushenkova@gmail.com*

Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС) с ионизацией электрораспылением (ИЭР) является эффективным, высокочувствительным и селективным методом исследования, позволяющим анализировать широкий круг объектов. Одна из основных проблем применения этого метода заключается в затрудненности анализа слабополярных соединений, не способных к характерным для ИЭР процессам ионообразования. Для её преодоления часто применяется предварительная дериватизация анализируемых соединений, основанная на введении в молекулу фиксированного заряда. Ранее были разработаны дериватизационные подходы для анализа спиртов [1] и карбонильных соединений [2] методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Перенос этих подходов на масс-спектрометрию с ИЭР позволил бы разработать новые высокочувствительные методы детектирования подобных соединений. Поэтому целью нашей работы было изучение возможности применения указанных способов химической модификации для анализа содержащих гидроксильные и карбонильные группы стероидных соединений, входящих в состав лекарственных средств «Провирон» (активное вещество местеролон), «Варфарин» (варфарин) и «Верошпирон» (спиронолактон). Для модификации гидроксильных групп применяли их ацилирование  $\omega$ -бромацилхлоридами с последующей кватернизацией азотистыми основаниями. Карбонильные группы дериватизировали путем обработки  $\omega$ -диметиламиноалкиламинами с получением оснований Шиффа по первичной амино-группе, с последующей кватернизацией третичной амино-группы галоидалкилами. Масс-спектры продуктов дериватизации без их предварительного разделения или очистки регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040.

[1] Borisov R.S., Polovkov N.Yu., Zhilyaev D.I. et al. // Mass-spektrometria. 2014. Vol. 11, N 2. P. 113–117 [English translation J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70, N 13. P. 1542–1545].

[2] Zhilyaev D.I., Borisov R.S., Polovkov N.Yu. et al. // Eur. J. Mass Spectrom. 2016. Vol. 22, N 3. P. 151–158.

**Вольтамперометрическое определение мелатонина на электродах, модифицированных биметаллическими системами на основе золота**

*Иноземцева Т.С., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.*

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

*E-mail: inozemcevats@yahoo.com*

Мелатонин – это основной гормон эпифиза. Он участвует в протекании цикла сон-бодрствование, вызывая сонливость и уменьшая температуру тела. Недостаток мелатонина во время сна увеличивает вероятность заболевания раком молочной железы, предстательной железы и толстой кишки и вызывает нарушение биоритмов, что может послужить причиной бессонницы, депрессии, ожирения и диабета второго типа. Поэтому разработка методов определения содержания мелатонина в биологических жидкостях является актуальной задачей.

Для определения органических соединений часто используют электрохимические методы анализа. Преимуществами вольтамперометрии являются простота проведения анализа и невысокая стоимость оборудования. Но мелатонин окисляется на индикаторных электродах с высоким перенапряжением. Однако эффекты перенапряжения могут быть снижены с помощью модификаторов. Именно поэтому представляют интерес вольтамперометрические методы анализа, основанные на использовании химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами.

В настоящей работе установлена каталитическая активность биметаллов золото-кобальт (Au-Co), золото-медь (Au-Cu) и золото-осмий (Au-Os), электроосажденных на поверхности углеродного электрода, при электроокислении мелатонина. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификаторов и уменьшение перенапряжения окисления мелатонина по сравнению с немодифицированным электродом.

Линейная логарифмическая зависимость аналитического сигнала композитного электрода от концентрации мелатонина наблюдается в интервале от  $5.0 \times 10^{-6}$  М до  $5 \times 10^{-3}$  М для биметалла Au-Co, от  $5.0 \times 10^{-6}$  М до  $5 \times 10^{-3}$  М для биметалла Au-Cu, от  $5.0 \times 10^{-8}$  М до  $5 \times 10^{-3}$  М для биметалла Au-Os. ХМЭ с электроосажденным биметаллом Au-Os, отличающийся лучшими аналитическими и эксплуатационными характеристиками при окислении мелатонина, был использован для вольтамперометрического определения мелатонина в некоторых лекарственных средствах.



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

*Исаченко А.И.<sup>1</sup>, Мелехин А.О.<sup>2</sup>*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический*

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: isandrey91@gmail.com*

В настоящее время особое внимание исследователей в различных областях науки привлекают нанообъекты. Большой интерес представляют наночастицы золота благодаря своей относительно высокой стабильности и эффекту поверхностного плазмонного резонанса, который обуславливает возможность их использования в спектрофотометрии, причем высокая чувствительность в сочетании с простотой получения позволяют им конкурировать с традиционными спектрофотометрическими реагентами.

Актуально создание нанокомпозитных материалов на основе наночастиц, которые в ряде случаев выгодно отличаются по своим эксплуатационным характеристикам и расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе. Для нанокомпозитов большую роль играет матрица, придающая им те или иные ценные с практической точки зрения свойства. Большие перспективы открывает использование полимерных матриц.

В рамках настоящей работы изучено получение пенополиуретана (ППУ), модифицированного наночастицами золота, в качестве аналитической формы для определения тиосоединений и аминов методом спектроскопии диффузного отражения.

Исследован процесс формирования наночастиц золота на поверхности ППУ, ведущий к нанокомпозиту с поверхностным плазмонным резонансом. Для получения нанокомпозита борогидрид натрия сорбировали на ППУ с последующим внесением модифицированного полимера в раствор золотохлористоводородной кислоты. Установлено, что присутствие ряда аминов и тиосоединений в растворе, в частности цистеина, цистеинамина, цетиламина, оказывает существенное влияние на формирование наночастиц на ППУ, уменьшая полосу поверхностного плазмонного резонанса при 540 нм, что дает возможность использовать нанокомпозит в качестве аналитической формы для определения этих соединений методом спектроскопии диффузного отражения.

Выбраны условия и предложены способы определения аналитов, основанные на подавлении формирования наночастиц. Разработанные способы применены при анализе реальных объектов. К достоинствам предлагаемого подхода стоит отнести простоту, экспрессность и доступность используемого оборудования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-23-00012).*

## **Сорбция переходных металлов сульфоэтилированными полиэтиленiminaми**

**Капитанова Е.И.<sup>1</sup>, Петрова Ю.С.<sup>1</sup>, Неудачина Л.К.<sup>1</sup>, Пестов А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bagazeeva.e@gmail.com

Методы разделения и концентрирования широко применяются для извлечения микроколичеств различных металлов либо уменьшения влияния матричных элементов, облегчая тем самым изучение состава реальных объектов. В качестве объекта исследования выступили сульфоэтилированные полиэтиленiminaми, сшитые диэтиленгликолем, со степенями замещения 0.34, 0.58 и 0.7 (СЭПЭИ 0.34, 0.58 и 0.7 соответственно). Сорбенты синтезированы в институте органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова методом полимераналогичных превращений «синтез в геле».

Сорбцию ионов Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Ag (I), Cd (II), Mn (II), Pb (II), Mg (II), Ca (II), Sr (II) и Ba (II) СЭПЭИ изучали в статических условиях методом ограниченного объема при исходной концентрации металлов  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> в интервале pH 2.5-8.0 с использованием аммиачно-ацетатных буферных растворов. Кинетику сорбции исследуемых ионов металлов СЭПЭИ изучали в статических условиях при постоянном перемешивании, исходной концентрации ионов металлов  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> при pH 7.0. Концентрации ионов до и после сорбции измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP6500.

Получены зависимости сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ с различными степенями замещения в зависимости от кислотности среды. Показано, что ионы меди (II) и серебра (I) извлекаются сорбентом в максимальной степени. С увеличением степени сульфоэтилирования уменьшается степень извлечения ионов меди (II), степень извлечения серебра (I) практически не меняется, а извлечение основных мешающих ионов полностью подавляется. Получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ. Установлено, что для достижения равновесия в системе «раствор – поверхность сорбента» требуется не более 40 минут. Изучены регенерационные свойства сорбентов в статических условиях: для количественной десорбции металлов с поверхности СЭПЭИ достаточно 25 см<sup>3</sup> 0.1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.*

## **Получение и применение сорбционного материала с варьируемой порозностью**

***Карсункина А.С., Лебедев А.Н.***

*Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара,  
Россия*

*E-mail: karsunkina.alesya@mail.ru*

Различные по химической природе и структуре сорбенты получили широкое применение для разделения смесей, извлечения необходимых веществ и их концентрирования. Например, для определения загрязнителей компонентов, находящихся в микроконцентрациях в атмосферном воздухе, необходимо проводить концентрирование, но сложность в этой области вызывает поиск сорбента, использование которого не затрудняет десорбцию, что часто наблюдается при концентрировании тяжелокипящих соединений. Именно для решения этой проблемы предложен новый сорбционный материал на основе блочного материала с варьируемой порозностью, который известен под названием «металлорезина» (МР). В настоящее время он применяется в качестве носителя для катализаторов [1], демпфирующего и шумопоглощающего материала, а также как основа для изготовления имплантов.

Целью работы являлось изготовление и исследование свойств нового сорбционного материала на основе МР для концентрирования микропримесей тяжелокипящих соединений на примере диоктилфталата (ДОФ).

Для сравнения сорбционных свойств были изготовлены образцы сорбционного материала на основе МР с различным способом формирования адсорбционных слоев. Установлено, что наименьшее количество ДОФ десорбировано с образца с необработанной поверхностью, при этом количество ДОФ, десорбированного с образцов, окисленных при разных температурах, сопоставимо. Для проведения десорбции использовались органические растворители с различной полярностью: изопропанол, толуол и гексан. Установлено, что толуол и гексан более эффективно десорбируют ДОФ, чем изопропанол. Однако при использовании гексана наблюдается большая погрешность определения по сравнению с толуолом.

### **Литература**

[1] Тупикова Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях – каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов. Автореф. дисс. ...канд. хим. наук. Самара, 2013.

**Закономерности сорбции и десорбции морина на наночастицах магнетита,  
модифицированных полиэтиленгликолем**

**Касимцева К.С., Решетникова И.С.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени*

*Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия*

*E-mail: kasimtseva20@yandex.ru*

Флавоноиды (ФЛ) – вещества, присутствующие в тканях растений, овощей и фруктов, которые представлены огромным разнообразием структурных форм и широко используются в фармацевтической промышленности. И поэтому контроль за изменением их содержания в различных растительных, фармацевтических и пищевых объектах является важной задачей. Морин (МО) – один из ярких представителей этого класса веществ, который содержится в плодах, ветвях и листьях некоторых растений (маклюры оранжевой (*Maclura pomifera*), белой шелковицы (*Morus alba* L), фустика (*Maclura tinctoria*) и гуаявы (*Psidium guajava*)), а также в красном вине и миндале.

На сегодняшний день актуальным способом сорбции и концентрирования является магнитная твердофазная экстракция с использованием магнитных наночастиц (МНЧ) в качестве сорбента. Наличие суперпарамагнитных свойств ускоряет отделение МНЧ с сорбированным аналитом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля.

Целью данной работы является изучение закономерностей сорбции и десорбции морина на наночастицах магнетита, модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ).

Сорбцию МО на модифицированных МНЧ проводили в статических условиях в течение 15 минут, рассчитывая степень извлечения по остаточной концентрации флавоноида спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). При сорбции морина изучали влияние следующих параметров: pH среды в интервале 3-11, концентрации морина в интервале  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $2 \cdot 10^{-4}$  М, концентрации МНЧ@ПЭГ в интервале 0.02-0.12 г/мл, температуры, времени сорбции и обработки раствора УЗ и выбор элюента для десорбции. Проведено сравнительное исследование различных условий сорбции морина и выбраны оптимальные значения pH (11), масса сорбента (0,02 г), концентрации морина ( $10^{-5}$  М), температуры (30 °С) и времени (~15 мин). Все экспериментальные данные табулированы, закономерности отражены графически. Предполагается разработка определения морина в растительных объектах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).*

**Использование диаминов в синтезе ковалентно-привитых гиперразветвлённых анионообменников для ионной хроматографии**

***Квачёнок И.К.***

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: darestade@gmail.com*

Актуальной задачей современной ионной хроматографии (ИХ) является поиск новых подходов к синтезу неподвижных фаз, обеспечивающих высокую эффективность и селективность разделения. Для модифицирования полимерных матриц наиболее удобным способом представляется ковалентное закрепление функционального слоя, преимуществами которого являются стабильность в процессе работы и простота синтеза. При этом параметры разделения можно контролировать на этапе синтеза, изменяя структуру функциональных групп (ФГ) и их положение относительно поверхности матрицы. Как правило, ФГ анионообменников представляют собой четвертичные аммониевые группы, синтез которых включает ковалентное закрепление моноамина с его возможной последующей кватернизацией. В данной работе впервые использованы диамины для формирования ФГ ковалентно-привитых анионообменников. Такой подход в сочетании с формированием гиперразветвленной структуры анионообменного слоя обеспечил рост эффективности и позволил управлять селективностью.

В работе получено три анионообменника с различной степенью разветвленности функционального слоя. Первый сорбент получен путём модифицирования аминированной полимерной матрицы 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром с последующим аминированием N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-этилендиамином и его кватернизацией глицидолом. Для получения гиперразветвленных структур варьировали число циклов модифицирования аминированной матрицы последовательными реакциями с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и метиламином. Показано, что увеличение разветвленности структуры ФГ позволяет повысить разделяющую способность анионообменников, а повышенная емкость позволяет применять их в анализе реальных объектов с высоким содержанием компонентов.

Полученные анионообменники могут быть использованы в изократическом режиме элюирования с использованием как карбонатного, так и гидроксидного элюентов, а также обеспечивают возможность разделения сложных многокомпонентных смесей анионов в градиентном режиме.

**Определение микотоксина В1 методом поляризационного флуоресцентного  
иммуноанализа**

**Кириллова Е.А.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия  
E-mail: He2na@mail.ru*

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. 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 афлатоксина В1 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 афлатоксина В1 в качестве метки использовали этилендиаминтиокарбомойлфлуоресцеин (трейсер), которая оказалась одной из наиболее чувствительных для определения афлатоксина В1.

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 –  $1:10^7$  М.

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

Разработанная методика для определения афлатоксина В1 апробирована в анализе пищевых продуктов (в частности орехах: арахис, кешью) и позволила определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с  $S_f$  не более 0.073.

## **Превращение тиолов в сульфониевые соли для исследования «мягкими» масс-спектрометрическими методами**

**Козлов А. В.**

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

*E-mail: itanhunt931@yandex.ru*

Масс-спектрометрия, основанная на ионизации электрораспылением (ИЭР) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), в последнее время широко используется при изучении полярных и высокомолекулярных органических соединений. Из-за низкой эффективности ионизации такими способами не могут быть исследованы малополярные и неполярные соединения, но проблема может быть решена с применением предварительной химической модификации аналитов. При этом особенно эффективной представляется дериватизация с введением ковалентно-связанного заряда, позволяющая получать солеобразные продукты с высокой склонностью к десорбции ионов за счет уже заготовленного заряженного фрагмента. Ранее данный подход был продемонстрирован нами на примере анализа органических сульфидов с их предварительным превращением в соответствующие сульфониевые соли. В настоящей работе аналогичный принцип S-алкилирования впервые положен в основу модификации тиолов для их изучения вышеназванными, в том числе tandemными масс-спектрометрическими методами.

В качестве алкилирующих агентов использовали различные монобромиды, а также 1,4-дибромбутан и 1,2-ксилилендибромид. Реакцию проводили в присутствии щелочи при двукратном избытке монобромидов или эквивалентном количестве дибромидов. В первом случае продуктами реакции являются триалкилсульфониевые соли; во втором же происходит образование пятичленного цикла, включающего в себя положительно заряженный атом серы. Масс-спектры МАЛДИ полученных сульфониевых солей регистрировали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed, спектры ИЭР - на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040, оснащенный тройным квадрупольным масс-анализатором.

Масс-спектры, зарегистрированные с помощью обоих методов, содержали только пики, соответствующие катионным частям сульфониевых солей. Все они свидетельствовали о высокой эффективности десорбции катионов из солей. Возможности метода при детектировании и профилировании тиолов продемонстрированы на примере алифатических и ароматических соединений, а также различных сульфгидрил-содержащих природных объектах. Tandemные масс-спектры позволяют получить информацию о структуре исходных молекул.

**Разработка методики определения состава композитных материалов на основе серы и оксида графена методом термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией газофазных продуктов**

***Корнеев С.В., Капитанова О.О.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sergkorneev1998@gmail.com*

Сера рассматривается как катодный материал с высокой удельной емкостью (~1700 мАч/г). Основными факторами, препятствующими коммерческой реализации литий-серных аккумуляторов, является образование в процессе разряда/заряда т.н. полисульфидного «шаттла» в объеме аккумулятора, что крайне негативно сказывается на ресурсе его работы. Кроме того, как сера, так и продукт ее восстановления  $\text{Li}_2\text{S}$ , являются диэлектриками. Это требует использования проводящей добавки при изготовлении катода. Сегодня большое внимание уделяется исследованиям, направленным на снижение деградации функциональных характеристик катода и связанным с созданием и исследованием физико-химических свойств новых композиционных материалов на основе матрицы из графена и его производных с внедренными частицами серы. При разработке подобных материалов возникает потребность определения точного состава композита для оценки эффективной емкости серы в составе катода, а также оптимизации производства.

Целью настоящей работы является синтез композитов на основе серы и графеноподобных материалов и разработка методики определения серы в их составе.

В работе синтезированы композиты на основе серы, синтезированной раствором методом из тиосульфата натрия, и оксида графена.

Для определения серы в составе полученных композитных материалов было использовано два метода: метод спектроскопии поглощения в УФ-видимой области и метод термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с масс-спектрометрией продуктов ТГ. В ходе проведения работы было установлено, что спектрофотометрическое определение серы в композите невозможно, т.к. положения максимумов поглощения серы (283 нм) и добавки на основе оксида графена (230-280 нм в зависимости от соотношения С:О) наблюдаются на близких по величине длинах волн. ТГА проводили на воздухе в диапазоне температур 40-900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. По данным масс-спектрометрии было определено, что основными веществами, выделяющимися в процессе нагрева, являются  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Определение серы в композитах проводилось по площади пика диоксида серы.



## Новый биосенсор на основе золь-гель мембран для определения глюкозы в крови

**Королёв А.И., Вохмянина Д.В.**

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: akorolev98@yandex.ru*

Всё большую угрозу в современном мире представляет сахарный диабет. По данным ВОЗ число больных сахарным диабетом возросло со 108 млн. человек в 1980 г. до более 422 млн. человек в 2014 г., глобальная распространенность – с 4.7% до 8.5% [1]. Основным фактором, позволяющим отсрочить негативные последствия диабета (слепота, почечная недостаточность, инфаркты и инсульты, ампутация нижних конечностей и др.) является постоянное поддержание концентрации глюкозы в крови на нормальном уровне. Наиболее распространенным способом определения концентрации глюкозы в крови являются электрохимические ферментные биосенсоры.

Биосенсоры – компактные конвертеры химической информации в удобный для преобразования сигнал. Они сочетают избирательность биологического распознавания ферментами с физико-химическим трансдюсером, способным преобразовать биохимический сигнал в электрический. Электрохимические биосенсоры удовлетворяют всем требованиям современного анализа: они просты, удобны в применении, чувствительны, избирательны, дешевы и экспрессны. Одним из ключевых факторов для создания биосенсоров является метод иммобилизации фермента на поверхности электрода, а также выбор подходящего трансдюсера. Для иммобилизации фермента в качестве мембраны выбрана матрица на основе  $\gamma$ -аминопропитриэтоксисилана, хорошо зарекомендовавшая себя за счет достаточной жесткости, химической инертности и высокой стабильности [2]. Наиболее эффективным трансдюсером является берлинская лазурь – электрокатализатор восстановления одного из продуктов ферментативной реакции – пероксида водорода [3].

В рамках работы определен оптимальный состав мембранообразующей смеси для иммобилизации глюкозооксидазы. Наибольшую чувствительность ( $0.23 \pm 0.04 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{М}^{-1}$ ) имеют биосенсоры на основе мембранообразующей смеси с концентрацией фермента 4 г/л и содержанием силоксана 1.5 об. %. Коэффициент чувствительности увеличен более чем в 4 раза по сравнению с биосенсорами с фермент-содержащими мембранами на основе Нафiona.

*Авторы благодарят РНФ (грант №16-13-00010) за финансовую поддержку.*

### Литература

- [1] Global status report on noncommunicable diseases // WHO. 2014.
- [2] Yashina E., Borisova A., Karyakina E. et al. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 1601–1604.
- [3] Karyakin A. A., Gitelmacher O., Karyakina E. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 2419-2423.

**Оптические сенсоры на основе «пуш-пульных» порфиринов для обнаружения катионов ртути в водных растворах**

**Королева Е.О.**

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

*E-mail: pcss\_lab@mail.ru*

Эффективный экологический мониторинг окружающей среды является актуальной проблемой современного общества. Основная тенденция развития средств экологического контроля состоит в разработке «интеллектуальных» миниатюрных диагностических устройств, работающих в водных средах. Порфирины - типичный пример соединений, которые являются основой для создания сенсорных систем. В последние годы возросло внимание к изучению свойств несимметрично-замещенных «пуш-пульных» порфиринов, сочетающих в своей структуре заместители с сильными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. В настоящей работе исследуются свойства новых представителей этого типа порфиринов: мезо-замещенные порфирины, функционализированные электронодонорными ( $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$  и  $-\text{OPhOC}_8\text{H}_{17}$ ) заместителями и диэтоксифосфорильной группой – сильным акцептором электронов. Изучены агрегационные свойства растворов этих соединений, как в виде цинковых комплексов, так и свободных оснований. Определены условия формирования монослоев Ленгмюра и изучены их термодинамические и оптические свойства. Выяснено, что монослои свободных оснований мезитильных производных, как и их растворы, не обладают селективностью по отношению к катионам (ртути, меди, цинка и кадмия), хотя, времена образования комплексов для разных катионов значительно различаются. Установлено, что в отличие от растворов и монослоев на поверхности раздела воздух/вода, в пленках свободных порфириновых оснований, перенесенных на твердую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра-Шефера при 5 мН/м, порфирины проявляют селективность по отношению к катионам ртути. Причем уже 30 слойные пленки позволяют зафиксировать цветовые изменения при связывании катионов ртути из водных растворов, что наблюдается впервые для порфириновых соединений. Высокая спектральная чувствительность 5 слойных пленок ЛШ позволила определить содержание катионов ртути в водном растворе на уровне 0.01 мМ.

*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.*

## Изменение химического состава ткани венозной стенки при варикозе

**Красавина Е.Д.**

*Московский Государственный Университет им. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ekrasavinaa@gmail.com*

Причины возникновения варикоза вен до сих пор до конца неизвестны. Данные по химическому составу этой ткани и изменение его при патологии были получены с использованием устаревших методов анализа [1]. Цель нашей работы – количественно определить изменение важнейших составляющих макромолекул каркаса венозной ткани – эластина, коллагена и гликозаминогликанов (ГАГ) при варикозе.

Были проанализированы 11 образцов варикозных вен и 5 контрольных образцов. Аминокислотный анализ ткани определяли на аминокислотном анализаторе (Hitachi-835) после кислотного гидролиза высушенных образцов. Определение ГАГ и эластина проводили после обработки образцов трипсином. Эластин обладает высокой устойчивостью к протеолизу. Массовую долю эластина определяли гравиметрически. Аминокислотный анализ остатка подтвердил, что тот состоит преимущественно из эластина [2]. Определение ГАГ осуществляли с помощью спектрофотометрической реакции с ДММС с использованием хондроитин-4-сульфата в качестве стандарта. Содержание определяемых компонентов представлено в таблице.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в ткани венозной стенки (% от сухой массы препарата).

Компонент	Белок	Коллаген	Эластин	Гликозаминогликаны
Варикоз (n=1)	84±11%	40±13%	22±4%	2±0,5%
Контроль (n=5)	80±7%	36±5%	16±5%	8±1%

Результаты исследования доказали изменение химического состава венозной стенки при варикозе.

## Литература

[1] J. Svejcar, I. Pfzrovski, J. Lihurt, J. Kruml, *Circulation Research*. 1962, 11:296-300

[2] uniprot.com

**Изучение влияния 3-метил-2-бензотиазолинон гидразона на ферментативное окисление пирокатехина и кофейной кислоты в присутствии неочищенного экстракта баклажана**

***Красильникова Ю.А.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: yu.a.krasilnikova@mail.ru*

Экстракт баклажана (*Solanum melongena*) проявляет значительную полифенолоксидазную (ПФО) активность, катализируя окисление фенольных соединений кислородом воздуха [1]. Известно, что присутствие 3-метил-2-бензотиазолинон гидразона (МБТГ) ускоряет реакцию химического и ферментативного окисления фенольных соединений за счет образования азосоединения с продуктами окисления [2,3]. Использование МБТГ приводит к смещению равновесия реакций окисления в сторону образования продуктов.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния МБТГ на ферментативное окисление пирокатехина и кофейной кислоты в присутствии неочищенного экстракта баклажана.

Была изучена зависимость скорости окисления кофейной кислоты от концентрации МБТГ в присутствии неочищенного экстракта баклажана; максимальная скорость окисления наблюдалась при концентрации равной  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М. В присутствии  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М МБТГ константа Михаэлиса для кофейной кислоты и пирокатехина снижается приблизительно в два раза (с  $7,6 \cdot 10^{-3}$  М до  $3,2 \cdot 10^{-3}$  М и с  $1,7 \cdot 10^{-2}$  М до  $0,9 \cdot 10^{-3}$  М, соответственно) по сравнению с константой Михаэлиса для этих же веществ, окисляемых кислородом воздуха в присутствии только неочищенного экстракта баклажана. Использование МБТГ позволило на порядок снизить предел обнаружения разработанной ранее методики определения кофейной кислоты без использования МБТГ в продуктах растительного происхождения (с  $1,2 \cdot 10^{-4}$  до  $1,9 \cdot 10^{-5}$  М), а также значительно расширить диапазон определяемых содержаний, который составил  $(0,05-2,00) \cdot 10^{-3}$  М. Показана возможность применения разработанной методики для определения кофейной кислоты в нескольких образцах чая и травяных аптечных сборов.

**Литература**

- [1] Garcia L.F., Benjamin S.R., Antunes R.S., Lopes F.M., Somerset V.S., Gil E.D.S. // Preparative Biochemistry and Biotechnology. 2016. Vol. 46. № 8. P. 850-855.
- [2] Моросанова Е. И., Матюшина Т. А., Золотов Ю. А. // ЖАХ. 2010. Т. 65, № 3. С. 313–320.
- [3] Arciuli M., Palazzo G., Gallone A., Mallardi A. // Sensors and Actuators B. 2013. Vol.186. P. 557-562.

# Исследование стирильных красителей с сульфатоалкильными заместителями в растворах в присутствии кукурбитурилов или перхлората бария

Лач Е.А.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва

E-mail: lizette\_latch@email.su

Были синтезированы сульфатоалкильные производные стирильных красителей **1-4** (рис. 1) бетаиновой структуры, обладающие высокой растворимостью в воде. Эти соединения перспективны в качестве ионофоров в водной среде, а также могут образовывать комплексы включения с кукурбит[7,8]урилами (CB[7,8]) составов 1:1 и 2:1.

Нами были исследованы супрамолекулярные комплексы стирильных красителей с кукурбитурилами или катионами  $Ba^{2+}$ , а именно их устойчивость и спектральные свойства.

Ранее показано, что комплексы диметоксизамещённых бетаиновых красителей как с CB[7], так и с CB[8] менее устойчивы по сравнению с их катионными аналогами:  $\Delta lg K_{1:1} = 0,9$ ;  $\Delta lg K_{2:1} = 1,5$  ( $^1H$  ЯМР титрование в  $D_2O/[D_3]MeCN$ , 10:1 при 30°C) [1].

Комплексообразующие свойства краунсодержащих соединений были изучены в ацетонитриле (MeCN) и воде ( $H_2O$ ) в присутствии перхлората бария ( $Ba(ClO_4)_2$ ). В процессе комплексообразования длинноволновая полоса поглощения (ДПП) испытывает гипсохромный сдвиг до 23 нм. Константы устойчивости комплексов достигают значений до  $lgK = 4,8$  в MeCN и до  $lgK = 2$  в  $H_2O$ .

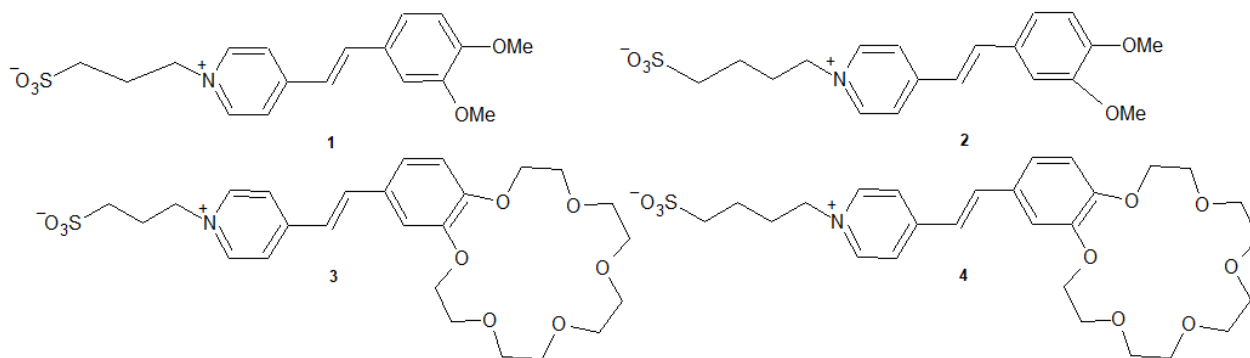


Рис. 1. Структурные формулы красителей **1-4**

Автор выражает благодарность сотрудникам Центра Фотохимии РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-13-00163).

## Литература

- [1] Sergey P. Gromov et al. Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]-Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 2587–2599.

**ВЭЖХ-УФ определение меропенема в биологических жидкостях с предварительным  
микроэкстракционным выделением**

*Лебединец С.А., Почивалов А.С.*

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

*E-mail: sonyalebedinets@yandex.ru*

Среди большого разнообразия антибактериальных лекарственных средств особое внимание в последнее время уделяется антибиотикам группы карбапенемов, которые обладают высокой противомикробной активностью и широко используются в медицине при лечении тяжелых форм инфекционных заболеваний. Антимикробная терапия требует постоянного контроля режимов дозирования лекарственных препаратов, что в свою очередь приводит к необходимости определения содержания антибиотиков в биологических жидкостях пациентов (моча, плазма крови). Учитывая то, что матрица пробы может оказывать негативное влияние на анализ, эффективные методы предварительного разделения компонентов матрицы пробы являются неотъемлемой частью химического анализа.

Для определения меропенема, антибиотика группы карбапенемов, в биологических жидкостях был разработан инструментальный метод, основанный на сочетании ВЭЖХ-УФ и дисперсионной микроэкстракции. Дисперсионная микроэкстракция подразумевает использование вспомогательного полярного вещества-диспергатора, которое хорошо смешивается как с водной, так и с органической фазой. Для извлечения и концентрирования меропенема в данной работе использовали первичный амин. При его смешении с водой образовывалась мицеллярная фаза, однако при добавлении диспергатора-ацетонитрила наблюдалось разрушение мицелл и образование эмульсии. Для разрушения эмульсии использовали центрифугирование, а выделявшуюся органическую фазу, насыщенную аналитом, направляли на ВЭЖХ-УФ анализ. Были исследованы параметры, влияющие на эффективность экстракции: объем экстрагента, тип и объем диспергатора, продолжительность экстракции. Диапазон определяемых концентраций составил 0.1 – 50 мг/л.

**Амперометрическое определение кортизола и мелатонина на электроде,  
модифицированном наночастицами золота, в проточно-инжекционной системе**

*Лексина Ю.А.*

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

*E-mail: leksina\_yulia@mail.ru*

Кортизол и мелатонин – два гормона, которые прямо влияют на бодрствование и сон. Кортизол представляет собой стероидный гормон, продуцируемый в коре надпочечников. Под влиянием солнечного света на гипофиз уровень кортизола начинает повышаться незадолго до пробуждения и помогает человеку проснуться. Мелатонин – основной гормон эпифиза, регулирует «внутренние часы» – циркадианные ритмы – и помогает всем системам организма перейти в режим отдыха. Для контроля нарушений циклов сна/бодрствования, которые могут способствовать развитию раковых опухолей, необходимо определять содержание кортизола и мелатонина в биологических жидкостях.

В данной работе изучена каталитическая активность наночастиц Au, электроосажденных на поверхность углеродных планарных электродов (ПЭ), и оценена возможность использования каталитического отклика модифицированных ПЭ с одним и двумя рабочими электродами – двойных планарных электродов (ДПЭ) для определения кортизола и мелатонина методом амперометрии в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

Установлена каталитическая активность иммобилизованных на ПЭ наночастиц Au по отношению к кортизолу и мелатонину, что проявляется в увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстратов и уменьшении потенциалов окисления субстратов по сравнению с немодифицированным электродом.

Разработаны способы проточно-инжекционного амперометрического определения кортизола и мелатонина на предложенном модифицированном электроде. Для каждого аналита определены оптимальные электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала, при которых регистрировали зависимость высоты аналитического сигнала от концентрации кортизола и мелатонина. Показана возможность одновременного селективного амперометрического определения кортизола и мелатонина на ДПЭ, модифицированном наночастицами Au, в проточно-инжекционной системе. Градуировочные графики в логарифмических координатах линейны в диапазоне концентраций от  $5 \times 10^{-10}$  до  $5 \times 10^{-3}$  М для кортизола и от  $1 \times 10^{-11}$  до  $1 \times 10^{-5}$  М для мелатонина.

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

**Амперометрическое определение рения с помощью микро-амперометрического  
ионселективного электрода на основе мембраны с лазерной микроперфорацией**

***Лопатухин Е.В., Мартынов Л.Ю., Шахов А.М., Астафьев А.А.***

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

*E-mail: lopatukhinevgenij@yandex.ru*

Определение содержания рения является важной аналитической задачей в связи с тем, что сплавы рения весьма значимы для промышленности [1]. Для определения рения, помимо классических методов, может применяться вольтамперометрия на границе двух несмешивающихся растворов электролитов с использованием микро-амперометрических ионселективных электродов (м-АИСЭ) с различными мембранами [2].

Для работы был изготовлен м-АИСЭ оригинальной конструкции, включающий в себя мембрану, в которой с помощью фемтосекундного лазера создавался массив микроотверстий диаметром 20 мкм. Применялись мембраны из полиэтилентерефталата и боросиликатного стекла. Особенностью м-АИСЭ является возможность замены мембран, а также внутреннего раствора электролита без необходимости снятия мембраны.

Изготовленный электрод применялся для изучения ионного переноса перренат-ионов в системе вода/о-нитрофенилоктиловый эфир. Измерения проводились в режиме постоянноточковой и квадратно-волновой переменноточковой вольтамперометрии. Подобраны параметры и проведены измерения в режиме переменноточковой инверсионной вольтамперометрии. Также оценено влияние посторонних ионов на получаемый аналитический сигнал рения. В соответствии с рекомендациями по межгосударственной аттестации РМГ 61-2010 была выполнена оценка точности вольтамперометрических измерений в условиях проведения эксперимента в одной лаборатории. Предел обнаружения составил  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Точность определения не превышает 32 %.

Способ определения рения был проверен на модельных пробах минеральных руд с добавлением перрената калия. Ошибка проведенных измерений не превысила 15%, что находится в диапазоне погрешностей потенциометрических методов анализа.

**Литература**

- [1] Наумов А.В. Ритмы рения. Обзор мирового рынка // Известия вузов. Цветная металлургия. 2007. Т. 50. № 6. С. 36.
- [2] Астафьев А. А., Зайцев Н. К., Мартынов Л. Ю., Мельников А. П. Определение перхлората методом вольтамперометрии на микроскопической границе раздела фаз жидкость-жидкость. // Журнал аналитической химии. 2017 Т. 72 № 9. С. 836-844.



## Экстракция синтетических красителей в системе бромид тетрагексиламмония – вода

**Лысковцева К.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:lyskovtseva\_k@mail.ru*

Жидкость-жидкостная экстракция является одним из важнейших методов выделения и концентрирования веществ разной природы. Основным направлением развития современных экстракционных методов является поиск новых двухфазных систем, позволяющих избежать применения традиционных органических растворителей, недостатки которых общеизвестны, а также переход к микроэкстракции.

Особый интерес представляют двухфазные системы жидкость-жидкость на основе органических солей. Это могут быть как несмешивающиеся с водой жидкие соли, ионные жидкости, так и водорастворимые, твердые в исходном состоянии соли, образующие в присутствии высаливателя двухфазные водные системы (ДФВС). Менее известна способность некоторых твердых солей четвертичного аммония образовывать ДФВС при смешении с водой в отсутствие высаливателей. Такие системы можно получать *insitu* (в процессе экстракции) при добавлении к водному раствору аналитасоответствующей соли, например, бромида тетрагексиламмония, (ТНАВr). Отличительной особенностью таких экстракционных систем является высокое содержание воды в органической фазе, а, следовательно, способность к солюбилизации гидрофильных соединений.

В настоящей работе экстракционные свойства ДФВС на основе ТНАВr изучены на примере водорастворимых сульфосодержащих синтетических красителей: Тартразина, Желтого «солнечного заката», Азорибуина, Красного 2Ж, Красного очаровательного АС, Зеленого прочного FCF. Исследовано влияние pH, концентрации красителя, времени контакта фаз на распределение красителей в системе ТНАВr-H<sub>2</sub>O. Все исследованные красители количественно экстрагируются из водных растворов в ТНАВr-обогащенную жидкую фазу в интервале pH 1,7 – 11,0; время экстракции не превышает 3 мин; экстракция остаётся количественной при увеличении концентрации красителя до  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Предложена методика экстракционно-фотометрического определения красителей в безалкогольных напитках.

## **Потенциометрические сенсоры на основе поли(аминофенилборной кислоты) для определения лактата в поте**

**Макимова Е.Д., Никитина В.Н.**

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: eka011197@yandex.ru*

Определение лактата в экскреторных жидкостях является важной задачей в области медицины, в том числе спортивной, поэтому создание электрохимических сенсоров для безреагентного анализа пота без предварительной пробоподготовки представляет значительный интерес для аналитической химии. В качестве чувствительного элемента сенсора для определения гидроксикислот можно использовать проводящие полимеры, содержащие борнокислые функциональные группы. Показано, синтез полимеров с молекулярными отпечатками гидроксикислот позволяет повысить чувствительность поли(аминофенилборных кислот) [1].

Целью данной работы является потенциометрическое определение лактата в поте в проточно-инжекционном режиме с использованием электродов, модифицированных поли(аминофенилборной кислотой) с молекулярными отпечатками.

Найдено оптимальное соотношение мономер-лактат для электрополимеризации 3-аминофенилборной кислоты в режиме циклической вольтамперометрии для достижения максимальной чувствительности сенсора и понижения предела обнаружения лактата. Наилучшие аналитические характеристики для определения лактата достигаются при использовании цитрата или лактата в качестве молекул-темплатов ( $S=1,4\pm 0,1$ ), но в случае лактата диапазон определяемых концентраций шире: 0,3-250 мМ, что удовлетворяет диапазону концентраций лактата в поте. Однако объем реального образца пота – 10-50 мкл, что недостаточно для используемого метода анализа. Кроме того, матричные эффекты образца пота могут привести к большой погрешности измерения. С помощью метода спектроскопии импеданса было определено оптимальное разбавление образцов пота буферным раствором pH 6.0. Сопротивление образца пота на ~80% выше, чем чистого буферного раствора. При оптимальном разбавлении пота в 50 раз спектры импеданса чистого буферного раствора и образца совпадают. В работе был проведен анализ образцов пота добровольцев с помощью разработанного неферментативного сенсора.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00010.*

### **Литература**

[1] Nikitina V.N., Zaryanov N.V., Kochetkov I.R., Karyakina E.E., Yatsimirsky A.K., Karyakin A.A. // Sensors and Actuators, B: Chemical. 2017. V. 246, P. 428.

**ПВХ пластифицированная мембрана на основе диантипирилпропилметана в качестве  
ионофора ртутьселективного электрода**

**Максумова А.М.**

*Республика Дагестан, г.Махачкала, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный  
университет»*

*E-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru*

Одним из экспрессных и надежных методов анализа водных объектов является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионоселективных электродов (ИСЭ) в практику потенциометрического анализа. [1]. В данной работе изучена возможность использования диантипирилметана и диантипирилпропилметана в качестве электродноактивного компонента мембраны ртутьселективного электрода, оптимизация состава мембраны и определение некоторых потенциометрических характеристик. Методика изготовления мембраны приведена в источнике [2]. В целях оптимизации состава мембран ртутьселективного электрода изготовлены мембраны, варьируя количества ионофора. Состав мембраны ртутьселективного электрода с оптимизированным составом мембраны (в мас. %): ПВХ-32.32; о-НФОЭ-64.63; ДАПМ-3.05. Рабочий диапазон pH составил 1.0. При увеличении количества ЭАВ до 100 мМ и при введении во внутренний раствор 0.1 М HCl получены более воспроизводимые результаты. Индекс крутизны составил 58,50 мВ/дек., линейный диапазон -  $1 \times 10^{-2}$  –  $1 \times 10^{-4}$  М, предел обнаружения -  $6.31 \times 10^{-5}$  М, время отклика – 15-20 с. Мембрана на основе ДАПМ проявляет более высокую селективность к аниону брома в присутствии различных анионов. Данный электрод можно успешно применять для определения ртути (II) в водах богатых хлоридами.

**Литература**

- [1] Корыта И., Штулик К. Ионселективные электроды. М.: Мир, 272 с.  
[2] Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Горячая В.С. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) // Вестник Даг. гос. ун-та. 2013. Вып.3 С. 210-214.

## **Исследование спектральных помех при МС-ИСП определении платиновых металлов в растворах сложного состава**

**Марков М.К., Дубенский А.С.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: max535g@yandex.ru*

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является одним из самых перспективных методов определения платиновых металлов (ПМ) в растворах, получаемых после разложения различных геологических объектов. Существенным ограничением метода МС-ИСП является наличие спектральных помех. К спектральным помехам (интерференциям) относят изменение интенсивности сигнала определяемого иона за счет наложения на него сигналов других ионов с такой же величиной  $m/z$ . Эти помехи определяются близостью (или совпадением) масс изотопа аналита и массы ионов, образующихся с участием компонентов матрицы. Самыми распространенными спектральными помехами являются интерференции от аргон-содержащих и полиатомных ионов.

В данной работе изучены возможные изобарные и полиатомные наложения на массы ПМ в жидких концентратах, получаемых после сплавления образца горной породы в сульфидно-никелевый штейн и сорбционного концентрирования аналитов. В качестве сорбционной системы использовали ионообменный сорбент на основе поливинилипиридина.

Установлено, что Cd, Zr и Mo влияют на сигнал Pd; а Hf влияет на сигналы Ir, Pt и Au. Показано, что увеличение интенсивности сигнала на массе аналита линейно зависит от концентрации мешающего иона.

Для учета влияния компонентов матрицы проводили анализ жидких концентратов, получаемых после сорбции и десорбции аналитов, на содержание Cu, Zn, Co, Sr, Mo, Cd, Ta, Zr, Hf и Hg. Было найдено, что в содержание данных элементов в концентрате не превышает значений в «холостом» растворе. Содержание никеля составляет примерно 100-150 мкг/л.

Показано, что никель до его концентрации 2000 мкг/л в растворах не влияет на сигналы рутения на массах 99, 101 и 102.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00428.*

**Селективность сорбции хлоридных комплексов золота (III) полиаминостиролом со степенью сульфоэтилирования 0.5 в статических условиях**

**Марчук А.А.<sup>1</sup>, Алифханова Л.М.к.<sup>1</sup>, Петрова Ю.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

*e-mail: allexian4@gmail.com*

Значение золота в настоящее время постоянно растет, поэтому к аналитическим методам, позволяющим с максимально возможной чувствительностью и точностью определять ионы золота, предъявляются повышенные требования. Достоинствами сорбционных методов являются высокая селективность и эффективность извлечения, простота выполнения, совместимость со многими методами последующего определения. Цель работы заключалась в изучении селективности сорбции хлоридных комплексов золота (III) сульфоэтилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования равной 0.5 (СЭПАС 0.5) в статических условиях в присутствии ионов переходных металлов.

Синтез сорбентов описан в [1]. Изучение влияния кислотности среды проводили в статических условиях методом ограниченного объема с последующим определением ионов металлов до и после сорбции на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar М6. Для установления требуемого значения рН от 0.5 до 5.0 прибавляли различные количества растворов хлороводородной кислоты и гидроксида калия. Содержание ионов металлов в исходных растворах составляло  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Десорбция проводилась 1% раствором тиомочевина в 1М хлороводородной кислоте объемом 25.0 см<sup>3</sup>. По полученным данным была получена зависимость сорбции хлоридных комплексов ионов золота (III) на СЭПАС 0.5 в присутствии ионов меди (II), кобальта (III), никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) от кислотности среды. В результате проведенных исследований установлено, что СЭПАС 0.5 селективно извлекает ионы золота (III) из растворов сложного состава в статических условиях в интервале рН 2-4. Сорбция сопутствующих ионов переходных и щелочноземельных металлов незначительна. Максимальное значение извлечения ионов золота (III) (98.4%) достигается при рН 3.0. Таким образом, сульфоэтилированный полиаминостирол со степенью модифицирования 0.5 является перспективным материалом для селективного извлечения ионов золота (III) из растворов сложного состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.*

**Литература**

[1] Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др. Журнал прикладной химии. 2016, Т. 89. С. 1211-1216.

**Количественное определение цефалоспориновых антибиотиков с  
использованием реактива Фолина–Чиокальтеу**

***Матвеева М.Ю.***

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

*E-mail: m.matweewa2012@yandex.ru*

Реактив Фолина-Чиокальтеу (ФЧ), представляющий собой раствор фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот в концентрированной HCl с добавлением  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  применяется в аналитической химии для фотометрического определения органических соединений, обладающих восстановительными свойствами, прежде всего веществ, содержащих фенольные группы. Применение основано на восстановлении Mo(VI) и W(VI) до Mo(V) и W(V) при нагревании определяемого вещества с порцией реактива, вследствие чего раствор приобретает интенсивную синюю окраску. В данной работе исследована возможность использования реактива ФЧ для количественного определения цефалоспориновых антибиотиков. При выполнении работы использовались широко применяемые антибиотики: цефоперазон, цефазолин, цефуроксим.

Во всех случаях наблюдается практически линейный характер зависимости оптической плотности раствора (после реакции с реактивом) от концентрации антибиотика, что показывает возможность применения реактива ФЧ для количественного анализа лекарственных форм этих антибиотиков. Были выведены аналитические уравнения, описывающие зависимость оптической плотности от массовой концентрации антибиотика (г/л). Также были определены молярные коэффициенты поглощения продуктов взаимодействия цефазолина, цефуроксима и цефоперазона, с реактивом ФЧ: 71, 68 и 104 л/моль·см соответственно. Для цефазолина и цефуроксима молярный коэффициент поглощения практически одинаков, для цефоперазона существенно больше, что говорит о большей восстановительной способности цефоперазона. В случае цефазолина и цефуроксима под действием реактива ФЧ происходит окисление карбоксильной группы, гидролиз и окисление  $\beta$ -лактамной группы. В случае цефоперазона окисляется также и фенольная группа, что и объясняет рост молярного коэффициента поглощения.

**Комплексная двумерная газовая хроматография на пористослойных капиллярных колонках**

***Мелентьева В.А.***

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*E-mail: tina\_mel@mail.ru*

Метод комплексной двумерной газовой хроматографии (ГХ\*ГХ) на капиллярных колонках с неподвижной жидкой фазой известен с 90-х годов, когда появилось хроматографическое оборудование и персональная вычислительная техника, удовлетворяющая требованиям метода. ГХ\*ГХ позволяет решать аналитические задачи, связанные с разделением сложных объектов. Принцип метода состоит в использовании одновременно двух хроматографических колонок с различной селективностью. Пару колонок подбирают так, чтобы на одной колонке (в первом измерении) разделение шло по одному механизму, на другой (во втором измерении) – по иному механизму. Таким образом, вторая колонка позволяет разделить вещества, которые не делятся в первом измерении. Такой подход позволяет эффективно разделять сложные смеси органических соединений с длиной углеводородной цепи примерно от  $C_5$  и более. Однако существуют задачи разделения сложных смесей легких молекул, например, углеводородов от  $C_1$  до  $C_5$ , летучих оксидов или гидридов элементов, а также газообразных соединений других химических классов. В одномерной хроматографии для этих целей используют пористослойные колонки, то есть колонки со слоем сорбента в капилляре.

В данной работе представлена двумерная газохроматографическая система с пористослойными капиллярными колонками. В качестве неподвижных фаз использовали пористые полимеры различной полярности и сорбент на основе диоксида кремния. Использование данных колонок в различных комбинациях позволяет получить двумерные системы с различными свойствами. Для оценки разделительных свойств данных систем определяли степень ортогональности. Чем выше степень ортогональности, тем выше качество разделения двумерной системы. Показано, что ортогональность двумерной хроматографической системы повышается с увеличением различия в полярности первой и второй колонок. Для оптимизации пористослойной ГХ\*ГХ использовали различные типы газов-носителей. Показано, что максимальная эффективность и качество разделения двумерной системы достигается при использовании в первом измерении аргона, а во втором измерении водорода.

Приведены примеры разделения методом ГХ\*ГХ легких углеводородов и соединений других химических классов.

## **Композитный материал для оптического датчика кислорода**

***Мельников П.В.<sup>1</sup>, Наумова А.О.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический*

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: melnikovsoft@mail.ru*

Для большинства процессов производства, связанных с насыщением растворов молекулярным кислородом, актуальным является создание анализаторов растворенного кислорода (РК) и биосенсоров на их основе, устойчивых к отравлению и микробиологическому обрастанию. Внедрение таких устройств оперативного мониторинга позволит создать саморегулируемые системы со значительно повышенной энергоэффективностью.

Нами был создан новый композитный материал, состоящий из двух фаз с различными функциональным назначением. Газопроницаемый слой выполнен из аморфного фторированного полимера. В настоящей работе мы использовали фторопласт-42 (аналогичен Купар 7200), так как он устойчив химически, обладает хорошей адгезией к подложке и растворим в широком спектре растворителей. Другая фаза представлена микрочастицами наноструктурированного SiO<sub>2</sub> с высокоразвитой поверхностью (около 380 м<sup>2</sup>). Они используются в качестве центров для распределения чувствительного к кислороду красителя, в качестве которого использовали металлокомплекс Pt(II) 5,10,15,20-тетракис-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)-порфирина. Чувствительный элемент из этого материал значительно проще в эксплуатации по сравнению с сенсором из полимерной матрицы [1]. Он устойчив к действию ряда органических растворителей и их паров, что позволяет быстро определять содержание РК даже в неводных средах.

Отсутствие пор на поверхности материала препятствует микробиологическому загрязнению и вымыванию красителя, предотвращая деградацию свойств датчика во времени. Наличие мезопористой фазы обеспечивает линейность градуировки и приемлемое время отклика даже для слоев, имеющих значительную толщину.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10439).*

## **Литература**

[1] Zaitsev N.K., Melnikov P.V., Alferov V.A., Kopytin A.V., German K.E. Stable optical oxygen sensing material based on perfluorinated polymer and fluorinated platinum(II) and palladium(II) porphyrins // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 168. – P. 309–312.



**Реактив для количественного определения аминополикарбоновых соединений на основе гетерополисоединений вольфрама и молибдена**

***Миронов И.В.***

*Московский Технологический Университет (Институт Тонких Химических Технологий имени М.В.Ломоносова), кафедра аналитической химии, Москва, Россия*

*E-mail: mircenall@gmail.com*

Комплексы переходных поливалентных элементов с высокой степенью окисления обладают большей устойчивостью в сравнении с аналогичными комплексами этого же элемента, в более низкой степени окисления [1]. Но в присутствии комплексообразователей наблюдается снижение окислительно-восстановительного потенциала для пар этих ионов.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала можно зафиксировать предварительно введя в состав аналитического реагента подходящий окислитель, изменяющий свои характеристики в восстановленной форме (например, окраску). В этом реактиве функция иона металла состоит в изменении потенциала пропорционально количеству добавленного лиганда, а функция окислителя в системе заключается в регистрации этого изменения. Окислители, которые пригодны для использования в этой системе, должны также обладать достаточной растворимостью соединений с ионами переходных элементов и характеризоваться достаточной устойчивостью окисленной и восстановленной форм, позволяющей регистрировать их свойства в удобном для измерений диапазоне. Всем этим условиям удовлетворяют реактивы солей переходных металлов в низшей степени окисления со смешанными вольфрам-молибденовыми гетерополисоединениями (ГПС) [2].

Проверку пригодности реактивов проводили построением градуировочных графиков с такими комплексонами, как ЭДТА, ДТПА, ЦДТА. С помощью полученных градуировочных зависимостей были определены концентрации комплексонов в приготовленных растворах со значениями, соответствующими середине каждого диапазона по методу "введено-найдено". Преимущество спектрофотометрического метода в том, что он позволяет с высокой точностью определять концентрации комплексонов до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, в то время как предел титриметрического анализа –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Литература**

- [1] Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М., Химия, 1988
- [2] Максимов Г.Н. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополиоксокислот // Успехи химии. 1995. Т.64, №5, С.480- 496.

**Флуориметрическое определение ряда катехоламинов и их метаболитов  
в присутствии иммобилизованного комплекса европий-окситетрациклин**

***Михайлова А.М., Малашихина А.А., Македонская М.И.***

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

*E-mail: nastyamal07@mail.ru*

Важным показателем состояния здоровья человека является уровень катехоламинов и их метаболитов в биологических жидкостях [1]. Известные в настоящее время методы их определения, например, хроматографические или электрохимические, отличаются высокой стоимостью и/или недостаточной чувствительностью и сложностью проведения анализа, а при флуоресцентном анализе биообразцов возможна частичная деструкция аналитов, что приводит к искажению результатов анализа [1].

Целью настоящей работы явилась разработка новой твердофазной индикаторной системы на основе образования тройного комплекса катехоламинов или их метаболитов с комплексом европия с окситетрациклином, иммобилизованным в пленке хитозана в ячейках полистирольного планшета, для высокочувствительного флуориметрического определения указанных соединений в биологических жидкостях.

Для решения поставленной задачи подобрали природу и pH буферного раствора, природу и концентрацию поверхностно-активного вещества, соотношение концентраций европия и окситетрациклина, а также длины волн возбуждения и испускания. В выбранных условиях разработали методики высокочувствительного (до 1.0 фМ) определения норэпинефрина, дофамина, эpineфрина, гомованилиновой, ванилилминдальной 5-гидроксииндолуксусной кислот, серотонина, норметанефрина и L-диоксифенилаланина. Разработанные методики апробировали на примере определения норэпинефрина в плазме крови крыс, подвергшихся водной и пищевой депривации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты № 17-53-50025, 18-33-00827).

**Литература**

[1] Veselova I.A., Sergeeva E.A., Makedonskaya M.I., Eremina O.E., Kalmykov S.N., Shekhovtsova T.N. Methods for determining neurotransmitter metabolism markers for clinical diagnostics // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. № 12. P. 1235-1249.

**Возможности применения ионных жидкостей на основе имидазола в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) при разделении стероидных гормонов и полифенолов**

**Москвичев Д. О.**

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

*E-mail: kira150297@mail.ru*

Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) - перспективный метод разделения ионных и нейтральных аналитов, где в качестве фонового электролита используется микроэмульсия. Разделение достигается за счет различий в электрофоретической подвижности аналитов и коэффициентов распределения между микроэмульсией и водной фазой, что способствует как росту эффективности, так и селективности разделения. В последние годы отмечен активный интерес к применению ионных жидкостей (ИЖ) в методах разделения и концентрирования. Многообразие сочетаний катионов и анионов в составе ИЖ обеспечивает возможность их применения как в качестве микроэмульсиообразующего агента, так и «масла» в микроэмульсии типа «масло-в-воде».

В работе выявлена возможность применения гидрофильных ИЖ на основе имидазола ( $C_{12}MImCl$ ,  $C_{16}MImCl$ ) в качестве модификаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации микроэмульсии и гидрофобных ИЖ ( $C_6MImNTf_2$ ,  $C_6MImBF_4$ ,  $C_8MImBF_4$ ) в качестве «масла» в составе микроэмульсии при разделении стероидных гормонов и катехинов. Выявлены закономерности влияния концентрации ИЖ, pH фонового электролита, соотношения компонентов микроэмульсии на скорость миграции аналитов, эффективность и селективность их разделения. Получены оценочные характеристики распределения аналитов между микроэмульсией и водной фазой методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации (*Micellar Enhanced Ultrafiltration (MEUF)*). Результаты сопоставлены с использованием традиционного катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида.

Для снижения пределов обнаружения на модельных системах изучены возможности различных вариантов *on-line* концентрирования в МЭЭКХ с участием ИЖ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-03-00791-а и 17-03-01282-а. Выражаем благодарность Ресурсному Образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.*

## Оптический метод определения содержания кислорода в неводных средах

**Наумова А.О.<sup>1</sup>, Мельников П.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

E-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Многие технологические процессы используют неводные среды и нуждаются в методе оперативного контроля растворенного кислорода (РК), но выполнение измерений в таких средах является сложной задачей. На базе оптического анализатора Эксперт-009, основанного на принципе тушения фосфоресценции индикаторного красителя молекулярным кислородом [1], мы разработали датчик, выполненный из устойчивого к воздействию неводных сред композитного материала [2]. Для градуировки использовали адаптированный метод Винклера, автоматизированный с помощью титратора «Титрион» (Эконикс-Эксперт, РФ) с потенциометрической индикаторной системой. Найденная зависимость является линейной, что позволяет производить градуировку по двум точкам, в отличие от датчиков из полимерных материалов [3].

Проведена апробация на различных классах органических растворителей и авиакеросине ТС-1,  $S_r$  не превышает 5%. Предложенный метод применим к широкому кругу неводных сред и является экономичной альтернативой ранее предложенным [4], поскольку не требует использования дорогостоящего хроматографического оборудования, позволяя проводить измерения *in situ*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания РФ (проект №13.3140.2017/ПЧ).*

## Литература

- [1] Zaitsev N.K., Dvorkin V. I., Melnikov P.V., Kozhukhova A.E. A Dissolved Oxygen Analyzer with an Optical Sensor // J. Anal Chem. 2018. Vol. 73, №1. P. 102–108.
- [2] Antropov A.P., Ragutkin A.V., Melnikov P.V., Zaitsev N.K. Composite material for optical oxygen sensor // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 289. p. 012031.
- [3] Zaitsev N.K., Melnikov P.V., Alferov V.A., Kopytin A.V., German K.E. Stable optical oxygen sensing material based on perfluorinated polymer and fluorinated platinum(II) and palladium(II) porphyrins // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 168. – P. 309–312.
- [4] Rubey W.A., Striebich R.C., Tissandier M.D., Tirey D. et al. Gas Chromatographic Measurement of Trace Oxygen and Other Dissolved Gases in Thermally Stressed Jet Fuel // Journal of Chromatographic Science. 1995. Vol. 33. pp. 433–437.

## Сравнительный анализ катион-рецепторных свойств краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона

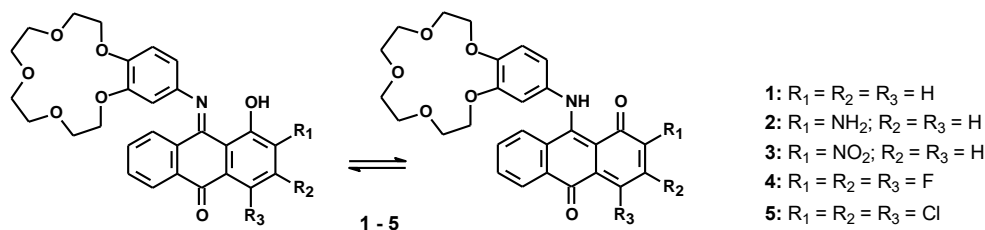
Незнаева Д.А., Кудреватых А.А.

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: neznaevadaria@gmail.com

Органические лиганды, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип хемосенсоров при проведении экспресс-анализов на катионы различных металлов. В нашей научной группе было показано, что краунсодержащие производные 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов являются селективными таутомерными хромоионофорами на катионы щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Целью данной работы является измерение аналитических характеристик реакций комплексообразования краунсодержащих иминов с донорными и акцепторными заместителями в антрахиноновом ядре и установление влияния структуры хромофора на величину оптического отклика и селективность при связывании с катионами металлов.

Целевые продукты **1-5** были получены при совместном облучении 4-аминобензо-15-краун-5-эфира и соответствующих фотохромных 1-феноксиантрахинонов.



Сравнительное изучение их сенсорных свойств проводили спектрофотометрическим методом в растворителях разной природы. При добавлении солей щелочных и щелочноземельных металлов, для всех исследованных производных наблюдались катион-индуцированные гипсохромные изменения спектра поглощения. Оказалось, что величина спектрального отклика в значительной мере определяется характером заместителей и увеличивается при введении акцепторных заместителей. Так, например, для соединения **2** при добавлении катионов магния гипсохромный сдвиг полосы поглощения составляет 15 нм, а для хлорзамещенного аналога **5** - 75 нм. Установленные в работе закономерности позволят вести целенаправленный поиск хемосенсоров для визуально-тестового селективного определения катионов щелочноземельных металлов.

### Литература

[1] Martyanov T.P., Klimenko L.S., Kozlovskiy V.I., Ushakov E.N. Tetrahedron, 2017. V. 73. P. 681-691.

**Новый подход к экстракции нестероидных противовоспалительных препаратов за счет in-situ образования глубоких эвтектических растворителей на основе ментола**

***Нечаева Д.В., Шишов А.Ю.***

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: nechaeva.dv@gmail.com*

В последние несколько лет широкое распространение получили глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой смесь двух или трех компонентов, способных к образованию водородных связей между собой, что приводит к понижению температуры плавления смеси до комнатной или ниже. ГЭР хорошо зарекомендовали себя во многих областях химии и химической технологии, в том числе в качестве экстрагентов для различных соединений. При этом все предложенные для экстракции методики включают предварительную стадию синтеза ГЭР. В данном исследовании мы предлагаем новый подход к жидкостной экстракции, основанный на выделении аналитов – доноров водородной связи, в экстрагент – акцептор водородной связи. Таким образом экстракция происходит за счет непосредственного образования глубокоэвтектической смеси непосредственно в фазе экстрагента. В качестве демонстрации возможности такого подхода была разработана методика выделения нестероидных противовоспалительных препаратов (на примере кетопрофена и диклофенака) из биологических жидкостей с методом детектирования ВЭЖХ-УФ. Эффективность экстракции составила 87% для кетопрофена и 84% для диклофенака, а пределы обнаружения - 7 мкг/л для кетопрофена и 14 мкг/л для диклофенака. Разработанная методика была использована для определения аналитов в образцах мочи.

## Разработка флуориметрической методики выявления фальсификата продуктов питания

Николаева А.А.

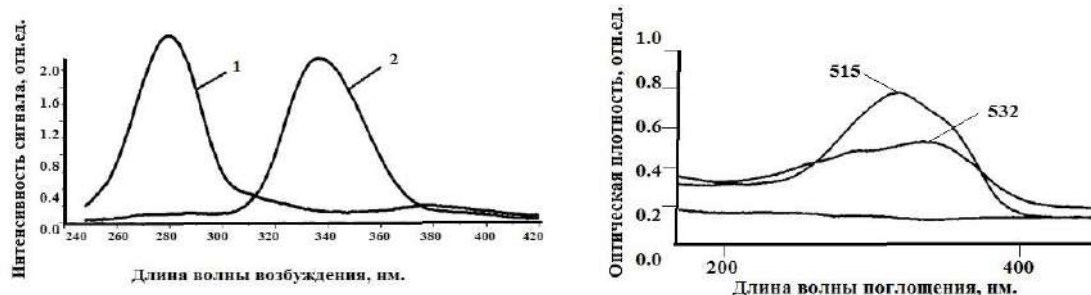
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Инженерная школа природных ресурсов, Томск, Россия

E-mail: ivanova@tpu.ru

В последние годы фальсификат продуктов питания становится все более распространенной и серьезной проблемой для жизни и здоровья потребителей, в особенности для детей [1].

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики совместного определения натурального красителя красного свекольного (E162) и синтетического кармуазина (азорубина, E122) одинакового красного оттенка в напитках и конфетах для выявления фальсификата продуктов питания.

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости "Флюорат-02-Панорама" в синхронном режиме сканирования (Рис.1).



**Рис. 1.** (слева) Синхронный режим сканирования красителей отдельно 1) E162 и 2) E122; (справа) Спектры поглощения красителей E162 ( $\lambda=532$ ) и E122 ( $\lambda=515$ ).

Как видно из рисунка флуориметрический метод анализа по сравнению с известным спектрофотометрическим дает возможность определить натуральный и синтетический красители в смеси, не смотря на одинаковый цвет этих добавок, что позволяет выявить фальсификат продуктов питания (замену натуральных синтетическими красителями).

### Литература

[1] Feketea G., Tsadouri S.: Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality? // Journal Food Chemistry. 2017. Vol. 230. P. 578-588.

**Новые ковалентно привитые анионообменники с ди- и триаминами для ионной хроматографии**

**Огородников Р.Л.**

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ogroman@mail.ru*

Поиск новых подходов к созданию анионообменников, обеспечивающих наилучшую селективность и эффективность разделения анионов является актуальнейшей задачей ионной хроматографии. Основываясь на опыте предыдущих исследований, в данной работе внимание уделено изучению сорбентов, содержащих различные ди- и триамины в структуре, поскольку их использование в функциональных слоях ковалентно привитых анионообменников может обеспечить высокую эффективность и предложить альтернативную селективность разделения. Для достижения поставленных целей в данной работе изучено влияние структуры аминов, их алкилирующих агентов, а также гидрофильности и степени разветвленности функциональных слоев на хроматографические характеристики сорбентов.

Объектом изучения стала серия из 18 сорбентов, полученных в результате последовательного модифицирования аминированной полимерной матрицы с использованием 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ), метиламина, а также одним из трех аминов различной структуры во внешнем функциональном слое – этилендиамина, диэтилентриамина и N,N'-бис(2-гидроксиэтил) этилендиамина. Для изучения влияния гидрофильности функционального слоя каждый из полученных сорбентов кватернизовали двумя алкилирующими агентами различной гидрофильности – метилйодидом и глицидолом, а для изучения влияния степени разветвленности варьировали число циклов модифицирования исходной аминированной матрицы последовательными реакциями с 1,4-БДДГЭ и метиламином.

Разветвленные анионообменники с гидрофобными заместителями оказались наиболее подходящими для анализа смесей органических кислот и слабоудерживаемых анионов, гидрофильные неразветвленные – для быстрого анализа смесей 7 стандартных анионов, оксогалогенидов и сильноудерживаемых поляризуемых анионов. Добиться разделения максимального числа анионов позволили сорбенты с привитыми гидрофильными гиперразветвленными функциональными слоями. Исследование всей серии полученных сорбентов позволило сформулировать общие подходы, которых необходимо придерживаться при создании функционального слоя анионообменника для решения конкретной аналитической задачи.



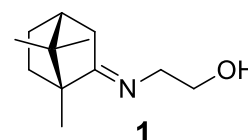
**Исследование устойчивости образцов противовирусного агента камфецина в сухих  
пятнах плазмы крови в различных условиях хранения**

**Охина Алина Александровна**

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

*E-mail: alina.okhina@mail.ru*

Одной из актуальных задач современной науки является поиск новых физиологически активных веществ для создания лекарственных препаратов, в частности, обладающих противовирусными свойствами. Так, в Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН ранее было получено производное камфоры (**1**), проявившее выдающуюся активность против вируса гриппа [1]. Была разработана методика количественного определения **1** в цельной крови крыс для проведения фармакокинетических исследований, заключающаяся в экстрагировании сухого пятна крови и последующем анализе образца методом ВЭЖХ-МС/МС [2]. Целью данной работы стало исследование стабильности соединения **1** в образцах сухих пятен плазмы крови при хранении в различных условиях.



Для проверки стабильности были приготовлены образцы плазмы, содержащие **1** в концентрациях 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500 и 5000 нг/мл. Аликвоты плазмы объемом 20 мкл нанесли на бумагу Whatman Protein saver card 903® и высушили. Часть образцов обработали и анализировали сразу после нанесения, в результате чего была построена калибровочная прямая во всем диапазоне концентраций. Анализ образцов, хранившихся 8 дней при комнатной температуре, показал уменьшение наблюдаемых концентраций, а в образцах, хранившихся то же самое время при -18°C, концентрации соединения **1** были завышены по сравнению с исходными значениями. Оптимальными оказались условия хранения при +4°C: в образцах, хранившихся при данной температуре, не наблюдалось изменение концентрации камфецина **1**. Полученные данные о стабильности образцов в сухих пятнах крови и плазмы крови следует учитывать при разработке методик анализа.

**Литература**

- [1] A. S. Sokolova, O. I. Yarovaya, et. al. *Eur. J. Med. Chem.* 2015, v. 105, p. 263-273.  
[2] A. D. Rogachev, O. I. Yarovaya, et. al. *J. Chrom. B*, 2016, v. 1036-1037, p. 136-141.

**Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния  
в контроле качества нефтепродуктов**

***Паршина М.В., Еремина О.Е.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: olga.eremina@analyt.chem.msu.ru*

Введение современных нормативов на содержание соединений серы и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в различных видах топлива приводит к необходимости разработки новых подходов к мультиплексному, чувствительному и экспрессному определению данных соединений в углеводородном сырье и продуктах нефтепереработки. Одним из весьма перспективных, но недостаточно изученных с точки зрения использования в целях химического анализа является метод гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [1].

В результате исследования разработаны новые планарные элементы ГКР-сенсоров на основе наночастиц серебра (заданной формы и размера), модифицированных слоем хитозана, в который дополнительно иммобилизованы индикаторные системы для высокочувствительного, селективного и воспроизводимого определения ПАГС и ПАУ, являющихся основными маркерами качества нефтепродуктов [2]. Формирование сигнала ГКР происходит за счет образования соответствующих комплексов с переносом заряда с различными  $\pi$ -акцепторными соединениями: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ) и 2,3,5,6-тетрацианохинониметаном (ТЦНХ). Установлено, что варьирование природы  $\pi$ -акцептора позволяет регулировать устойчивость КПЗ в растворе и расширять круг аналитов. Продемонстрирована возможность мультиплексного определения 0.5 – 500 мкМ (с пределом обнаружения 0.1 мкМ) ПАГС в изооктане в присутствии различных ПАУ. Показана возможность использования разработанных методик определения маркеров качества нефтепродуктов в анализе образцов бензина (АИ-92, АИ-95 и АИ-98), дизельного топлива и газойля.

**Литература**

- [1] Campion A., Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 241 – 250.
- [2] Sidorov A.V., Vashkinskaya O.E., Grigorieva A.V., Shekhovtsova T., Veselova I.A., Goodilin E.A. Entrapment into charge transfer complexes for resonant Raman scattering enhancement // Chemical Communications. 2014. V. 50, №49. p. 6468 – 6470.

## Определение афлатоксина В1 и фумонизина методом иммуноферментного анализа

**Пантелеева А.В.**

*Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: annie.panteleeva@gmail.com*

Афлатоксины и фумонизины – микотоксины, продуцируются грибами рода *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus* и *Fusarium*, *Lesiola* соответственно. В основном, поражают корма для скота и пищевые продукты растительного происхождения: зерновые культуры, масличные культуры (семена хлопчатника, подсолнечника и т.д.), орехи (арахис и др.) и сухофрукты. Фумонизины (FUM) проявляют канцерогенное действие. Афлатоксин В1 (AFB1) чрезвычайно токсичен, обладает сильнейшей гепатотоксичностью и гепатоканцерогенной активностью. Соединения обоих классов представляют большую угрозу здоровью и жизни человека. LD50 для крыс при однократном введении внутрь AFB1 20-22 мг/кг массы животного. Для определения содержания токсинов применялся метод иммуноферментного анализа (ИФА).

В работе использовался набор реагентов «АФЛАТОКСИН В1-ИФА» и «ФУМОНИЗИН-ИФА» производства ООО «ХЕМА», определение производилось на фотометре для ИФА ЭФОС 9305. Образцами были орехи и сухофрукты из разных стран (Россия, Индия, Китай и Иран).

Готовили экстракты: образцы измельчали и смешивали с буферным раствором, затем смесь центрифугировали и отбирали водно-метанольную фазу. В соответствующие лунки вносили дубликаты калибровочных проб и экстрактов. Вносили раствор антител, перемешивали и инкубировали в течение 60 минут при температуре +37 °С. Лунки отмывали, добавляли конъюгат и инкубировали еще в течение 30 минут при температуре +37 °С. Лунки отмывали, добавляли раствор субстрата и инкубировали в течение 10-20 минут при температуре +37 °С. Добавляли стоп-реагент. Измеряли величину оптической плотности содержимого лунок планшета на фотометре при длине волны 450 нм. Затем по градуировочным графикам определяли содержание токсинов в исследуемых образцах.

Во всех образцах орехов и сухофруктов были обнаружены AFB1 и FUM, в 8 образцах из 27 обнаружены концентрации AFB1 превышающие допустимые; повышенное содержание FUM было обнаружено в 1 образце из 27. Обнаруженные концентрации лежат в диапазоне 0.1-8 ppb и 5-51 ppb для AFB1 и FUM соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60717X0185.*

## Спектрофотометрическое определение церия и меди при их совместном присутствии

**Петрова В.Ю., Мантров Г. И.**

*Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия*

*E-mail: wika9632224068@yandex.ru*

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому определению церия и меди при их совместном присутствии. Окраска комплексов меди и церия с трилоном Б зависит от pH раствора. За оптимальное значение принимают pH=9,0, при котором комплекс меди имеет максимальную окраску и достаточно устойчив [1]. При добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> интенсивность комплекса меди увеличивается, а комплекса церия уменьшается.

Соблюдая данные условия, к раствору церия и равного количества меди в мерной колбе ёмкостью 25 мл вводили 3 мл 0,2 М трилона Б, 3 мл водного раствора глицерина, 2 мл 5% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 мл аммиачного буферного раствора с pH=9,0 и доводили водой до метки. На спектрофотометре через 20 минут измеряли оптическую плотность с толщиной слоя 1 см при длине волны 372 и 620 нм. Методом титрования устанавливали точные концентрации отдельных растворов церия и меди, определяли церий и медь при их совместном присутствии [2]. Максимальное поглощение меди наблюдали при 620 нм, а комплекса церия на этой же длине волны незначительно [3]. Определяли медь при 620 нм, а при 372 нм – суммарную оптическую плотность комплексов церия и меди. Оптическая плотность церия равна разности оптических плотностей при 372 нм и при 620 нм (табл. 1).

Таблица 1. Определение Fe и Ce при совместном присутствии.

Введено, мг		Найдено, мг		Доверительный интервал	
Ce	Fe				
0,1	0,1	0,098	0,097	±0,002	±0,003
0,2	0,2	0,197	0,196	±0,003	±0,004
0,3	0,3	0,297	0,295	±0,003	±0,005

Полученные результаты показывают возможность использования описанного метода для определения церия и меди при их совместном присутствии.

### 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. 376 с.
- [2] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
- [3] Гайдук О.В., Панталер Р.П. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 3. С. 15-17.

**Изучение соосаждения элементов группы платины на теллуре из фторидно-хлоридных сред в целях разработки экспрессных методик анализа силикатных материалов**

***Пивоварова Н.И., Петренко Д.Б.***

*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*

*E-mail: DBPetrenko@yandex.ru*

В последние годы в связи с увеличением объемов техногенной миграции элементов группы платины (ЭПГ), токсичность и биологическая доступность которых еще недостаточно изучены, активно ведутся работы по оценке их содержаний в почвах, растениях, донных отложениях и других объектах окружающей среды. Определение ЭПГ спектральными методами выполняют в концентратах, полученных после перевода анализируемых образцов в раствор обработкой различными смесями кислот и выделения из него аналитов методами сорбции или экстракции. Растворы, полученные после перевода в раствор силикатных материалов, как правило, содержат в своем составе фтороводородную кислоту, что делает невозможным непосредственное использование для выделения из них ЭПГ известных методов концентрирования, разработанных в основном для солянокислых или азотнокислых растворов.

Для выделения ЭПГ из растворов, содержащих фтороводородную кислоту, перспективным может оказаться хорошо известный для солянокислых растворов, но недостаточно хорошо изученный для других сред метод их соосаждения на теллуре, *in situ* образующегося при восстановлении теллуровой кислоты дихлоридом олова.

В настоящей работе установлена возможность выделения микроколичеств платины, палладия, родия и иридия из растворов со значительными концентрациями фтороводородной кислоты. Путем измерения содержаний ЭПГ в концентратах, выделенных из фторидно-хлоридных растворов с содержанием фтороводородной кислоты 2-20 % масс. и соляной кислоты - 3-10 % масс. методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией установлено, что состав растворов не оказывает влияние на полноту осаждения металлов, составляющую 90-96 %. Показана возможность выделения ЭПГ со степенью извлечения 92-95% из хлоридно-фторидных растворов, содержащих значительные количества кремния, алюминия, железа, магния, марганца и титана.

Таким образом, установлена возможность достаточно полного выделения ЭПГ из фторидно-хлоридных растворов сложного состава методом соосаждения на теллуре, что в конечном счете, как мы надеемся, позволит разработать экспрессную методику пробоподготовки силикатных материалов для определения ЭПГ методом атомной спектроскопии, исключаящую стадию отгонки плавиковой кислоты.

**Определение ароматических аминов в природных и сточных водах методом  
капиллярного электрофореза**

***Погорельцев Э.В., Аликина Е.Н.***

*ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,  
химический факультет, Пермь, Россия*

*E-mail: pogorelcev1995@gmail.com*

В объектах окружающей среды содержится большое количество органических соединений как природного, так и антропогенного происхождения, многие из которых имеют высокую канцерогенность и мутагенность, устойчивы к химическому и биологическому разложению и способны накапливаться в живых организмах. Одними из них являются ароматические амины. Амины, накапливаясь в природных, сточных и питьевых водах, могут оказывать пагубное влияние на здоровье людей, а также на развитие промыслово-технической базы рыбного хозяйства и аквакультуры. Поэтому актуальной задачей является совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения аминов, которые позволяют минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повышают точность определения, а также дают возможность автоматизации анализа.

Нами разработан способ определения и разделения 1- и 2-нафтиламина, бензидина, анилина, 2-аминофенола, 2,6-диаминопиридина методом капиллярного электрофореза. Были установлены оптимальные условия для проведения анализа: составы фоновых электролитов, время анализа, напряжение, условия ввода пробы. Фоновый электролит должен иметь кислотную природу. В оптимальных условиях базовая линия имеет ровный вид, без заметных «шумов». Оказалось возможным разделение 1- и 2-нафтиламина, а также других выше названных органических аминсоединений. Формы пиков 1- и 2-нафтиламина симметричны. Для бензидина, анилина, 2-аминофенола, 2,6-диаминопиридина формы пиков на электрофореграмме несимметричны: передний край пиков – крутой, задний – размытый. Это связано с тем, что зона растворенного вещества характеризуется меньшей подвижностью (чем фоновый электролит, используемый при анализе). После нахождения и проверки оптимальных условий для электрофоретического определения, был проведен анализ его смесей с другими ионами:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , а также с органическими веществами:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  с целью выявления возможного их мешающего действия. Результаты анализа свидетельствуют, что на площади пиков не влияют катионы и органические вещества. Предложенный способ определения ароматических аминов отработан на модельных растворах.

**Синтез и изучение новых диольных неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии со спейсерами различной гидрофобности**

***Попов А.С.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

На сегодняшний день в контроле качества фармацевтической и пищевой продукции всё большую популярность приобретает метод гидрофильной хроматографии, обеспечивающий высокую селективность и эффективность разделения полярных веществ. Для создания новых гидрофильных неподвижных фаз, селективных к конкретным классам аналитов, важно установить влияние различных фрагментов структуры функционального слоя на хроматографические характеристики полученных сорбентов.

В ходе работы проведено ковалентное модифицирование 3-аминопропилсиликагеля диглицидиловым эфиром резорцина (РДГЭ) и 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ), в результате получены новые сорбенты с поверхностными диольными функциональными группами, различающиеся гидрофобностью спейсера.

Для сравнения хроматографических характеристик полученных неподвижных фаз использовали модельные смеси водорастворимых витаминов и аминокислот. Лучшая селективность, эффективность и экспрессность разделения цвиттер-ионных соединений достигается с гидрофильным спейсером 1,4-БДДГЭ в структуре сорбента: время разделения модельной смеси аминокислот (фенилаланин, метионин, тирозин, пролин, аспарагин, серин, аланин) составило 15 минут при элюировании 12% 1мМ фосфатным буферным раствором, pH 6,5/ 88% ацетонитрила,  $\lambda_{\text{п}}=210$  нм. Сорбент с более гидрофобным спейсером РДГЭ продемонстрировал меньшую эффективность (10000 тт/м), но лучшую селективность разделения 7 витаминов (тиамин, рибофлавин, никотиновые кислота и амид, пиридоксин, цианокобаламин и аскорбиновая кислота) за 7 минут при градиентном элюировании 100мМ ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH 5,8) с 80-90% ацетонитрила,  $\lambda_{\text{п}}=270$  нм.

Для оценки и сравнения вторичных типов взаимодействий, характерных для полученных сорбентов, использовали систему тестов, известную как тесты Танака для гидрофильных фаз, в ходе которых установили кислотно-основные свойства неподвижных фаз, показатели метиленовой, гидроксильной, ионообменной и других типов селективности. Полученные результаты позволили выявить пути регулирования некоторых типов вторичных взаимодействий, которые будут способствовать созданию новых гидрофильных сорбентов с улучшенной селективностью к определенным классам полярных веществ.

**Установление влияния параметров полимерной матрицы на эффективность и селективность анионообменников для ионной хроматографии на ее основе**

***Порукова Ю.И.***

*МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва*

*E-mail: juliana.porukova@gmail.com*

Для успешного проведения анализа объекта на содержание анионов необходимо использование высокоэффективных и высокоселективных неподвижных фаз. На хроматографические свойства анионообменников для ионной хроматографии (ИХ) оказывают влияние несколько факторов: тип и свойства матрицы, функциональный слой и способ его закрепления. Наименее изученным из перечисленных факторов являются природа матрицы и ее характеристики – диаметр частиц, площадь поверхности, пористость и степень сшивки. Современные методы получения органических полимерных матриц на основе сополимеров стирола и дивинилбензола позволяют варьировать их характеристики в широком диапазоне. В литературе представлена информация о влиянии данных параметров на эффективность сорбентов на основе таких матриц при работе в варианте обращенно-фазовой хроматографии, однако аналогичные исследования для ИХ отсутствуют.

Целью данной работы являлось установление влияния характеристик полистирол-дивинилбензольных (ПС-ДВБ) матриц на хроматографические свойства химически модифицированных анионообменников для ИХ, полученных на их основе. Для исследования были использованы пять матриц с различными характеристиками – четыре ПС-ДВБ матрицы со степенью сшивки 50% и сверхсшитый полистирол (ССПС). На основе выбранных матриц было получено пятнадцать (5×3) разветвлённых анионообменников с диметилэтаноламмониевыми группами, для которых были оценены эффективность и селективность при разделении семи стандартных анионов – фторида, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, фосфата и сульфата в варианте ИХ с подавлением фоновой электропроводности, а также ионообменная емкость. Было отмечено закономерное повышение емкости сорбентов с увеличением площади поверхности полимерных частиц. Также обнаружено, что с увеличением объема пор и удельной поверхности ПС-ДВБ увеличивается эффективность разделения, самые лучшие результаты были получены для модифицированной матрицы с самым большим объёмом пор. Кроме того высокую селективность и эффективность показал анионообменник на основе широкопористой матрицы с неразвитой поверхностью. В целом, выявленные в ходе работы закономерности позволили выработать алгоритм подбора полимерной матрицы для синтеза высокоэффективных и селективных ковалентно-привитых анионообменников.



**Изучение локализации нитратных групп в глюкопиранозных звеньях неполных нитратов  $\beta$ -циклодекстрина с помощью ИК-спектроскопии**

***Родин М.Д.***

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: maxrodin2011@gmail.com*

Нитрованное производное  $\beta$ -циклодекстрина (НЦД) применяется в различных областях, например, может выступать в качестве эффективного нитрующего агента различных органических соединений [1]. Ранее была разработана методика определения степени нитрования  $\beta$ -циклодекстрина, основанная на ИК-спектроскопии [2]. Кроме того, было продемонстрировано, что на спектрах растворов НЦД в ТГФ в области  $1655\text{ см}^{-1}$  полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям нитратных групп, расщепляется на три перекрывающихся пика. Цель настоящей работы – разработка метода исследования неоднородности НЦД по функциональным группам.

С помощью квантово-химических расчётов для модельных нитрат-замещённых трисахаридов показано, что колебания нитратных групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца имеют разные энергии: наибольшую частоту имеет нитратная группа при С3 ( $1679\text{ см}^{-1}$ ), наименьшую – при С6 ( $1645\text{ см}^{-1}$ ).

Построены калибровочные зависимости интенсивности поглощения от концентрации для каждого положения  $\text{ONO}_2$ -групп по отдельности. Калибровка выполнена по полностью пронитрованным образцам. Из-за наложения полосы поглощения воды на полосу нитратной группы при С6, количество групп в этом положении определяли по разности между общим числом заместителей и их количеством в положениях С2 и С3. Полученная калибровка позволяет оценить содержание  $\text{ONO}_2$ -групп в каждом положении глюкопиранозных звеньев в образцах НЦД с различными степенями замещения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-29-01041 офи-м).

**Литература**

- [1] Deshmukh M.B., Wagh N.D., Sikder A.K., Borse A.U., Dalal D.S. Cyclodextrin Nitrate Ester/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a Novel Nitrating System for Efficient Synthesis of Insensitive High Explosive 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one // Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53 (50), pp. 19375–19379.
- [2] Родин М.Д., Тарасов А.Е. Определение степени нитрования  $\beta$ -циклодекстрина. В кн.: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015», М.: МАКС Пресс, 2015. ISBN 978-5-317-04946-1.

**Электрохимически генерируемые углеродные квантовые точки для флуоресцентных методов анализа фторхинолоновых антибиотиков**

***Рыбальченко А.В., Шанин И.А.***

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: alexry@gmail.com*

Углеродные квантовые точки (C-QD) – новая форма синтетически легкодоступных 0D-размерных углеродных материалов обладающих высокой химической стабильностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и флуоресцентным свойствам [1], что делает данный материал привлекательным для биоаналитических приложений. Ключевыми проблемами, ограничивающими практическое применение C-QD, является недостаток знаний об особенностях их молекулярного и электронного строения, а также непонимание закономерностей образования C-QD.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование флуоресцентных свойств углеродных квантовых точек, синтезированных (1) гидротермальным методом из органических прекурсоров (HT-CQD), и (2) электролизом растворов пирокатехина и этилендиамина (EC-CQD). Полученные образцы C-QD были очищены от макроскопических примесей центрифугированием, а низкомолекулярные компоненты были удалены диализом. Как видно из спектров флуоресценции, представленных на рисунке ниже, электрохимический синтез позволяет сместить максимум флуоресценции C-QD с 440 нм до 550 нм по сравнению с образцами C-QD, синтезированными гидротермальным методом из органических прекурсоров, не содержащих гетероатомов, что согласуется с литературными данными [2, 3].

Квантовые точки EC-CQD были протестированы в качестве флуоресцентных маркеров для иммунофлуоресцентного анализа фторхинолоновых антибиотиков (левофлоксацина, ципрофлоксацина, норфлоксацина) с использованием специфических антител.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0198.*

**Литература**

- [1] Lim S.Y., Shen W., Gao Z. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, № 1. P. 362–381.
- [2] Niu F. et al. // Electrochimica Acta. 2017. Vol. 236. P. 239–251.
- [3] Niu F. et al. // Carbon. 2018. Vol. 127. P. 340–348.

## Определение ртути в продуктах выстрела методом инверсионной вольтамперометрии

*Сабутова А.Б., Куклина В.М.*

*Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск, Россия*

*E-mail: sabutovaa@mail.ru*

Определение компонентов продуктов огнестрельного выстрела является важной задачей криминалистики. При этом из элементов, отлагающихся в канале ствола оружия, на руках и одежде стрелявшего, пораженном объекте и элементах вещной обстановки места происшествия, наиболее информативными элементами считаются Pb, Zn, Cu, Sb, для определения которых применяют спектральные методы элементного анализа [1]. Не смотря на то, что ртуть может входить в капсульный состав некоторых патронов, информация об определении ртути в продуктах выстрела в настоящее время отсутствует.

Целью работы являлось определение ртути методом инверсионной вольтамперометрии на мишенях с огнестрельными повреждениями из пистолета Макарова с различных дистанций. Результаты определения ртути представлены на рис. 1.

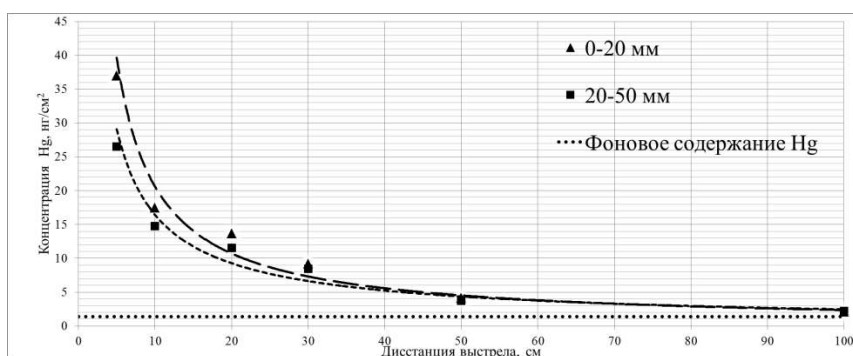


Рис. 1. Распределение ртути на мишени с огнестрельным повреждением.

Проведенные эксперименты показали, что метод инверсионной вольтамперометрии обладает достаточной чувствительностью для определения ртути в объектах криминалистики с огнестрельными повреждениями, а получаемая информация о распределении ртути на мишени позволяет определять дистанцию выстрела. Результаты определения ртути опровергают утверждение о ее нахождении в продуктах выстрела в металлической форме.

### Литература

[1] Ануфриев М.В. и др. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства стрельбы: Методические рекомендации // М., ЭКЦ МВД РФ. 2001. – 20 с.

## **Определение диклофенака в молоке методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа**

**Саввина О.А.<sup>1</sup>, Райсян А.С.<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, кафедра Химической Энзимологии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12205 Berlin, Germany*

*E-mail: olenka.bu@gmail.com*

Диклофенак является нестероидным противовоспалительным препаратом (НПВП) из группы производных фенилуксусной кислоты. Диклофенак используется в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота и, следовательно, может содержаться в молочной продукции. Так как НПВП могут вызывать неблагоприятные последствия для здоровья человека, то их содержание строго регламентируется нормативными документами Европейского Союза, согласно которым ПДК диклофенака в молоке составляет 0,1 мкг/л [1].

Наиболее чувствительным методом детекции диклофенака является ВЭЖХ, однако это дорогой метод, который занимает много времени. Именно поэтому была поставлена задача оптимизировать методику для поляризационно-флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА), главными достоинствами которого являются высокая чувствительность и специфичность, а также возможность проведения анализа большого количества проб за короткий промежуток времени [2].

Предложена экспрессная методика определения диклофенака в молоке. В ходе проведенного исследования была проведена очистка трейсера, подобраны разведения антител и трейсера, а также пробоподготовки молока для наиболее чувствительного анализа реальных образцов.

*Разработка выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0198.*

### **Литература**

- [1] Dowling, P. Gallo, S. Fabbrocino, L. Serpe & L. Regan, Determination of ibuprofen, ketoprofen, diclofenac and phenylbutazone in bovine milk by gas chromatography-tandem mass spectrometry // Food Add. & Cont.: Part A, Vol. 25, No. 12, December 2008, 1497–1508.
- [2] M. Huebner & E. Weber & R. Niessner & S. Boujday & D. Knopp, Rapid analysis of diclofenac in freshwater and wastewater by a monoclonal antibody-based highly sensitive ELISA // Anal Bioanal Chem (2015) 407:8873–8882.

**Изучение окислительной способности озона  
на примере растворов гуминовых веществ**

***Савранская М.А.***

*Московский технологический университет,*

*факультет химических технологий*

*E-mail: masha.savranskaya@mail.ru*

Основные направления в сфере водоочистки нацелены на развитие экономически выгодных технологий, которые будут безопасны в применении и не способствуют дополнительной нагрузке для окружающей среды. Одним из загрязняющих компонентов природных вод, отвечающих за их окраску, являются гуминовые вещества (ГВ). ГВ способны сорбироваться, на широко используемых для очистки вод ионнообменных смолах, что приводит к их быстрой выработке без возможности последующей регенерации. Поэтому удаление ГВ в технологических процессах водоочистки является важным этапом при подготовке как питьевых, так и промышленно значимых вод. В настоящее время для водоподготовки широко применяют озон, обладающий большой окислительной способностью, который оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус и возвращает воде естественный цвет. Окислительные свойства озона в воде могут проявляться в реакциях прямого окисления, озонолиза, катализа, окисления радикалами и полимеризации. Для очистки вод от ГВ применение озона ограничено из-за возможного неполного окисления сложных макромолекул ГВ, что можно оценить из оптических спектров поглощения растворов ГВ с помощью молекулярных дескрипторов. В работе определяли окислительную способность озона по отношению к растворам ГВ концентрациями от 100 до 200 мг/л. Оценку окислительной способности озона проводили с помощью индекса перманганатной окисляемости, широко применяемого для оценки качества воды. Возможные изменения в структуре ГВ, после обработки растворов озоном контролировали методом спектрофотометрии с применением молекулярных дескрипторов ГВ.

В результате работы было показано, что обработка водных растворов ГВ озоном изменяет структурные свойства ГВ. После озонирования растворов ГВ их оптическая плотность и индекс перманганатной окисляемости значительно уменьшаются, увеличивается значение дескриптора соответствующего изменению молекулярной массы ГВ (дескриптор  $E_2/E_3$ ), а дескриптор характеризующий степень замещенности в структуре ароматических колец органического вещества ( $E_{ET}/E_{BZ}$ ) уменьшается.

**Использование оксида алюминия, модифицированного комплексом Zr(IV) с галлоцианином MC для тест-определения фторид-иона в водах**

***Сапронова Е.А, Байкова О.И.***

*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*

*E-mail: sapronova.elenka@mail.ru*

Оксид алюминия, модифицированный различными органическими реагентами, в последние годы находит применение в неорганическом анализе, как альтернатива модифицированным сорбентам на основе  $\text{SiO}_2$  и органических матриц для концентрирования ионов металлов из водных растворов. Однако возможности использования реакций разрушения комплексных соединений на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для тест-определения неметаллов в настоящее время раскрыты, по-видимому, не достаточно. В качестве модификатора поверхности в настоящей работе использован хромогенный комплекс галлоцианина MC с Zr(IV), практически мгновенно разрушающийся фторид-ионом с образованием фторидного комплекса циркония и свободного реагента. Определению не мешают значительные количества сульфат-, фосфат-, нитрат- и хлорид-ионов, Al(III), Fe(III).

Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения оксида алюминия, модифицированного комплексным соединением Zr(IV) с галлоцианином MC и исследование его индикаторных свойств по отношению к фторид-иону в водных растворах.

Показано, что сорбция комплекса Zr(IV) с галлоцианином MC протекает в максимальной степени в интервале кислотности 0,3-0,5 М по HCl, что совпадает с оптимальным для комплексообразования интервалом кислотности. Свободный реагент, в отличие от комплекса, практически не удерживается на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 0,1-0,5 М растворах по HCl. Установлено, что оксид алюминия, модифицированный комплексом Zr(IV) с галлоцианином MC проявляет индикаторные свойства к фторид-иону в водных растворах – в присутствии фторидов его окраска меняется с сиреневой на бесцветную. Разрушение комплекса на поверхности сорбента происходит значительно медленнее, чем в растворе и занимает порядка 15 минут. Установлено, что измерение цветометрических характеристик модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после его контакта с растворами, содержащими фториды, с использованием офисного сканера позволяет определять фториды в диапазоне концентраций 1-10 мг/л из раствора объемом 50 см<sup>3</sup>.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования реакций разрушения комплексных соединений металлов, протекающих на поверхности оксида алюминия в сочетании с регистрацией изменения цвета при помощи офисного сканера для разработки тест-методов определения фторидов в водных средах.

## **Модификация аналитических форм в косвенном атомно-абсорбционном определении тетрациклина**

**Сергеева А.С.**

*ГОУ ВПО "Донецкий национальный университет", Химический факультет, Донецк, Украина*

*E-mail: anastasia-sergeeva1995@mail.ru*

Потребность в разработке новых методик по определению тетрациклина (ТС) остается одной из актуальных проблем в аналитической химии. Для определения органических веществ используют косвенный атомно-абсорбционный метод, суть которого состоит в связывании определяемого вещества (аналита) в комплексное соединение с металлом-индикатором, по которому определяют концентрацию аналита.

Известно, что тетрациклин способен образовывать хелатные комплексы с поливалентными катионами состава  $MeTC$ ,  $Me_2TC$ ,  $MeTC_2$ . В результате сравнения метрологических характеристик атомно-абсорбционного определения металлов, в качестве аналитической формы был предложен комплекс тетрациклина с магнием (при пламенном определении характеристическая концентрация и предел обнаружения (в мкг/мл)):  $S_x = 0,007$ ;  $S_{обн.} = 0,0001$ ) [1]. Для косвенного атомно-абсорбционного определения наиболее подходящей аналитической формой является соединение состава  $Me_2TC$  (чувствительность определения тетрациклина возрастает в 2 раза по сравнению с металлом-индикатором).

Целью данной работы было исследование оптимальных условий образования и экстракции комплексного соединения состава  $Me_2TC$ , выбор лучшего экстрагента, оптимальных условий атомно-абсорбционного определения  $Mg(II)$  в экстракте.

Спектрофотометрическим методом исследовано влияние кислотности среды на состав комплексного соединения тетрациклина гидрохлорида с магнием. Состав комплексного соединения определяли методом элементного анализа. Установлено, что в диапазоне  $pH = 3,4 - 6,2$  образуется комплекс  $MgTC$  (максимальное светопоглощение наблюдается при  $pH = 3,44$ ;  $\lambda = 196,4$  нм). В диапазоне  $pH = 6,44 - 9,5$  образуется комплекс состава  $Mg_2TC$ , с максимальным светопоглощением при  $pH = 7,6 - 7,8$ ;  $\lambda = 390$  нм. В качестве экстрагентов были исследованы растворители различной природы: спирты (изопропиловый), эфиры (этилацетат, бутилацетат), кетоны (метилэтилкетон, циклогексанон). Наибольшая степень извлечения ( $R = 91\%$ ) была достигнута при экстракции комплекса  $Mg_2TC$  циклогексаном. Для анализа экстрактов были оптимизированы условия атомно-абсорбционного определения.

### **Литература**

[1] Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. –144 с.

## **Титриметрическое определение количества аскорбиновой кислоты в ягодах годжи**

**Скрынникова И.А.**

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: 145irka@mail.ru*

Аскорбиновая кислота является важным элементом питания и присутствует в составе многих продуктах питания, а также фармацевтических и косметических препаратов [2]. Известно что, многие заболевания (например, цинга и гипопластическая анемия) связаны с недостатком аскорбиновой кислоты в организме. Главными источниками аскорбиновой кислоты являются свежие фрукты и овощи, поэтому определение содержания аскорбиновой кислоты в различных препаратах является важной аналитической задачей. В настоящее время возрос интерес к ягодам годжи, как природному объекту, содержащему большое количество антиоксидантов, к которым относится и аскорбиновая кислота. Поэтому целью работы стало количественное определение аскорбиновой кислоты в ягодах годжи.

Известно, что в состав ягод годжи входят такие вещества, как: 21 минерал (важнейшие – фосфор, железо, цинк, кальций, магний, селен, медь), 18 аминокислот, 6 жирных кислот, 4 полисахарида, линолевая кислота, углеводы, жиры, протеины, клетчатка и витамины (С, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, Е). Для количественного определения содержания аскорбиновой кислоты был выбран метод окислительно-восстановительного титрования [1]. Титрование проводили двумя способами (йодатным и йодометрическим). В качестве титранта брали два вещества: КЮ<sub>3</sub> и I<sub>2</sub> в KI. При титриметрическом определении разными титрантами содержание кислоты составило 16,138 мг в 10 г ягодах, а во втором случае – 17,612 мг. Согласно теоретическим данным на 10 г ягод приходится 14,8 мг аскорбиновой кислоты. Из результата анализа видно, что экспериментальные результаты согласуются с литературными данными [1]. Поэтому рекомендуется употребление ягод годжи для исключения дефицита аскорбиновой кислоты в организме.

### **Литература**

- [1] Беляк Л. И. Количественное йодометрическое определение содержания тетрамезина в таблетках / Л. И. Беляк, А. С. Берлянд, А. А. Прокопов // Химико-фарм. журн., Т. 49. №3. 2015. С. 53-54.
- [2] Лавренов С.Н. L-аскорбиновая кислота. Свойства и методы химической модификации / С.Н. Лавренов, М.Н. Преображенская // Химико-фарм. журн., Т. 39. №5. 2005. С. 26-38.



## **Применение метода газовой хроматографии для уточнения атрибуции древнего глиняного сосуда**

**Слушная И.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский центр Курчатовский Институт, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский университет Дружбы Народов*

*E-mail: kef-irka08@mail.ru*

С древних времен для транспортировки и хранения продуктов питания и напитков человек использовал керамические сосуды. Химический анализ органических остатков, сохранившихся в археологических объектах, обеспечивает полезную культурную информацию о древних сообществах. Исследование липидных остатков пищевых продуктов, обнаруживаемых на внешних и внутренних поверхностях древних глиняных или керамических сосудов, и их идентификация химико-аналитическими методами может дать ценную информацию о способах использования этих сосудов и пищевых пристрастиях древних людей [1,2].

Методом газовой хроматографии проведено исследование органических остатков содержимого древнего лепного сосуда из сырой глины, найденного среднеазиатской историко-бытовой экспедицией ГИМ в 1951 г в городе Ташауз (Хивинское ханство). Образцы «засохшего жира» с поверхности сосуда обрабатывались по двухступенчатой схеме. Полученные экстракты дериватизировали метанолом для получения метиловых жирных кислот, которые анализировали методом газовой хроматографии. На основании исследования жирнокислотных профилей образцов и количественных отношений массовых долей насыщенных ЖК (пальмитиновой и стеариновой, пальмитиновой и миристиновой) было предположено, что исследуемый сосуд использовался для хранения масла из верблюжьего молока.

### **Литература**

- [1] R.P. Evershed, S.N. Dudd, M.J. Lockhean, S. Jim. Lipids in Archaeology. In Handbook of archaeological sciences. Brothwell D.R., Pollard A.M. (eds). Chichester: John Wiley and Sons. 2001. P.332-349.
- [2] R.P. Evershed, H.R. Mottram, S.N. Dudd, S. Charters, A.W. Stott, G.J. Lawrence, A.M. Gibson, A. Conner, P.W. Blinkhorn, V. Reeves. New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery. Naturwissenschaften. 1997. Vol.82. P.402-406.

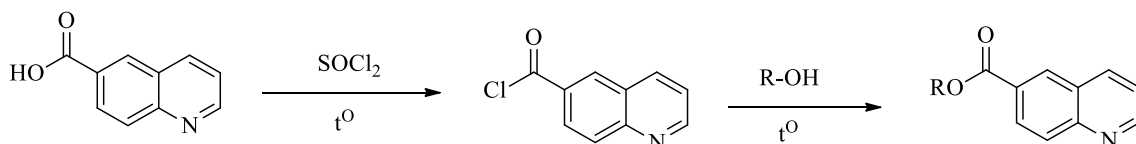
## Гетероароматические кислоты как новые реакционноспособные матричные соединения в масс-спектрометрии МАЛДИ

Слюндина М.С.

*Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: mary.chem@yandex.ru*

Развитие метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) в области изучения аналитов различного рода и масс-спектрометрической визуализации поверхностей ограничивается низкой эффективностью перевода в ионизированное состояние низкомолекулярных, слабополярных и неполярных соединений. Наиболее распространенным решением таких проблем сейчас является дериватизация с введением связанного заряда или легкоионизируемой группы. При этом традиционный подход, подразумевающий предварительное получение производного с последующим подбором матричного соединения для его анализа методом МАЛДИ, требует достаточно большой работы по оптимизации процедур пробоподготовки. Поэтому в настоящее время активно развивается направление, связанное с применением соединений, которые могли бы одновременно выступать в качестве дериватизирующего агента и матриц. Ранее нами было показано [1], что такой подход может быть успешно применен для анализа карбонилсодержащих соединений с использованием в качестве реакционной матрицы триптамина. В настоящей работе описывается использование такого подхода для анализа спиртов. В этом случае в качестве реакционноспособных матриц выступают гетероциклические кислоты, хлорангидриды которых взаимодействуют с гидроксилсодержащими соединениями с образованием сложных эфиров:



В качестве потенциальных реакционных матриц были опробованы различные гетероароматические кислоты, хлорангидриды которых получали путем их обработки тионилхлоридом. После проведения реакций со спиртами реакционную смесь без какой-либо дополнительной обработки наносили на стальную мишень и регистрировали масс-спектры МАЛДИ. Анализ полученных данных показал, что наиболее высокой эффективностью десорбции/ионизации в МАЛДИ обладают производные никотиновой и хинолин-6-карбоновой кислот.

### Литература

[1] М. Слюндина, Н. Половков, Р. Борисов, В. Заикин *Масс-спектрометрия* **2016** Т.13, №4, с.220-224.

**Определение параквата с помощью вольтамперометрического сенсора с  
молекулярными отпечатками**

**Смолко В.А.**

*Химический институт им. А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального  
университета, Казань, Россия*

*E-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*

Паракват (1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний, ПКТ) – неселективный гербицид, дефолиант и обезвоживающий агент, широко использующийся благодаря высокой эффективности и минимальному остаточному накоплению в растениях. Вместе с тем, ПКТ токсичен для человека и животных (ЛД<sub>50</sub> 110 мкг/кг перорально). Поэтому мониторинг ПКТ является важной проблемой аналитической химии в сельском хозяйстве.

Нами предложен способ получения модификатора стеклоуглеродного электрода (СУЭ) – полимерной пленки на основе электрополимеризованного феназинового красителя – нейтрального красного (НК) – с включением в нее перкарбоксилированного пиллар[5]арена (П[5]А), способного формировать молекулярные отпечатки (МО) ПКТ. Контроль процесса полимеризации и образования МО, а также качество покрытия проводили с помощью спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в присутствии 0.1 М смеси феррицианид ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Удаление темплата осуществлялось переносом электрода в фосфатный буфер и циклированием его потенциала. При успешном удалении ПКТ регистрировалось снижение сопротивления переноса заряда на границе полимер – раствор. Измерение сигнала ПКТ проводили в режимах вольтамперометрии по сигналу ферроцианид-иона и с помощью СЭИ в интервале концентраций от 0.01 до 50 мкМ при инкубировании в течение 20 мин. Показано, что поли(НК) в отсутствие П[5]А не способен формировать МО ПКТ и дает незначительный отклик на его присутствие в растворе. Прямое окисление ПКТ на СУЭ и полимерном покрытии требует слишком высокого рабочего потенциала, не позволяющего использовать сенсор для контроля потенциальных объектов анализа. Исследована обратимость отклика сенсора на ПКТ и установлена возможность проведения до пяти циклов измерения – отмывки без изменения характеристики пленки. Предложенный способ получения МО и измерения СЭИ для ПКТ были опробованы на некоторых модельных образцах сточных вод с содержанием ПКТ ниже 1 мкМ. Планируется оптимизация условий регистрации сигнала и увеличение продолжительности функционирования МО для регистрации произвольно меняющихся количеств ПКТ, в том числе, в потоке.

*Исследования проводили при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-13-01208).*

## Использование новых электродноактивных соединений в кадмий- и медьселективных электродах

Соколова Е.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический

факультет, Москва, Россия

E-mail: katesokoal@gmail.com

Медь и кадмий - элементы, оказывающие влияние на активность ферментных систем организмов. При недостатке меди происходит замедление белкового обмена, что влечет нарушение роста костных тканей. Кадмий обладает высокой токсичностью (при его избытке происходит угнетение активности ферментных систем организмов) и может биоаккумулироваться в организме, поэтому опасен даже при низких концентрациях. Существуют различные методы определения ионов кадмия и меди, но важной задачей является создание селективного, экспрессного и дешевого метода. Данным требованиям соответствуют ионселективные электроды (ИСЭ), которые обладают возможностью работы в полевых условиях. *Цель данной работы* - изучение новых электродноактивных веществ (ЭАВ) в ИСЭ с откликом на ионы кадмия и меди. Для изготовления ИСЭ использовали ионоселективные мембраны состава (процент по массе): поливинилхлорид, о-нитрофенилотиловый эфир и (ЭАВ) в 3 соотношениях (66:33:1); (65.4:32.6:2), (64.7:32.3:3). В качестве ЭАВ использовали новые диамины: реагент **I** - *N,N*-диэтил-*N,N*-ди(6-метилпиридин-2-ил)-[2,2'-бипиридил]-6,6'-дикарбоксамид; реагент **II** - *N,N*-ди(4-этоксифенил)-*N,N*-диэтил-[2,2'-бипиридил]-6,6'-дикарбоксамид; реагент **III** - *N,N*-диэтил-*N,N*-ди(4-этилфенил)-[2,2'-бипиридил]-6,6'-дикарбоксамид. Исследование электродных функций для электродов с ЭАВ I-III и концентрациями ЭАВ 1-3% показало, что наилучшими характеристиками обладают электроды с концентрацией ЭАВ 3%. Для Cu-СЭ II-III(3%) крутизна электродных функций – 27.1 и 24.5 мВ/дек соответственно, интервал линейности -  $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  М, предел обнаружения  $3.7 \cdot 10^{-5}$  и  $8.7 \cdot 10^{-6}$  М соответственно. Для Cd-СЭ I-III(3%) крутизна электродных функций – 28.55, 24.1 и 26.0 мВ/дек, интервал линейности  $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  М, предел обнаружения -  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5.3 \cdot 10^{-6}$ ,  $7.2 \cdot 10^{-6}$  М соответственно. Была исследована потенциометрическая селективность для Cd-СЭ и Cu-СЭ в присутствии ряда катионов:  $Mn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Для Cu-СЭ I-III(3%) мешающее влияние оказывает только ион кадмия. Для Cu-СЭ I-III(3%) данные катионы не оказывают мешающего влияния.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту Немиловой М.Ю.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ биологических жидкостей  
(образцов крови и мочи) с целью получения характеристических профилей  
биологически активных аналитов**

***Соловьёва С.А.***

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

*E-mail: svetlana.soloveva.a@bk.ru*

Актуальным направлением в современной биомедицине является изучение характеристических профилей биологически активных аналитов в связи с возможностью экспрессного получения диагностически важной информации (выявление заболевания, изучение специфики его протекания и т.д.). В данной работе получены и исследованы метаболомные профили образцов крови и мочи с целью выявления туберкулёза (ТБ) легких и рака простаты (РП). Методом ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием получены характеристические профили образцов плазмы крови клинически здоровой группы («нормы») и пациентов с выявленным ТБ («патология»). Пробоподготовка образцов биологических жидкостей включала осаждение белков ацетонитрилом (3:1; объемн.). Полученные профили обработаны методами хеометрики (метод главных компонент (МГК) и k-ближайших соседей (kNN)). Точность данного дополнительного диагностического критерия туберкулёза по независимой тестовой выборке составила 86%.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии осуществлен нецелевой подход для анализа образцов мочи с целью выявления РП. Найдены оптимальные условия твердофазной микроэкстракции (сорбент - ПДМС, время (20 мин) и температура экстракции (50°C), количество высаливающего агента (0,3 г NaCl)) летучих органических соединений для получения характеристического профиля, которые далее обработаны с применением МГК, дискриминантным анализом с помощью регрессии на латентные структуры (PLS-DA). Чувствительность и специфичность составили 90% и 85%, соответственно.

Для общей классификации образцов мочи норма/патология РП исследованы возможности массива неселективных сенсоров с последующей хеометрической обработкой данных (PLS-DA) - «электронный язык». Для целевого профилирования стероидных гормонов найдены условия пробоподготовки образцов мочи с использованием микроэмульсионной экстракции. Выявлены изменения в хроматографических профилях стероидных гормонов в моче пациентов с РП методом PLS-DA.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-03-00791a и 17-03-01282. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.*

**Разработка новых вариантов гидрофильной хроматографии с применением ионных и ионогенных модификаторов**

***Сомова В.Д., Бессонова Е.А.***

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

*E-mail: vsuns@yandex.ru*

Гидрофильная хроматография (HILIC) - альтернативный вариант жидкостной хроматографии для разделения высокополярных аналитов, сочетающий особенности обращенно-фазового и нормально-фазового режимов: водно-органический элюент и полярная стационарная фаза. Растущая популярность метода HILIC связана с выпуском специальных колонок, однако подобные стационарные фазы можно получать и с помощью динамической модификации, например, ионными жидкостями (ИЖ). Показано, что благодаря образованию гидрофильного покрытия обеспечивается возможность реализации условий HILIC. Определены факторы, влияющие на разделение аналитов: длина алкильного радикала в составе ИЖ (C4, C6, C8, C12), природа противоиона (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), концентрация ИЖ, pH элюента, концентрация буферного раствора и органической добавки. Проведена сравнительная оценочная характеристика методов HILIC и ОФ ВЭЖХ. Определены пределы обнаружения в HILIC (0,01-1 мкг/мл), что достаточно для определения высокополярных лекарственных препаратов в реальных объектах. В выбранных условиях HILIC проведен анализ образцов плазмы крови в присутствии препаратов: *n*-аминосалициловой кислоты, левофлоксацина, спарфлоксацина.

Специальный блок экспериментов был посвящен выявлению возможности ионной жидкости [C4MIm][L-Pro] в качестве хирального селектора. Установлено, что большая энантиоселективность при разделении энантиомеров тирозина, 3,4-дигидроксифенилаланина, аспарагиновой кислоты (косвенное детектирование) достигается в условиях лигандообменной хроматографии (1,12-1,26) по сравнению с ОФ ВЭЖХ (1,07-1,08). Проведена серия экспериментов по реализации режима гидрофильной хроматографии с применением ионных жидкостей и дендритных полимеров в условиях высокоэффективной тонкослойной хроматографии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-03-00791а и 17-03-01282. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.*

**Изучение условий включения углеродных нанотрубок в распознающий слой  
пьезоэлектрического сенсора для определения аминогликозидных антибиотиков**

**Стебенева Т.Б., Трунова Т.А.**

*Липецкий государственный технический университет, кафедра химии, Липецк, Россия*

*E-mail: tatyana.stebeneva@mail.ru, trunowa.t@gmail.com*

Разработаны пьезоэлектрические иммуносенсоры для селективного определения в пищевой продукции остаточных количеств широко применяющихся в ветеринарии аминогликозидных антибиотиков - гентамицина и канамицина. Показано, что формирование распознающего слоя на основе многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) способствует существенному возрастанию чувствительности определения аминогликозидов за счет значительного увеличения удельной поверхности и концентрации распознающих молекул, в качестве которых использованы конъюгаты аминогликозидов с молекулами БСА, синтезированные карбодиимидным методом.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания контролировали изменение массы покрытия сенсора и рассчитывали значение концентрационной чувствительности  $S_c$  ( $\text{кГц} \cdot \text{см} \cdot \text{мкг}^{-1}$ ). Изучены условия окисления УНТ смесью кислот ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в ультразвуковой ванне и перевода в коллоидное состояние с помощью  $N,N$ -диметилформамида (DMF). Активацию карбоксильных групп осуществляли раствором 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDAC) и  $N$ -Гидроксисукцинимидом (NHS) в DMF. Показано, что применение такого подхода приводит к образованию прочных ковалентных связей между аминогруппами на поверхности сенсора, модифицированного цистеином, и белковых конъюгатов с карбоксильными группами на поверхности УНТ. Распознающий слой сенсора сохраняет свои характеристики после многократной регенерации с применением 0,003 М раствора KSCN. Аминированные (путем обработки парами аммиака) и тиолированные (с применением 11-меркаптоундеканола) УНТ закреплялись на поверхности сенсора с помощью глутарового альдегида. Исследована возможность получения распознающего слоя сенсора на базе тиолированных УНТ, модифицированных наночастицами золота, полученными восстановлением золотохлористоводородной кислоты в обратных микроэмульсиях вода-гексан, рассчитаны величины  $S_c$  сенсора для определения канамицина. Получены уравнения и установлены диапазоны линейности градуировочных функций для определения гентамицина и канамицина в конкурентном формате иммуноанализа, рассчитаны пределы обнаружения антибиотиков. Сенсоры апробированы при определении гентамицина и канамицина в молоке.

**Ион-селективная клейкая лента для потенциометрических измерений ионов  
электролита в биологических жидкостях**

**Стеколыщикова А.А.**

*Университет ИТМО, Международная лаборатория «Растворная химия  
передовых материалов и технологий», Санкт-Петербург, Российская Федерация  
E-mail: stekolshikova@scamt.ru*

В настоящее время исследование новых типов ион-селективных электродов и новых материалов для них является активно развивающейся областью аналитической химии. Особое внимание уделяется разработке миниатюрных, носимых, твердоконтактных сенсорных устройств, которые позволяют контролировать содержание биологически значимых аналитов в режиме реального времени [1].

Пот является одним из примеров биожидкостей, доступных для неинвазивного мониторинга состояния здоровья человека. Пот богат физиологической информацией, которая используется для диагностики заболеваний, выявления уровня напряженности мышц и оптимизации спортивных результатов [2].

В данной работе описывается проектирование и изготовление ионно-чувствительных аналитических устройств на основе липкой ленты для потенциометрических измерений. Ион-селективные устройства на основе клейкой ленты могут обеспечить простой, недорогой и одноразовый способ измерения концентрации ионов натрия и калия в поту человека. Платформа датчика представляет собой проводящую липкую ленту, с интегрированным ионно-селективным электродом. В качестве матрицы для ион-селективной мембраны выступают полиэлектролиты. Сенсорный слой состоит из ионофора (Valinomycin, sodium ionophore X), иммобилизованного на поверхности данной матрицы. Полученные на сегодняшний момент электроды имеют линейный отклик в клинически значимом диапазоне концентраций ионов калия и натрия с наклоном, близким к теоретическому ( $59,2/z$  мВ).

**Литература**

- [1] Gao W. et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis //Nature. – 2016. Т. 529. №. 7587. с. 509.
- [2] Baker L. B. Sweating rate and sweat sodium concentration in athletes: a review of methodology and intra/Interindividual variability //Sports Medicine. 2017. Т. 47. №. 1. с. 111-128.



## **Новая стратегия в разделении и определении сахаров и полиолов в хвойных растениях**

**Тимошина Е.И., Карнов А.С., Сарвин Б.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: katetimoshi@gmail.com*

Углеводы являются наиболее распространенными органическими соединениями в природе. Сахара и полиолы играют активную роль в регуляции роста, в процессах фотосинтеза и синтеза белков, в углеводном и липидном обмене, осмотическом гомеостазе и экспрессии генов. Большое количество сахаров и полиолов обладает высокой биологической активностью не только по отношению к микроорганизмам и растениям, но и для организма человека. Кроме того, благодаря наличию этих соединений многие растения обладают антиоксидантным действием. В данной работе разработан метод извлечения 17 сахаров и полиолов из хвойных растений при помощи ультразвуковой экстракции и метод их определения с использованием гидрофильной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Оптимизация параметров экстракции осуществлялась с использованием экспериментального дизайна ортогональных массивов для следующих параметров: концентрация метанола в экстрагенте, длительность экстракции, степень измельчения растительного материала (игловок) и температура экстракции. Определены оптимальные условия ультразвуковой экстракции: концентрация метанола – 30 %, время экстракции – 30 мин, степень измельчения – II (измельченные иглолки размером от 2 до 4 мм), температура экстракции – 60 °C.

В работе показано, что с использованием масс-спектрометрического детектирования и разделения методом ВЭЖХ можно добиться рекордно низких пределов обнаружения и превосходных аналитических характеристик метода без дериватизации. Степень извлечения аналитов из растительного материала определялась методом последовательной экстракции для подтверждения результатов. Открываемость растительного материала подтверждена методом «введено – найдено». Аналитический метод валидирован по следующим параметрам: правильность, претенциозность, линейность, предел обнаружения и количественного определения. Разработанный подход апробирован на 5 видах лесообразующих хвойных растений России, высокая степень извлечения подтверждена методом последовательной экстракции.

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

## Определение охратоксина А методом иммуноферментного анализа

**Тугаринова М.А.**

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

*E-mail: dmt1379@mail.ru*

Охратоксин А (ОТА) природный микотоксин, продуцируемый грибами *Aspergillus ochraceus*, *Penicillium verrucosum* и *Penicillium nordicum*. ОТА классифицирован как потенциальный канцероген, является слабым мутагеном и проявляет иммунодепрессивный и иммунотоксичный эффект. LD50 для лабораторных животных при однократном введении внутрь 20-28 мг/кг массы животного, для цыплят 7-дневного возраста 11-15 мг/кг. Для определения содержания ОТА применялся метод иммуноферментного анализа (ИФА).

В работе использовался набор реагентов «ОХРАТОКСИН-ИФА» производства ООО «ХЕМА», определение производилось на фотометре для ИФА ЭФОС 9305. Объектами исследования были орехи и сухофрукты из разных стран: Россия, Индия, Китай и Иран.

Образцы измельчали и смешивали с метиловым спиртом и буферным раствором SP924. Центрифугировали смесь, затем отбирали водно-метанольную фазу экстракта. Готовили калибровочные пробы, планшет с нужным количеством стрипов, в соответствующие лунки вносили дубликаты калибровочных проб и экстрактов. В каждую лунку вносили раствор антител, перемешивали и термостатировали планшет в течение 60 минут при температуре +37 °С. Лунки отмывали, добавляли конъюгат и термостатировали планшет в течение 30 минут при температуре +37 °С. Лунки отмывали, добавляли раствор субстрата и термостатировали планшет в течение 10-20 минут при температуре +37 °С. Во все лунки добавляли стоп-реагент. Измеряли величину оптической плотности содержимого лунок планшета на фотометре при длине волны 450 нм. Содержание ОТА в исследуемых образцах определялось по градуировочному графику.

Во всех образцах орехов и сухофруктов был обнаружен охратоксин А, в 7 образцах из 27 обнаружены концентрации ОТА превышающие допустимые. Обнаруженные концентрации лежат в диапазоне 1-22 ppb.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60717X0185.*

## 4,6,10-Тригидрокси-1,4,6,10-тетраадамантан как аналитический реагент для спектрофотометрического определения ионов марганца

Ушаков П.Ю.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: paulescayp@gmail.com

Недавно был синтезирован лиганд 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраадамантан Ad. При изучении его координационных свойств выяснено, что он образует интенсивно окрашенные комплексы с ионами марганца по реакции, показанной на Схеме 1. Структура полученного комплекса установлена по данным РСА.

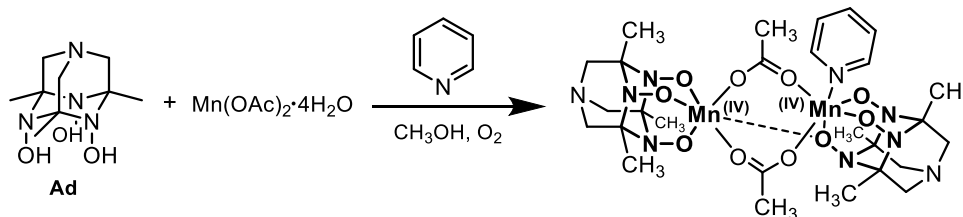


Схема 1. Образование комплекса  $Mn_2(\mu-OAc)_2Ad_2Py$ .

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств данного комплекса и изучение возможности использования реакции его образования для фотометрического определения ионов марганца.

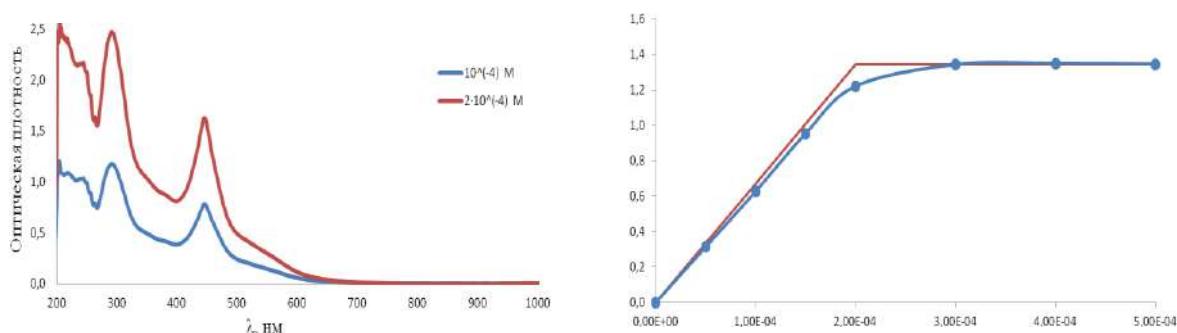


Рисунок 1. Спектр поглощения  $Mn_2(\mu-OAc)_2Ad_2Py$  для разных концентраций (слева). Кривая насыщения (справа).

В результате была проведена оптимизация условий проведения фотометрической реакции с использованием лиганда Ad, установлены ее характеристики, такие как: молярный коэффициент поглощения, предел обнаружения, диапазон линейности градуировки и относительное стандартное отклонение. Из данных кривой насыщения, построенной исходя из постоянной концентрации марганца, была рассчитана константа устойчивости комплекса. На примере проведения контрольного опыта было показано, что данная методика обладает средней чувствительностью и высокой точностью по сравнению с известными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-50-00126).

**Спектрофотометрическая индикаторная система для контроля процесса  
биodeградации коллагена**

**Филина М.А., Еремина О.Е.**

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: filina.ma.97@gmail.com*

Для повышения эффективности реабилитации после хирургических манипуляций используют мембраны из биосовместимых материалов, одним из наиболее перспективных является фибриллярный белок *коллаген*. Широкое применение этого полимера в медицинских целях обусловлено прежде всего тем, что механизм деградации различных материалов на его основе в лабораторных условиях предсказуем и хорошо изучен [1]. Однако, чрезвычайно сложной задачей при создании и использовании коллагеновых мембран остается изучение процесса биodeградации материала *ex* или *in vivo*. Прежде всего, необходимы новые индикаторные системы для контроля ферментативного гидролиза полимера в организме человека и поиск эффективных допантов (в первую очередь, ингибиторов или активаторов коллагеназы) в матрицу коллагена для ускорения или замедления его биоразложения.

В рамках настоящей работы изучен процесс биodeградации коллагена в присутствии коллагеназы в условиях, характерных для воспалительных процессов в организме ( $t = 37 - 38$  °C,  $pH = 4.5 - 6.5$ , наличие солей  $Ca^{2+}$ ). Одним из продуктов расщепления коллагена является *L*-гидроксипролин, который впоследствии подвергался двум последовательным реакциям с получением окрашенного комплекса. Количество последнего определялся спектрофотометрически.

Для имеющейся цепочки превращений предложен механизм протекания каждой стадии, и выдвинута гипотеза о строении промежуточных продуктов. Кроме того, подобраны оптимальные условия для проведения индикаторной реакции с возможностью определения продуктов деградации до 1 мг/мл коллагена. Разработанная индикаторная система позволила изучить процесс расщепления коллагена на примере коммерчески доступной резорбируемой мемbrane BioVin.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-53-50025 яф\_а и 18-33-00827 мол\_а).*

**Литература**

[1] P.Bunyaratavej, H.-L.Wang. J. Periodontol. // Collagen membranes: a review. 2001. V. 72. P. 215.

## **Спектрофотометрическое определение органических тиосоединений в водном растворе с использованием треугольных нанопластинок серебра**

**Фурлетов А.А., Зайцев В.Д.**

*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 этих наночастиц уникальных физико-химических свойств, связанных с анизотропией. Оптические свойства ТНП серебра обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), на котором основано их использование в спектрофотометрии. Высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам. Поэтому представляется актуальным поиск новых вариантов аналитического применения ТНП серебра как реагента и расширение сфер их использования в химическом анализе.

В настоящей работе изучена возможность использования ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поливинилпирролидоном, в качестве спектрофотометрического реагента для определения органических тиосоединений: цистеина, цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты и 2-меркаптоэтанола.

Для синтеза ТНП серебра использовали борогидридный метод. Установлено, что при взаимодействии тиосоединений с ТНП серебра происходит уменьшение интенсивности полосы ППР при длине волны 625 нм, что положено в основу способа их спектрофотометрического определения. Изучено влияние концентраций реагирующих веществ, времени и pH на процесс взаимодействия аналитов с ТНП серебра. Пределы обнаружения тиосоединений в выбранных оптимальных условиях увеличиваются в ряду цистеин < 2-меркаптоэтанол < цистеин < 3-меркаптопропионовая кислота и составляют 2, 3, 6 и 9 мкг/л соответственно. Проведена оценка селективности определения по отношению к ряду распространенных катионов и анионов при их 1000-кратном избытке, а также аминокислот при их 3000-кратном избытке. Предложенный в настоящей работе подход был успешно использован для анализа реальных объектов. Достоинствами подхода являются простота, экспрессность, хорошие аналитические характеристики, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

## Определение зеараленона амперометрическими иммуносенсорами

**Хайбуллина А.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия  
E-mail: adel\_khaibullina@mail.ru*

Зеараленон – микотоксин, являющийся продуктом жизнедеятельности плесневых грибов. Потребление продуктов питания (чаще всего это зерновые культуры), загрязненных этим микотоксином, приводит к острым и хроническим отравлениям, раковым заболеваниям.

Для определения зеараленона нами разработан иммуноферментный сенсор, который представляет собой графитовый печатный электрод, на поверхности которого проводили соиммобилизацию пероксидазы хрена и иммунореагента (Ат против зеараленона).

Из литературных данных известно, что субстрат пероксидазы хрена - фенол подвергается электрохимическому окислению, а под действием пероксидазы хрена и в присутствии пероксида водорода фенол подвергается биокаталитическому гидролизу. В подобранных условиях функционирования разработанного иммуносенсора (фосфатный буферный раствор pH = 7.5, концентрация субстрата - фенола  $1 \times 10^{-3}$  М и концентрация пероксида водорода  $1 \times 10^{-5}$  М) наблюдается пик при потенциале +0.75 В, отвечающий образованию в качестве продукта ферментативной реакции, хинона. Ток при этом потенциале был выбран в качестве аналитического сигнала.

Установлено, что при соиммобилизации Ат (разведение 1:50) с пероксидазой хрена в присутствии зеараленона наблюдается уменьшение аналитического сигнала в области концентраций  $1 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-10}$  М.

Были предприняты попытки целенаправленного изменения поверхности печатных графитовых электродов путем использования различных графитовых наноматериалов и наночастиц металлов. Применение в качестве модификатора поверхности электродов нанокомпозита фуллерена C<sub>60</sub> / наночастиц золота позволило расширить диапазон определяемых концентраций до  $1 \times 10^{-11}$  М по сравнению с немодифицированными аналогами, улучшить коэффициент корреляции.

Оценен процент перекрестных реакций, который составил для патулина 25 %, для дезоксинилваленола менее 13 %.

Разработаны методики определения зеараленона с помощью иммуносенсора на основе пероксидазы хрена в пищевых продуктах (кукурузной, ячневой крупах, кукурузных хлебцах), позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с S<sub>r</sub> не более 0.057.

**Автоматизированные способы обработки данных, полученных методом ГХ/МС.**

***Хрисанфов М.Д.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: khrisanfovMike@gmail.com*

Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) является одним из наиболее эффективных методов качественного и количественного анализа органических соединений. Однако при анализе объектов сложного состава хроматографические пики компонентов могут накладываться друг на друга. В этом случае для извлечения «чистых» масс-спектров соединений, требуется либо большой объем ручного труда, либо использование алгоритмов, как в виде готовых программных решений, так и в виде исходного кода на одном из языков программирования.

В настоящей работе исследовали некоторые алгоритмы разрешения многомерных кривых, основанные на нахождении минимума целевой функций. На языке программирования Python были написаны интерпретируемые программы, реализующие методы обработки данных, описанные в литературе. Для нахождения минимума целевой функции использовали оригинальный алгоритм роя частиц, а также его модификацию, адаптированную для проблемы разрешения многомерных кривых [1]. Помимо простой реализации известных алгоритмов, мы рассмотрели влияние различных параметров на скорость сходимости и стабильность поиска решений, а также предложили использовать другие функции взаимодействия между частицами. Реализованные в рамках настоящей работы алгоритмы были применены для обработки данных, полученных методом ГХ/МС.

**Литература**

[1] Skvorstsov A.N. // J.Chemometrics.2014.V.28.P.727-739

**Использование комплекса молекулярных сенсоров с цветометрическим  
детектированием для идентификации действующих веществ в составе лекарственных  
средств**

**Чапленко А. А.**

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

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

Цифровая (компьютерная) цветометрия – химико-инструментальный метод, основанный на цифровой обработке цветного изображения анализируемого образца. Простота, экспрессность, универсальность и низкая стоимость позволяют использовать этот метод для анализа различных объектов. Несмотря на очевидные преимущества, цветометрический метод не лишен ряда ограничений, к главным из которых следует отнести невысокую воспроизводимость, недостаточную точность и чувствительность, а также низкую селективность. Указанные проблемы, как правило, решают совершенствованием технологий цифровой фотографии, повышением качества сканирования (при использовании планшетного сканера), а также стандартизацией условий съемки. Для повышения селективности метода (вплоть до возможности применения цифровой цветометрии для идентификации веществ) предложено использование молекулярных сенсоров. В качестве сенсоров применяли планшет из нескольких хромогенных агентов (веществ, изменяющих окраску при взаимодействии с аналитом), в которой одновременно можно провести серию аналитических реакций. Предложенный способ позволяет, с одной стороны, существенно повысить селективность определения, с другой – увеличить точность, чувствительность и воспроизводимость методики.

Цель настоящего исследования – разработка универсального способа мультисенсорного цифрового цветометрического анализа лекарственных средств на примере субстанций нестероидных противовоспалительных средств, адrenoблокаторов, секретолитиков, антимикробных препаратов и метаболических стимуляторов.

Адекватность работы молекулярного чипа подтверждена при проверке подлинности более 40 видов лекарственных субстанций. Предложенный принципиально новый универсальный подход можно использовать для контроля качества фармацевтических препаратов.



**Взаимодействие катионных флокулянтов полиакриламидного типа с анионными красителями и хелатными комплексными соединениями и его использование в анализе**

***Чернявская А.Ю., Иваница Л.А.***

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, Украина*

*E-mail: anna-chernyavska@mail.ru*

Сополимеры акриламида (КПАА) проявляют флокулирующие свойства относительно широкого круга дисперсных систем и применяются в качестве флокулянтов для очистки природных и промышленных вод, пленкообразователей для фармацевтических препаратов. В воде для полимерных флокулянтов (ПФ) такого типа ПДК составляет 0,4 – 2 мг/л. Для простого, высокочувствительного определения ПФ предложены спектрофотометрические методики с различными органическими красителями (ОК), основанные на образовании ионных ассоциатов (ИА) с эозином и некоторыми другими ОК. При исследовании взаимодействия ОК с КПАА установлено, что основную роль в изменении окраски играют две группы эффектов. При взаимодействии ОК с ПЭ происходит смещение кислотно-основного равновесия, вызванное образованием ИА с одно или двукратноионизированной формой красителя. Изменение окраски происходит при  $pH < pK$  соответствующей формы ОК, интервал  $pH$  и полнота взаимодействия зависят от устойчивости образующегося ИА. Образование ИА часто сопровождается появлением гипсохромно сдвинутой полосы по отношению к максимуму поглощения ОК. Это явление мы относим к проявлению агрегирования красителя. В спектре отклонения от аддитивности ИА Эритрозин-КПАА имеются два максимума, расположенные слева и справа от основной полосы поглощения красителя. Для сульфоталеиновых красителей в спектре появляется гипсохромно сдвинутая полоса, интенсивность которой растет с увеличением плотности заряда КПАА. Взаимодействие хелатных комплексов с КПАА сопровождается усилением окраски, а также происходит батохромное смещение максимума поглощения. Установлено, что зависимость оптической плотности от концентрации ПЭ (в мг/л) имеет примерно одинаковый наклон для полимеров с плотностью заряда от 30 до 95%. Это позволяет определять концентрацию полимера по одному градуировочному графику независимо от плотности заряда полимера. Интервал определяемых концентраций составил 0,4 – 6,5 мг/л. Для тройных систем мешающее влияние посторонних ионов проявляется намного меньше. Разработаны методики прямой спектрофотометрии и фотометрического титрования для определения плотности заряда и концентрации КПАА серии FO в растворах для водоподготовки, водопроводной и артезианской воде. Авторы выражают благодарность профессору Вишникину Андрею Борисовичу за всестороннюю помощь в проведении исследований.

**Сравнение свойств новых сорбентов для гидрофильной хроматографии  
с различным расположением функционального слоя**

***Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: chikurova.nu@yandex.ru*

Гидрофильная хроматография — новый аналитический метод, обеспечивающий иную по сравнению с обращённо-фазовой ВЭЖХ селективность и высокую эффективность разделения полярных веществ. Селективность разделения в гидрофильном режиме можно регулировать путем варьирования структуры функционального слоя и способа его прикрепления к матрице, что актуально при разделении сложных многокомпонентных проб. Поэтому создание новых селективных полярных неподвижных фаз является важной научной задачей.

В работе впервые проведено ковалентное модифицирование аминопропилсиликагеля с использованием клик-реакции Уги, которая характеризуется мягкими условиями проведения и быстротой протекания, а также позволяет получать большое число производных в одну стадию. Синтезированы два сорбента с одинаковым поверхностным функциональным слоем, полученным по реакции Уги, с различным расположением его относительно матрицы. Пространственное удаление функционального слоя от поверхности матрицы с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром в качестве спейсера позволить уменьшить ее негативный вклад в массоперенос и удерживание аналитов, что может сократить время уравнивания неподвижной фазы в градиентном режиме элюирования по сравнению с таковым для клик-модифицированного аминопропилсиликагеля. Селективность сорбентов и вклад различных типов вторичных взаимодействий оценивали с помощью тестов Танака для гидрофильных неподвижных фаз.

Синтезированные сорбенты показали высокую селективность, экспрессность и эффективность разделения модельных смесей аминокислот, водорастворимых витаминов и сахаров, обеспечив разделение 5 сахаров: фруктозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы, лактозы, — менее чем за 5 мин с эффективностью до 34000 тт/м при составе подвижной фазы 25/75 об.% H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN. Разделение 7 водорастворимых витаминов: никотинамида, пиридоксина, рибофлавина, тиамина, цианокобаламина, никотиновой и аскорбиновой кислот, — реализуется за 10 мин в градиентном режиме 100мМ ацетатно-аммонийным буферным раствором, pH 5,4/ CH<sub>3</sub>CN; λ<sub>п</sub>=270 нм. Сорбент с пространственно удаленным функциональным слоем продемонстрировал меньшее удерживание нейтральных аналитов.

## **Новая аналитическая форма при косвенном атомно-абсорбционном определении фосфора**

**Чуприна А.Н.**

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк*

*E-mail: [74donihu@gmail.com](mailto:74donihu@gmail.com)*

Перспективным методом является использование косвенных методов в атомно-спектроскопических методиках. Различие в чувствительности определения центрального атома и атома лиганда для разных атомно-спектроскопических методов составляет от десятикратного и более, а прямые методики являются малочувствительными. Тогда одной из основных задач при разработке косвенных методик становится подбор условий. Целью данной работы являлось исследование аналитических характеристик косвенной атомно-абсорбционной методики определения фосфора с использованием новой аналитической формы и металла-индикатора (counter ion) меди. Методика основана на образовании и флотационном отделении ионного ассоциата медьсодержащего катиона – *o*-фенантролината меди(II) – с соотношением металл:лиганд 1:3 ( $\lg \beta_3 = 5,35$ ) и фосфоромолибдат-аниона (флотореагенты – хлороформ, изоамиловый спирт). Исследованы оптимальные условия флотации ионного ассоциата: кислотность раствора, концентрация молибдата аммония и фенантролината меди(II). Установлено, что максимальная абсорбционность меди (и, следовательно, максимальная степень флотации ионного ассоциата) наблюдается в интервале pH 2,5-3,5, что обусловлено зависимостью состояния фосфоромолибдат-иона от pH. [1-2] Так как высокозарядный гетерополианион фосфора образуется в избытке молибдата аммония, то и флотационное отделение его ионного ассоциата с фенантролином меди(II) также требует его избытка. Было установлено, что максимальное значение аналитического сигнала меди наблюдается при 80-кратном избытке молибдата аммония. Методом насыщения установлено соотношение меди к фосфору во флотируемом ассоциате, которое составляет 1:1. Это дает возможность готовить градуировочные растворы простым разбавлением стандартного раствора меди(II), не проводя известные количества фосфат-иона через все стадии анализа. Для подтверждения состава гетерополианиона в ионном ассоциате был использован метод ИК-спектроскопии, данные которого подтверждают присутствие 12-молибдофосфат-аниона в составе ионного ассоциата.

### **Литература**

- [1] Шкаравский, Ю.Ф. Экстракция гетерополимолибдатов. Укр. хим. ж. 1965. Т.31, №1.
- [2] О составе фосфорномолибденового комплекса в растворе Ж. неорг. химии. 1971. Т.16.

## Оценка качества воды природных источников Верхневолжья

*Шарапова Л.А.**Тверской государственный университет, химико-технологический факультет, Тверь, Россия**E-mail: Lyub199@yandex.ru*

Анализ воды – это наиболее эффективный метод исследования воды, позволяющий с большой точностью определить общие и органолептические показатели, минеральный состав, содержание биогенных элементов, металлов и т.д. Важным аспектом исследования природных вод является оценка их загрязненности в соответствии с гигиеническими и рыбохозяйственными требованиями в условиях постоянного роста масштабов влияния антропогенных факторов. В ходе изучения состава воды из природных источников окрестностей Верхневолжья нами были получены данные по наличию солей жесткости (кальция и магния), сульфат и гидрокарбонат ионов, железа, а также кислотность среды. Время отбора проб – осень 2017 года.

Таблица 1. Результаты оценки качества воды природных источников Верхневолжья

Расположение водного источника	рН	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	Общая жесткость, мг-экв/л	Гидрокарбонат- ионы, мг/л	Сульфат-ионы, мг/л	Железо, мг/л
Исток Волги	6,88	7,21	2,92	0,59	29,33	16,12	0,47
Оковецкий родник	8,14	58,91	15,32	4,20	133,31	165,30	0,16
Родник д. Сиговка	7,55	100,20	10,46	5,84	233,15	236,92	0,29
ПДК	6,50-9,00	-	-	Не более 7,00	400	500	0,30

Из таблицы видно, что вода анализируемых источников в основном соответствует гигиеническим требованиям. Так в роднике деревни Сиговка (Осташковский район) и в Оковецком источнике (Селижаровский район) вода имеет среднюю жесткость и содержание в ней железа не превышает ПДК. Однако, вода истока Волги хотя и очень мягкая (практически отсутствуют антропогенные загрязнения), но содержит в своем составе железо в количестве, в 1,5 раза превышающем норму. В связи с тем, что обычно в водоисточниках наблюдаются сезонные колебания жесткости с максимумом осенью, а минимальным этот показатель бывает во время паводка весной, мы планируем осуществить сравнительный анализ весенних проб воды указанных источников.

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

**Новые двухфазные системы жидкость-жидкость на основе хлорида бензетония для  
экстракционного выделения металлов**

***Шаров А.В.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ragetfw@gmail.com*

Жидкость-жидкостная экстракция играет важную роль в аналитической химии как эффективный и универсальный метод выделения и концентрирования. Направления развития современных экстракционных методов во многом связаны с созданием новых двухфазных систем, не содержащих традиционных органических растворителей, недостатки которых общеизвестны. Особое внимание уделяется микроэкстракции, позволяющей значительно сократить расходы проб и реагентов, а также повысить эффективность и селективность извлечения.

Особый интерес для экстракционного концентрирования представляют двухфазные системы жидкость-жидкость на основе воды (ДФС), образующиеся при добавлении к водным растворам аналитов органических солей в зависимости от соотношения концентраций компонентов, pH, температуры и др. условий. К достоинствам таких систем следует отнести отсутствие органического растворителя, варьируемую за счёт подбора компонентов полярность, возможность получения *in situ* в процессе экстракции, эффективность массопереноса, доступность и возможность получения из недорогих и доступных компонентов. Поскольку объем отделяющейся от воды органической фазы чаще намного меньше исходного, достигается значительное концентрирование.

В настоящей работе исследованы ДФС, образующиеся в результате реакции метатезиса катионного (КПАВ) и анионного поверхностно-активных веществ (АПАВ). В качестве КПАВ для образования ДФС использовали хлорид безетония ( $BztCl$ ), в качестве АПАВ – N-лауроилсаркозинат натрия ( $NaLS$ ) или дигексилсульфосукцинат натрия ( $NaDHSS$ ). Стоит отметить, что все компоненты, используемые для получения ДФС, являются недорогими и доступными продуктами многотоннажного промышленного производства. Для новых ДФС построены диаграммы растворимости, определены границы области расслаивания.

В ДФС  $BztCl/NaLS/H_2O$  и  $BztCl/NaDHSS/H_2O$  исследовано межфазное распределение комплексообразующих реагентов – 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР), 8-гидроксихинолина (8-ох) и нитрозо-Р-соли (НРС), а также их комплексов с металлами. Изучено влияние pH, времени контакта фаз, концентрации органического реагента, металлов, соотношения объемов водной и органической фаз на эффективность экстракции. Подобраны условия количественной экстракции комплексов металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Mn) с групповыми реагентами 8-Ох, ПАР и Со(II) с НРС.

**Анализ химически модифицированного путем гидрофилизации поверхности нанокристаллического кремния.**

***Шаронова Н.В.***

*Московский технологический университет,*

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

*E-mail: NinaVSharonova@yandex.ru*

Наночастицы кристаллического кремния и композитные материалы на его основе могут использоваться в качестве альтернативы органическим флуоресцентным меткам, традиционно применяемым в медицине [1]. Поверхность квантоворазмерных гибридных частиц нанокремния с кристаллическим ядром диаметром 6 нм и субоксидной оболочкой SiO<sub>x</sub> толщиной 1-2 нм, обладающие яркой фотолюминесценцией в красно-инфракрасной области спектра модифицировали с использованием биосовместимого поверхностно-активного вещества Cremofor RH40 [2], в котором полярным блоком является полиэтиленгликоль, а неполярным – гидрогенизированное касторовое масло.

Анализ модифицированного кремофором нанокремния показал, что способность наночастиц кремния люминесцировать сохраняется, а также полимерная оболочка не только гидрофилизует поверхность нанокремния, но и стабилизирует его люминесцентные свойства. Анализ гидродинамического диаметра полученных частиц оценивали методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц 90 Plus Particle Size Analyzer, также методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на анализаторе размера частиц NANOPHOX (SYMPATEC GmbH).

**Литература**

- [1] Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М., 2011.
- [2] Zhang Y., Lam Y.M. Study of mixed micelles and interaction parameters for polymeric nonionic and normal surfactants // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2006. V.6. P. 1-5.

## **Определение суммарного содержания катехоламинов с использованием наностержней золота**

***Шлёнова А.О., Горбунова М.В.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anya.shlenova@gmail.com](mailto:anya.shlenova@gmail.com)*

Катехоламины – класс органических соединений, выполняющих в организме человека и животных множество различных жизненно важных функций: регулирование состояния стресса, психомоторной деятельности, эмоций, обучения, сна и памяти. Особое значение имеют вырабатываемые непосредственно в организме адреналин, норадреналин и допамин. Таким образом, весьма актуальна разработка высокочувствительных, экспрессных и экономичных способов определения катехоламинов.

В последние годы в аналитической химии широкое применение получили наночастицы благородных металлов, которые зарекомендовали себя как отличные спектрофотометрические реагенты. Примером таких реагентов могут быть наностержни (НСт) золота, которые характеризуются наличием нескольких полос поглощения в видимой области спектра. Зависимость оптических свойств НСт от состояния их поверхности положена в основу большого числа способов определения соединений, способных вызывать изменение параметров наностержней.

Цель данной работы заключалась в изучении возможности использования НСт золота для спектрофотометрического определения суммарного содержания катехоламинов.

Установлено, что катехоламины восстанавливают ионы серебра в результате взаимодействия с нитратом серебра в глициновом буферном растворе в присутствии НСт золота. Металлическое серебро осаждается на продольных гранях НСт золота, из-за чего НСт изменяют свою форму. В результате в спектре поглощения НСт происходит гипсохромный сдвиг обоих максимумов. Получены градуировочные графики для определения адреналина, норадреналина, допамина и их смеси при соотношении компонентов 1:1:1, пределы обнаружения по соответствующим градуировочным графикам составили (0,05, 0,06, 0,06, 0,06 мг/мл) соответственно.

Для оценки возможности определения суммарного содержания катехоламинов проанализирован ряд смесей, содержащих катехоламины в различных пропорциях. Выбраны стандартные вещества, для которых достигаются наименьшие погрешности при определении суммарного содержания катехоламинов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-23-00012)*

## Изучение сорбции переходных металлов функционализированным полиэтиленимином

**Щемелев И.С.**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [shchemelev\\_93@mail.ru](mailto:shchemelev_93@mail.ru)*

В настоящее время сорбция широко используется для разделения и концентрирования элементов с целью их последующего определения. Для количественного извлечения тяжелых металлов все чаще используют хелатообразующие смолы, позволяющие достичь селективности и полноты извлечения тех или иных компонентов.

В настоящей работе были изучены сорбционные свойства пиридилметилированного полиэтиленимиона со степенью замещения 0,8 (ПМПЭИ – 0,8). В качестве сорбатов выступали ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Сорбцию металлов проводили в статическом и динамическом режимах из аммиачно-ацетатного буферного раствора со значением pH 4,0 при их совместном присутствии.

При изучении влияния концентрации комплексообразователей на их сорбцию ПМПЭИ – 0,8 установлено, что наибольшим сродством к поверхности сорбента обладают ионы меди. Математическая обработка изотерм показала, что сорбция ионов меди наилучшим образом описывается модифицированной моделью Ленгмюра – Фрейндлиха для многокомпонентных систем, а ионов никеля – моделью Шейндорфа – Ребана – Шейнтуха. Статические обменные емкости ПМПЭИ – 0,8 по ионам меди и никеля составляют 0,907 и 0,794 ммоль/г.

Из полученных динамических выходных кривых видно, что в наибольшей степени сорбируются ионы меди, в наименьшей – ионы свинца. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными при изучении изотерм. Выходная кривая ионов свинца и меди наилучшим образом описывается моделью Яна, ионов никеля и кадмия – моделью Томаса, ионов кобальта и цинка – моделью Юна – Нельсона [1].

*Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю Лакизе Н.В. за предоставленный объект исследования.*

### Литература

[1] Hanbali M., Holail H., Hammud H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies // Green Chem. Lett. Rev. 2014. V. 7 (4). P. 342 – 358.



**Неинвазивный мониторинг глюкозы биосенсорами на основе гексацианоферратов  
переходных металлов**

***Щербачева Е.В., Галушин А.А., Карпова Е.В.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: scherbacheva.e@gmail.com*

Неинвазивные методы анализа биологических жидкостей получают все большее распространение в медицинской диагностике, т.к. они исключают повреждение кровеносных сосудов и кожных покровов и устраняют риск потенциального заражения пациента. Среди наиболее многообещающих экскреторных жидкостей можно выделить пот. Однако литературные данные по вопросу концентрации глюкозы в поте противоречивы.

В настоящей работе разработаны высокоэффективные биосенсоры для определения глюкозы. В качестве трансдьюсера была использована берлинская лазурь (БЛ), стабилизированная гексацианоферратом никеля. Полученные биосенсоры показывают стабильность  $27.5 \pm 1.2$  ч., улучшенную в два раза по сравнению с биосенсорами на основе немодифицированной БЛ. Чувствительность определения глюкозы ( $23 \pm 2$   $\text{mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) снижается, но остается достаточной для детекции аналита в различных биологических жидкостях, т.к. диапазон определяемых концентраций остается прежним (5 мкМ – 5 мМ глюкозы) [1].

Показана применимость полученных биосенсоров для проведения измерений в реальных объектах (кровь, пот) в режиме проточно-инжекционного анализа. Кроме того, установлена корреляция между изменением концентрации глюкозы в крови и в поте с коэффициентом Пирсона  $r = 0,74$  ( $n=15$ ,  $P=0.95$ ).

Ранее нашей научной группой был разработан монитор лактата в неразбавленном поте с использованием биосенсоров на основе БЛ [2]. Дальнейшая цель данного исследования – создание аналогичного монитора для детекции глюкозы в поте в режиме реального времени.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00010.*

**Литература**

- [1] E. V. Karpova, E. E. Karyakina, A. A. Karyakin, Accessing Stability of Oxidase-Based Biosensors via Stabilizing the Advanced  $\text{H}_2\text{O}_2$  Transducer // Journal of the Electrochemical Society 2017, 164(5), B3056-B3058.
- [2] M. M. Pribil, G. U. Laptev, E. E. Karyakina, A. A. Karyakin, Noninvasive hypoxia monitor based on gene-free engineering of lactate oxidase for analysis of undiluted sweat // Analytical Chemistry 2014, 86(11), 5215–5219.

## **Влияние содержания магния на термоустойчивость молока**

**Юлмасов Г.С.**

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: gle722@yandex.ru*

Обеспечение организма человека микро- и макроэлементами, в том числе и магнием, который играет важнейшую биохимическую роль в организме человека [1], является актуальной задачей современной пищевой и химической промышленности.

Молоко стандартного состава не способно решить эту задачу, так как содержит значительное количество кальция и фосфора относительно магния. Известно, что 100 г молока обеспечивают примерно 8-17% суточной потребности человека в кальции, и лишь 2,5-5% суточной потребности в магнии.

Повышение концентрации магния в молоке возможно, однако ведет к изменению технологических свойств молока, в том числе термоустойчивости [2].

В ходе изучения зависимости термостойкости молока от концентрации магния нами было установлено, что повышение содержания магния приводит к уменьшению термоустойчивости молока. Этот факт позволил предложить усовершенствованную технологическую последовательность повышения содержания магния в молоке. В основе нового технологического приёма заложен сначала процесс термической обработки молока (например, пастеризации), а затем процедура его обогащения магнием.

### **Литература**

- [1] Акарачкова Е. С. Магний и его роль в жизни и здоровье человека // Справочник поликлинического врача. 2009, №5, С. 6-10.
- [2] Уткина О. С. Влияние различных факторов на термоустойчивость молока // Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, посвященной 450-летию вхождения Удмуртии в состав России «Молодые ученые в реализации национальных проектов». 24-27 октября 2006 г. Т.3. Ижевская государственная сельскохозяйственная академия. Ижевск, 2006. С. 203-205.

**Возможности определения диклофенака амперометрическими тирозиназными биосенсорами, модифицированными наноструктурированными материалами различной природы**

***Явишева А.А.***

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия*

*E-mail: Alsuyav@mail.ru*

Диклофенак – лекарственный препарат нестероидного и противовоспалительного действия, обладающий большим спектром побочных действий.

Один из современных подходов к анализу лекарственных соединений заключается в использовании биосенсоров, что обеспечивает необходимую чувствительность и селективность определений.

Изучение действия 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 диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-9}$  М.

Использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов является тенденцией в развитии биосенсорных технологий. В качестве модификаторов поверхности электродов использовали фуллерен  $C_{60}$ , углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы золота (НЧ Au) и нанокомпозиты на их основе:  $C_{60}$ /НЧ Au, УНТ/НЧ Au. В качестве стабилизирующих материалов использовали полиэфирамины Boltorn H20.

Изучение действия диклофенака на модифицированные  $C_{60}$ , УНТ биосенсоры показало, что диклофенак оказывает ингибирующее действие на такие сенсоры в более широких областях концентраций от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-10}$  М. Сенсоры, модифицированные  $C_{60}$ /НЧ Au и УНТ/НЧ Au, позволили расширить диапазон определяемых концентраций диклофенака от  $1 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-11}$  и от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-11}$  М, соответственно. Максимальная степень ингибирования составляет  $82.0 \pm 1.4$  % ( $C_{60}$ /НЧ Au) и  $86.0 \pm 2.0$  % (УНТ/НЧ Au).

По результатам кинетических исследований при изучении изменения каталитической активности иммобилизованного фермента в составе биосенсоров в присутствии различных концентраций диклофенака наблюдается двупараметрически согласованное ингибирование.

Показана возможность применения разработанных биосенсоров для определения содержания диклофенака в фармпрепаратах.

**Синтез и изучение свойств новых сорбентов с ковалентно привитым  
полиэтиленимином для гидрофильной хроматографии.**

**Яндукин Ю. А., Глазунова К.А, Царенко Е.А.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: yurayandukin@yandex.ru*

Определение полярных соединений в настоящее время все чаще реализуется методом гидрофильной хроматографии, более селективным и эффективным по сравнению с традиционными режимами ВЭЖХ, поэтому приобретающим все большую популярность в решении аналитических медико-биологических, фармацевтических и экологических задач.

Среди многообразия гидрофильных неподвижных фаз аминофазы позволяют проводить определение соединений различной природы и отличаются высокой селективностью разделения углеводов. В работе синтезированы и изучены 4 сорбента для гидрофильной хроматографии с различной структурой функционального слоя, полученного с использованием диэтилентриамина (ДЭТА) и полиэтиленимина (ПЭИ). Сравнение хроматографических характеристик этих сорбентов показало, что полимерный функциональный слой обеспечивает лучшую симметрию пиков аналитов и более высокую эффективность разделения цвиттер-ионных и заряженных соединений на примере модельных смесей аминокислот и водорастворимых витаминов (до 13000 и до 20000 тт/м, соответственно), чем мономерный слой. Сорбент, модифицированный ДЭТА, продемонстрировал лучшую симметрию пиков, селективность и эффективность разделения нейтральных молекул (до 60000 тт/м): на колонке размерами 2×100 мм возможно разделить 5 сахаров (рибоза, фруктоза, глюкоза, сахароза, лактоза) за 5 минут при элюировании 15% воды, 85% ацетонитрила.

С целью повышения эффективности разделения проведено дальнейшее модифицирование разветвленного функционального слоя ПЭИ: гидрофилизация глицидолом и модифицирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ), который позволил получить менее гидратированный слой за счет сшивки поверхностных аминогрупп, что привело к увеличению эффективности разделения витаминов до 30000 тт/м в случае гидрофилизованного сорбента и аминокислот – в случае сорбента со сшитым 1,4-БДДГЭ слоем полиэтиленимина.

Таким образом, предложенные в работе способы модифицирования функционального слоя аминированных гидрофильных неподвижных фаз позволяют повысить эффективность разделения в случае конкретных классов полярных соединений.

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## **Жюри:**

Председатель: д.х.н., проф. Аржаков Максим Сергеевич

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

к.х.н., доц. Ужинова Л.Д., к.х.н., с.н.с. Гарина Е.С.,  
к.х.н., н.с. Панова Т.В., к.х.н., с.н.с. Ефимов А.В.,  
д.х.н., в.н.с. Изумрудов В.А., к.х.н., доц. Лысенко Е.А.,  
д.х.н., проф. Черникова Е.В., к.х.н., с.н.с. Беркович А.К.,  
к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Е.А., к.ф.-м.н., н.с. Мешков Г.Б.,  
к.х.н., доц. Жирнов А.Е., к.х.н., с.н.с. Сыбачин А.В.,  
к.х.н., с.н.с. О.В. Заборова

## **Изучение реакции получения карбаматов из ароматических аминов**

***Алекбаев Д.Р., Куршев Н.И., Галеев Р.И.***

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Институт полимеров, Факультет технологии переработки каучуков и эластомеров,  
Казань, Российская Федерация*

*E-mail: alekbaevd@gmail.com*

Одним из важнейших синтетических полимерных материалов в настоящее время являются полиуретаны. Технология их получения основана на взаимодействии ди- и полиизоцианатов с многоатомными спиртами. В России производство полиуретанов имеет свои особенности. В нашей стране нет своего промышленного производства изоцианатов. Разложение карбаматов на изоцианаты и спирты является одним из способов бесфосгенного получения изоцианатов. Это экологически чистый метод получения изоцианатов. Основной проблемой получения карбаматов из ароматических аминов, является их мало изученный механизм химической реакции.

Было проведено квантово-химическое изучение механизма взаимодействия N-метилформамида с диметилкарбонатом, приводящего к образованию N,O-диметилкарбамата и метилформиата. Оно указывает на сложное стадийное протекание превращения. Первая стадия реакции заключается в енолизации N-метилформамида. Вторая стадия реакции заключается в присоединении диметилкарбоната по кратной связи N=C енола N-метилформамида. Третья стадия реакции заключается в отщеплении молекулы метилформиата от продукта присоединения. Все три стадии протекания данной реакции катализируются спиртами.

Для подтверждения данных исследований были проведены реакции по получению карбаматов. Для проведения реакций были взяты форманилиды полученные из простейших ароматических аминов, таких как: анилин, толуидин, п-анизидин. Был проведен ряд опытов с использованием спиртов как катализаторов и без них. Спирты в данной реакции проявили высокие каталитические способности и увеличили выход искомого карбамата на 50-65%.

**Влияние pH и полиакриловой кислоты на форму и размер наночастиц золота,  
получаемых в присутствии глюкозы**

*Александров Ю.Д.*

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

*E-mail: Aleksandrov-Yura@yandex.ru*

Асимметричные золотые наночастицы находят широкое применение в качестве катализаторов[2], в сенсорных технологиях[1,3] и медицинской диагностике. Особый интерес вызывают наночастицы диаметром 1–10 нанометров, т.к. именно в этой области размеров незначительное изменение диаметра и длины приводит к значительному изменению химических и физических свойств наночастиц.

В связи с этим мы изучили возможность образования наночастиц золота в присутствии полиакриловой кислоты ПАК (стабилизатор) и глюкозы (восстановитель). Мы исследовали влияние молекулярной массы и концентрации ПАК, а также pH реакционной среды на форму и размер образующихся наночастиц. Обнаружено, что в присутствии высокомолекулярной ПАК ( $M$  1250000) образуются в основном частицы размером 40–100 нм. В присутствии низкомолекулярной ПАК ( $M$  2000) в тех же условиях размер образующихся частиц составляет 4–10 нм. В интервале pH от 6 до 8 возможно образование протяженных ленточных структур, состоящих из отдельных наночастиц.

В ходе работы было показано, что в щелочной среде стабилизация наночастиц золота полиакриловой кислотой происходит значительно хуже, поэтому в растворах с высоким значением pH от 8 до 13 полиакриловая кислота не использовалась. При  $\text{pH} > 9$  реакция замедляется, поскольку  $\text{HAuCl}_4$  переходит в гидратированную форму  $\text{Au}(\text{OH})_4$ . Таким образом можно получить наночастицы золота с размером от 3 нм.

Таким образом нам удалось показать, что в присутствии ПАК возможно получение наночастиц различной формы и размера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-01087/17).

**Литература**

- [1] A. Olsen, Z.H. Kafafi, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7758.
- [2] J.P. Wilcoxon, A. Martino, R.L. Baughmann, E. Klavetter, A. Sylwester, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 286 (1993) 131.
- [3] K.E. Gonsalves, G. Carlson, J. KUMNAR, F. Aranda, M. Jose-Yacamanin, in: K.E. Gonsalves (Ed.), Nanotechnology, Molecularly Designed Materials, American Chemical Society, Symp. Ser., 1996, p. 151.

## Синтез и свойства гомополимеров на основе норборнадиена, его димера и тримера

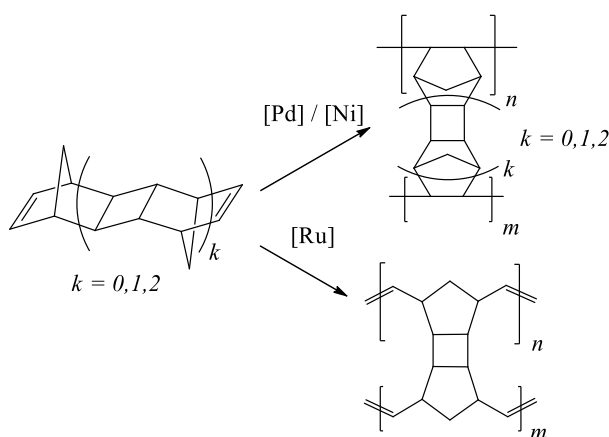
*Алентьев Д.А.*

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

*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru*

Сшитые микропористые полимеры, обладающие высокой удельной поверхностью, могут быть применены для хранения газов и в качестве модификаторов для композитных газоразделительных мембран. Димер и тример норборнадиена являются перспективными мономерами для создания таких материалов, поскольку они содержат две двойные связи, находящиеся на большом расстоянии друг от друга, способные к полимеризации по различным схемам (метатезисная, аддитивная), характерным для мономеров норборненового ряда.

В настоящей работе получены метатезисные и аддитивные полимеры на основе норборнадиена, его димера и тримера. Метатезисную полимеризацию осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения, аддитивную полимеризацию – под действием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля.



Полученные аддитивные полимеры обладают высокой удельной поверхностью. По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота значения удельной поверхности составляют вплоть до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ . Метатезисные полимеры обладают низкой удельной поверхностью.

В работе предполагается обсудить влияние условий полимеризации на свойства получающихся продуктов, а также микропористую структуру синтезированных полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-19-01595).*



**Влияние pH на механические свойства растворов на основе катионного поверхностно-активного вещества и гидрофильного полимера**

**Алешина А.Л., Макаров А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: aleshina@polly.phys.msu.ru*

В последние годы большой интерес представляют полимерные системы, свойства которых восприимчивы к изменению внешних факторов, например, к изменению pH. pH-восприимчивые гели находят широкое применение в медицине, например, в качестве носителей для контролируемого выделения лекарства в организме.

В литературе больше всего изучены гели и смеси, способные изменять свой объем при изменении pH: претерпевать коллапс или набухать. Менее изучены полимерные системы, которые не изменяют объем при изменении pH. Механические свойства таких растворов меняются в зависимости от значения pH. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния pH на механические свойства растворов на основе катионного поверхностно-активного вещества и гидрофильного полимера.

В ходе работы были получены растворы цилиндрических мицелл ПАВ и изучено влияние изменения pH на их механические свойства. Нами было обнаружено, что варьирование pH от 5.5 до 11.1 не меняет механические свойства мицеллярной сетки. Такие растворы обладают выраженными вязкоупругими свойствами в широком диапазоне pH, их вязкость достигает 100 Па·с. В растворах, содержащих полимер/ПАВ, при изменении pH наблюдается значительное изменение механических свойств. При низком значении pH 5.5 смеси не проявляют вязкоупругих свойств, что свидетельствует о том, что мицеллярная сетка разрушается. Низкая вязкость 0.006 Па·с таких смесей обусловлена наличием у полимера слабогидрофобных ацетатных группы, которые могут взаимодействовать с мицеллами. При высоких pH 11.1 вязкость растворов достигает значения 100 Па·с, что обусловлено наличием в растворах мицеллярной сетки.

Таким образом, в настоящей работе была изучена восприимчивость к pH растворов ПАВ и смесей ПАВ/полимер значительно уменьшающих свою вязкость и теряющих вязкоупругие свойства без изменения объема.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (15-03-00114).

## **Полимеризация мономеров винилового ряда в присутствии динитронов различного строения**

***Алыева А.Б.***

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: alisa.ssr@yandex.ru*

Актуальной задачей современной синтетической химии макромолекул является управление стадией роста цепи в условиях радикального инициирования. Введение регулирующих агентов в реакционную смесь позволяет контролировать рост цепи и синтезировать (со)полимеры определенного состава с относительно узким молекулярно-массовым распределением и осуществлять направленный дизайн макромолекул.

В настоящей работе исследована полимеризация стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА), иницируемая динитрилом азоизомасляной кислотой, в присутствии N,N-диметилглиоксаль динитрона (МДН), N,N-дитрет.-бутилглиоксаль динитрона (БДН), N,N-дифенилглиоксаль динитрона (ФДН) в температурном режиме 70–110°C.

Введение динитронов в реакционную среду оказывает влияние на общий характер кинетики синтеза макромолекул, уменьшая скорость процесса на стадии автоускорения и регулируя молекулярно-массовые характеристики полимеров. Установлено, что при полимеризации СТ в присутствии МДН наблюдается выраженное акцептирование свободных радикалов, однако образцы, синтезируемые в массе, характеризуются высокой полидисперсностью. Нитроксильные радикалы образованные *in situ*, на основе БДН и ФДН, имеющие бóльшие стерические затруднения, оказывают значительно меньший ингибирующий эффект на скорость полимеризации. Использование БДН обеспечивает высокий контроль молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров ( $M_w/M_n=1.22$ ).

Установлены особенности полимеризация ММА и его сополимеризации со СТ, виниацетатом и акрилонитрилом при мольном соотношении ММА: второй мономер – 91:9. Показано, что для сополимеров значения полидисперсности ниже, чем для полиметилметакрилата. Использование БДН, как и в случаи полимеризации СТ, позволяет получить сополимеры с низкими значениями полидисперсности ( $M_w/M_n=1.48$ ).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №17-03-00498).

## **Новые бесцементные составы для эндопротезирования суставов**

***Андрусова Н.Н.***

*Московский технологический университет, институт тонких химических технологий имени  
М.В. Ломоносова, факультет Биотехнологии, Москва, Россия.*

*E-mail: nrychneva@mail.ru*

С каждым годом количество заболеваний и травм опорно-двигательного аппарата возрастает, что повышает актуальность проблемы создания качественных и недорогих эндопротезов. Наиболее перспективным методом фиксации частей эндопротезов является бесцементный метод. Бесцементные компоненты эндопротеза имеют пористую поверхность, состоящую из гидроксиапатита, позволяя кости впоследствии вращаться в имплант. Для улучшения механической прочности бесцементных составов мы предлагаем вводить в них биосовместимые полимеры, увеличивая тем самым долговечность протеза.

В ходе научной работы были проведены реовискозиметрические исследования растворов ацетата целлюлозы OPADRY CA 500F 190001 производства компании Colorcon в биологически совместимых растворителях – метилпирролидоне и диметилсульфоксиде в широком диапазоне концентраций: от 90 до 230 г/л. Эксперимент проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда DV2TLV с рабочим узлом типа системы коаксиальных цилиндров в диапазоне температур: от 15 до 45 °С. Были получены кривые течения и вязкостно-скоростные кривые исследуемых растворов. Их вид свидетельствует о том, что все объекты проявляют ньютоновское поведение, что дает возможность охарактеризовать их величиной ньютоновской вязкости. Температурная зависимость этой вязкости подчиняется закону Аррениуса – Френкеля – Эйринга, что дает возможность рассчитать энергию активации вязкого течения, которая для растворов в метилпирролидоне составляет от 30 до 35 кДж/моль, а для растворов в диметилсульфоксиде – от 20 до 35 кДж/моль. Показано, что энергия активации вязкого течения слабо зависит от состава раствора, однако есть небольшая тенденция к ее увеличению с увеличением концентрации. Это указывает на затруднение течения при переходе к более концентрированному раствору. Построены концентрационные зависимости вязкости, которые можно аппроксимировать двумя прямыми, образующими излом в случае растворов в диметилсульфоксиде при концентрации 170 г/л, а в случае метилпирролидона – при 165 г/л. Согласно литературным данным [1] точка излома соответствует началу заметной ассоциации, поэтому для последующего диспергирования гидроксиапатита целесообразно выбирать концентрацию, не достигающую точки излома.

### **Литература**

[1] В.М. Глазов, В.Д. Зиновьев Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк., 1988.

## **Композиционные материалы на основе хитозана, модифицированные хитиновыми вискерами**

*Антипова К. Г., Камышинский Р. А.*

*Московский физико-технический институт (Государственный университет), Москва,  
Россия*

*E-mail: kris444ti@yandex.ru*

В последние годы ведется активная разработка композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров, механические свойства которых усилены вискерами, для применений в различных областях биотехнологии и медицины. Данная работа посвящена изучению физико-механических свойств подобных композитов на основе хитозана с добавлением  $\beta$ -хитиновых вискеро́в.

В рамках работы были изготовлены две серии образцов из хитозана с разной молекулярной массой (Primex ChitoClear 43000 – 80 кДа; 43040 – 600 кДа) с концентрацией 1,0%, 1,5% и 2,0% в 2,0% уксусной кислоте/ $H_2O$  и  $\beta$ -хитиновых вискеро́в (наполнением 0%, 1%, 10% и 20% от сухого веса хитозана). Нановискеры из  $\beta$ -хитина были получены в форме непрозрачного раствора по методу, описанному в литературе [1].

После полной гомогенизации (около суток) на магнитной мешалке растворы были заморожены в формах с латунным дном на медном стержне в жидком азоте. Затем образцы подвергались лиофилизации на установке Martin Christ Alpha 2-4LSC в течение двух суток.

Для полученных образцов получена кинетика набухания. Также, все композиты подверглись механическим испытаниям на сжатие со скоростью деформации 50%/мин на универсальной испытательной разрывной машине Instron 5965. Морфологии композитов была изучена методом сканирующий электронной микроскопии.

Микрофотографии образцов показывает анизотропную структуру композитов. В результате исследований механических свойств выявлено, что с увеличением концентрации хитозана до 2% и увеличением наполнения вискерами до 20% модуль Юнга композита растет до 160% для высокомолекулярного хитозана и до 280% для низкомолекулярного хитозана. Это объясняется тем, что с увеличением вязкости раствора уменьшается ориентированность вискеро́в.

### **Литература**

[1] Olga I. Bogdanova, Dmitry K. Polyakov, Dmitry R. Streltsov, Artem V. Bakirov, John Blackwell, Sergey N. Chvalun // Structure of  $\beta$ -chitin from *Berryteuthis magister* and its transformation during whisker preparation and polymerization filling. Carbohydrate Polymers. 2016. №137. P. 678-684.

**Получение магнитных композиционных материалов на основе полиакрилата натрия и магнитных наночастиц оксида железа**

*Аревало Роча Карлос Даниэль*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: carlosarevalo7111992@gmail.com*

Наночастицы магнитных металлов и их оксидов находят широкое применение в различных областях науки и технологии. Магнитные наночастицы используют для комплексной терапии, в качестве контрастирующего агента для МРТ. Магнитные наночастицы находят применение в системах записи и хранения информации, а также для создания высокоэффективных катализаторов.

Одной из ключевых проблем при создании композиционных материалов является стабилизация нанодисперсной фазы от агломерации. Существует ряд подходов, позволяющих предотвратить агрегацию наночастиц, использующих стабилизацию их поверхности молекулами низкомолекулярных ПАВ или включение наночастиц в различные матрицы, например, на основе силикатов. Одним из путей решения этой проблемы является использование полимеров, содержащих различные функциональные группы, например, полиэлектролиты. Использование полиэлектролитов позволяет получать полифункциональные наноконпозиционные материалы.

Для стабилизации магнитных наночастиц в настоящей работе использовали макромолекулы полиакриловой кислоты (натриевой соли). Синтез наночастиц проводили восстановлением соли Мора гипофосфитом натрия в присутствии ПАК. Варированием соотношения органической и неорганической компонент были получены композиционные материалы с различным содержанием наночастиц. Использование метода УФ-спектрофотометрии позволило определить количественное содержание неорганической фазы в наноконпозициях. Полученные наноконпозиты были охарактеризованы методом ТЕМ. Было показано, что размер наночастиц не зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси и составляет  $10 \pm 1$  нм. Исследование наноконпозитов методом РФА позволило установить тип кристаллической решётки наночастиц. Обнаруженный тип кристаллической решётки полученных наночастиц соответствует решётке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Синтез устойчивых полистирольных суспензий с узким распределением по размерам в присутствии биоразлагаемых ПАВ на основе гиперразветвленного полиэфирполиола 2,2-бис-метилолпропионовой кислоты**

**Артамонова Н.Е.<sup>1</sup>, Макеева В.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, Россия*

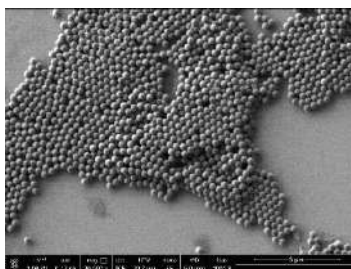
*E-mail: artamonova.ne@yandex.ru*

Одним из актуальных направлений современной химии является синтез устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размеру. Монодисперсные полимерные микросферы нашли свое применение в различных областях науки и техники: в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеивании, в качестве носителей биOLIГАНДОВ в реакциях латексной агглютинации.

В промышленном производстве эмульсионных полимеров существенным недостатком является большой расход эмульгаторов, в связи с чем, проблема очистки сточных вод является весьма важной и актуальной. На сегодняшний день известно, что методом гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, в частности, таких как кремнийорганические ПАВ различного строения, возможно, получить устойчивые высококонцентрированные полимерные суспензии. Сделать процесс полимеризации более экологически привлекательным, возможно при использовании нерастворимых в воде биоразлагаемых ПАВ которые способны распадаться в окружающей среде до нетоксичных низкомолекулярных веществ.

В данной работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей гетерофазной полимеризации стирола в присутствии биоразлагаемых ПАВ различного строения на основе гиперразветвленного полиэфирполиола 2,2-бис-метилолпропионовой кислоты. Показано, что в присутствии биоразлагаемых ПАВ возможно получить устойчивые полистирольные суспензии с диаметрами от 00 мкм до 00 мкм с узким распределением частиц по размеру.

Пример полистирольных микросфер, полученных в присутствии биоразлагаемых ПАВ:



**Влияние зависимости межмономерного потенциала от расстояния вдоль по цепи на свойства полимерной глобулы**

*Астахов А.М.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: rusmamont@gmail.com*

Впервые было проведено исследование полимерных глобул, полученных под действием потенциала взаимодействия между звеньями, энергия которого уменьшается по мере увеличения расстояния  $s$  между звеньями вдоль цепи как  $s^{-1}$ . Методом Монте-Карло было показано, что такого рода взаимодействия приводят к формированию глобулы с устойчивой территориальной (фрактальной) укладкой звеньев (Рис. 1). Характерный размер участка цепи в таких глобулах изменяется с его длиной по скейлинговому закону, характерному для складчатых [1,2] глобул, и данная зависимость остается практически неизменной со временем (релаксации не наблюдается).

Проведен анализ запутанности (сложности узла) конформаций, полученных под действием различных потенциалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00745) с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [3].

**Литература**

- [1] Grosberg A. Y., Nechaev S. K., Shakhnovich E. I. The role of topological constraints in the kinetics of collapse of macromolecules //Journal de physique. – 1988. – Т. 49. – №. 12. – С. 2095-2100.
- [2] Mirny L. A. The fractal globule as a model of chromatin architecture in the cell //Chromosome research. – 2011. – Т. 19. – №. 1. – С. 37-51.
- [3] Sadovnichy V. et al. Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University //Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science). – 2013. – С. 283-307.

## **Физико-химические методы исследования гуанидин целлюлозы**

**Ахмедов О.Р.**

*Институт Биоорганической химии имени А.С. Садыкова, Ташкент, Узбекистан*

*E-mail:ibchem@uzsci.net*

В связи с широким интересом, касающимся биологической активности катионных полимеров, ранее нами были получены производные полисахаридов, содержащие в структуре гуанидиновые группы, полученные соединения обладали антимикробными свойствами [1,2].

Настоящая работа является продолжением наших исследований и включает данные полученные при изучении таких характеристик, как надмолекулярная структура, термическая стабильность и значение рКа гуанидин содержащих производных целлюлозы.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что после введения гуанидиновых групп в структуру целлюлозы, наблюдается исчезновение фибриллярности полисахарида и образуются бесформенные частицы, размер которых составляет 10-85 мкм. Изменение в целом морфологии хлопковой целлюлозы объясняется процессом деструкции, который протекает при введении гуанидина в структуру полисахарида.

Результаты термоаналитического анализа показали, что гуанидин целлюлоза имеет температуру плавления 167,5 °С.

Методом обратного титрования гуанидин целлюлозы с молекулярной массой 4900 Дальтон и степенью замещения 1,8 мол.%, установлено значение рКа, которая составила  $9,7 \pm 0,05$  соответственно.

Таким образом, с применением комплекса физико-химических методов исследования удалось установить надмолекулярную структуру, термическую стабильность и значение рКа гуанидин целлюлозы.

## **Литература**

- [1] Ахмедов О.Р. Синтез и исследование антимикробного действия гуанидин содержащих производных пектина и карбоксиметилцеллюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 4. С. 363-367.
- [2] Ахмедов О.Р., Сохибназарова Х.А., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С. Гуанидин содержащие производные полисахаридов и их антибактериальная активность // Фармацевтический Вестник Узбекистана. 2017. № 1. С. 80-83.



**Синтез и изучение свойств гидрогелей – носителей биокосмецевтических  
субстанций**

***Бабиченко Н.П.<sup>1</sup>, Шаталова А.Ю.<sup>2</sup>, Готовцев П.М.<sup>2</sup>, Бадранова Г.У.<sup>2</sup>, Горин К.В.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> – *Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, факультет  
химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия*

<sup>2</sup> – *Отдел Биотехнологий и Биоэнергетики, НИЦ «Курчатовский институт», Москва,  
Россия*

*E-mail: babichenko28@gmail.com*

Полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и ксантана в настоящее время часто применяются в косметологии и медицине [1]. Они обладают способностью к набуханию и увеличению их массы в водной среде, а затем выделению внедренных биокосмецевтических/фармацевтических веществ на месте применения [2],[3]. Добавление в гидрогели природных биоактивных компонентов – хлорофиллов *a* и *b*, находящихся в изобилии в экстракте суммарных пигментов (ЭСП) микроводоросли *Ch. vulgaris*, позволяет им использоваться в качестве средства доставки этих веществ. Известно, что хлорофилл ускоряет заживление ран, стимулирует рост тканей, предотвращает развитие бактерий [4]. Поэтому биомедицинское применение гидрогелей с добавленным ЭСП, содержащим хлорофиллы, будет перспективно в использовании на кожных покровах человека.

Было установлено, что у синтезированных гидрогелей имеется способность к набуханию, увеличению массы в водной среде и выделению ЭСП, добавленного в них при синтезе, что позволяет в дальнейшем использовать полимерные гидрогели в качестве материалов доставки биокосмецевтических субстанций, таких как хлорофиллы.

**Литература**

- [1] Todd R. Hoare, Daniel S. Kohane. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. // Polymer. 2008. Vol. 49. P. 1993 – 2007.
- [2] Zohuriaan-Mehr MJ. Super-absorbents. // Tehran: Iran Polymer Society. 2006. P. 2 – 4.
- [3] Hassan C. M., Stewart J. E., Peppas N. A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminate devices. // European J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2000. Vol. 49. P. 161 – 165.
- [4] Smith L. W., Livingston A. E. Wound healing: an experimental study of water soluble chlorophyll derivatives in conjunction with various antibacterial agents. // The American Journal of Surgery. 1945. Vol. 67. № 1 P. 30 – 39.

**Моделирование морфологии гибридных нанокompозитов сопряженных полимеров и неорганических наночастиц для органических солнечных элементов**

**Бабуркин П.О.<sup>1</sup>, Маркина А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь 170002, Россия

<sup>2</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия

E-mail: gupru\_oc@mail.ru

Оптимизация характеристик оптоэлектронных устройств, в частности солнечных батарей, является актуальной задачей для удешевления внедрения энергосберегающих технологий в промышленности и повседневной жизни. В настоящее время наиболее перспективными материалами для производства фотоактивного слоя ячеек солнечных элементов (СЭ) считаются смеси с объемным гетеропереходом на основе органических сопряженных сополимеров (СП) и неорганических наночастиц (НЧ). Неорганические НЧ (акцепторы и переносчики электронов) внедряют в полимерную матрицу (полимерный донор) для облегчения диссоциации экситонов.

Целью данной работы является разработка модели для прогнозирования морфологии фотоактивного слоя гибридных СЭ на основе сопряженных полимеров и неорганических НЧ. В частности, нас интересует вопрос о том, можно ли контролировать разделение фаз в смеси СП/НЧ с образованием биконтинуального распределения НЧ. Предполагается, что в этом случае можно получить фотоактивный слой с хорошими проводящими свойствами. Для реализации поставленной задачи была использована крупнозернистая компьютерная модель, основанная на методе диссипативной динамики частиц, который относится к методам мезоскопического моделирования. В докладе обсуждается зависимость морфологии гибридной системы от состава смеси СП/НЧ, модификации поверхности НЧ различными лигандами и структуры полимерных цепей. Для построения крупнозернистой модели в качестве прототипов полимерной матрицы и НЧ были использованы поли (3-гекситиофен) и НЧ PbS соответственно. На основе полученных результатов можно сформулировать предварительные рекомендации для экспериментального получения контролируемой морфологии дисперсии НЧ в полимерной матрице.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-53-52009-МНТ\_а) с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ. Авторы благодарны П.В. Комарову (ТвГУ), В.А. Иванову (МГУ), Ю.А.Мартемьяновой (МГУ), А.Р.Хохлову (МГУ) и Ш.-А.Чену (Университет г.Синьчжу, Тайвань) за обсуждения и ценные советы.

## Оценка климатической стойкости резин на основе эпихлоргидринового каучука к комбинированному воздействию углеводородных сред и низких температур

**Баишева А.В.**

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия*

*anna.baisheva@inbox.ru*

Создание эластомерных материалов, способных сохранять свои свойства при комбинированном воздействии низких температур и углеводородных сред, является актуальной задачей. Применяемые при таких условиях резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков теряют свои низкотемпературные и эксплуатационные свойства из-за вымывания пластификатора рабочей средой. Эпихлоргидриновый каучук фирмы Zeon, марки Hydrin T6000 обладает низкой температурой стеклования ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) и стойкостью к воздействию агрессивных сред. На основе этого каучука была разработана модельная смесь, образцы из которой подвергались экспозиции в нефти, в течение 2 лет, в условиях климата Якутии. Каждые два месяца измеряли условную прочность ( $f_p$ ) [1], коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия ( $K_B$ ) при  $-50^\circ\text{C}$  и  $-30^\circ\text{C}$  [2], остаточную деформацию сжатия (ОДС) [3] и содержание пластификатора, методом ИК-спектроскопии. Модельная резина показала (табл. 1) превосходные значения морозостойкости при сохранении остальных свойств, вне зависимости от содержания пластификатора.

Таблица 1 – Результаты проведенных испытаний

Время выдержки, мес.	$f_p$ , МПа	ОДС, %	$K_B$ при $-30^\circ\text{C}$ , %	$K_B$ при $-50^\circ\text{C}$ , %	Содержание пластификатора, %
0	7,1	65,0	0,90	0,70	100,0
4	6,3	66,2	0,87	0,59	7,6
8	6,1	59,2	0,90	0,58	18,5
12	6,0	66,3	0,91	0,70	5,6

Резины на основе каучука Hydrin T6000 можно рекомендовать в качестве замены промышленных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков уплотнительного назначения.

### Литература

1. ГОСТ 270-84 Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении
2. ГОСТ 13808-7 Резина. Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия
3. ГОСТ 9.029-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к старению под действием статической деформации сжатия

**Влияние минерального наполнителя на физико-механические свойства композиционного материала на основе полидициклопентадиена**

**Байкова Н.А.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

*Томск, пр. Ленина, 30*

*baikova\_natasha\_92@mail.ru*

В настоящее время полидициклопентадиен является перспективным материалом из-за высоких показателей эксплуатационных свойств. Применяют материал в авиа-, авто- и судостроении, в качестве антикоррозионных и влагозащитных покрытий, для изготовления труб. Создание композиций полидициклопентадиена с минеральными наполнителями позволяет улучшить физико-механические свойства и прочностные показатели.

В качестве наполнителя использовался галлуазит, модифицированный диалкил( $C_{16}$ - $C_{18}$ )диметиламмоний хлоридом. Получены стандартные образцы полимерного композита для исследования показателей: модуля упругости при изгибе и разрыве, ударной вязкости по Изоду.

На рис. 1 показаны графики зависимостей физико-механических свойств от степени наполнения.

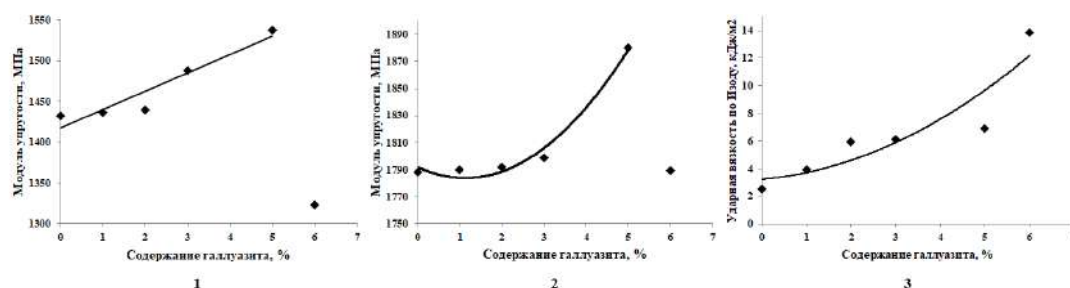


Рис. 1 – Зависимость физико-механических свойств от содержания наполнителя:

- 1 – Зависимость модуля упругости композиции при изгибе от содержания галлуазита;
- 2 – Зависимость модуля упругости композиции при разрыве от содержания галлуазита;
- 3 – Зависимость ударной вязкости композиции от содержания галлуазита.

Модуль упругости при изгибе в интервале концентраций от 0 до 5 % возрастает от 1432 мПа до 1537,87 мПа, то есть на 7,4 %. Значения модуля упругости при разрыве увеличиваются при концентрации органоглины 0 – 5 % от 1788 мПа до 1880 мПа. При увеличении содержания галлуазита дополнительно на 1 % наблюдается снижение значений до 1325 мПа и до 1793 мПа модулей упругости при изгибе и разрыве соответственно. При увеличении концентраций наполнителя от 0 до 6 % ударная вязкость композиции возрастает от 2,5 кДж/м<sup>2</sup> до 13,8 кДж/м<sup>2</sup>, т.е. в 5,5 раз выше начального значения.

*Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Бондалетову В.Г.*

**Синтез и исследование проводящих свойств твердых полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли  $\text{LiBF}_4$  и этиленкарбоната**

***Баймуратова Г.Р.***

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*e-mail: guzalia.rb@yandex.ru*

Были синтезированы новые твердые полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ,  $M_n=700$ ), соли  $\text{LiBF}_4$  и этиленкарбоната (ЭК) для литиевых электрохимических устройств. Синтез по реакции радикальной полимеризации в присутствии перекиси бензоила проводили при ступенчатом режиме: 60 °С – 3 часа, 70 °С – 1 час, 80 °С – 1 час и 120 °С – 1 час, при котором достигалась 100 % сшивка концевых связей  $\text{C}=\text{C}$  [1]. Были получены прозрачные эластичные пленки толщиной 0.014-0.017 мм, что определялось толщиной спейсера стеклянного реактора.

На первом этапе работы разработаны оптимальные составы полимерных электролитов, при которых растворитель ЭК удерживается в трехмерной полимерной матрице ДАк-ПЭГ. Выяснилось, что гомогенные пленки образуются при соотношении ДАк-ПЭГ: $\text{LiBF}_4$ :ЭК = 1:1:n, где n от 0 до 5 моль. При большем содержании ЭК, растворитель кристаллизуется на поверхности пленки, т.к. его  $T_{\text{пл}}=39$  °С.

Методом электрохимического импеданса (импедансметр Z-2000 фирмы Элинс, Россия) измерена проводимость пленок с различным содержанием ЭК в температурном интервале от -20 до 100 °С. Наибольшей проводимостью во всем интервале температур обладает полимерный электролит с введением 5 моль ЭК. Из данных зависимостей была рассчитана эффективная энергия активации проводимости в 2-х температурных интервалах от -20 до 35 °С и от 35 до 100 °С. Исключение составляют составы с 0 и 1 моль ЭК, где проводимость при -20 °С была порядка  $10^{-10} \dots 10^{-9}$  См/см, что сопоставимо с погрешностью прибора, поэтому расчет проводили в диапазоне температур от 0 до 35 °С.

$E_a^{\text{эф}}$  уменьшается с ростом содержания ЭК, что говорит об облегчении ионного транспорта в системе. Хотя проводимость лучшего твердого электролита с 5 моль ЭК составила  $7 \times 10^{-4}$  (100 °С) и  $7 \times 10^{-5}$  (20 °С), данный электролит является перспективным для дальнейшей модификацией наночастицами оксида титана.

**Литература**

1. Юдина А.В., Березин М.П., Баймуратова Г.Р., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В., Известия АН, серия химическая. 2017. Т.65. №7 С. 1278-1283.

## **Исследование материала для формовки мембран с заданной продольной асимметрией пористой структуры методом 3D печати**

**Бахтин Д.С., Игнатенко В.Я.**

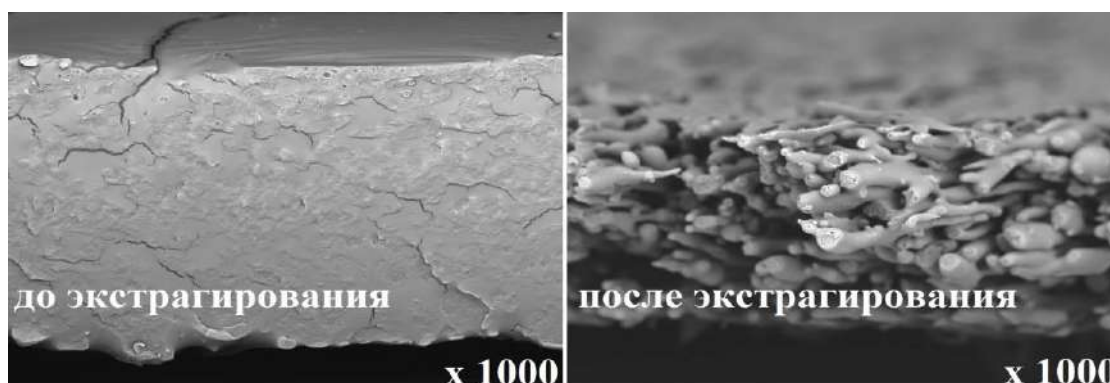
*ИНХС РАН, Москва, Российская Федерация*

*E-mail: db2@ips.ac.ru*

Используемые в настоящее время мембраны обладают асимметрией пористой структуры только в поперечном сечении (1D асимметрия: узкие поры в селективном слое и крупные поры в армирующем слое). Проблема снижения негативного эффекта концентрационной поляризации при разделении реальных смесей может быть решена за счет разработки мембран с варьируемыми оптимальным образом по длине и ширине транспортными характеристиками, позволяющими перераспределять и контролировать скорость отбора потока по длине мембранного модуля. Получение такой мембраны возможно путём создания анизотропной по площади пористой структуры с помощью 3D печати. Главным преимуществом технологии 3D печати является возможность создания объектов со сложной структурой и функциональностью в одну стадию.

Для дальнейшего производства мембран методом 3D печати использовали следующие материалы: поли-4-метилпентен-1 и полиизобутилен Orpanol B15 (ПИБ) низкой молекулярной массы. С целью создания пористой структуры, образцы плёнок, приготовленные из смеси указанных выше материалов в различных концентрациях, были экстрагированы в гептане для удаления ПИБ. С помощью сканирующей электронной микроскопии и измерения газопроницаемости, были исследованы структурные свойства получаемых материалов.

Авторы выражают благодарность Ильину С.О., Антонову С.В. и Волкову А.В., а также гранту Президента РФ МД-6642.2018.8. за финансовую поддержку.



**Исследование взаимодействия ПММА с концевыми тиольными и карбоксильными группами с квантовыми точками CdSe методом динамического светорассеяния**

**Беканова М.З.<sup>1</sup>, Ябланович А.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73*

*BkMarianna@yandex.ru*

В последние десятилетия возрос интерес к изучению композиционных материалов на основе квантовых точек (КТ), таких селенид кадмия (CdSe), благодаря их уникальным оптоэлектронным свойствам и возможности управления длиной волны за счет изменения условий синтеза. При этом для стабилизации КТ все активнее используют не низкомолекулярные, а полимерные лиганды. Достижения в этой области способствовали развитию применения КТ и композитов на их основе в биологии, биосенсорике и оптоэлектронике.

Для стабилизации КТ на основе CdSe макромолекулы должны содержать боковые или концевые функциональные группы, образующие ионные связи с  $\text{Cd}^{2+}$ . Обычно для этих целей используют блок-сополимеры, содержащие блоки полиакриловой кислоты или поливинилпиридина, или макромолекулы, содержащие концевые тиольные группы. В данной работе для синтеза полимеров, способных стабилизировать CdSe КТ, использована радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Она позволяет получить полимеры заданной архитектуры с узким ММР и концевыми группами от ОПЦ-агента (стабилизирующей  $\text{ZC(=S)S-}$  и уходящей  $\text{R-}$ ). Модификация концевой стабилизирующей группы до тиольной приводит к образованию макромолекул заданной ММ, способных к стабилизации КТ. Кроме того, при введении в структуру уходящей группы заместителей, таких как  $\text{COOH}$ , обеспечивает появление второго сайта, участвующего в стабилизации КТ.

С помощью ОПЦ-полимеризации и последующей модификации синтезированы образцы ПММА с заданной ММ, содержащие либо две концевые группы  $\text{COOH}$  и  $\text{SH}$ , либо одну концевую группу  $\text{COOH}$  или  $\text{SH}$  в структуре макромолекулы. Их взаимодействие с КТ было исследовано методом динамического светорассеяния в толуоле. Изучено влияние количества концевых функциональных групп в макромолекуле и ММ полимера на размеры образующихся частиц комплекса ПММА – КТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 16-03-00523.*

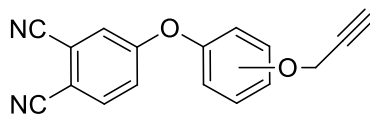
## Термостойкие углепластики полученные из бифункциональных термореактопластов

**Бельский К.С., Булгаков Б.А.**

*Химический факультет МГУ, кафедра ХТиНМ, Москва, Россия*

*E-mail: breakeven1605@gmail.com*

В данной работе были получены и изучены образцы полимерных композитных материалов, в которых в качестве армирующего наполнителя использовали углеволокно, а в качестве матрицы – мономеры **1** и **2** (Рисунок 1), представляющие собой молекулу, содержащую фталонитрильную и пропаргиловую функции (для мономера **1** пропаргиловый фрагмент находится в *мета*-положении, а для мономера **2** – в *пара*-положении). Ранее были изучены термические свойства данного мономера, а также исследованы способы его отверждения с различными катализаторами [1]. В настоящей работе получены результаты механических испытаний отвержденного мономера **1** и **2** и их смесей с аминифеноксибензолом (АФБ). Наилучшие механические параметры получили для смеси мономера **1** с 10% АФБ, поэтому данную смесь использовали в дальнейшем в качестве матрицы для ПКМ.



*Рисунок 1. Строение мономеров 1 и 2.*

Образцы ПКМ были получены методом вакуумной инфузии. Стоит отметить, что процесс инфузии проводили при 130 °С, что является рекордно низкой температурой для фталонитрилов. Механические свойства полученных образцов соответствуют ранее изученным фталонитрилам. Кроме того, было изучено влияние аппрета на механические свойства композиционного материала. Получены образцы ПКМ с углеродной тканью, с которой аппрет был предварительно удален. Также были получены аналогичные образцы ПКМ методом прессования. Прессованные образцы продемонстрировали наилучшие прочностные характеристики ( $\sigma_{11}^+ = 556$  МПа,  $E = 65$  ГПа,  $\sigma_{11}^- = 401$  МПа,  $E = 60$  ГПа,  $\tau_{13} = 28$  МПа,  $\tau_{12} = 65$  МПа). Прочность при межслоевом сдвиге и сдвиге в плоскости изучали также при повышенных температурах, чтобы проанализировать термическое поведение полученных ПКМ. Потери в прочности при 300 °С не превысили 10%, а при 400 °С составили около 20 – 25 %. Кислородный индекс полученных образцов ПКМ составил 75%.

### Литература

[1]. Bulgakov B.A. et al. Dual-curing thermosetting monomer containing both propargyl ether and phthalonitrile groups // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134, № 18. P. 1–8.



**Разработка и исследование наноструктурированных гибридных модификаторов  
грунтов на основе сополимеров стирола**

**Бовсуновская П.В.<sup>1,2</sup>, Мустафина Э. Р.<sup>1,2</sup>, Пропад Я. В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

*E-mail: bovspolina@yandex.ru*

Стабилизация грунта – это введение в грунт специальных добавок на первых этапах строительства дорог для улучшения его характеристик. Методом миниэмульсионного синтеза получены модификаторы грунта морфологии ядро-оболочка, на основе оксида кремния и сополимеров стирола[1,2]. Методом миниэмульсионной полимеризации с сомономерами, протекающей по радикальному механизму без использования ПАВ, были также получены чисто полимерные коллоидные амфифильные частицы, состоящие из гидрофобного стирола и различных гидрофильных сополимеров.

Полученные образцы наноструктурированные модификаторы грунтов изучены методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, ТГА, ПЭМ. Методами малоуголовой рентгеновской дифракции (SAXS) и нанокаларомитрии на чипе установлены температуры стеклования модификаторов грунта морфологии ядро-оболочка и сополимерных частиц стирола. SAXS доказали получение однородных коллоидных систем с размерами частиц 200-300 нм и полидисперсностью 0,05 – 0,06 для образцов чисто полимерных модификаторов грунтов. Методом динамического нагрева с использованием SAXS была разработана методика определения температуры стеклования сополимеров стирола в эмульсии. Отработана методика получения образцов стабилизированного песка для изучения его методом одноосного сжатия. Первичные механические испытания показали возможность стабилизации грунта изучаемыми системами модификаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки (проект ФЦП “Создание высокотехнологических гибридных нано-структурированных модификаторов для укрепления грунтов”, соглашение № 14.578.21.0190 от “03” октября 2016 г.).

**Литература**

- [1] Wang H.L., Agrawal G., Tsarkova L., Zhu X.M., Moller M. Self-templating amphiphilic polymer precursors for fabricating mesostructured silica particles: a water-based facile and universal method // Adv. Materials 2013 V. 25 P. 1017.
- [2] Zhao Y., Chen Z., Moller M. Polymer@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles via a surfactant-free miniemulsion polymerization technique // Macromolecules 2016 V. 49, N. 5 P. 1552.

**Влияние поверхностной плотности заряда анионных липосом на свойства комплексов микрогель-липосомы.**

***Бозарова Г.К.<sup>1</sup>, Иваишков О.В.<sup>2</sup>***

*1. Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,  
факультет институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

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

*E-mail: gulnozakarimovna@yandex.ru*

На сегодняшний день разработаны и успешно используются на практике несколько десятков систем для доставки биоактивных веществ. В современной литературе отмечается, что дальнейшее развитие таких систем должно происходить за счёт добавления стимул-чувствительности и возможности доставлять несколько веществ одновременно.

В лаборатории нанобиоструктур кафедры Высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ в качестве такой системы разрабатывается комплекс микрогель-липосомы. Возможность доставки нескольких компонентов обеспечивается липосомами - липидными везикулами, образованными одним или несколькими бислоями липидов. Липосомы, содержащие разные вещества, могут быть адсорбированы на одной частице микрогеля. Стимул-чувствительность комплексу придаёт микрогель (по определению, частица размером порядка 0.1-10 мкм, образованная трёхмерной пространственной сеткой макромолекул), существенно уменьшающийся в размере при изменении условий (рН или температуры). При коллапсе микрогеля содержащее адсорбированных липосом высвобождается во внешний раствор.

В данной работе изучали взаимодействие отрицательно заряженных липосом, сформированных из яичного лецитина и фосфатидилсерина с микрогелями двух типов: положительно заряженными на основе N-изопропилакриламида и N-диметиламинопропилметакриламида и полиамфолитными на основе N-винилпиридина, итаконовой кислоты, винилимидазола. Полученные микрогель-липосомальные комплексы охарактеризованы методами динамического светорассеяния, лазерного микроэлектрофореза и флуоресцентной спектрофотометрии.

Исследована устойчивость комплексов в водно-солевых средах, а также кинетика высвобождения содержащего липосом при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при коллапсе микрогеля ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Обсуждается зависимость этих параметров от природы микрогеля и поверхностной плотности заряда липосом.

## **Гидрогели на основе цистеина, нитрата серебра и поливинилового спирта**

***Вишневский Д.В.***

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*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. Гидрогели принадлежат к особому классу супрамолекулярных 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 изучению самоорганизации в цистеин-серебряных водных растворах с поливиниловым спиртом.

Гели на основе цистеина, нитрата серебра и поливинилового спирта были получены в две стадии. На первой, готовился цистеин-серебряный водный раствор (ЦСР) [1]. Далее, к созревшему в течение недели ЦСР добавлялся поливиниловый спирт (ПВС,  $M_n = 60$  кДа) 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 ПВС - образование оптически прозрачных гомогенных гелей для всех вводимых концентраций полимера. По шкале бальности [1] все гели характеризовались самым высоким баллом – 5.0. С помощью УФ-анализа было выяснено, что макромолекулы ПВС встраиваются в структуру кластеров ЦСР, при этом, не нарушая взаимодействий ионов серебра и серы в ней. Исследование вязкости полученных композиций с помощью вибрационного вискозиметра показало, что добавление полимера вызывает увеличение вязкостных характеристик гидрогелей по сравнению с контрольным образцом (гидрогель без полимера). При этом, в диапазоне концентраций ПВС/ЦСР=1 и ПВС/ЦСР=50 вязкость композиции возрастала в два раза, тогда как ПВС/ЦСР=100 давало 4-х кратное увеличение вязкости конечной композиции. Следует также отметить, что кинетическая зависимость изменения вязкости от концентрации разрушенных гелей имеет линейный характер, т.е. чем выше концентрация полимера в смеси, тем быстрее происходит тиксотропное восстановление (желирование) композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (Проект №4.5508.2017/БЧ).

### **Литература**

[1] Soft Matter. 2017. V.30. N13 .P.5168-5184. DOI: 10.1039/C7SM00772H.

## Аддитивная полимеризация 5-этилиден-2-норборнена

**Возняк А.И.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва,  
Россия*

*E-mail: wozniak@ips.ac.ru*

Синтез аддитивных полимеров на основе норборненов, содержащих реакционноспособную связь в заместителе, позволит путем их модификации создавать новые полимерные материалы, обладающие рядом ценных прикладных свойств, определяемые природой вводимых заместителей и проводимых полимераналогичных превращений. Однако аддитивная полимеризация замещенных норборненов чувствительнее к наличию заместителей по сравнению с метатезисом и является заметно менее изученным процессом.

Известно, что 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ) является легко доступным мономером и широко используется в качестве диенового сомономера при синтезе терполимеров [1]. В данной работе изучена аддитивная гомополимеризация ЭНБ. Показано, что полимеризация ЭНБ протекает селективно по эндоциклическим двойным связям при высоких молярных соотношениях мономер/катализатор (до 5 000 000/1 или  $2 \cdot 10^{-5}$  мол.% катализатора) с использованием каталитических систем на основе N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов ([Pd]), активируемых В-органическими ([B]) сокатализаторами (Рисунок 1). Строение полученных полимеров подтверждено методами  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, которые свидетельствуют, что полимеризация протекает по аддитивной схеме. Изучена каталитическая активность серии Pd-комплексов в аддитивной полимеризации ЭНБ.

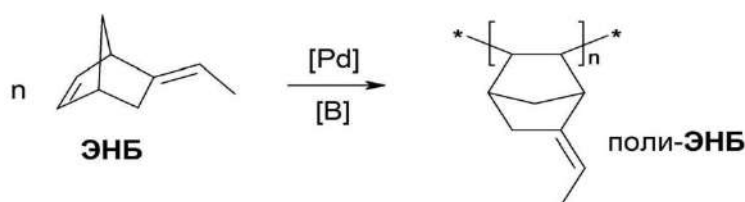


Рисунок 1 – Схема аддитивной полимеризации ЭНБ

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 17-19-01595).*

## Литература

[1] D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2000, 160, 97

## **Совмещенные водные дисперсии, содержащие полианилин**

***Воронцова А.С.***

*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 совмещенных дисперсий акриловых сополимеров и ПАНи является актуальным.

Увеличение содержания ПАНи в совмещенных водных дисперсиях приводит к снижению их вязкости, что обусловлено разбавлением системы, вследствие низкого содержания нелетучих веществ в водных дисперсиях ПАНи.

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.

**Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена фуллереном.**

**Галиуллина Г.Ф., Сигаева Н.Н., Глазырин А.Б.**

*Бакирский Государственный университет, Уфа, Россия.*

*E-mail: Ya.gylnara2014@yandex.ru*

Перспективным направлением в настоящее время является получение нанокомпозитов, содержащих углеродный наполнитель. Фуллерен  $C_{60}$  и  $C_{70}$  разных марок - уникальные объекты для фундаментального научного исследования. Однако включение фуллерена в состав макромолекул полимера является сложной задачей. Способы введения  $C_{60}$  в макромолекулы являются многостадийными, часто проведение реакций требует жестких условий, поэтому разработка новых и более простых методов получения фуллеренсодержащих полимеров остается актуальной задачей.

В настоящей работе изучена возможность получения фуллеренсодержащих полимерных продуктов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ) химической модификацией полимера.

Разработаны условия химической модификации 1,2-СПБ фуллереном  $C_{60}$  путем его радикальной прививки к  $C=C$ -связям полидиена в присутствии радикального инициатора.

Показано, что модификация макромолекул 1,2-СПБ приводит к изменению характера УФ-спектров толуольных растворов полидиена: появление характерного пика 336 нм свидетельствует о присутствии связанного фуллерена в полимерной цепи.

Условия проведения модификации оказывают влияние как на количество связанного фуллерена, так и на способ его прививки.

Установлено, что модификация 1,2-СПБ сопровождается снижением температуры начала разложения полимера до 250-310°C и увеличением его температуры стеклования на 11-12°C. На термограмме ДСК модифицированного полидиена в области температур 110-200°C наблюдается экзотермический пик, сопровождающийся заметным увеличением массы продукта до 5-7 мас. %, что связано, по-видимому, с процессом окисления фуллеренсодержащего полимера.

**Изучение влияния соотношения компонентов эпоксидного связующего  
на его физико-механические свойства**

**Гарифуллин Н.О.<sup>1</sup>, Жулидов Д.О.<sup>2</sup>**

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

*2 - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: nilsongarifullin@gmail.com*

На сегодняшний день развитие таких отраслей как аэрокосмическая и машиностроительная, не может осуществляться без качественных полимерных материалов, к которым предъявляются всё более серьёзные требования, как по эксплуатационным, так и по функциональным характеристикам. Среди полимерных материалов особое место занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). В качестве полимерных матриц ПКМ для высокопрочных изделий используются термореактивные связующие, в том числе на основе эпоксидных олигомеров. Свойства связующего определяется видом отвердителя и химическим строением эпоксидного олигомера, а также их соотношением.

В настоящей работе приведены результаты изучения физико-механических свойств отвержденного эпоксидного связующего, представляющего собой смесь, состоящую из эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ). Мольное соотношение концентраций аминных (NH) и эпоксидных (EP) групп составляло: 0.5; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1; 1.11; 1.25; 1.33; 1.43; 1.66; 2; 3. Образцы отвержденного связующего подвергали испытаниям на растяжение и трехточечный изгиб по стандартам ASTM D638-10 и ASTM D 3039, соответственно, с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roel TC-FR010. В результате получены зависимости физико-механических характеристик связующего от соотношения NH/EP, а так же от температуры отверждения. Показано наличие зависимостей между величинами модуля упругости, а также прочности от соотношения реагентов и температуры отверждения образцов.

Авторы выражают свою признательность за помощь в работе к.х.н. Малкову Г.В.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201055328.

## Трибологические свойства содержащих синтетический каучук композитов на основе полидициклопентадиена

Герман Д.Ю.

Национальный Томский Политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: germandmitry93@gmail.com

В настоящее время полимеры находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в машино- и приборостроении. Полидициклопентадиен является перспективным материалом в данных отраслях, так как обладает высокими прочностными характеристиками и химической инертностью. Модификация полидициклопентадиена эластомерами позволяет увеличить его износостойкость, что расширяет область применения данного материала.

В данной работе в качестве наполнителя использовался СКЭПТ-30. Для испытаний были изготовлены композитные диски диаметром 39 мм и толщиной 5 мм, шероховатость после обработки составила  $R_a = 0,1$  мкм, испытания проводились методом «индентор-диск».

На рисунке показан график зависимостей коэффициента трения от скорости вращения диска при различных концентрациях СКЭПТ-30 в композите.

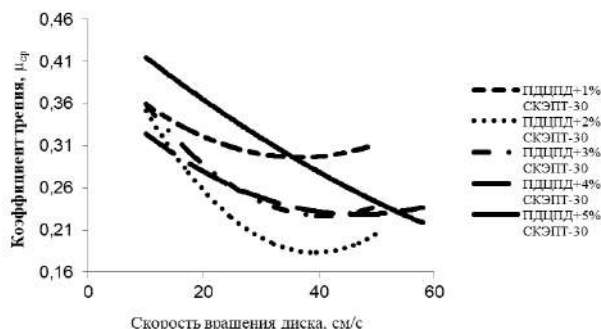


Рис. 1 – Зависимость коэффициента трения от скорости вращения диска

На кривых для композитов с содержанием СКЭПТ-30 1 %, 2 % и 3 % следует отметить наличие минимумов, что свидетельствует о начале критических разрушений. Об этом также свидетельствует увеличение коэффициента трения при скоростях, превышающих скорость минимального коэффициента трения. Для композитов с содержанием каучука 4 % и 5 % интервал скоростей был расширен до 58 см/с. Для образца ПДЦПД + 4 % СКЭПТ-30 минимум был получен при линейной скорости движения индентора 50 см/с, для образца ПДЦПД + 5% СКЭПТ-30 в выбранном интервале линейных скоростей точка минимума, соответствующая началу разрушений, не наблюдалось.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Бондалетову В.Г.



**Технико-экономические характеристики стабилизированного олигопипериленом  
торцевого паркета**

*Глазков Д. С.*

*Воронежский государственный технический университет,*

*строительный факультет, Воронеж, Россия*

*E-mail: glazckov.mitia@yandex.ru*

В настоящее время необходима комплексная эколого-экономическая оценка результатов научно-исследовательских работ и проектов по переработке вторичного полимерного и древесного сырья. Проведен сравнительный анализ двух принципиально отличающихся друг от друга технологий изготовления паркета или панелей из торцевой шашки, стабилизированной низкомолекулярным полимером – олигопипериленом, способным к структурным процессам как между собой, так и древесинным веществом.

Высокая сорбционная активность торцевой поверхности древесины обуславливает необходимость стабилизации данных заготовок с целью повышения их формостабильности. Необходимость в данной операции присуща в разной степени для обоих вариантов формирования структурного элемента как с уплотнением структуры методами прессования или формования, так и без уплотнения структуры.

Для предварительного подсушивания заготовок и последующей пропитки полимерным стабилизатором используется автоклав. Это оправдано и тем, что интенсивность сушки под давлением гораздо выше и качественнее, чем конвективная, а также тем, что по технологии в дальнейшем предусмотрена пропитка древесных заготовок полимерным стабилизатором. Таким образом, на одном оборудовании производятся две разные, ранее не совмещаемые в одном устройстве операции.

Приведен расчет предварительной себестоимости по основным статьям калькуляции. С учетом необходимого оборудования и технологической оснастки рассчитано количество работников и сменная производительность участка. Показана экономическая целесообразность производства торцевого шашечного паркета, модифицированного полимерным стабилизатором, в условиях автоклавной пропитки.

**Список литературы**

[1] Федоренчик А.С., Мохов С.П., Клоков Д.В. Технология и оборудование комплексного использования древесины. Практикум для студентов вузов. – Мн.: БГТУ, 2003. – 132 с., табл. 50, ил. 19.

**Исследование влияния способа эксфолиации  $\beta$ -хитина на механические свойства композитов на основе полиакриловой кислоты.**

**Глушкова Н. А.<sup>1,2</sup>, Богданова О.И.<sup>1,3</sup>, Истомина А.П.<sup>1,4</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>1,2</sup>, Белоусов С.И.<sup>1</sup>, Крашенинников С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский Физико-Технический Институт (ГУ), Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Московский Технологический Университет (МИТХТ), Москва, Россия

E-mail: nata\_glushkova@bk.ru

Хитин – это один из наиболее распространенных природных полисахаридов, выполняющий в живых организмах опорную и двигательную функции. Хитин в живых организмах образует фибриллы с большим характеристическим отношением длины к их диаметру и высокими механическими свойствами. Наиболее стабильная и часто встречаемая кристаллическая структура –  $\alpha$ -хитин,  $\beta$ -хитин менее распространен. В данной работе мы сфокусировались на исследовании двух способов эксфолиации  $\beta$ -хитина и их влиянии на механические свойства композитов на основе этого полисахарида и полиакриловой кислоты.

Первичная обработка заключалась в удалении белка из гладиуса кальмара путём депротеинирования в растворе 5% NaOH при комнатной температуре в течение 24 часа.

На втором этапе разработаны методы эксфолиации  $\beta$ -хитина в водном растворе с добавлением акриловой или аскорбиновой кислот. Для эксфолированного хитина были проведены реологические испытания. В результате были подобраны оптимальные концентрации акриловой и аскорбиновой кислот и время эксфолиации. Морфология эксфолированного хитина была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что процесс эксфолиации с добавлением указанных кислот не приводит к значительному разрушению аморфной фазы нативных фибрилл хитина.

Методом полимеризационного наполнения на основе полиакриловой кислоты и  $\beta$ -хитина были получены нанокомпозиты с содержанием полисахарида 1–3 %мас. Их механические свойства исследовали при контролируемой относительной влажности воздуха на универсальной разрывной машине Instron 5965 при комнатной температуре.

*Выполнено при финансовой поддержке РНФ № 17-73-10324*

**Синтез композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  на основе  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и полиакрилонитрила при термообработке на воздухе**

**Годаев Б.С.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия*

*E-mail: bain08lucky@yandex.ru*

Одной из задач при разработке композиционных материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН) и солей переходных металлов является получение контролируемых физико-химических свойств. Такие композиты представляют интерес в решении экологических проблем (загрязнение воды тяжелыми металлами), поэтому создание основ технологии синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  без применения специального оборудования (нагрев на воздухе) является актуальным с технологической и экономической точек зрения.

На УФ-спектрах раствора  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  были выявлены характерные полосы поглощения:  $\lambda_1=270$  нм,  $\lambda_2=296$  нм, отвечающие соответственно за электронный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  для групп  $\text{C}\equiv\text{N}$  в ПАН, за взаимодействие групп  $\text{C}\equiv\text{N}$  ПАН с ДМФА с последующим образованием комплексных соединений, а также полоса  $\lambda_3=366$  нм, иллюстрирующая образование  $\text{C}=\text{N}$  системы при добавлении соли Fe с дальнейшим их взаимодействием, что также подтверждают ИК-спектры пленок  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  наличием полосы  $\nu=1590$   $\text{см}^{-1}$  и увеличением фона в длинноволновой области спектра.

На ИК-спектрах пленки  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  были отмечены интенсивные пики в области  $\nu=1358, 1645$   $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о присутствии амидных групп ДМФА, уменьшение и последующее исчезновение которых происходит при нагревании до 120  $^\circ\text{C}$ , что в свою очередь подтверждается методом ДСК. Происходит смещение полос  $\nu=1070, 2242, 1590$   $\text{см}^{-1}$  в  $\nu=1060, 2214, 1538$   $\text{см}^{-1}$  с увеличением температуры пиролиза пленки, что говорит о взаимодействии Fe и  $\text{C}\equiv\text{N}$  групп. Увеличение температуры термообработки «сглаживает» спектр и уменьшает теплоту  $\Delta H$  на ДСК-кривых, что является признаком трансформации ПАН в углеродную матрицу для будущих частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Мессбауэровская спектроскопия и рентгенофазовый анализ показали фазы магнетита при 400  $^\circ\text{C}$ , что также определило температуру и время синтеза композита.

Таким образом, композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  на основе  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и ПАН при термообработке на воздухе был успешно синтезирован. Продемонстрированы основные этапы синтеза, а также поведение системы при изменении внешних условий с помощью УФ- и ИК-спектроскопий, дифференциальной сканирующей калориметрии, Мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа.

## Влияние бромированного СВМПЭ на эксплуатационные характеристики ПКМ наполненного наночастицами нитрида алюминия

Голиков А.Н., Борисова Р.В.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: a.golikov95@mail.ru, brv0901@yandex.ru

Одной из основных проблем создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) является недостаточное межмолекулярное взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем. Физико-химическая модификация существующих полимеров, их комбинация с наноразмерными частицами - один из перспективных путей создания материалов с новым необходимым комплексом эксплуатационных характеристик [1,2].

Целью исследования является разработка технологии химической модификации сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и исследование его влияния на механические и триботехнические свойства ПКМ.

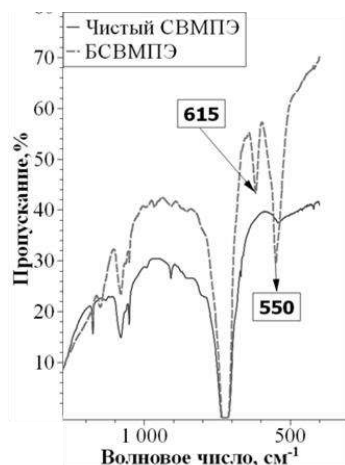


Рис. 1. ИК-спектр  
СВМПЭ и БСВМПЭ

Объектами исследований были выбраны: в качестве полимерной матрицы - СВМПЭ марки GUR 4022 с молекулярной массой более 5 млн., в качестве наполнителя наноразмерные частицы AlN. Химическая модификация СВМПЭ проводилась путем реакции галогенирования. Галогенирующий агент – раствор брома в тетрахлорметане. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие полос поглощения в области  $615\text{ см}^{-1}$  и  $550\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии связи C-Br (Рис. 1).

Содержание НЧ в ПКМ составляет 0,5 мас. %, при этом варьировалось содержание БСВМПЭ от 1,2 – 9,5%. Совмещение компонентов ПКМ проводили под воздействием УЗ в среде этанола.

Проведенные исследования показывают, что наличие БСВМПЭ улучшает физико-механические показатели на 8 – 23%, а триботехнические на 8-10% по сравнению с исходным СВМПЭ и с наполненным СВМПЭ без химической модификации.

### Литература

- [1] Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.:Химия, 1977.-304 с.
- [2] Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. –224 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6 и № 11.7221.2017/6.7.

**Использование сверхразветвленных амфифильных блок-сополимеров  
полиэфирполиола 2.2-бис(метилол)пропионовой кислоты, L-лактида и этиленоксида в  
качестве биодеструктируемых поверхностно-активных веществ**

**Гомзяк В.И., Пучков А.А.**

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: vgomzyak@gmail.com*

Синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают важное место в современной коллоидной химии и широко используются в технике и народном хозяйстве в качестве эмульгаторов, пенообразователей, диспергаторов, флотореагентов и др. Поверхностные и объемные свойства растворов ПАВ обуславливают их огромную роль в материальном производстве, процессах современных нанотехнологий, а также в различных сферах жизнедеятельности человека - от решения бытовых косметико-гигиенических проблем и фармации, до проблем, связанных с утилизацией отработанных ПАВ и охраной окружающей среды.

Агрегаты линейных амфифильных сополимеров на основе полиэтиленоксида и  $\alpha$ -гидроксикислот (например, L/(D,L)-лактида или  $\epsilon$ -капролактона) широко используются в качестве наноносителей гидрофобных лекарственных веществ, однако их коллоидно-химические свойства в литературе освещены недостаточно. Сверхразветвленные полимеры на основе гидрофобного ядра - полиэфирполиола 2.2-бис(метилол)пропионовой кислоты с  $\alpha$ -гидроксикислотами и этиленоксидом могут представлять собой новый тип биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, которые могут найти применение в самых различных областях.

В представленной работе синтезирован ряд тройных блок-сополимеров на основе сверхразветвленного полиэфирполиола 2.2-бис(метилол)пропионовой кислоты, L-лактида и этиленоксида с различным соотношением между блоками. Строение и состав синтезированных полимеров были подтверждены методами ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, ЯМР-спектроскопии. Проведен сравнительный анализ полученных из данных сополимеров наночастиц. Показано, что все полимеры характеризуются выраженными поверхностно-активными свойствами и снижают межфазное натяжение на границе углеводородный раствор ПАВ/вода до низких значений.

## **Синтез метакриловых фосфазенсодержащих мономеров**

**Горбунова Е.А., Сарычев И.А., Орлов А.В.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.*

*Менделеева», г. Москва 125047 Миусская площадь, 9.*

*E-mail: kotofey3315@gmail.com*

Акриловые полимеры нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, что обусловлено их высокой стойкостью к атмосферным влияниям и старению, прозрачностью, а также хорошей окрашиваемостью в любой цвет по сравнению с другими полимерами. Использование акриловых олигомеров в биомедицинской отрасли в качестве органической полимерной матрицы при изготовлении реставрационных материалов обеспечено высокой твердостью и механической прочностью.

Для увеличения механической прочности материала часто используют различные модифицирующие добавки. В качестве модифицирующих добавок хорошо зарекомендовали себя функциональные циклофосфазены. Включение в состав органической матрицы функциональных фосфазеновых соединений, обладающих органо-неорганической природой, позволяет увеличить прочностные характеристики акриловой матрицы, образуя с ней химические связи при полимеризации.

Данная работа посвящена синтезу фосфазеносодержащих метакриловых мономеров, с заданным количеством фосфазенового модификатора, которые выступают в качестве компонента связующего для акриловых полимерных стоматологических композиционных материалов. Помимо внедрения в органическую матрицу циклических фосфазеновых соединений для улучшения механических свойств, новизной является использование жесткоцепного метакрилового мономера.

На первой стадии гексахлорциклотрифосфазен реагирует с расчетным избытком дифенола, образуя гидроксиарилоксифосфазен. На второй стадии смесь гидроксиарилоксифосфазена и дифенола с первой стадии обрабатывают метакрилоилхлоридом, получая жесткоцепной фосфазенсодержащий метакриловый мономер с заданным количеством фосфазенового модификатора. Полученные фосфазеновые мономеры обладают более однородной структурой, по сравнению с ранее синтезированными циклолинейными олигомерами и могут быть использованы в качестве компонента связующего для стоматологических реставрационных материалов.

### **Литература**

1. Ольдржих М., Милан Т. Акриловые полимеры. М.: Химия. 1966.

**Исследование конформационного поведения полимерной цепи с полярными группами: баланс электростатических и объёмных взаимодействий**

**Гордиевская Ю. Д.**

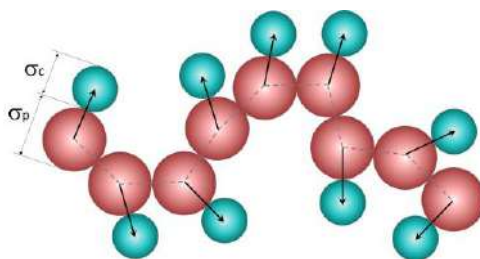
*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: gordievskaya@polly.phys.msu.ru*

В работе изучается полимерная цепь, представляющая собой последовательность свободно ориентированных диполей (Рис.1) Примерами таких систем являются ион-содержащие полимеры в малополярных растворителях[1], диэлектрические полимеры в блоке, а также полимерные цепи, имеющие в своем составе цвиттер-ионы[2].



**Рисунок 1.** Схематическое представление полимерной цепи с полярными группами.

Моделирование полимерной цепи с полярными группами проводилось методом молекулярной динамики. Анализировалось состояние системы, определяемое балансом отталкивания между звеньями и притяжением, вызванными диполь-дипольными взаимодействиями, в зависимости от полярности растворителя. Показано, что в полярном растворителе движущей силой является наличие исключенного объема полярной группы, а именно, при его увеличении цепь вытягивается. В малополярных растворителях значительную роль играет электростатическое взаимодействие, которое определяет коллапс цепи, но в случае больших значений исключенного объема цепь также находится в вытянутой конформации.

Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» и выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Литература.**

- [1] Gordievskaya Y. D., Gavrilov A. A., Kramarenko E. Y. Soft Matter, 2018, 14, pp 1474–1481
- [2] Mahalik J. P., Muthukumar M. J. Chem. Phys., 2016, 145, 074907

## **Влияние растворов электролитов на механические свойства бактериальной целлюлозы**

**Грачёв В.С.**

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*gvs94.f1@mail.ru*

Бактериальная целлюлоза (БЦ) получила широкое применение в медицинских целях и для производства нанокompозитных материалов. БЦ обладает особыми механическими и сорбционными характеристиками [1], обусловленными ее фибриллярной структурой, что требует их тщательного изучения. Кроме того, механические свойства БЦ, как и других целлюлозных материалов, могут радикально изменяться при контакте с жидкостями различного состава. Однако исследования влияния растворов электролитов, актуальные в том числе с точки зрения возможности контакта с физиологическими растворами при медицинском применении, отсутствуют. Цель настоящей работы - выяснение механизма действия воды и водных растворов электролитов на механические характеристики БЦ.

В работе использована БЦ, синтезированная продуцентом *G. hansenii* [2]. Методом СЭМ показано, что БЦ имеет сеть микрофибрилл диаметром 5-10 нм. Степень и скорость пропитки в растворах хлоридов Li, Na, K в целом симбатна лиотропному ряду катионов щелочных металлов. При механических испытаниях в режиме одноосного растяжения установлено, что модуль Юнга  $E$  и деформация до разрушения  $\epsilon_c$  для осушенных образцов БЦ составляют 2,8 ГПа и 3% соответственно. При пропитке БЦ насыщенным раствором LiCl величины  $E$  и  $\epsilon_c$  практически не отличаются от величин для сухих образцов. При пропитке водой и раствором KCl происходит снижение модуля Юнга до 1-1,5 ГПа и увеличение разрывной деформации до 8-10%. Долговечность целлюлозы, пропитанной раствором LiCl, составляет 5,5 мин при нагрузке 300 г, что на порядок больше, чем долговечность при пропитке водой и раствором KCl. По-видимому, ослабление действия воды при растворении электролитов, содержащих положительно гидратирующиеся ионы  $Li^+$  и  $Na^+$ , связано с ослаблением трансляционного движения ее молекул [3].

### **Литература**

- [1] Scionti G. Mechanical Properties of Bacterial Cellulose Implants. // MSc Thesis: Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2010.
- [2] Gromovykh T.I. et al. Bacterial Cellulose Synthesized by *Gluconacetobacter Hansenii* for Medical Applications. // Appl. Biochem. and Microbiol. 2017, Vol.53, #1, pp.59-66.
- [3] Rodnikova M.N. Negative hydration of ions. // Russian Journal of Electrochemistry. 2003. V. 39. №2. P. 192-197.



**Особенности контролируемой полимеризации глицидил- и  
2-гидроксиэтилметакрилата под действием систем на основе рутенакарборанов**

**Грушин П.Н.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.*

*Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: pavel.gru@mail.ru*

Важным и перспективным направлением развития синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Ее главным преимуществом является возможность синтеза гомо- и сополимеров статистического и блочного строения с заранее заданными молекулярно-массовыми характеристиками и физико-химическими свойствами, требуемыми для применения в микро- и оптоэлектронике, машиностроении, медицине и других областях. Особый интерес в плане синтеза новых полимеров представляют функциональные мономеры, в том числе благодаря возможности проведения химической модификации за счет полимераналогичных превращений. В данной работе были исследованы особенности гомополимеризации глицидилметакрилата (ГМА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) по механизму контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP).

С использованием ранее разработанных каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения была успешно проведена гомополимеризация указанных мономеров. В качестве катализатора использовался комплекс  $3\text{-Cl-3,3,8-(k}^2\text{-Ph}_2\text{(CH}_2\text{)}_n\text{PPh)}\text{-}\mu\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-o)-кклозо-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ , инициатором служил  $\text{CCl}_4$ , а активатором – изопропиламин. Процесс проводился при температуре  $60^\circ\text{C}$  в случае ГМА и  $30^\circ\text{C}$  для более активного ГЭМА. Полимеризация характеризуется равномерным ростом молекулярных масс с возрастанием конверсии, при этом абсолютные значения хорошо согласуются с теоретически рассчитанными величинами. Кривые молекулярно-массового распределения унимодальны, а коэффициенты полидисперсности находятся на уровне 1.5-1.6. Достоинством предложенного метода является использование катализатора в соотношении 1:10000 по отношению к мономеру.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1142.2017.3).

**Особенности радикальной сополимеризации *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты в растворителях разной полярности в присутствии тритиокарбонатов**

**Губина Н.С.<sup>1</sup>, Левина Ю.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

<sup>2</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

В последние несколько десятилетий амфифильные сополимеры разной архитектуры находят применение в различных областях, что связано с их способностью к самоорганизации в селективном растворителе. Среди известных методов их получения, наиболее перспективным является радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Этот метод активно применяют для получения амфифильных блок-сополимеров, однако в меньшей степени он разработан для синтеза амфифильных градиентных и статистических сополимеров.

Недавно было показано, что относительная активность разнополярных мономеров в ОПЦ-процессе может меняться в зависимости от полярности среды. Это дает возможность направленного синтеза сополимеров одинакового состава, но с разным распределением звеньев в цепи. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование влияния природы растворителя на закономерности ОПЦ-сополимеризации акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата в массе, 1,4-диоксане и N,N-диметилформамиде. В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтритиокарбонат (БТК) и полимерные тритиокарбонатные ОПЦ-агенты – полибутилакрилат (ПБА) и полиакриловую кислоту (ПАК), полученные с его участием.

Установлено, что скорость ОПЦ-сополимеризации эквимольной смеси мономеров уменьшается в ряду: в массе < 1,4-диоксан < ДМФА. Для всех исследованных систем наблюдается линейный рост среднечисленной молекулярной массы сополимеров с конверсией и понижение коэффициента полидисперсности сополимеров. Исследование состава сополимеров, образующихся на начальных конверсиях, показало различие в относительной активности мономеров в зависимости от природы реакционной среды.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00131).

**Пленочные покрытия из нестехиометрических комплексов полиметакриловой кислоты с четвертичными аммониевыми солями, содержащими длинноцепной алкильный заместитель**

**Гусаров М.В.**

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

*E-mail: gusarovmv@mail.ru*

В настоящей работе синтезированы полимер-коллоидные комплексы (ПКК) полиметакриловой кислоты (ПМАК) с различной степенью нейтрализации карбоксильных групп гидроокисью натрия с диметилалкил( $C_{10}$  и  $C_{12}$ )бензиламмонийбромидами.

Элементным анализом и ИК-спектроскопией было подтверждено, что при таком способе синтеза образуются нестехиометрические комплексы (НПКК), состав которых изменяется симбатно с изменением степени нейтрализации ПМАК. Показано, что все синтезированные комплексы содержат не связанные с полимерной цепью электростатическим взаимодействием ассоциированные молекулы аммониевой соли.

Изучена растворимость синтезированных НПКК в растворителях различной природы и показано, что она зависит от степени нейтрализации ПМАК, содержания ассоциированных молекул аммониевой соли и длины алкильного радикала в последней. Изучены свойства пленочных покрытий из синтезированных НПКК как на полярных, так и неполярных поверхностях. Показано, что твердость этих покрытий уменьшается с увеличением степени нейтрализации ПМАК и увеличением содержания в НПКК ассоциированной аммониевой соли и мало зависит от длины алкильного заместителя в аммониевом соединении. Краевой угол смачивания на границе раздела образец-вода-воздух зависит от природы растворителя, из которого формируются покрытия.

Оказалось, что НПКК, полученные при концентрации аммониевой соли ниже ККМ, содержат меньше ассоциированных молекул аммониевой соли и покрытия, сформированные из них, имеют больший краевой угол смачивания и большую твердость.

Все синтезированные ПКК обладают биоцидными свойствами. Покрытия из комплексов полученных из ПМАК со степенью нейтрализации от 40 до 100 % и диметилдодецилбензиламмонийбромидом полностью подавляют рост грибов.

**Исследование надмолекулярной структуры амфифильных блок-сополимеров на основе 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициатора с различным содержанием концевых оксиэтиленовых звеньев**

Джаббаров И.М., Файзулина З.З. Сазонов О.О., Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия,*

*г. Казань,*

*davletbaeva09@mail.ru*

Целью данной работы является исследование влияния периферийных блоков оксида этилена в составе макроинициатора, представляющего собой калий-замещенные блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена с содержанием концевых полиоксиэтиленовых (ПОЭ) составляющих 15%, 20%, 30% и 40%, на особенности полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), на формирование надмолекулярной структуры и свойства полимеров.

Для исследования особенностей надмолекулярной организации серии пленочных пористых полимерных материалов были использованы методы измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических и механических потерь. Было установлено, что при формировании надмолекулярной структуры полимеров происходит микрофазовое разделение не только гибкоцепного и жесткоцепного блоков, но и выделение в собственную микрофазу полиоксипропиленовой и полиоксиэтиленовой составляющих. Так, при содержании ПОЭ в области 30-40% упаковка жестких блоков является более рыхлой вследствие того, что полиоксиэтиленовая и полиоксипропиленовая составляющая сосуществуют в общем микрофазовом состоянии.

Разделение полиоксипропиленовой и полиоксиэтиленовой составляющих при содержании ПОЭ 15-20% ведет к каркасной упаковке О-полиизоцианатных сегментов с меньшими возможностями для проявления свойств гибкоцепной составляющей.

**Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии  
полипропиленоксида**

***Должников В.С.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vdolzchnikov@gmail.com*

Ранее в нашей лаборатории было показано, что системы полипропиленоксид (ППО) – полиметилметакрилат (ПММА) являются хорошей прозрачной матрицей для нанокомпозитов с квантовыми точками. Введение квантовых точек проводят путём полимеризации их дисперсии в мономере. Поэтому изучение кинетических особенностей полимеризации в присутствии ППО является актуальной задачей.

Предварительные термомеханические исследования показали, что ППО (450 г/моль) является пластификатором для ПММА. Из литературы известны лишь отрывочные сведения о кинетике полимеризации в присутствии пластификаторов и молекулярно-массовых характеристиках полученных образцов [1, 2]. Таким образом, целью нашей работы является изучение кинетики полимеризации ММА в присутствии ППО, определение молекулярно-массового распределения, а также их связь с динамометрическими и термомеханическими характеристиками полученных образцов.

Изучение кинетики полимеризации ММА в присутствии ППО проводили с помощью метода изотермической калориметрии. Кинетические результаты, полученные для различных содержаний ППО, показывают аномальное поведение при низких содержаниях и сдвиг гель-эффекта в область с большей конверсии при их увеличении, что делает эту систему очень перспективной для дальнейшего исследования и развития.

**Благодарности**

Автор выражает свою благодарность руководителю к.х.н. доценту Жирнову А.Е.

**Литература**

- [1] Ефимов А.Л., Бугрова Т.А., Дьячков А.И. Кинетика накопления макрорадикалов при полимеризации метакрилатов в массе. //Высокомолек. соед.- 1990.- Т.32 (А).- №11.- С. 2296-2301.
- [2] Kurmaz S.V., Kochneva I.S., Perepelitsina E.O., Ozhiganov V.V., Bubnova M.L. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of low-molecular-weight poly(methyl methacrylate). // Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, Vol. 81, No. 7, pp. 1155–1159.

**Синтез и исследование сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола с группами триметиламина и моноэтаноламина для извлечения компонентов липидного спектра из плазмы**

***Дорская Е.В.***

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

*E-mail: edrhtu@mail.ru*

На протяжении последнего десятилетия по данным Росстата болезни системы кровообращения устойчиво занимают лидирующую позицию среди причин смертности населения в России. Атеросклероз является фактором риска возникновения данных патологий, в том числе ишемической болезни сердца и цереброваскулярных болезней, приводящих к инфарктам и инсультам соответственно. Зачастую подобные состояния вызваны нарушением липидного обмена, в частности повышенным содержанием холестерина липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ЛПНП и ЛПОНП). Эффективно извлекать данные компоненты позволяет метод плазмосорбции.

Целью настоящего исследования было создание сорбентов, обладающих высокой степенью извлечения холестерина ЛПНП и ЛПОНП. Были синтезированы и апробированы на плазме *in vitro* два сорбента ЛБ27 и ЛБ29 на основе сополимера стирола и дивинилбензола с группами триметиламина и моноэтаноламина. Синтез проводился путем выдерживания анионита Lewatit Monoplus M 500 в Cl-форме в растворе моноэтаноламина при 65 °С в течение 1 часа. Для ЛБ27 в качестве растворителя использовалась вода, для ЛБ29 – смесь воды с пропиленгликолем (1:1 по объему).

Полученные сорбенты показали весьма высокие сорбционные характеристики. Так, ЛБ29 занял первое место среди широкого ряда ранее исследованных авторами сорбентов (порядка 60 образцов различных классов) по емкостям по триглицеридам, общему холестерину, сумме ЛПНП и ЛПОНП (13,0; 20,7 и 13,6 мкмоль/г соответственно). Для ЛБ27 данные показатели составили 7,46; 13,0 и 8,77 мкмоль/г соответственно. Общий коэффициент распределения, рассчитанный по формуле  $K = \frac{K_{TG} + K_{ЛПНП} + K_{ЛПОНП}}{K_{ЛПВП}}$ , где  $K_{TG}$ ,  $K_{ЛПНП}$ ,  $K_{ЛПОНП}$ ,  $K_{ЛПВП}$  – коэффициенты распределения между твердой и жидкой фазами триглицеридов, холестерина низкой, очень низкой и высокой плотности, составил для ЛБ27 – 2,67, для ЛБ29 – 2,57. Данное исследование может способствовать повышению качества плазмосорбционных технологий, применяемых в клинической практике, а также снижению их стоимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58015X0004.

**Смеси полистиролсульфоната натрия с неионизованной полиакриловой кислотой в разбавленных и полуразбавленных водных растворах**

***Ефремов В.В.***

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [Yevv95@gmail.com](mailto:Yevv95@gmail.com)*

Интерполиэлектrolитные комплексы (ИПЭК) представляют собой продукты реакций между полиэлектролитами, стабилизированные системой нековалентных межцепных связей. К настоящему времени подробно изучены ИПЭК, образованные противоположно заряженными полиэлектролитами в разбавленных растворах. Значительно меньше информации имеется об ИПЭК в полуразбавленных растворах. Между тем, именно в этом концентрационном режиме формирование комплексов является мощным рычагом управления реологическими свойствами растворов полиэлектролитов. В работах нашей научной группы было впервые показано, что неионизованная полиакриловая кислота (ПАК) способна образовывать комплексы с поликатионами за счет ион-дипольных взаимодействий между карбоксильной группой ПАК и положительно заряженными функциональными группами поликатиона, такие комплексы оказались термочувствительными. В данной работе исследованы смеси неионизованной ПАК и полианиона – полистиролсульфоната натрия (ПСС). Целью работы было установление факта образования ИПЭК, а также изучение влияния комплексообразования на реологические свойства растворов. В разбавленных растворах образование ИПЭК доказано методами потенциометрии и светорассеяния: статического и динамического. В полуразбавленном режиме исследования проводили методами капиллярной и ротационной вискозиметрии, а кроме того методом виброреометрии. Установлено, что изменение концентрационного режима кардинально меняет реологические свойства таких систем. Если в разбавленных растворах вязкость практически не зависит от состава смеси, то в полуразбавленном режиме вязкость комплексов превышает вязкость исходных полимерных компонентов более чем на порядок и резко растет с ростом концентрации, кроме того, наблюдается сужение концентрационной области полуразбавленных растворов без зацеплений. Зависимости приведенной вязкости, динамической вязкости, наибольшей ньютоновской вязкости, вязкого и упругого модулей от состава смеси проходят через максимум при соотношении компонентов  $[ПСС]:[ПАК]=2:3$ , что соответствует наиболее полному структурированию полуразбавленного раствора комплекса. Таким образом, в работе были впервые получены ИПЭК, образованные неионизованной ПАК и полианионом. Показано, что комплексообразование позволяет обратимо регулировать вязкость полуразбавленных растворов смесей в широких пределах.

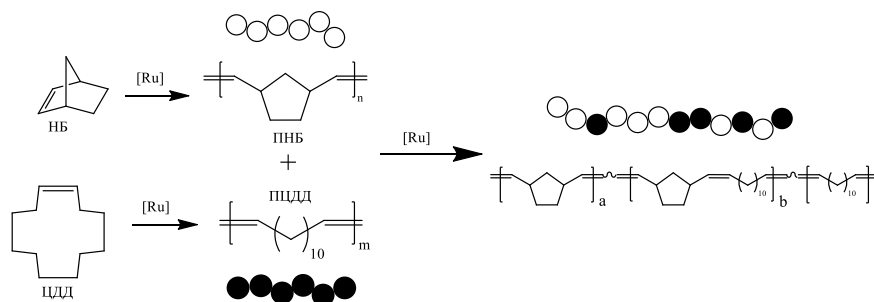
# Исследование межцепной реакции кросс-метатезиса в смеси полинорборнена и полициклододецена под действием Ru-катализатора Граббса 1-ого поколения

*Жигарев В.А., Денисова Ю.И.*

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

*E-mail: zhigarev@ips.ac.ru*

Статистические мультиблок-сополимеры (СМБС) – класс полимеров, сочетающих в себе свойства сомономеров и обладающих улучшенными механическими характеристиками и термодинамической совместимостью по сравнению с полимерными смесями. В данной работе развивается новый подход к синтезу СМБС норборнена с использованием малоизученной реакции кросс-метатезиса между полимерами. Ранее на примере полинорборнена (ПНБ) и поли(циклооктена) было показано, что реакция кросс-метатезиса полимеров позволяет получать СМБС норборнена (НБ) и циклооктена, которые невозможно получить из мономеров из-за их существенно разной полимеризационной активности, вызванной большой разницей в напряженности циклов НБ и циклооктена, раскрываемых в ходе полимеризации. [1,2]. Мы впервые получили СМБС из еще более сложной пары - НБ и циклододецен (ЦДД). С выходом 96% впервые синтезирован высокомолекулярный кристаллический полициклододецен (ПЦДД). Реакция кросс-метатезиса ПНБ и ПЦДД осуществлена с использованием коммерчески доступного катализатора Граббса 1-го поколения,  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ , в хлороформе при повышенной температуре ( $40^\circ\text{C}$ ), вследствие ограниченной растворимости ПЦДД при комнатной температуре.



Изучено влияние времени реакции, температуры, соотношения исходных гомополимеров и концентрации катализатора на длину блоков получаемых сополимеров НБ-ЦДД. Все синтезированные новые мультиблок-сополимеры охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ГПХ, ДСК.

*Работа осуществлена при поддержке РНФ, проект № 17-73-10450.*

[1] Denisova Yu.I., Gringolts M. L., Peregudov A. S., et al. Beilstein J. Org. Chem. 2015, 11, 1796

[2] Gringolts M.L. et al. Eur. Polym. J. 2017, №86. p. 143–153.



**Разработка мембран на основе полиакрилонитрила для натрий-ионных аккумуляторов**

***Забиров Ш.А.***

*Факультет наук о материалах, Московский Государственный Университет им.*

*Ломоносова, Москва, Российская Федерация*

*sham.zabirov@gmail.com*

Многие современные электронные устройства питаются от литий-ионных аккумуляторов, которые обладают высокой емкостью, безопасностью, долговечностью, но из-за ограниченных запасов лития сырье для их производства дорожает. В качестве одной из альтернативных систем хранения энергии предлагаются натрий-ионные аккумуляторы, работающие по такому же принципу, но использующие натрий в качестве переносчиков заряда. Сейчас активно исследуются материалы (для анодов, катодов и сепараторов) для натрий-ионного аккумулятора, не уступающего характеристиками литий-ионному.

В данной работе были изучены химико-физические и электрохимические свойства гель-полимерного электролита на основе полиакрилонитрила для натрий-ионных аккумуляторов. Гель-полимерный электролит имеет следующие преимущества: высокая ионная проводимость (до 3 мСм/см), высокая адгезия к электродам, абсорбция органических растворителей. Преимущества мембран из полиакрилонитрила по сравнению с другими гель-полимерными сепараторами: удобство производства, стабильность мембран до 4,6 В.

Основные этапы данной работы составили: получение гелей на основе полиакрилонитрила и пропиленкарбоната, построение фазовой диаграммы ПАН/ПК/NaClO<sub>4</sub>, изучение реологических особенностей растворов и исследование электрохимических свойств мембран.

Нами была построена трехфазная диаграмма в зависимости от температуры смеси. В частности, было показано, что формирование раствора происходит при 70-90°С в зависимости от количества взятого полимера. Кроме того, мы продемонстрировали увеличение вязкости растворов полиакрилонитрила при увеличении в них концентрации перхлората натрия и сополимера (полиметилакрилата).

Ион-проводящие свойства мембраны были оценены с помощью электрохимической импеданс спектроскопии.

Мембрана с наиболее высокими характеристиками была исследована в прототипе натрий-ионного аккумулятора.

## Формирование и свойства эпоксидно-кремнеземных композитов

*Загреба В.А., Сайфутдинова М.В.*

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк*

*sayfutdinovam@list.ru*

Развитие науки и техники требует не только расширения областей применения композиционных материалов, но и создания новых систем, являющихся термостабильными, обладающих высокими оптическими характеристиками, химической стойкостью и механической прочностью. Золь-гель метод перспективен вследствие высокой химической однородности синтезируемых многокомпонентных систем на молекулярном уровне, а также возможности получения различных типов продуктов высокой чистоты. Целью работы было получение эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения и изучение их устойчивости к термоокислительной деградации.

В качестве исходных соединений для получения эпоксидного полимера и полимерной матрицы композитов использовали эпоксидную смолу ЭД-20 и аминный отвердитель ANCAMINE 2579. Диоксид кремния формировали *in situ* двумя разными способами. При одном из них к тетраэтоксисилану (ТЭОС) добавляли определенное количество воды для предварительного формирования золя частиц кремнезема. Затем к полученному золю добавляли вещества для формирования эпоксидной полимерной матрицы, а также растворитель для повышения совместимости всех компонентов композиции. При втором способе получения композитов тетраэтоксисилан и аминный отвердитель вводили непосредственно в эпоксидную смолу. Содержание влаги в исходном полиамине было достаточным для протекания процессов гидролиза и последующей конденсации прекурсора. Содержание кремнеземного наполнителя составляло 0,5–10 масс. %, исходя из количества вводимого тетраэтоксисилана. Эпоксидно-кремнеземные композиты получали между стеклянными пластинками, обработанными антиадгезивом. Толщина пленочных образцов составляла 200 мкм. Газовольюметрическим методом изучена устойчивость полученных эпоксидных композитов к высокотемпературному окислению кислородом. При введении кремнийоксидного наполнителя на кинетических кривых поглощения кислорода появляется период индукции, продолжительность которого составила 10–27 минут в зависимости от содержания диоксида кремния. При этом прослеживается тенденция к увеличению продолжительности периода индукции окисления с повышением содержания кремнеземного наполнителя. Композиты, содержащие небольшое количество наполнителя, оказались более устойчивыми к окислительному процессу по сравнению с ненаполненным полимером: максимальная скорость поглощения кислорода композитами снижается.

**Физико-химические свойства гидрогелей на основе поли(N-изопропилакриламида) с добавками биологически активных веществ**

**Зарипова Ю.Ф.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия*

*yulia.zaripova@mail.ru*

Чувствительные гидрогели являются одним из наиболее часто рассматриваемых средств для направленной и контролируемой доставки биологически активных веществ. В биомедицине способом регулирования высвобождения лекарственного средства чаще всего является температура. Структура поли(N-изопропилакриламида) (сокращенно PNIPА) подвергается обратимому разрушению при 34°C, то есть при температуре, близкой к температуре человеческого тела. По этой причине гидрогели на основе PNIPА могут использоваться для адресной доставки лекарств. [1, 2]

Исследования PNIPА гелей с добавками биологически активных веществ в первую очередь направлены на разработку новых эффективных систем доставки лекарств. Добавки влияют на свойства геля, при этом возможно изменение и структуры. И именно структурные факторы будут во многом определять эффективность доставки лекарств. Все это требует комплексного исследования для оценки перспективности применения гидрогелей.

В данном исследовании с помощью методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что структура геля обратимо разрушается при повышении температуры с выделением воды и добавки БАВ. Обнаружено, что температура разрушения гидрогеля зависит от природы и концентрации добавки. Также показано, что введение добавки приводит к изменению прочности межмолекулярных взаимодействий в гидрогеле.

На основе полученных данных можно сказать, что гидрогели на основе PNIPА могут быть перспективными в качестве средств доставки лекарственных препаратов. Однако для того, чтобы этот процесс был эффективным, нужно правильно подобрать соотношение геля: БАВ.

**Литература**

- [1] Manek E. Host-guest interactions in poly(N-isopropylacrylamide) gel. // J Therm Anal Calorim. 2015.
- [2] Hu Yan. Potential application of poly(N-isopropylacrylamide) gel containing polymeric micelles to drug delivery systems. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2005. P. 142-146.

**Антистатическая бензостойкая самогрунтующаяся эпоксидная эмаль для  
нефтеперерабатывающей промышленности**

*Зеленская А.Д.*

*ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия*

*aleksandra\_zel@mail.ru*

В соответствии с модернизацией одной из важнейших отраслей экономики нашей страны - нефтеперерабатывающей, в рамках программ импортозамещения был поставлен комплекс задач, предусматривающих развитие нового резервуарного парка хранения и средств транспортирования различных видов топлив, удовлетворяющих современным требованиям конструкционной надёжности, противопожарной безопасности, топливостойкости и антикоррозионной защиты. Эти задачи обеспечиваются, в том числе и применением специальных лакокрасочных материалов, формирующих полифункциональные покрытия, спрос на производство которых растёт с каждым годом.

Так появилась идея создания лакокрасочного материала, одновременно обладающего антистатическими, бензостойкими и антикоррозионными свойствами, позволяющего заменить типовую систему покрытий, состоящую из грунтовочных и финишных композиций, способствуя экономии средств, времени и ресурсов. В качестве плёнообразователя была выбрана эпоксидиановая смола (массовая доля эпоксидных групп 6,8-8,3 %), широко представленная на современном рынке, и позволяющая максимально обеспечить технологические и эксплуатационные свойства разрабатываемого покрытия. В качестве функциональных добавок применены электропроводящие, пластифицирующие, ингибирующие, химстойкие неорганические пигменты в оптимальных концентрациях. Анализ литературы и экспериментальный опыт самостоятельной научно- исследовательской работы позволил разработать базовый цикл создания рецептуры антистатической бензостойкой самогрунтующейся эпоксидной эмали, включая концептуальную (функциональную) и математическую модели, балансовую и загрузочную рецептуры. Разработанная эмаль удовлетворяет отраслевым требованиям, а также обладает ценным комплексом свойств покрытий на ее основе: адгезия по методу решетчатых надрезов 1 балл, прочность при изгибе 1 мм, прочность при ударе не менее 40 см, стойкость к статическому воздействию бензина и воды не менее 1000 часов. Сырьевые компоненты доступны, их производство находится в пределах РФ, а качество полученной эмали не уступает импортным аналогам, способствуя минимизации затрат и времени технологических циклов.

Автор выражает благодарность к.т.н. Федяковой Н.В. за помощь в постановке эксперимента.

## **Диффузия лекарственных веществ - неэлектролитов из полимерной матрицы**

**Зидиханова Л.Ф.**

*магистрант 1 года обучения*

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия*

*e-mail:zidihanovaliliya@mail.ru*

Полимеры полиэлектролитной природы в качестве носителя лекарственных веществ (ЛВ) представляют особый интерес. Во-первых, полиэлектролиты являются физиологически активными полимерами, например, хитозан (ХТЗ). Во-вторых, наличие заряда на полимерной цепи ХТЗ позволяет расширить круг возможных модификаторов полимерной матрицы за счет веществ, представляющих собой низкомолекулярные соли (электролиты). Их введение в хитозановую матрицу вызывает существенные изменения в кинетике высвобождения ЛВ, вследствие закономерного влияния низкомолекулярных электролитов на конформационное и надмолекулярное состояние полиэлектролита ХТЗ. В качестве таких низкомолекулярных модификаторов могут выступать и сами ЛВ.

Целью данной работы стало изучение диффузии ЛВ, представляющих собой не электролиты, из матрицы на основе ХТЗ, по сравнению с диффузией ЛВ, представляющих собой низкомолекулярные электролиты.

В качестве объектов исследования использовали хитозан (ХТЗ) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный путем щелочного деацетилирования крабового хитина с молекулярной массой 334 000 (степень деацетилирования – 84%) и лекарственные вещества-неэлектролиты – левомецетин (ЛМ) и диоксидин (ДО).

Ранее было показано, что процесс сорбции паров воды пленкой ХТЗ подчиняется аномально-диффузионному режиму. Введение лекарственных веществ не электролитов – левомецетина и диоксицина не приводит к изменению режима сорбции, в отличие от изученных ранее систем ХТЗ-амикацин и ХТЗ-гентамицин. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии на начальном и конечном участке кинетической кривой ( $D_a^s < D_b^s$ ), также свидетельствуют о том, что процесс поглощения паров воды пленками ХТЗ-ЛМ и ХТЗ-ДО происходит в аномальном режиме.

Для модифицирования пленок ХТЗ-ЛМ и ХТЗ-ДО и придания им нерастворимости в воде были использованы известные подходы - изотермический отжиг и обработка сформированной пленки раствором гидроксида натрия (NaOH). Модифицирование матрицы сказалось не только на скорости процесса диффузии, но и на ее режиме. Определение показателя  $n$ , характеризующего режим диффузии, показывает, что для всех систем наблюдается смена режима диффузии с аномального на псевдонормальный.

**Молекулярно-массовые характеристики полиимидов, полученных каталитической автополиконденсацией мономера АВ**

**Иванов Е.В.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>, Солдатова А.Е.<sup>2</sup>, Абрамов И.Г.<sup>3</sup>**

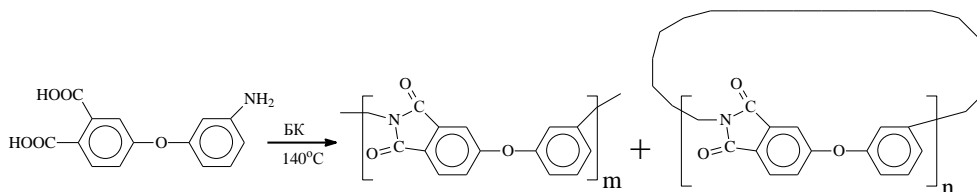
<sup>1</sup>Московский Технологический Университет, ИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Россия

E-mail: ivanovev0308@gmail.com

Методом ГПХ исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов полиэфиримида (ПЭИ), полученных ранее разработанным методом автополиконденсации мономера АВ - 3-аминофеноксифталевой кислоты (АФФК), в расплаве бензойной кислоты [1]. Установлено, что образцы, полученные при 140°C при длительности реакции 2 часа и концентрации мономера в исходной смеси 10% вес. имеют широкое ММР ( $M_w/M_n=4$ ), причем на кривой ГПХ хорошо различимы высокомолекулярная и низкомолекулярная мода. Методом масс-спектрометрии MALDI-TOF установлено, что низкомолекулярная фракция состоит, в основном, из смеси циклического тримера и тетрамера.



Образование значительного количества (до 20%) низкомолекулярных циклических олигомеров связано с тем, что 100% всех растущих олигомерных цепей имеют две концевые группы А и В, способные реагировать друг с другом. Показано, что соотношение высокомолекулярных и низкомолекулярных циклических продуктов может быть сдвинуто в сторону растущих цепей путем увеличения концентрации АВ в исходной системе. Установлено также, что заметное сужение ММР синтезированных ПЭИ может быть достигнуто введением в систему добавок типа В<sub>n</sub>, где В - активная аминогруппа, реагирующая с ангидридной группой (А), образующейся из фталевого фрагмента мономера АВ.

### Литература

[1] Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Kuznetsov A.A., Smirnov A.V., Abramov I.G. New AB Polyetherimides Obtained by Direct Polycyclocondensation of Aminophenoxy Phthalic Acids, High Performance Polymers. 2004, № 16, p. 505-514

**Гидролитическая деструкция полилактида, деформированного по механизму  
крейзинга**

***Иванова О.А.***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: olga12hf@gmail.com*

Полилактид (ПЛ) – биоразлагаемый полиэфир, используемый в качестве упаковки и биомедицинских материалов. Необходимо исследовать факторы, влияющие на скорость деструкции ПЛ, что позволит создавать материалы с контролируемым временем разложения.

В данной работе рассмотрено влияние структурно-механической модификации ПЛ по механизму крейзинга на скорость его гидролитической деструкции в среде фосфатного буфера PBS (10 мМ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,15 М  $\text{NaCl}$ ; pH=7,4) при  $T=37^\circ\text{C}$ . Исследовали аморфную пленку ПЛ и пленки, вытянутые в 50% водно-этанольном растворе на 80%, ПЛ-80% (фибрилярно-пористая структура) и 350%, ПЛ-350% (коллапс крейзованной структуры).

Методом ГПХ было обнаружено, что за 6 недель недеформированная пленка незначительно изменила свои молекулярно-массовые характеристики. Поведение деформированных пленок оказалось иным. Деструкция ПЛ начинает протекать уже в процессе крейзинга в гидролитически активной среде. Особенно это заметно для пленки, деформированной на 350%, для которой значение молекулярной массы снизилось примерно на 30%. В среде PBS у образца ПЛ-80% значение молекулярной массы в течение месяца уменьшалось, а затем вернулось к исходным значениям. Выдвинуто предположение, что наиболее активно деструкция протекает в крейзах и сопровождается разрушением и вымыванием из них фибриллизированного материала.

Исследовали изменение механических свойств образцов ПЛ в процессе деструкции. Прочность недеформированных пленок за 6 недель не изменилась. Деформированные по механизму крейзинга пленки значительно потеряли свою прочность. Наиболее интенсивно охрупчивались образцы ПЛ-80% - через 1 неделю их разрывное удлинение не превышало 1%. Для ПЛ-350% наиболее значительное уменьшение прочности (в 2 раза) и разрывного удлинения (в 4 раза) наблюдали после двухнедельного выдерживания в PBS.

Таким образом, полученные результаты действительно позволяют рассматривать структурно-механическую модификацию полилактида по механизму крейзинга в качестве эффективного метода регуляции времени деструкции полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00504.

**Кратковременная полимеризация изопрена под действием неодимового катализатора в условиях быстрого инициирования**

**Исламова Г.И., Стяжкин Д.В., Плотникова Н.В., Сагитова Г.Ф.**

*Уфимский Институт химии – ОСП ФГБНУ УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

*E-mail: gulshat.islamova.2017@mail.ru*

Проведены исследования кратковременной полимеризации изопрена под действием неодимового катализатора  $\text{NdCl}_3 \times 2.98i\text{-PrOH-Ali-Bu}_3$  при различной концентрации мономера. Показано что, если начальная концентрация мономера не превышает 0.03 моль/л, то процесс полимеризации полностью завершается как минимум за 0.1 с. При повышении концентрации мономера до 0.05 моль/л наблюдается некоторая задержка во времени достижения полной конверсии до 0.6 с. Эта тенденция усиливается при дальнейшем повышении начальной концентрации мономера. Так, в диапазоне концентраций 0.1 до 2 моль/л в исследуемом диапазоне кратковременной полимеризации полная конверсия не достигается.

Для интерпретации полученных данных проведено исследование кинетических уравнений с использованием  $\delta$ -функции Дирака и ее свойств, что дало основание предложить непрерывный кинетический механизм полимеризации в условиях быстрого инициирования. Исходный катализатор характеризуется определенным высоким значением активности в реакции инициирования  $a_i$ , которое для исследуемого катализатора составляет  $610 \text{ мин}^{-1}$ . Это значение определяет практически мгновенное инициирование, которое переходит в быструю стадию роста полимерных цепей, где катализатор имеет активность  $a_p$ . На самых ранних стадиях полимеризация протекает при условии  $a_i \approx a_p$ . В эти моменты с высокой скоростью полимеризуется определенное количество мономера. Если на этом этапе количество молекул мономера не исчерпывается, то по мере накопления некоторого количества полимера дальнейший рост полимерных цепей происходит с постепенным снижением активности в реакции мономера. Так к 1 мин полимеризации активность катализатора в реакции роста снижается до  $0.117 \text{ мин}^{-1}$ .

Причина такого снижения активности катализатора может быть объяснена на основе модели polymer flow, в которой полимеризационная система представляется как совокупность микрореакторов с наноразмерными частицами катализатора, находящихся в растворе полимера. После быстрого формирования определенного количества полимера, для дальнейшего роста мономеру необходимо преодолеть стационарные диффузионные ограничения в образовавшихся микрореакторах. Это будет приводить к снижению активности катализатора и увеличению времени ожидания предельной конверсии мономера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол\_а\_дк № 16-33-60119.



## **Стабильность суспензий нанокристаллов $\alpha$ -хитина, полученных методом ТЕМРО-окисления**

***Истомина А.П.<sup>1,3</sup>, Богданова О.И.<sup>1,2</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>1,2</sup>***

*<sup>1</sup>Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

*<sup>3</sup>Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

*E-mail: lina.aspirant@yandex.ru*

Хитин - второй по распространённости биополимер после целлюлозы, активно используется как нанонаполнитель для полимерных композитов благодаря своим свойствам [1]. Метод ТЕМРО-окисления позволяет получать как нанокристаллы, так и нановолокна хитина. При этом за счёт окисления поверхности частиц гидроксильные группы превращаются в карбоксильные, что придаёт поверхности в щелочной среде отрицательный заряд, улучшая стабильность суспензий. Поскольку при создании нанокомпозитов важным является распределение частиц в полимерной матрице, вопрос стабильности суспензий нанокристаллов  $\alpha$ -хитина требует рассмотрения.

В течение 16 недель были исследованы 4 группы суспензий нанокристаллов  $\alpha$ -хитина (концентрация хитина 7,6 мг/мл): 1) с азидом натрия (концентрация 0,2 масс. %) в качестве биоцида при комнатной температуре; 2) с азидом натрия при 4 °С; 3) без азидов натрия при комнатной температуре; 4) без азидов натрия при 4 °С.

Морфологию наночастиц и ее изменение исследовали посредством метода АСМ. В течение 16 недель геометрические размеры нанокристаллов не изменяются. Изменения в химическом строении контролировались методом ИК-спектроскопии. На всём протяжении хранения изменений в химической структуре образцов не наблюдается.

С помощью метода DLS следили за изменением гидродинамического диаметра частиц. На 10 неделе хранения у всех образцов заметно увеличивается гидродинамический диаметр, появляется бимодальность в распределении частиц по размерам.

В результате проведенных исследований нами установлено, что суспензии нанокристаллов  $\alpha$ -хитина, полученные методом ТЕМРО-окисления, стабильны до 10 недель. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-73-10324.

### **Литература**

[1] Zeng J-B., He Y-S., Li S-L., Wang Y-Z. Chitin whiskers: An overview // *Biomacromolecules*. 2011. 13. P. 1-11.

## Исследование полимеризации $\epsilon$ -капролактона в присутствии гидроксилсодержащих соинициаторов различной функциональности

**Карасева С.А., Ботвин В.В.**

*студент 4 г/о; аспирант 3 г/о*

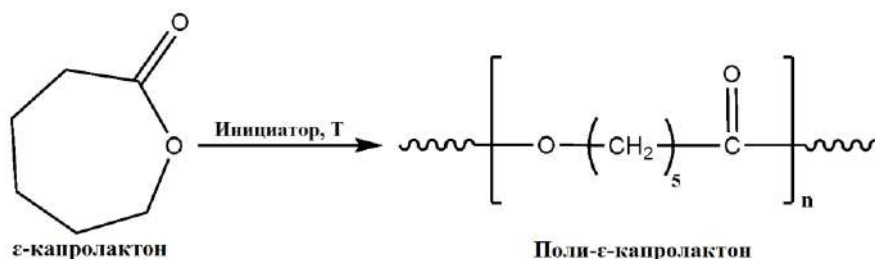
*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

*E-mail: svetlana\_karasyova\_1997@mail.ru*

В настоящее время в медицине остро стоит вопрос поиска и разработки новых функциональных материалов на полимерной основе, которые должны обладать биосовместимыми и биodeградируемыми свойствами. Одним из таких полимеров является поли- $\epsilon$ -капролактон (ПКЛ), который представляет собой линейный алифатический полиэфир, состоящий из повторяющихся звеньев 6-гидроксигексановой кислоты [1]. ПКЛ обладает близкими к тканям организма человека механическими и физико-химическими свойствами, которые в первую очередь зависят от величины молекулярной массы. При этом одной из важнейших задач является поиск условий синтеза ПКЛ с заданной молекулярной массой, определяющей эксплуатационные свойства материалов и изделий на его основе.

Цель исследования – изучить влияние температуры, функциональности соинициатора и соотношения инициатор/соинициатор на молекулярную массу и степень полидисперсности поли- $\epsilon$ -капролактона.

ПКЛ получали реакцией полимеризации  $\epsilon$ -капролактона с раскрытием цикла.



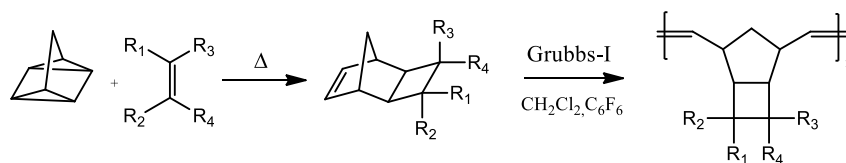
Синтез проводили в температурном интервале 140 – 170 °С в течение 5 часов при варьировании соотношения инициатора и соинициатора. В качестве инициатора использовали  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , в роли соинициатора выступали спирты разной функциональности: лауриловый спирт, пропиленгликоль и глицерин. Результаты исследований системы  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ /лауриловый спирт показали, что ПКЛ с высокой молекулярной массой (100000 г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением (1,9) получается при соотношении инициатора и соинициатора 2:1 и температуре реакции 140 °С.

### Литература

[1] Woodruff M. A., Hutmacher D.W. The return of a forgotten polymer – polycaprolactone in the 21st century // Prog. Polym. Sci., 2010, T. 35, №. 10, P. 1217-1256.

**Синтез и метатезисная полимеризация фторсодержащих трициклононенов****Карпов Г.О.***Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия**Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ имени**М.В.Ломоносова, Москва, Россия**e-mail: karpov@ips.ac.ru*

Синтез новых политрициклононенов, содержащих фторорганические заместители является перспективным направлением развития макромолекулярного дизайна высокопроницаемых полимеров. 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. Было изучено влияние природы фторорганического радикала, их числа и поляризации двойной связи на активность олефина в реакции циклоприсоединения к квадрициклану. Синтезированные фторсодержащие *экзо*-трициклонононы были успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию на катализаторе Граббса I-го поколения.



В результате с высокими выходами были получены неописанные ранее фторсодержащие политрициклонононы, проявляющие высокую термическую и химическую стабильность на воздухе. Полимеры оказались аморфными, стеклообразными и обладают хорошими пленкообразующими свойствами, которые необходимы для изучения газотранспортных свойств. Строение полимеров было подтверждено с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии. Газопроницаемость синтезированных полимеров оказалась выше, чем ранее изученных фторсодержащих метатезисных полинорборненов. Сравнение с исследованным ранее и более проницаемым метатезисным политрициклонононом с двумя  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группами в мономерном звене показало, что новые полимеры заметно превосходят кремнийсодержащий полимер по селективности газоразделения для пар газов, содержащих углеводороды. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного фонда No. 17-73-10499.

**Оптические свойства квантовых точек полупроводников, стабилизированных  
полистиролом**

***Карпов О.Н.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: o-karpov777@mail.ru*

Исследование частиц нано размеров, таких как квантовые точки полупроводников и органодисперсное золото, многие годы остается перспективным и актуальным направлением развития науки. Наночастицы (НЧ) представляют собой кристаллическое ядро, окруженное слоем молекул стабилизатора. Молекулы стабилизатора связываются с поверхностью НЧ при их формировании и препятствуют неконтролируемому росту и коагуляции частиц. Широко распространёнными стабилизаторами для органодисперсных частиц золота и квантовых точек (КТ) селенида кадмия являются тиолы, что обусловлено высокой прочностью связи, образующейся при взаимодействии тиогруппы с поверхностью частиц и обеспечивающей их стабильность. Была проведена работа по изучению стабилизирующей способности полимеров с концевой функциональной группой. Для этого предложена методика синтеза ПС различной ММ в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму ОПЦ, с тритиокарбонатной группой на конце цепи, для которой были найдены условия восстановления до тиольных групп. После чего полученным полимером были стабилизированы наночастицы золота и квантовые точки селенида кадмия, установлены условия синтеза таких композитов с высоким содержанием НЧ и КТ. Исследованы оптические свойства и фотостабильность индивидуального нанокомпозита селенида кадмия в растворах и твердых пленках, а так же в смесевых композициях с золотыми НЧ в различных соотношениях.

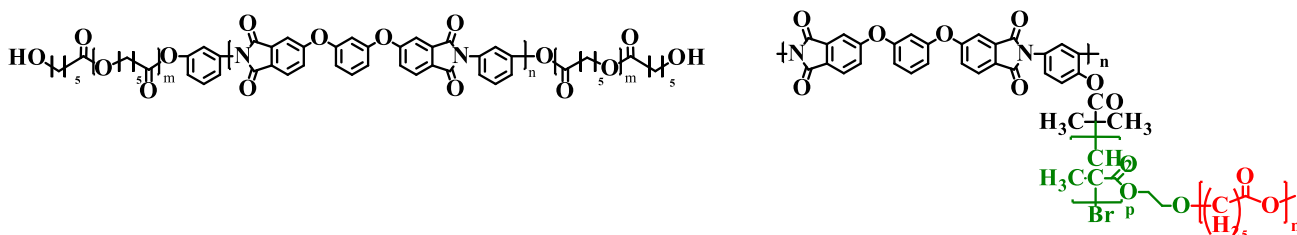
## Синтез и изучение сополимеров полиимида с поликапролактоном

Кашина А.В.<sup>1</sup>, Никишев П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь  
kashina.anna@mail.ru

Актуальной задачей современной химии полимеров и полимерного материаловедения является синтез с помощью методов контролируемой полимеризации сополимеров заданной архитектуры с целенаправленно регулируемыми параметрами структуры. В работе разработаны условия синтеза линейных и разветвленных сополиимидов с блоками поликапролактона: линейных три-блок-сополимеров АВА-типа с внутренним полиимидным (ПИ) блоком и внешними блоками поликапролактона (ПКЛ) и регулярно привитых сополимеров (макромолекулярных структур «щетка на щетке») с основной цепью ПИ и с привитыми блоками ПКЛ в боковых цепях полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА):



Блоки ПКЛ вводили контролируемой полимеризацией КЛ с раскрытием цикла на дифункциональном ПИ макроинициаторе, терминированном гидроксильными группами. Структуры «щетка на щетке» ПИ-прив-(ПГЭМА-прив-ПКЛ) были синтезированы в 2 стадии через получение промежуточного соединения – привитого сополиимида ПИ-прив-ПГЭМА с помощью контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и последующей полимеризацией КЛ с раскрытием цикла на гидроксильных группах, находящихся в каждом звене боковой цепи ПГЭМА. Структура полученных сополимеров была доказана методом ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Была изучена возможность использования синтезированных структур в качестве материалов для изготовления фильтрационных мембран.

**Особенности комплексообразования фармакофорсодержащего дезтерифицированного пектина с катионами кобальта(II)**

*Кашфетдинова Г.З., Тимерханов А.Д.*

*Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: kashfetdinovaguzaliya23gmail.com, artur.timerhanoff@yandex.ru*

На сегодняшний день пектиновые полисахариды как биоразрушающиеся и биосовместимые природные полимеры, широко используются в фармацевтической промышленности. Известно, что введение металла в модифицированную органическими фармакофорами полимерную матрицу позволяет усилить терапевтический эффект и придать полученным полисахаридным материалам новые полезные свойства.

Целью данной работы является изучение комплексообразования фармакофорсодержащего дезтерифицированного яблочного пектина (ДЯП) с катионами кобальта двухвалентного. В качестве модифицирующего ДЯП агента выбрана антраниловая кислота(АК), производные которой обладают противовоспалительным действием.

Методами мольных отношений и изомольярных серий определены состав и константы устойчивости комплекса ДЯП-АК-Со при различных температурах. Установлено, что модификация ДЯП антраниловой кислотой повышает устойчивость металлокомплекса в 21 раз, а значения термодинамических параметров процесса комплексообразования ДЯП-АК с катионом кобальта(II) свидетельствуют в пользу того, что взаимодействие энтальпийно-энтропийно благоприятно ( $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ ) и протекает самопроизвольно ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Структура металлокомплексов установлена ИК-спектральными методами. Изменения в спектрах подтверждают, что взаимодействие полимерного носителя с катионом кобальта (II) происходит посредством кислородсодержащих функциональных групп основной цепи полисахарида, так и заместителей у ароматического кольца введенной в биополимер органической низкомолекулярной компоненты [1].

Таким образом, структурные особенности молекул полисахаридов создают разнообразие физико-химических параметров пектинов, что значительно отражается на их биологических и фармакологических свойствах.

**Литература**

[1] Куковинец О.С., Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Абдуллин М.И. Взаимодействие яблочного пектина, модифицированного фармакофорами, с катионами меди (II). Журнал общей химии. Т. 87. Выпуск 4. С. 645-649.

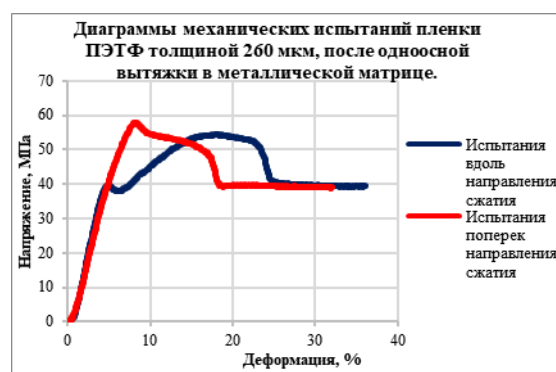
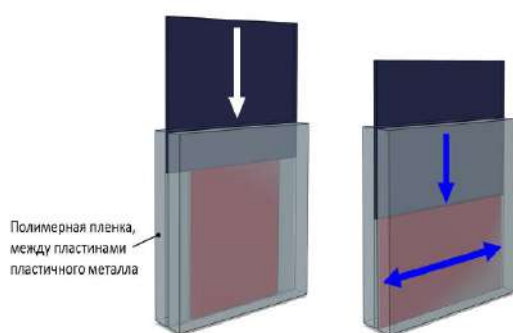
## Эффект залечивания сдвигов в пленках аморфных полимеров путем механического воздействия

*Кечекьян П.А.*

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

*E-mail: p.kechekyan@yandex.ru*

Ранее нами было обнаружено образование аномальной деформационной кривой при растяжении пленок ПЭТФ, содержащих структурные неоднородности такие как полосы сдвига и крейзы. В настоящей работе исследовалось влияние на динамическую кривую сетки сдвигов, возникающей при плоскостной деформации пленки. Для этой цели было разработано специальное устройство для деформации полимерной пленки в матрице из пластичного металла, позволяющее деформировать полимерную пленку по длине и ширине, не изменяя толщину.



Образец, деформированный таким образом оказывался сжат по высоте и в той же степени вытянут по ширине. При этом образовывалась густая сетка полос сдвига. Такой образец испытывали на растяжение в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Из-за большого числа микродефектов, деформационная кривая имела аномальную вид, а формы кривых при растяжении вдоль сжатия и вдоль вытяжки отличались между собой.

Было обнаружено, что при вытяжке образца в направлении вдоль его предварительного сжатия, на начальном этапе деформации сетка сдвигов пропадает и появляется вновь при дальнейшем растяжении. Известно явление залечивания сдвигов в результате воздействия температуры, однако нам удалось обнаружить явление залечивания сдвигов в полимере в результате механического воздействия. При нагревании такого образца, в районе 80 °С исчезают остатки микродефектов в образце, но при температуре около 120 °С очертания полос сдвига можно вновь наблюдать в поляризованном свете, что объясняется, видимо, кристаллизацией полимера по направлению бывших полос сдвига.

## **Особенности кинетики структурирования толстостенных резиновых изделий**

**Киргизова К. В, Боголепова О.В., Медведева Е.В.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: kseh.mouse@mail*

При изготовлении резиновых массивных изделий актуальной задачей является обеспечение требуемой степени вулканизации. Примером таких изделий могут служить автомобильные шины, при неравномерной вулканизации слоев которой могут иметь место различные виды брака: отслоение элементов покрышки, пузыри под протектором и т.д. Важно подобрать такие режимы вулканизации, которые позволили предотвратить эти явления и повысить качество выпускаемой продукции [1-2]. Целью данной работы явилось изучение вулканизационных свойств и оценка кинетики сшивания протекторных резиновых смесей при нестационарных режимах вулканизации. Были выбраны 4 рецептуры, отличающиеся составом вулканизирующей группы, типом и дозировкой наполнителей. Вулканизационные свойства резиновых смесей изучали с помощью реометра Монсанто при температурах 145, 155, 165 °С. Вулканизаты резиновых смесей получали прогревом в прессе, снабженном устройством определения теплофизических характеристик. Структурные параметры вулканизатов изучали методом равновесного набухания в растворителе. Оценивали также содержания свободной и связанной серы. В ходе исследования выделяли основные факторы, влияющие на кинетику структурирования эластомерных систем, оценивали характер и величину этого влияния на кинетику процесса. Скорость вулканизации композиций оценивали по значениям констант скорости  $K_1$  (в индукционном периоде) и  $K_2$  (в главном периоде), которые рассчитывали согласно уравнениям теории индукционного периода Корана. Экспериментальные данные позволили определить оптимальную продолжительность вулканизации при различных температурах. Она составила 13 минут для 145, 15 минут – 155, 18 минут – 165. Полученные результаты используются при математическом моделировании неизотермической вулканизации. Это позволяет разрабатывать оптимальные режимы вулканизации массивных резиновых изделий.

### **Литература**

- [1] Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА. 2007.
- [2] Карманова О.В., Молчанов В.И., Мозгалева В.В., Паршута Д.О. Разработка математической модели вулканизации двухфазных полимерных систем // Труды БГТУ. № 4. 2013. С. 117-121.



**Высокотемпературный синтез металлоорганических структур на основе железа (III)****Князева М.К., Школин А.В., Соловцова О.В.***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия**E-mail: batrakovamk@mail.ru*

В течение последних лет активно изучается новый класс пористых материалов – металлоорганические каркасные структуры (MOF), в которых катионы металлов или кластеры координированы полиорганическими лигандами [1]. Большинство MOF включают двухвалентные катионы (например, Zn(II), Cu(II), Co(II) и Cd(II)), которые уступают в прочности связи металл-лиганд катионам с более высокими значениями валентности, таким как, например Fe(III). Самыми распространенными лигандами для синтеза таких структур являются органические ароматические кислоты такие, как тримезиновая ( $H_3BTC$ ), терефталевая ( $H_2BDC$ ) и аминок-терефталевая ( $NH_2-H_2BDC$ ) [2].

В связи с этим, в работе были синтезированы образцы на основе Fe (III) имеющие следующий состав: Fe- $NH_2$ -BDC(обр.1), Fe-BDC(обр.2) и Fe-BTC(обр.3). Структурно-энергетические характеристики полученных образцов, определенные по изотермам стандартного пара азота при 77 К, которые представлены в табл.1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов.

Характеристика, размерность	Обр.1	Обр.2	Обр.3
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	880	2240	1010
Удельный объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,34	0,83	0,45
Эффективный радиус микропор, $x_0$ , нм	0,79	0,90	0,77
Предельная величина адсорбции в микропорах, $a_0$ , ммоль/г	9,7	23,9	12,9
Характеристическая энергия адсорбции бензола, $E_0$ , кДж/моль	15,1	13,4	15,5

В результате работы установлено, что использование лиганда BDC позволяет получить металлоорганический каркас Fe-MOF с развитой микропористой структурой. Такой образец может быть подходящим для адсорбции газов  $CH_4$  или  $H_2$ .

**Литература**

- [1] M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M.O'Keefe, O.M. Yaghi. Science 295 (2002) 469-473.
- [2] Howarth J. , Liu Y., Li P. , Li Z., Wang T. C. , Hupp J. T. , Farha O. K. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks Ashlee (Reviews). Nature reviews materials, article number: 15018. Published online 9 Feb 2016.

## **Получение биоактивных материалов из рыбного коллагена и коллагенсодержащих (со)полимеров**

**М.А. Козина**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: kozinamarina1@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокomпозитных материалов, предназначенных для использования в медицине, косметологии, пищевой и легкой промышленности [1]. В частности, в последнее время большое внимание уделяется материалам 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].

Также стоит отметить, что проблема разработки новых аналогов композиционных материалов является весьма актуальной. Кроме того, подобные материалы представляют собой интерес с экологической точки зрения, т.к. сырьем для морского коллагена являются отходы рыбного производства.

По результатам работы была разработана методика получения композита наногидроксиапатита с морским коллагеном, а также был проведен сравнительный анализ его физико-химических свойств. Получили композит на основе наногидроксиапатита кальция с рыбным коллагеном и коллагенсодержащими (со)полимерами, который может служить как заменитель тканей человеческого организма. Исследование получаемых соединений проводили с использованием современных методов химического и физико-химического анализа, таких, как СН-, ГПХ-анализы и электронная микроскопия.

Полученный композит представляет собой интерес в хирургии и стоматологии [3]. Подобный материал может выступать в роли костного имплантата. Все процессы данной работы проводятся в технически доступных условиях.

В данной работе опирались на запатентованные методики получения исходного материала изучения. (Патент №2614772 и патент №2567171).

### **Литература:**

- [1]. Воробьев В.И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза // Известия КГТУ. Казань, 2008. №13.
- [2] Novikova I.S., Storublevtsev S.A. Collagen application in the medical purposes // Yspehi sovremennogo Estestvoznanya.- № 6.- Воронеж, 2012.
- [3]. Lee C.H., Singla A., Lee Y. Int. J. Pharm. 2001.

**Сополимеризация алкиловых акрилатов с виниловым эфиром по псевдоживому радикальному механизму**

***Козина Т.А.***

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*Email: kozina.tanya.t98@gmail.com*

Исследование механизма роста полимерных цепей «живой» полимеризации в системах остается актуальным в современном научном мире. По литературным данным [1] большие возможности в данном направлении открывают иницирующие системы, включающие триалкилбораны и соизмеримые количества кислорода в качестве окислителя.

Целью данной работы было изучение особенностей радикальной псевдоживой (со)полимеризации алкилакрилата с винилбутиловым мономером компенсационным методом в присутствии триэтилборана.

Метод компенсационной полимеризации дает возможность получить сополимеры эквимольного состава из мономеров с существенно различающимися активностями, а синтез проводится без вакуумирования системы [2].

Синтез проводили в присутствии триэтилборана, который согласно литературным данным [1] в присутствии кислорода является источником стабильных бороксильных радикалов, способных выступать агентами обратимого обрыва цепей. Определили состав и строение всех образцов с использованием методов ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Показали, что все образцы имеют практически эквимольный состав и близкое к чередующемуся строение сополимера, как наблюдалось и ранее [3]. Был отмечен ряд признаков протекания процесса по псевдоживому механизму, в том числе проведена постполимеризация.

**Литература**

- [1] Заремский, М. Ю. Высокомолекулярные соединения // Серия Б. 2013. Т.55. №5. С. 601–624
- [2] Бичуч, Н.А. Получение сополимеров винилхлорида с метилметакрилатом в условиях суспензионной полимеризации // ЖПХ. 2003 Т.76. С. 629-631.
- [3] Маткивская Ю.О. Дисс. канд.хим.наук. 2017.

## Изучение влияния диаметра трубчатого реактора на протекание процесса фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водных растворах

*Колесник Т.И., Гринюк Е.В.*

*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: kolesnik-t@list.ru*

Под фронтальной полимеризацией понимают процесс превращения мономера в полимер в локализованной реакционной зоне, перемещающейся по всему объему благодаря химическому тепловыделению и теплопроводности среды. В Белорусском государственном университете проводятся исследования по синтезу функционализированных полиакриламидов и получению полиэлектролитных гидрогелей на их основе указанным методом [1]. Условия окружающей среды, размер и форма реактора, а, следовательно, и зависящие от этого температура и скорость фронта являются ключевыми факторами формирования и перемещения самораспространяющегося теплового фронта, которые влияют на свойства образующихся конечных продуктов реакции.

С целью оценки влияния диаметра реактора и, соответственно, его объёма на осуществимость процесса фронтальной сополимеризации акриламида (AA) с акрилатом натрия (ANa) и на ее макрокинетические параметры был проведён ряд экспериментов в стеклянных трубках с диаметрами 5; 5,5; 6,7; 7,1; 8,0; 9,3; 11; 13,6 мм. Реакции проводились в водных растворах мономеров при мольном соотношении AA и ANa равном 75:25. В качестве инициатора использовали персульфат аммония в концентрации 0,1% от мольного содержания мономеров в системе. Полученные результаты представлены в таблице.

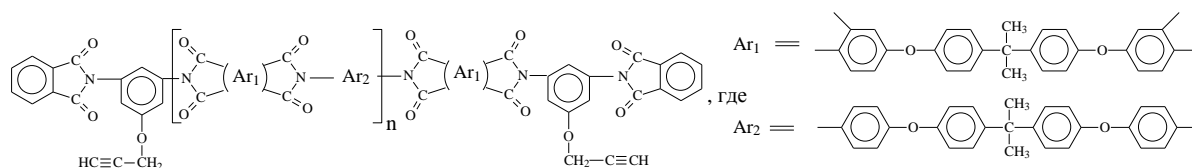
Таблица. Влияние диаметра трубчатого реактора на скорость и температуру фронта

Диаметр реактора, мм	Скорость фронта, см/мин	Температура фронта, °С
5	1,32	136
5,3	1,32	130
6,7	1,23	124
7,1	1,2	123
8,0	1,32	122
9,3	1,14	121
11	1,28	116
13,6	1,32	101

[1] Гринюк Е.В., Дук О.Г., Шереш И.В., Круль Л.П. Получение сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты методом фронтальной полимеризации // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, Вып. 12. С. 1841-1845.

**Синтез новых реакционных олигоимидов с пропаргиловыми фрагментами****Колесников Т.И.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>, Дутов М.Д.<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий, кафедра химии и технологии  
высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С., Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия*<sup>3</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**Email: tikitaket@gmail.com*

Термопластичные реакционные олигомеры, способные перерабатываться через расплав и сшиваться с образованием трехмерной сетки, представляют интерес в качестве связующих для композиционных материалов. В настоящей работе методом высокотемпературной каталитической сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] синтезированы новые термопластичные олигоимиды с пропаргиловыми заместителями в боковой цепи (ОИП). Пропаргилсодержащий диамин синтезирован по реакции замещения нитрогруппы в тринитробензоле алколюлятом пропаргилового спирта с последующим восстановлением нитрогруппы до аминогруппы дихлоридом олова.



Загрузку сомономеров проводили в 3 стадии. На первой стадии по реакции 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифеноксид)-фенил]пропана (ДАН) с 2,2-бис-[(4-аминоксифеноксид)-фенил]пропаном (ДАМ), в мольном соотношении 4:5 или 9:10 получали олигоимиды с концевыми ангидридными группами. На второй стадии без выделения промежуточных продуктов в систему последовательно вводили пропаргилсодержащий диамин и, через 10 минут, фталевый ангидрид, до конечного соотношения мономерных единиц 9:10(или 4:5):2:2. Синтезированные ОИП охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТМА, ТГА. Олигомеры растворимы в органических растворителях. Широкое технологическое окно (разница между температурой размягчения (190°C) и температурой сшивки (260-290°C)) предполагает возможность получения препрега с последующими операциями термопрессования и пост-термообработки для формирования трехмерно сшитой структуры.

**Литература**

1. Kuznetsov A.A. One-Pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium.// High Performance Polymers. - 2000. - V. 12. - p. 445-460.

## **RAFT-полимеризация малеинового ангидрида с $\alpha$ -олефинами**

**Колова Е.А.**

*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-*

*исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь*

*E-mail: elenakolova17@gmail.com*

Одной из наиболее современных областей применения сополимеров малеинового ангидрида (МА) с  $\alpha$ -олефинами (додецен-1, тетрадецен-1) является нанохимия. Сополимеры МА с  $\alpha$ -олефинами активно используются для защиты наночастиц от окружающей среды и придания им длительной коллоидной стабильности в буферных средах, а также для облегчения перехода наночастиц из полярной фазы в неполярную и наоборот. Для проникновения наночастицы в клетки живых организмов необходимо регулировать не только гидрофильно-гидрофобный баланс мицеллярной капсулы, содержащей наночастицу, но и размеры такой капсулы. Одним из способов регулирования размера мицеллярной капсулы является уменьшение длины углеводородного хвоста. Поэтому целью нашего исследования является разработка сополимеров малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами, такими как гексен-1, октен-1, децен-1, тетрадецен-1 с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Сополимеризация малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами проводилась с применением RAFT-метода с использованием двух RAFT-агентов: дибензилтретиокарбонат и S-1-додецил-S'-( $\alpha,\alpha'$ -диметил- $\alpha''$ -уксусной кислоты)третиокарбонат; азобисизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора полимеризации при суммарной концентрации мономеров  $[M] = 1-5,5$  моль/л, соотношении  $[RAFT\text{-агент}]/[АИБН]$  в диапазоне 2-10/1 и  $T = 70-80^\circ\text{C}$ .

В ходе исследований с использованием в качестве RAFT-агента дибензилтретиокарбоната были получены олигомерные сополимеры с молекулярными массами, не превышающими 2200, показателем полидисперсности 1,3-1,7, выходами до 47% и содержанием звеньев малеинового ангидрида в цепи сополимера от 40 до 55%.

Было установлено, что система S-1-додецил-S'-( $\alpha,\alpha'$ -диметил- $\alpha''$ -уксусной кислоты)третиокарбонат / азобисизобутиронитрил позволяет получать сополимеры с более низким показателем полидисперсности ( $<1,3$ ) и молекулярными массами больше 2200.

## **Физико-механические свойства фотостабилизированного ПБТ**

**Конгапшев А.А., Паштова Л.Р., Шустов Г.Б.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова,*

*Институт химии и биологии, Нальчик, Россия*

*E-mail: asker.kongapshev.93@bk.ru*

В последнее время наблюдается непрерывный рост объема производства полимерных материалов. Соответственно расширяются и области их применения. Один из наиболее существенных недостатков всех полимерных материалов является их низкая светостойкость. Эту проблему можно решить с помощью светостабилизации промышленно выпускаемых полимеров. Достигается это введением в полимер различных добавок многоцелевого характера [2,3,4]. Металлы, а также порошкообразные соли и оксиды металлов, очень хорошо отражают ультрафиолетовый свет. В то же время порошок металла в полимерной матрице может действовать как набор случайным образом расположенных зеркал, что приводит к многократному отражению света, проходящего через полимер. Очевидно, наблюдаемый эффект будет сильно зависеть от концентрации порошка, размеров частиц и природы металла [1,5,6,7]. Исследовано влияние неорганических соединений (никель Ni, вольфрам W, медь Cu, кобальт Co, графит C, оксид вольфрама (VI) WO<sub>3</sub>) на фотостойкость полибутилентерефталата. Установлено, что введение их в полимер в количестве до 1,0 масс. % позволяет получить материалы сохраняющие исходные физико-химические свойства в течение 12-20 суток облучения.

### **Список литературы**

- [1] Hare Clive H. Photolitically induced degradation – effects of pigments. J. Prot. Coat. and Lining- 2000, vol. 17, № 4, с. 54-64.
- [2] Tullo A.H. Plastics. Additives steady evolution.- Chem. And Eng. News. 2000, vol. 78, № 49, p. 21-31.
- [3] Паштова Л.Р., Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Маржохова Е.Б., Гадзаева Р.А. Фотостабилизация полибутилентерефталата с помощью порошкообразных солей и оксидов металлов // Известия КБГУ. Химия. 2017. Т. 7, № 1. С. 48–49.
- [4] Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Паштова Л.Р. Фотостабилизация ПБТФ с помощью BaSO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> // Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносо»: Москва, 2017г // <http://www.chem.msu.su>

**Механические свойства метиметакрилата, полимеризуемого в присутствии  
полипропиленгликоля и его производных**

***Коригодский А. А.***

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: akorigod@gmail.com*

Полиметилметакрилат (ПММА) является широко применяемым конструкционным материалом. При его неоспоримых преимуществах, таких как технологичность, доступность, прозрачность, низкая плотность, он достаточно хрупок, обладает не очень высокой ударной прочностью и легко царапается.

Для повышения механических свойств полиметилметакрилата возможно введение пластифицирующих добавок. В качестве подобных добавок предлагалось использовать спирты, фталаты, н-бутилацетат, ионные жидкости. Помимо низкомолекулярных соединений, используются и высокомолекулярные пластификторы, менее подверженные вымыванию и выпотеванию, что позволяет продлить срок эксплуатации изделия.

Еще более заметного изменения механических свойств можно ожидать, используя непредельные производные соединений, играющих роль пластификаторов. Известно, что, полимеризуя метилметакрилат в присутствии диметакрилатов полиэтиленгликоля, можно значительно увеличить его ударную прочность [1].

В рамках настоящей работы были получены образцы органического стекла на основе ПММА, включающие в различном соотношении производные полипропиленгликоля (ППГ), моно- и диакрилаты, а также сам полипропиленгликоль. ППГ и его производные обладают лучшей совместимостью с метилметакрилатом, чем полиэтиленгликоль, что положительно сказывается на однородности получаемых материалов. Установлено, что при модуль упругости образцов при увеличении концентрации полипропиленгликоля сначала растет, а затем падает, что согласуется с литературными данными [2]. При этом при увеличении молекулярной массы ППГ максимум этой зависимости сдвигается в область больших концентраций. В настоящее время исследуются свойства систем, полученных с использованием непредельных производных полипропиленгликоля.

**Литература**

- [1] C. A. Price. The Effect of Cross-linking Agents on the Impact Resistance of a Linear Poly(methyl methacrylate) Denture-base Polymer // J Dent Res. 1986, №65. p. 987–992.
- [2] S. Deb, B. Vazquez. The effect of cross-linking agents on acrylic bone cements containing radiopacifiers // Biomaterials. 2001, №22. p. 2177–2181.



## Синтез новых тетрааминов для получения разветвленных полиимидов

Короткевич М.А.<sup>1,2</sup>, Солдатова А.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, отделение наукоемких химических технологий, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

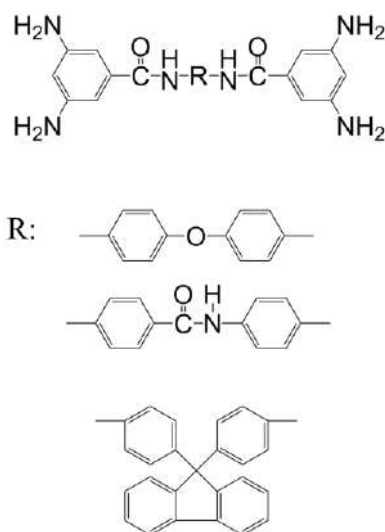
E-mail: [maggie.foke@gmail.com](mailto:maggie.foke@gmail.com)

Сверхразветвленные полимеры привлекают большой интерес в связи с тем, что они содержат большое количество функциональных групп на одной молекуле, способных к полимераналогичным превращениям. Например, такая задача стоит в области получения полимерных материалов с нелинейно-оптическими свойствами.

Ароматических полифункциональных аминов коммерчески доступных нет, поэтому актуальной задачей является разработка синтеза тетрааминов из доступных мономеров и по максимально простой технологии.

Серия новых тетрааминов общей формулы (схема 1) была синтезирована методом прямой конденсации производных N-BOC-защищенной 3,5-диаминобензойной кислоты и различных ароматических диаминов в присутствии трифенилфосфита/пиридина.

Синтезированные тетраамины были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-01119.

**Теоретическое исследование процесса некаталитического алкоголиза  
карбонатных групп**

***Кориунов М.В., Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Куршев Н.И.***

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,  
факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров, Казань, Россия*

*E-mail: lancermx2212@gmail.com*

Поликарбонаты относятся к классу синтетических полимеров - линейный полиэфир угольной кислоты и двухатомных фенолов. Поликарбонаты являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза, мировые производственные мощности за последние годы составляли более 4 млн тонн в год. В настоящее большинство отходов поликарбонатов утилизируются захоронением на свалках или сжиганием в мусоросжигательных установках.

В качестве альтернативного метода утилизации отходов поликарбонатов можно выделить химическую деполимеризацию. Среди методов химической деполимеризации поликарбонатов наиболее перспективным является алкоголиз, поскольку помимо основного мономера (дифенилолпропана), данным методом можно получать и диалкилкарбонаты.

С точки зрения химизма процесс алкоголиза поликарбонатов представляет собой разрушение карбонатной группы при воздействии спиртов. До настоящего времени в литературе не были использованы описанные механизмы и термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом.

С целью изучения механизма и термодинамических параметров процесса алкоголиза поликарбонатов нами была изучена модельная реакция - трансэтерификации диэтилкарбоната метанолом методом B3LYP/6-311++G(df,p).

Рассмотрение реакции диэтилкарбоната с метанолом показывает, что принципиально взаимодействия могут протекать как по механизму замещения у  $sp^2$ -гибридного карбонильного атома углерода, так и по механизму присоединения метанола по карбонильной группе с образованием тетраэдрических интермедиатов с последующей их трансформацией. Второе направление характеризуется меньшими барьерами свободной энергии. Тем не менее, оно является проблематичным. Это обусловлено тем, что образование тетраэдрических интермедиатов характеризуется очень малыми величинами констант равновесия.

Все рассмотренные превращения развиваются по ряду параллельных направлений. На всех стадиях превращений реакции с участием ассоциатовметанола кинетически и термодинамически являются более благоприятными, чем взаимодействия с мономером.

**Гибридные нанокомпозиты на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты  
и одностенных углеродных нанотрубок**

**Костев А.И**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

*Российской Академии Наук, Москва, Россия*

*E-mail: kostev@ips.ac.ru*

Впервые получены полимер-углеродные гибридные нанокомпозиты на основе термостойкой электроактивной полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) [1, 2] и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) ( $d = 1.4\text{--}1.6$  нм,  $l = 0.5\text{--}1.5$  мкм, [ОУНТ] = 1–10 масс. %). Гибридные наноматериалы ОУНТ/ПДФАК синтезированы в условиях *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК) в присутствии ОУНТ в гомогенной кислой среде и в гетерофазной системе, когда мономер и ОУНТ находятся в органической фазе (хлороформе), а окислитель в водном растворе гидроксида аммония. Формирование гибридных нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей полимеризацией *in situ* в щелочной или кислой среде. Показана зависимость химической структуры полимерной матрицы от pH реакционной среды синтеза нанокомпозитов. Установлено, что при полимеризации в 5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 0.3) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту. При полимеризации в гетерофазной системе в щелочной среде (pH 11.4) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту. Присутствие в реакционной среде органического растворителя – хлороформа – приводит к изменению морфологии полимерной матрицы. Независимо от способа получения полимер-углеродные нанокомпозитные материалы ОУНТ/ПДФАК являются термостабильными и электропроводящими. Изучены частотные зависимости  $\sigma_{ac}$ -проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК. С ростом частоты переменного тока в диапазоне 0.1– $10^6$  Гц проводимость возрастает на несколько порядков.

**Литература**

- [1] Озкан С. Ж., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. Окислительная полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты. Синтез, структура и свойства полимеров // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 5 С. 846-853.
- [2] Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. Oxidative polymerization of N-phenylanthranilic acid in the heterophase system // Open J. Polym. Chem. 2013. V. 3. № 3 P. 63-69.

## **Изучение магнитодиелектрического эффекта в магнитоактивных эластомерах**

***Костров С.А.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sergeykostrov1996@gmail.com*

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) представляют собой материалы, состоящие из магнитных частиц, помещенных в полимерную матрицу. В магнитном поле происходит переструктурирование магнитных частиц. В настоящее время магнитоактивные эластомеры являются объектом интенсивных исследований, так как объединение магнитных свойств наполнителя и эластичных свойств полимерной матрицы позволяет создавать устройства с контролируемыми электрическими и механическими свойствами [1-2]. До сих пор нет общепринятой модели, хорошо описывающей изменение свойств образца МАЭ, помещенного в магнитное поле. В работе [3] предложена простая модель, которая на качественном уровне объясняет изменение емкости МАЭ при приложении внешнего магнитного поля.

В текущей работе было проведено экспериментальное исследование образцов МАЭ на основе силиконовой матрицы с различными концентрациями микрочастиц железа (70/75/80% по массе). Был исследован отклик образцов на внешнее магнитное поле при различных способах воздействия (циклическое увеличение и уменьшение величины магнитного поля, «ступенька», периодические импульсы различной величины). Было впервые обнаружено, что при последовательном включении достаточно сильного магнитного поля (больше некоторой критической величины) диэлектрическая проницаемость образца растет с каждым новым включением. Обнаружен гигантский рост диэлектрической проницаемости в 6 раз в магнитном поле 0,57Т. Также была предложена модель, которая на качественном уровне удовлетворительно описывает поведение не только диэлектрической проницаемости, но и проводимости образцов МАЭ в магнитном поле.

### **Литература**

- [1] Thévenot J. et al. Magnetic responsive polymer composite materials //Chemical Society Reviews. – 2013. – Т. 42. – №. 17. – С. 7099-7116.
- [2] Makarova L. A. et al. Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator //Smart Materials and Structures. – 2017. – Т. 26. – №. 9. – С. 095054.
- [3] Semisalova A. S. et al. Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers //Soft Matter. – 2013. – Т. 9. – №. 47. – С. 11318-11324.

## **Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров**

**Кузмич А.А., Сарычев И.А., Воробьева В.В.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.*

*Менделеева», г. Москва 125047 Миусская площадь, 9.*

*E-mail: kuzmich13nastya@gmail.com*

Бензоксазины являются новым перспективным классом термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов, которые под действием температуры переходят в неплавкое состояние без выделения низкомолекулярных соединений [1]. Данный вид смол обладает многими ценными свойствами, такими как почти нулевая усадка при отверждении, низкое водопоглощение, хорошая термическая стабильность, умеренный тепловой эффект при полимеризации [2].

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к созданию полифункциональных наноразмерных фосфазеновых модификаторов для различных органических связующих. В случае с бензоксазинами повышенная огнестойкость проявляется за счет синергетического эффекта неорганического фосфазенового ядра и органического заместителя с большим количеством бензольных колец.

Данная работа посвящена синтезу мономерного бензоксазина, содержащего мультифункциональный фосфазеновый модификатор с бензоксазиновыми фрагментами, которые совмещаются с органической матрицей за счет образования химических связей, увеличивая огнестойкость и прочность материала при термической полимеризации.

На первой стадии получают гидроксиарилоксифосфазен, обрабатывая гексахлорциклотрифосфазен заданным избытком дифенола и не отделяя избыток дифенола, проводят синтез бензоксазина реакцией полученной смеси с первичным амином и формальдегидом. В результате получается мономерный бензоксазин, содержащий заданное количество полифункционального органо-неорганического фосфазенового модификатора с бензоксазиновыми заместителями.

### **Литература**

- [1] Синтез бензоксазинов на основе дифенолов и гидроксиарилоксифосфазенов / Комагоркина А.В. [и др.]. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева»: Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31, №11(192). С.151.
- [2] Ishida H. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin // J.Macromolecules. 1997. P. 1099-1106.

**Разработка новых первапорационных мембран посредством методов объёмной и  
поверхностной модификации**

***Кузьмина А.И., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е.***

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

*ai.kuzminova@mail.ru*

В настоящее время изучение и разработка процессов устойчивого развития являются одними из важнейших направлений в современном обществе. К таким процессам относятся мембранные процессы в связи с тем, что они экологичны, а также для их проведения используется компактное оборудование и низкое энергопотребление. В связи широким использованием, в настоящее время, мембранных процессов в различных областях промышленности необходима разработка новых высокоэффективных мембран для разделения жидких и газовых смесей.

Целью данной работы являлась разработка новых непористых мембран на основе поливинилового спирта (ПВС) для применения в процессе первапорации (данный метод позволяет разделять низкомолекулярные компоненты, содержащие азеотропные смеси, смеси изомеров и термически неустойчивых веществ). Выбор ПВС в качестве полимерной матрицы был обусловлен его хорошими физико-химическими характеристиками, экономической доступностью и высокой селективностью к воде. Создание высокоэффективных мембран на основе ПВС было достигнуто путем использования методов объёмной и поверхностной модификаций. Объёмная модификация проводилась путем введения водорастворимого производного фуллерена (фуллеренола) и полиаллиламин гидрохлорида внутрь полимерной матрицы. Поверхностная модификация проводилась путем послойного нанесения полиэлектролитов (полиаллиламин гидрохлорида и полистирол сульфоната натрия) методом ионного наслаивания. Физико-химические свойства разработанных мембран были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии и измерения краевых углов. Транспортные свойства мембран были изучены в процессе первапорационного разделения смеси изопропиловый спирт – вода. Было найдено, что лучшими транспортными свойствами обладает мембрана, содержащая фуллеренол и полиаллиламин гидрохлорид в матрице ПВС, с нанесенными на поверхность наноразмерными полиэлектролитными слоями.

Данная работа проведена при поддержке гранта РНФ № 17-73-20060 и с использованием ресурсного центра Нанотехнологии в Санкт-Петербургском Государственном Университете.

**Синтез производных хлорфосфазенов с продуктами изомеризации сультонов**

***Кулиев К.Д., Орлов А.В., Сарычев И.А.***

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.*

*Менделеева», факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

*E-mail: kuliev96@inbox.ru*

В настоящее время во всём мире всё больше внимания уделяется поиску альтернативных способов получения и сохранения электрической энергии, так как классические методы получения электроэнергии в качестве топлива требуют полезные ископаемые, добыча которых с каждым годом только растёт, и, соответственно, возрастает ущерб, наносимый окружающей среде. В отличие от солнечных батарей, ветряков, приливных станций и других развивающихся альтернативных источников, использующих те или иные природные явления, производительность топливных элементов практически не зависит от окружающих природных факторов. Компактность, простота обслуживания, высокая производительность, бесшумность, экологичность и возможность использования в любых погодных условиях делает топливные элементы лидерами в области альтернативных способов добычи электроэнергии. Одним из основных элементов топливного элемента является полимерная ион-селективная мембрана, от свойств которой зависят условия эксплуатации и производительность элемента. На сегодняшний день бесспорным лидером в производстве таких мембран является компания DuPont с продуктом Nafion. Существенный недостаток данного продукта, это невозможность сохранять высокие показатели протонной проводимости и долговечности мембраны при температурах выше 80 °С.

Перспективными соединениями, которые могут лишить полимерные мембраны топливных элементов вышеописанных недостатков являются полиорганфосфазены, обладающие высокими показателями термо- и теплостойкости с сохранением прочности изделия.

Цель данной работы заключается в разработке методики синтеза модельного производного хлорфосфазенов с продуктами изомеризации сультонов, на основе гексахлорциклотрифосфазена и  $\beta$ -сультона. Изучение влияния условий получения гексазамещенного производного взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена и  $\beta$ -сультона, его свойств, склонности к полимеризации и возможности введения в структуру как производного, так и полимера с протон-содержащими сульфогруппами.

**Изучение внутримолекулярной подвижности одиночных дендримеров различного состава и строения с помощью компьютерного моделирования**

**Курбатов А.О.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kurbatov@polly.phys.msu.ru*

В работе методом молекулярной динамики проведено моделирование одиночных силоксановых с различной длиной спейсера [1] и карбосилановых с различной функциональностью ядра дендримеров с 4-ой по 7-ю генерации (см. рис. 1).

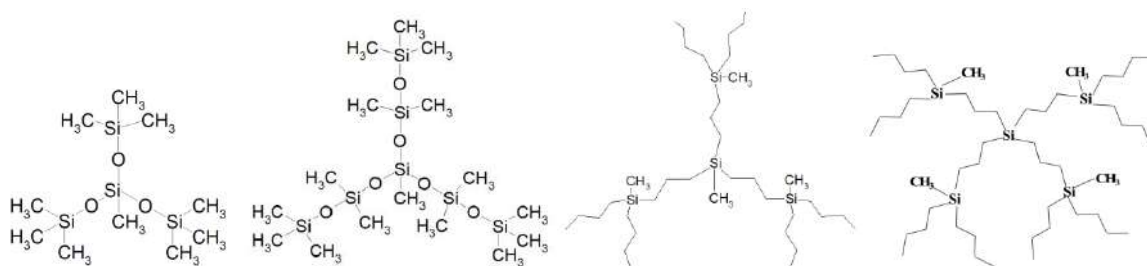


Рисунок 1. Схематическое представление первых генераций силоксановых (сверху) и карбосилановых (снизу) дендримеров.

Целью работы являлось исследование механизма динамики дендримеров, обусловленного исключительно их уникальным строением. Для изучения подвижности проводилось исследование радиального и углового точек ветвления дендримеров. Были построены распределения характерных времен релаксации, полученных из автокорреляционных функций каждого типа смещения для каждого атома. Оценены границы каждого из типов движения. Понимание процессов внутримолекулярной подвижности дендримеров позволит дать более полное описание их уникального поведения в растворах и расплавах.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00669 с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Литература**

[1] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. Molecular dynamics simulations of single siloxane dendrimers: Molecular structure and intramolecular mobility of terminal groups // J. Chem. Phys., 2018, 148, 014902.



**Синтез амфифильных триблок сополимеров на основе *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты полимеризацией с обратимой передачей цепи**

**Левина Ю.В.<sup>1</sup>, Губина Н.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

<sup>2</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*  
*levina2015@mail.ru*

Синтез полимеров с заданным комплексом свойств является одной из центральных задач химии высокомолекулярных соединений. В последние десятилетия для этого активно применяют разные варианты контролируемой радикальной полимеризации, одним из которых является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Особое место среди полимеров разной архитектуры занимают блок-сополимеры, и в частности, амфифильные блок-сополимеры, которые обладают способностью к микрофазовой сегрегации в растворе и блоке.

Цель настоящей работы заключается в исследовании закономерностей образования амфифильных триблок-сополимеров на основе акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата под действием симметричных тритиокарбонатов в качестве агентов ОПЦ.

Синтез блок-сополимеров осуществляли в растворе 1,4-диоксана и ДМФА под действием полимерных тритиокарбонатов ( $P_m-SC(=S)S-P_n$ ) на основе полибутилакрилата (ПБА) и полиакриловой кислоты (ПАК), в качестве инициатора использовали динитрилазобис-изомасляной кислоты (ДАК). Полимерные ОПЦ-агенты синтезировали ОПЦ-полимеризацией мономеров в массе в присутствии дибензилтрितिокарбоната и ДАК.

Впервые осуществлен прямой синтез триблок-статистических сополимеров на основе *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты, содержащих концевые блоки гомополимеров ПАК или ПБА и центральный блок сополимера акриловой кислоты и бутилакрилата. Показано, что блок-сополимеризация протекает по ОПЦ-механизму, при этом образующиеся блок-сополимеры характеризуются узким ММР. Скорость блок-сополимеризации зависит от природы используемого растворителя.

Синтезированные блок-сополимеры исследованы методом ДСК. Обнаружено, что блок-сополимеры характеризуются только одной температурой стеклования, величина которой определяется их составом.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00131).

## **Влияние ионизирующих излучений на структурные параметры резин**

***Лисовцова Т.Е.***

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: lisovtsovat@mail.ru*

При воздействии на полимеры излучений энергии в них происходят радиационно-химические превращения структурирующего и деструктирующего характера, приводящие к изменению структуры и свойств [1]. Согласно делению полимеров, на типы по преобладанию радиационно-химических превращений бутылкаучук относится к деструктирующимся [2]. Это позволяет при обработке резин на основе бутылкаучука ионизирующими излучениями получать материалы с заданными пласто-эластическими свойствами, варьируя дозу облучения.

Изучены изменения структурных параметров наполненных резин на основе бутылкаучука смоляной вулканизации при воздействии на них  $\gamma$ -излучения дозами 30, 50, 70 кГр. Исходные образцы резин представляли собой пластины толщиной 10 мм. Обработку  $\gamma$ -лучами осуществляли на установке с источником  $\text{Co}^{60}$ . Изменение структурных параметров оценивали с использованием методов золь-гель анализа и равновесного набухания образцов, полученных из 4 слоев пластины: 1 и 4 - внешних, 2 и 3 – внутренних.

Установлено, что для деструктантов, полученных при дозах 50-70 кГр плотность химически сшитых цепей сетки приблизительно одинакова, но значительно ниже, чем для образцов, облученных при 30 кГр. При сопоставлении структурных характеристик по слоям отмечено, что во внутренних слоях резины деструкция более выражена. По данным золь-гель анализа выявлено, что, скорость разрушения гель-фракции образцов возрастает с увеличением дозы облучения. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что разрушение поперечных связей в резинах на основе бутылкаучука происходит одновременно с деструкцией макромолекул.

### **Литература**

- [1] Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. Л. Химия. 1988.
- [2] Хакимуллин, Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутылкаучука. Казань. 2011.

**Модификация флипосом полимером – дополнительный контроль pH-зависимого высвобождения инкапсулированного вещества**

*Локова А.Ю.*

*РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail: nasta906@rambler.ru*

Липосомы – бислойные везикулы, состоящие из липидов, природных соединений, входящих в состав клеточной мембраны. Благодаря своей уникальной структуре липосомы широко используются в качестве биосовместимых наноконтейнеров для доставки биологически-активных веществ. Особый интерес представляют наноконтейнеры, способные реагировать на изменения условий среды, например, pH или температуры.

В данной работе было изучено влияние поликатиона и pH среды на проницаемость анионных pH-чувствительных липосом. Для придания pH-чувствительности в мембрану липосом встраивали липидоподобное соединение (липид-переключатель), способное изменять свою конформацию при понижении pH среды с 7.4 до 5.5. Везикулы, содержащие липид-переключатель, получили название «флипосомы». Изменение конформации липида-переключателя при протонировании приводит к дестабилизации липидного бислоя и образованию пор, проницаемых для инкапсулированного во флипосомы гидрофильного вещества. Добавление поликатиона к анионным флипосомам приводит к изменению физико-химических характеристик липидного бислоя, что в свою очередь также влияет на его проницаемость. В качестве поликатиона был использован биосовместимый полипептид полилизина гидробромид различной молекулярной массы.

В работе были использованы анионные флипосомы с различным мольным содержанием липида-переключателя – 10 и 30%. Было показано, что анионные флипосомы с большим содержанием липида-переключателя высвобождают инкапсулированное вещество в ответ на понижение pH раствора, как в случае индивидуальных флипосом, так и в комплексе с поликатионом. Причём предварительное добавление поликатиона приводит к более эффективному высвобождению содержимого. Индивидуальные флипосомы с меньшим содержанием липида-переключателя не высвобождают инкапсулированное вещество при понижении pH среды. Однако этот процесс можно запустить, добавляя к флипосомам поликатион. Устойчивость комплексов поликатион-анионная флипосома в водно-солевой среде можно контролировать, используя поликатионы различной молекулярной массы. При этом молекулярная масса поликатиона не влияет на эффективность высвобождения вещества из флипосом.

**Влияние электростатических взаимодействий на совместную систему заряженных  
цилиндрических мицелл ПАВ и неионогенного полимера**

**Макаров А.В., Алешина А.Л.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: toshikyand@yandex.ru*

Цилиндрические мицеллы ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) возможно получить несколькими способами. Одним из таких, является способ, при котором к молекулам одного ПАВ добавляют противоположно заряженное со-ПАВ. Таким образом, можно получать цилиндрические мицеллы различных размеров и различного заряда. Образованные мицеллы способны демонстрировать вязкоупругие свойства в водных растворах. Эти свойства широко применяются в качестве загустителей, косметики, нефтедобывающей промышленности и тд. Но часто мицеллярные растворы обладают недостаточными механическими свойствами, вследствие того, что молекулы в мицеллах связаны слабыми гидрофобными взаимодействиями. Поэтому большой интерес представляют растворы, которые содержат цилиндрические мицеллы ПАВ и молекулы слабо взаимодействующего полимера. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния заряда мицелл на их форму и реологических свойств растворов, содержащих мицеллы ПАВ и гидрофильного полимера. Нами было показано, что система демонстрирует широкий диапазон совместимости, которая может быть вызвана противоionsами ПАВ, предотвращающими расслоение. При повышении концентрации полимера, происходит увеличение плотности заряда мицелл, необходимых для предотвращения макрофазного разделения. Однако данные малоуглового нейтронного рассеяния показывают, что при добавлении полимера уменьшаются расстояния между мицеллами, что свидетельствует о том, что мицеллы вытесняются из некоторой области, заполненной макромолекулами полимера, что указывает на микрофазное разделение. Уменьшение плотности мицеллярного заряда индуцирует рост мицелл из коротких неперекрывающихся цилиндров в длинные запутанные червеобразные цепи как в присутствии, так и в отсутствие полимера, что сопровождается увеличением вязкости на 5 порядков. Несмотря на очень слабые взаимодействия с мицеллами, полимер делает их рост в длине гораздо более выраженным и образует зацепления с мицеллярными цепями, тем самым значительно улучшая вязкоупругие свойства. Влияние полимера на мицеллярную длину было связано с микросегрегацией полимера и ПАВ, увеличивающей локальную концентрацию ПАВ и, следовательно, длиной мицелл. Таким образом, нами было продемонстрировано, что при добавлении слабо взаимодействующего полимера возможно управление реологическими свойствами, что в свою очередь, является новым способом управления реологическими свойствами вязкоупругих ПАВ.

## Моделирование начальной стадии гелеобразования в цистеин-серебряном растворе

*Малышев М.Д.*

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: bggf@bk.ru*

Отличительная особенность супрамолекулярных гидрогелей (СГ) - гель-сетка, состоящая из волокон супраполимерной природы. Изучение СГ является интересной фундаментальной задачей, поскольку выявление факторов управляющих поведением таких систем имеет прямое отношение к построению теоретических принципов управляемой самосборки наносистем. К подобным гидрогелям относятся системы, приготавливаемые на основе водных растворов L-цистеина, нитрата серебра (ЦСР) и соли инициатора. Уникальность СГ на основе ЦСР - способность к гелеобразованию при очень низкой концентрации реагентов ~0.01%. Биосовместимость таких систем делает их удобной основой для разработки новых ранозаживляющих препаратов. Установлено, что на первом этапе при сливании растворов L-цистеина и нитрата серебра, образуются молекулы меркаптида серебра (МС). Далее, на стадии созревания в ЦСР формируются положительно заряженные агрегаты из МС. Добавление низкомолекулярных солей приводит к формированию гель-сетки. Тем не менее, каким образом происходит формирование надмолекулярных структур из агрегатов МС, остается неясным. Обсуждаются результаты моделирования структуры кластеров МС и начальной стадии гелеобразования в ЦСР с использованием методов функционала электронной плотности (МФП) и атомистической молекулярной динамики (МД). Квантово-механические расчеты свидетельствуют, что кластеры МС стабилизируются за счет формирования тиол-серебряных олигомерных цепочек, а также перекрестным связыванием amino- и карбоксильных групп. Оценка числа свободных функциональных групп на поверхности кластеров показывает, что агрегаты МС могут выступать в роли супрамономеров при формировании волокон гель-сетки. Результаты моделирования в рамках атомистической МД позволяют наблюдать формирование кластеров МС и их объединение в крупномасштабные структуры. При этом морфология кластеров, полученных в рамках двух методов моделирования, имеет сходную структуру. В целом полученные результаты подтверждают наши выводы, что гель-сетка в ЦСР образуется за счет формирования водородных связей между  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  группами на поверхности кластеров. Работа выполнена в рамках НИР по заданию Министерства образования и науки РФ на 2017-2019 (№4.2246.217/ПЧ). Автор так же выражает благодарность П.В. Комарову (ИНЭОС РАН, ТвГУ), фонду РФФИ за финансовую поддержку (проект №18-33-00146) и МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.

**Диаграммы состояний для одиночной цепи гибко-жесткоцепного сополимера в  
селективных растворителях: компьютерное моделирование методом  
Монте-Карло**

**Мальцева Д.В.<sup>1</sup>, Заблоцкий С.В.<sup>1</sup>, Шакиров Т.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle, Germany*

*E-mail: dv.maljtceva@physics.msu.ru*

Мы представляем результаты изучения конформационного поведения одиночной полимерной цепи, состоящей из гибких и жестких блоков, в селективном растворителе. Для построения полных диаграмм состояний системы методами компьютерного моделирования необходимы прогрессивные алгоритмы такие как алгоритмы "равномерных гистограмм" Монте-Карло [1]. Для исследования фазового поведения мы применили метод стохастического приближения Монте-Карло [2] в совокупности с анализом в микроканоническом статистическом ансамбле. В ходе исследования мы провели накопление двумерной функции плотности макросостояний при данных значениях энергии объемных взаимодействий и энергии внутрицепной жесткости для гибко-жесткоцепной цепи с длиной блока  $b=4, 8, 16$  и  $32$  в селективном растворителе (были рассмотрены два различных растворителя), рассчитали на основе них теплоемкость и средние значения других наблюдаемых величин, определили положения максимумов теплоемкости и наиболее характерные структуры в каждой области диаграммы состояний, сравнили диаграммы состояний со случаем неселективного растворителя [3], провели микроканонический анализ для выявления и классификации рода псевдо-фазовых переходов между обнаруженными структурами, происходящих в исследуемой системе при изменении температуры, в "конфигурационном" микроканоническом (NVU) ансамбле, провели анализ в (NVE) ансамбле, выявили влияние учета кинетической энергии и проанализировали эффекты, обусловленные конечностью исследуемой системы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-01254) и DFG (проект PA 473/10-1) с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ. Авторы благодарны В.А. Иванову, Ю.А. Мартемьяновой и В. Паулю.*

**Литература**

- [1] W. Janke, W. Paul // Soft Matter, 2016, 12, 642
- [2] F. Liang // J. Stat. Phys. 2006, 122, 511 // Statistics and Probability Letters, 79, 2009, 581-587
- [3] S.V. Zablotkiy, J.A. Martemyanova, V.A. Ivanov, W. Paul // JCP, 144, 244903, 2016

## Эпоксидные композиционные материалы, содержащие титаноксидный наполнитель

Мальцева Н.А., Сайфутдинова М.В.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк

*m.sayfutdinova@donnu.ru*

Эпоксидно-титаноксидные композиционные материалы, полученные золь-гель методом, могут быть использованы как функциональные материалы специального назначения в микроэлектронике и оптике, а также как защитные антикоррозионные покрытия. Целью работы было получение эпоксидных композиционных материалов аминного отверждения, содержащих титаноксидный наполнитель, а также изучение свойств получаемых материалов. Золь-гель метод получения титаноксидного наполнителя ( $\text{TiO}_2$ ) в основном проводят путём гидролитической поликонденсации тетрабутоксид титана, используя разные количества воды и растворителя для гомогенизации смеси компонентов. В данной работе использовали и другой способ получения композитов, при котором диоксид титана формировали *in situ* непосредственно в эпоксидном связующем без дополнительной воды растворителей. Были получены композиты на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и полиаминного отвердителя. Содержание диоксида титана варьировали от 0,5 до 10 масс. %. При таких концентрациях образцы имеют хорошие оптические характеристики и при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Синтезируемые композиты содержат 7 – 10 % легколетучих низкомолекулярных соединений, неподшитых к полимерной матрице. Использование методики получения образцов без предварительного формирования золя частиц наполнителя позволило снизить содержание золь-фракции в композитах. На микрофотографиях образцов после высокотемпературного отжига видно, что  $\text{TiO}_2$  формируется не в виде отдельных частиц, а образуется титаноксидная сеть зацеплений, которая представляет собой аэрогель, если исключить из объема образца органическую составляющую (рис.1). С увеличением содержания диоксида титана в композитах титаноксидная сетка приобретает всё более плотную структуру.

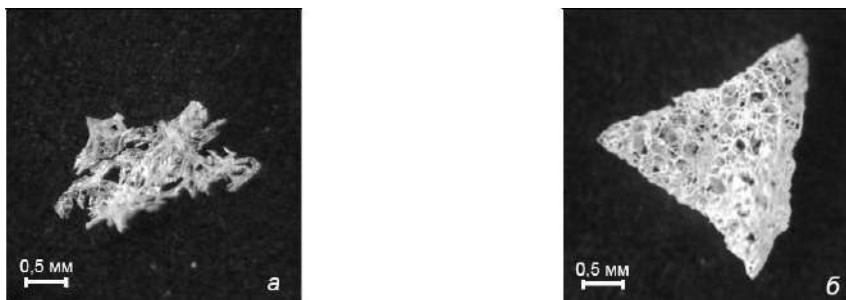


Рис.1. Микрофотографии композитов. Содержание  $\text{TiO}_2$ , масс. %: а – 0,5; б – 1,5

**Синтез новых термопластичных полиэфиримидов на основе ксилилен-бис-(4-оксифталевого ангидрида) и ароматических диаминов**

**Мандрова Н.А.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>, Абрамов И.Г.<sup>3</sup>**

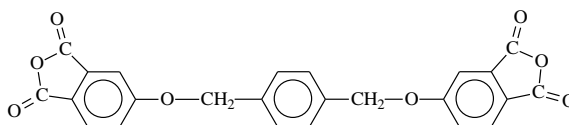
<sup>1</sup>Московский Технологический Университет, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Россия

[natalyamandrova@mail.ru](mailto:natalyamandrova@mail.ru)

Ароматические полиимиды – класс полимеров, обладающий комплексом ценных свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие полупроводниковые свойства. Необходимым свойством для использования ПИ в различных областях является их перерабатываемость: растворимость в органических растворителях и (или) термопластичность. В связи с этим синтезирована серия ароматических полиимидов (ПИ) на основе нового «шарнирного» диангидрида - ксилилен-бис-(4-оксифталевого ангидрида) и различных ароматических диаминов:



Структурная формула диангидрида

Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты [1]. Полученные полимеры исследовали методами ИК-спектроскопии, ДСК и ТМА. Было показано, что структура диамина в большой степени влияет на растворимость и термические свойства синтезированных ПИ. Так температура стеклования в зависимости от структуры диамина изменяется от 190 до 270<sup>0</sup>С. ПИ, полученные с участием 2,2-пропилидендифенилоксидаанилина (ПИ А), 4,4'-оксидаанилина, дианилинфлуорена, являются термопластичными полимерами с температурами течения 250, 320 и 330<sup>0</sup>С, соответственно. ПИ А хорошо растворим в хлороформе и амидных растворителях.

### Литература

[1] Kuznetsov A.A One-Pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium.// High Performance Polymers. - 2000. - V. 12. - p. 445-460.



## Применение новых термолюминесцентных комплексов Eu(III) для создания наноразмерных температурных датчиков

*Маргин В.А., Шакирова Ю.Р.*

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

*E-mail: vmargin0211@gmail.com*

На сегодняшний день остро стоит проблема измерения температуры внутри живого организма, а именно внутри тканей и клеток, т.к. важнейшие биохимические процессы (деление клеток, синтез белков и т.д.) во многом зависят от температуры. К температурным датчикам в таком случае предъявляются особые требования, такие, как высокое разрешение и малый размер (порядка нанометров). Наибольшим потенциалом применения обладают люминесцентные термометры с зависящими от температуры эмиссионными свойствами: интенсивностью испускания, длиной волны и временем жизни. В настоящей работе был реализован один из наиболее перспективных подходов к созданию подобных термометров: получены наноразмерные частицы, в которых термолюминесцентные красители были заключены в полимерную матрицу, была подтверждена возможность использования исследованных объектов в качестве температурных датчиков.

В качестве термолюминесцентного красителя использовался новый комплекс  $\text{NNEu}(\text{tta})_3$  (Рис.1). Поли(винилхлоридные) частицы, содержащие краситель и стабилизированные биосовместимой оболочкой

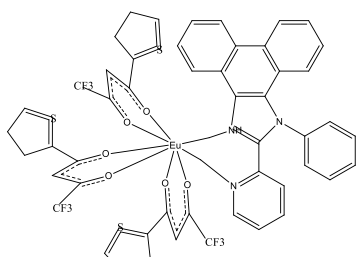


Рис.1. Структура комплекса  $\text{NNEu}(\text{tta})_3$ .

из поли(этиленгликоля) 2000, были получены методом замещения растворителя [1]. Размеры частиц составили от 40 до

140 нм в зависимости от состава исходных фаз и метода синтеза. При этом удалось сохранить люминесценцию красителя в полимерной матрице, её термозависимость в физиологическом диапазоне температур (Рис.2) и обратимость температурного отклика.

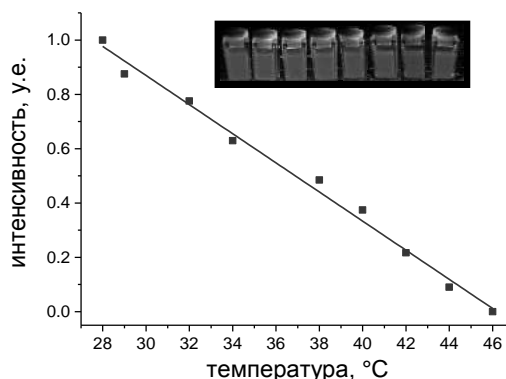


Рис.2. Зависимость интенсивности люминесценции наночастиц от температуры.

[1] V.Bychkova, A.Shvarev. Anal. Chem., 81, P.2325 (2009)

**Композиты на основе пропиленоксидного каучука, содержащие ультрадисперсный  
политетрафторэтилен**

***Мартынова А.Н.***

*Северо-Восточный Федеральный Университет, Якутск, Россия*

*E-mail: alena\_mart23@mail.ru*

Резины, пригодные для использования в условиях холодного климата, должны иметь высокую морозостойкость (вплоть до -55-65 °С), высокий уровень прочностных свойств, повышенные релаксационные свойства, стойкость в агрессивных углеводородных средах и высокие триботехнические характеристики [1]. В связи с этим актуальность представляет опробование новых рецептур резин с заданным комплексом свойств, содержащих эффективные модификаторы и наполнители.

В работе были разработаны и исследованы новые рецептуры резин на основе пропиленоксидного каучука (СКПО) и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). УПТФЭ был введен в СКПО в количестве от 0,5 до 10 мас. ч. с целью повышения стойкости к воздействию жидких агрессивных сред (авиационные масла, углеводородные среды), стойкости к старению при статической деформации сжатия и износостойкости резины.

Основные технические характеристики определяли согласно стандартным методикам (ГОСТ 270-84, ГОСТ 9.029-74, ГОСТ 408-78, ГОСТ 9.030-74). В качестве агрессивных сред были отобраны масла МС-8П (масло 1), СМ-4,5 (масло 2), МС-20 (масло 3), а также нефть Талаканского и Иреляхского месторождений. Износостойкость смесей оценивали на приборе АР-40 по методу определения сопротивления истиранию.

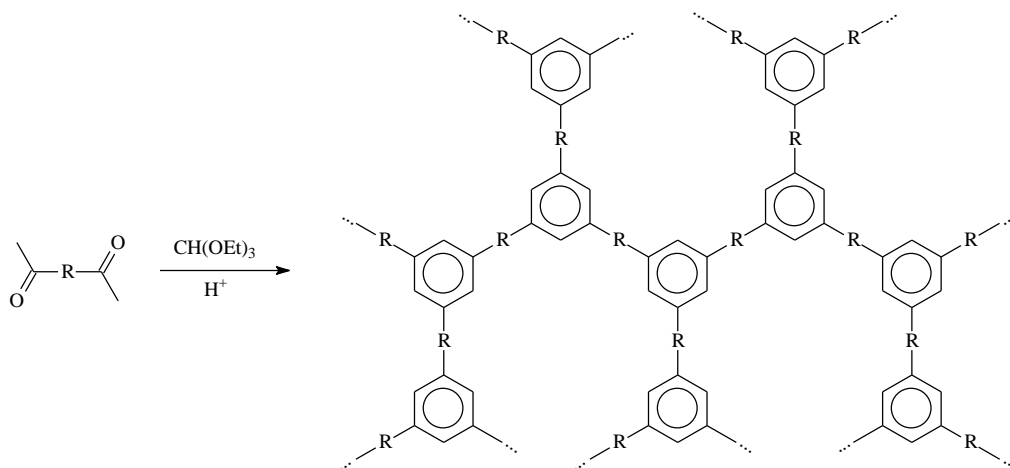
Исследования показали, что введение ультрадисперсного политетрафторэтилена в матрицу пропиленоксидного каучука приводит к улучшению износостойкости на 35 %, снижению остаточной деформации сжатия на 11% и повышению коэффициента морозостойкости при -50 °С на 12 % при малых дозировках наполнителя. Оптимальными свойствами обладают композиции, содержащие 0,5-1 мас. ч. УПТФЭ. Исследования на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред свидетельствуют об удовлетворительном уровне маслостойкости для резин уплотнительного назначения. При этом в масле 1 и 3 наблюдается тенденция к снижению степени набухания при малых дозировках фторполимерного компонента до 20 %.

**Литература**

[1] Черский И.Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. - Якутск: Книжное издательство, 1975. –110 с.

**Микропористые полифенилены на основе ацетилароматических соединений****Мартьянова Е.С.***Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия**martyanova.katena@inbox.ru*

С целью получения термостойких микропористых полимеров использовали исключительно интересный и простой метод, основанный на тримеризационной полициклоконденсации диацетилароматических соединений [1]. Эта реакция не требует сверхчистых условий и использования дорогостоящих катализаторов. В процессе поликонденсации образуются 1,3,5-тризамещенные бензольные кольца, являющиеся центрами ветвления, и в результате формируется трехмерный полимер, имеющий непрерывную сеть взаимосвязанных внутримолекулярных пустот, образующихся как прямое следствие формы и жесткости фрагментов макромолекулы.



Были синтезированы полифенилены как с чисто фениленовой структурой, так и содержащие флуореновые, аценафthenовые и толановые фрагменты. Полимераналогичными превращениями были получены также пиридин- и имидазолсодержащие полифенилены. О пористости полимеров судили по данным удельной поверхности по БЭТ.

[1] Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8353.

## **Влияние условий электрополимеризации на получение полипиррола в виде порошка**

***Медведева Т.О., Истакова О.И.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*ФФФХИ, Москва, Россия*

*E-mail: t.o.medvedeva@gmail.com*

Полипиррол (pPy) находит широкое применение в различных электронных, электрохимических и мембранных технологиях как электроактивный полимер с высокой электрической проводимостью и хорошей химической стабильностью, в составе амперометрических сенсоров [1], конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [2].

Существует два основных способа синтеза проводящих полимеров на основе гетероциклических соединений. Суть первого способа заключается в окислении растворенного мономера на поверхности электрода с формированием полимерной пленки; суть второго - в окислении мономера в растворе химическим агентом с осаждением полимера в виде порошка.

В своей работе мы предприняли попытку объединить достоинства обоих методов синтеза. Было проведено электроокисление пиррола в ацетонитрильном растворе фоновых электролита на рабочем электроде с одновременной прокачкой полимеризационной среды (раствор мономера с фоновым электролитом) через поры электрода с заданной скоростью при варьировании скорости прокачки электролита, режима электрополимеризации, концентрации мономера, природы рабочего электрода и добавление редокс-медиатора. Было обнаружено, что результатом полимеризации является полипиррол, частично перешедший в раствор в виде коллоида и частично осажденный на рабочем электроде в виде полимерной пленки. Полученный полипиррол был проанализирован с помощью электрохимических и спектральных методов.

### **Литература**

- [1] Lakard B., Carquigny S. Gas sensors based on electrodeposited polymers // Metals. 2015. Т. 5. С. 1371-1386.
- [2] Krings L.H.M, Havinga E.E. The application of polypyrrole as counterelectrode in electrolytic capacitors // Synth. Met. 1993. № 54 С. 453-460.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00916 А).

**Влияние частиц кремнийсодержащего гидроксиапатита на морфологию и антибактериальную активность полимерных 3-Д скэффолдов, полученных методом электроформования.**

***Мельник Е.В., Сурmeneва М.А., Городжа С. Н.***

*Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

*E-mail: meliza\_94@mail.ru*

Методом электроформования сформированы модифицированные скэффолды на основе поликапролактона (ПКЛ) с добавлением наночастиц кремнийсодержащего гидроксиапатита (Si-ГА) для улучшения его остеоиндуктивных и остеокондуктивных свойств. Полимерный раствор синтезировали путем растворения гранулированного порошка ПКЛ в хлороформе с концентрацией 9 мас. %. Порошок Si-ГА суспендировали в данном растворе с концентрацией 10 мас. %. Для получения волокон были подобраны следующие параметры: диаметр шприца – 0,58 мм, скорость потока 3,6 мл/ч, напряжение – 10 кВ.

Морфология поверхности функционализированных 3-Д скэффолдов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7500F. Данные, полученные методом СЭМ, были проанализированы с помощью программы ImageJ. При анализе морфологии поверхности было обнаружено встраивание наночастиц Si-ГА порошка в структуру волокна. Также единичные агломераты были зафиксированы на поверхности в междуволоконном пространстве. В результате встраивания Si-ГА образуется пористая поверхность, предпочтительная для стимуляции и роста клеток костной ткани. Рассчитанные значения диаметра волокон и частиц полученных образцов говорят о том, что по сравнению с однородной структурой волокон чистого ПКЛ, диаметр которых составил  $6,52 \pm 0,50$  мкм, ПКЛ с добавлением Si-ГА и диаметром волокон  $11,86 \pm 3,09$  мкм, обладает более изломанной и капельной структурой.

Антибактериальная способность ПКЛ/Si-ГА скэффолдов оценивалась с помощью грамм-положительных бактерий *Staphylococcus Aureus* (S. Aureus), которые были культивированы в жидкой среде «Nahrbouillon» (NB) в шейкере-инкубаторе при температуре 37 °C в течение 12 часов. Отслеживание роста бактерий на образцах относительно контрольного раствора с бактериями проводилось с помощью флуоресцентного микроскопа Zeiss Observer Z1. Антибактериальные анализы показали, что при сравнении с контрольными образцами, скэффолды ПКЛ/Si-ГА обладают повышенной антибактериальной активностью по отношению к выбранному типу бактерий S. Aureus.

Автор выражает свою благодарность д-ру Алешу Лапанье Люблянского университета и к.ф.-м.н. Сурmeneву Р.А. ТПУ за помощь в проведении исследований.

**Исследование деформационно-прочностных свойств пленок из полисахаридов,  
наполненных микро- и нанокристаллической целлюлозой**

**Мельников И.С.<sup>1</sup>; Сотникова Ю.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
институт материаловедения и технологий материалов, Москва, РФ*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, РФ  
E-mail: support-rubick@yandex.ru*

Нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) получают кислотным гидролизом аморфных областей нативной целлюлозы, как правило, соляной кислотой, с выделением промежуточного продукта микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Благодаря высокому отношению длины к диаметру их широко используются в качестве экологически чистых армирующих микро- и наноразмерных наполнителей для улучшения механических характеристик полимерных композиционных материалов.

Целью работы являлось исследование деформационно-прочностных свойств пленочных материалов из различных полисахаридов (гидроксиэтилцеллюлоза, гуар, гидроксипропил гуар), наполненных МКЦ и НКЦ, а также оценка эффективности различных методов диспергирования наполнителя в полимерной матрице.

Исследование размеров частиц армирующих наполнителей проводили методом оптической и атомно-силовой микроскопии. Средний диаметр частиц МКЦ равен  $9 \pm 4$  мкм, а длина  $27 \pm 16$  мкм, для НКЦ эти параметры составляют  $85 \pm 39$  и  $159 \pm 89$  нм, соответственно.

Композиционные пленки получали методом сухого формования из 1 мас.% водных растворов полисахаридов, в которых диспергировали 0-10 мас.% МКЦ или НКЦ. Диспергирование наполнителя осуществляли механическим перемешиванием на верхнеприводной мешалке при 700 об/мин в течение 10 мин или с использованием ультразвуковой обработки. Влияние обработки ультразвуком на растворы полисахаридов оценивали вискозиметрически с использованием Brookfield DV-E. Перед механическими испытаниями пленки выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Исследование деформационно-прочностных характеристик пленочных образцов проводили на разрывной машине AGS-H со скоростью 1 мм/мин. Введение 5 мас.% МКЦ и НКЦ в гидроксиэтилцеллюлозу привело к увеличению прочности при разрыве на 41-44% по сравнению с чистой пленкой гидроксиэтилцеллюлозы. В случае гуара и гидроксипропил гуара наблюдается значительное улучшение механических свойств, при наполнении пленок 0.5 – 1 мас. % НКЦ.

**Влияние природы и степени полимеризации агента обратимой передачи цепи на закономерности радикальной сополимеризации стирола и акриловой кислоты в N,N-диметилформамиде**

**Минеева К.О.<sup>1</sup>, Осипова Н.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>2</sup> Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86

Email: [komineyeva@ya.ru](mailto:komineyeva@ya.ru)

Направленный синтез сополимеров разной архитектуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и распределением звеньев в цепи является актуальной задачей в современной полимерной химии. Решить эту задачу позволяет радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, одним из вариантов которой является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Этот метод пригоден для широкого спектра мономеров, растворителей и может быть осуществлен в широком интервале температур. Основные закономерности ОПЦ-процесса установлены, главным образом, для гомополимеризации различных мономеров. В то же время сополимеризация по ОПЦ-механизму, и в частности, сополимеризация разнополярных мономеров практически не изучена. Ранее в нашей лаборатории было показано, что сополимеризация стирола (С) и акриловой кислоты (АК) под действием тритиокарбонатов протекает по ОПЦ-механизму, однако состав сополимеров, полученных из мономерной смеси одного состава, но под действием низкомолекулярного и полимерного ОПЦ-агентов, различается. В этой связи целью настоящей работы явилось систематическое исследование закономерностей ОПЦ-сополимеризации этой мономерной пары в ДМФА под действием полимерных тритиокарбонатов на основе ПАК и ПС разной молекулярной массы.

Синтезирован спектр полимерных ОПЦ-агентов, содержащих тритиокарбонатную группу внутри цепи: ПАК с  $M_n = 4700 - 20700$  и ПС с  $M_n = 1900 - 12500$ . Эти ОПЦ-агенты были использованы в сополимеризации стирола и АК в ДМФА, инициированной ДАК, при 80°C. Для всех систем показано, что сополимеризация протекает по «живому» механизму, а состав «растущего» сополимера определяется природой полимерного ОПЦ-агента. Полученные результаты, по-видимому, связаны с эффектом избирательной сольватации мономеров растущим активным центром.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00131).

## Создание материалов на основе поли(молочной кислоты), градиентно модифицированных поли(аминокислотами)

*Михайлова А. С.*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: paderina@hotmail.com*

Известно, что восстановление дефектов костной ткани занимает достаточно длительное время и протекает не полностью. Поэтому внимание исследователей в этой области направлено на поиск материалов, способных стимулировать регенерацию клеток в зоне имплантации. В качестве имплантатов сейчас активно используются материалы из поли(молочной кислоты) (ПМК) [2], обладающие способностью к биodeградации в организме и отличающиеся хорошей биосовместимостью. Важнейшая задача на текущем этапе развития - создание скаффолдов с градиентно модифицированной поверхностью. Создание подобных материалов призвано решить проблему неконтролируемого пространственного распределения факторов, действующих на клетки внутри скаффолда.

Целью данной работы является формирование градиента поли(аминокислоты) на поверхности ПМК. Синтез ПМК включал полимеризацию D,L-лактида с раскрытием цикла, инициируемую октоатом олова (II). Плёнки на основе ПМК получены методом литья из раствора хлороформа на целлюлозную подложку. После модификации поверхности плёнок 2-аминоэтилметакрилатом, была проведена тиоловая «клик»-реакция [1] между двойными связями и концевой тио-группой в составе поли-L-лизина (ПЛ, Схема 1) с добавлением фотоинициатора фенил-2,4,6-триметилбензоилфосфинат лития (LAP). Создание градиента концентрации ПЛ осуществлялось методом фотолитографии с применением 3D-принтера. Визуализация поверхности проводилась методом флуоресцентной микроскопии с предварительной обработкой плёнок красителем  $\text{Cu}_3$ . Молекулярно-массовые характеристики полимера определены с помощью гель-проникающей хроматографии. Структура синтезированных соединений доказана методом ЯМР спектроскопии.

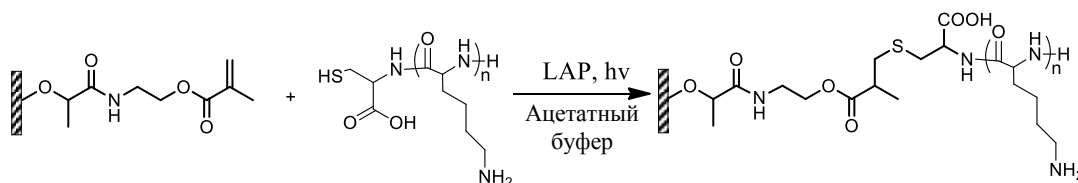


Схема 1. Тиоловая клик-реакция на поверхности пленки из ПМК

### Литература

- [1] Bordoni, A. V.; Lombardo, M. V. // RSC Adv. 2016, 6 (81), p. 77410-77426
- [2] Ren, J. Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis // Springer Berlin. 2011, p. 248-282



**Модификация синтетических каучуков гидролизатом коллагена, полученного из  
плавательного пузыря северных пород рыб**

***Михайлова С.Т.<sup>1</sup>, Иванова С.Ф.<sup>2</sup>***

*Северо-Восточный федеральный университет им.М.К.Аммосова,*

*Институт естественных наук, Якутск, Россия*

*E-mail: sakhayamikhaylova1996@mail.ru, isf1990@mail.ru*

Поскольку, в натуральном каучуке важная роль принадлежит не каучуковым веществам, таким как белок и липиды, введение в синтетические его аналоги белковых фрагментов, полученных из природного сырья, приводит к улучшению прочностных показателей, клейкости, сопротивлению раздиру полученных резин. В данной работе опробован новый, неисследованный ранее и источник коллагена – коллаген, полученный из плавательных пузырей рыб северных пород таких, как осетр, омуль, чир и др., который является практически неизученным и может составить серьезную конкуренцию на рынке сырья другим источникам коллагена. Целью данной работы является модификация резин на основе эпихлоргидринового каучука (ЭПХГ) и полиизопрена (СКИ-3) гидролизатом коллагена. Гидролизат коллагена вводили в резиновую смесь в количестве от 1 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука СКИ-3 и ЭПХГ. Основные технические характеристики были получены согласно стандартным методикам: «Исследование физико-механических свойств резины» (ГОСТ 270–84), «Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия» (ГОСТ 9.029-74), «Метод определения сопротивления истиранию при скольжении» (ГОСТ 426-77). Золь-гель анализ образцов проводили в приборе Сокслета путем экстрагирования ацетоном при температуре кипения ацетона в течение 18 ч. При введении в СКИ-3 2 масс.ч. гидролизата коллагена улучшаются прочностные свойства на 17 % по сравнению с исходной резиной. Значение остаточной деформации сжатия с увеличением содержания добавки снижается на 20% для резин на основе ЭПХГ, т.е. улучшаются релаксационные свойства исследованных материалов. Полученные результаты, характеризуют положительное влияние модификатора на свойства эластомерных материалов, его роль, как полифункциональной добавки, влияющей на стойкость резин к различным видам старения и релаксационные свойства.

**Литература**

Гончарова Ю.Э. Исследование влияния биологически активных модификаторов на свойства резиновых смесей на основе синтетического полиизопрена: Дис. канд. хим. наук. — М., 1998.- 217 с.

**Влияние добавок мочевины на свойства криогелей поливинилового спирта,  
сформированных в среде диметилсульфоксида**

**Мичуров Д.А.**

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

*ИНЭОС РАН, Лаборатория криохимии биополимеров, Москва, Россия*

*E-mail: Dmitriial7.8@gmail.com*

Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют большой интерес как в научном, так и в прикладном аспектах. Эти полимерные материалы нашли широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и др. Во многом этот интерес обусловлен превосходными механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами криогелей ПВС, доступностью самого полимера, его нетоксичностью и биосовместимостью, а также относительной несложностью методики формирования геля (замораживание, выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание).

Известно, что криогели ПВС могут быть получены как из водного раствора исходного полимера, так и из его раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО) [1]. В данной работе криогели ПВС были сформированы из ДМСО-растворов полимера без и с добавками различных концентраций мочевины. Мочевина – классический хаотропный агент, в водной среде ингибирует межмолекулярное связывание ОН групп полимера, это приводит к снижению жесткости и теплостойкости образующихся криогелей [2].

Для всех образцов криогелей, полученных в среде ДМСО, были оценены реологические и теплофизические свойства. Было показано, что с повышением исходных концентраций мочевины возрастают как значения модуля упругости, так и значения температуры плавления криогелей.

Таким образом, обнаружен эффект аномального воздействия добавок мочевины на криотропное гелеобразование ДМСО-растворов поливинилового спирта.

**Литература**

- [1] Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. том 67. №7. С. 649-650.
- [2] Колосова О.Ю., Кондратьева Е.А., Лозинский В.И. Исследование влияния ряда хаотропных и космотропных веществ на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта // Успехи в химии и химической технологии. 2013. том XXVII. №3. С. 73-77.

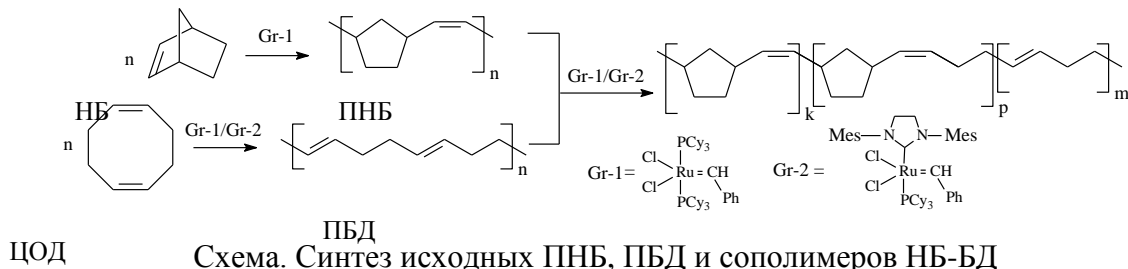
## Новые сополимеры норборнена и бутадиена

Моронцев А.А., Денисова Ю.И.

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

E-mail: morontsev@mail.ru

Недавно нами было показано, что полимераналогичные реакции по кратным связям полинорборненов позволяют регулировать их свойства, например, газопроницаемость [1]. В данной работе разрабатывается новый подход к модификации полинорборненов по двойным С=С связям реакцией кросс-метатезиса между макромолекулами [2]. Соплимеры норборнена (НБ) и бутадиена (БД) невозможно получить из мономеров по реакции метатезиса из-за отсутствия полимеризационной активности БД. Их синтез сомататезисом разных по реакционной способности НБ и 1,5-циклооктадиена (ЦОД) приводит к низкомолекулярным продуктам [3]. Нами синтезированы новые сополимеры НБ и БД, которые можно получать из промышленных продуктов – полинорборнена (ПНБ) (Norsorex®) и полибутадиена (ПБД). Межцепной кросс-метатезис (схема) ПНБ и ПБД проводили в среде хлороформа в присутствии катализаторов Граббса 1-го (Gr-1) и 2-го поколения (Gr-2) при различных концентрациях и соотношении реагентов, времени и температуре реакции, со специально синтезированным ПБД различной степени кристалличности.



С выходом 87-90% получен ряд новых сополимеров НБ-БД: от случайных до статистических мультиблок-сополимеров с различной средней длиной блоков НБ и БД (2÷100). Методом ГХ-МС исследован процесс образования циклоолигомеров. Новые сополимеры охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК, ДСК, ГПХ. Показано, что регулируя длину блоков НБ и БД, можно изменять термические и кристаллические свойства сополимеров.  $^1\text{H}$  ЯМР мониторингом превращений активных центров реакции, Ru-карбеновых комплексов, изучена кинетика отдельных стадий кросс-метатезиса ПНБ и ПБД.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 17-03-00596.

1. Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Belov N.A., Gringolts M.L., et al., *Eur. Polym. J.*, 2018, 99, 340.
2. 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.
3. Cetinkaya S., Karabulut S., Imamoglu Y. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 467.

**Фотополимеризация ЖК смесей моно- и диакрилатов как метод регулирования  
оптических свойств холестерических систем**

***Муравьева В. А.***

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

*E-mail: ak-rym12@yandex.ru*

Создание фотохромных полимерных систем с фоторегулируемыми оптическими свойствами – одна из ключевых задач современной науки о материалах. Холестерические жидкокристаллические (ХЖК) полимеры интересны своей спиральной надмолекулярной структурой, которая обуславливает возникновение уникальных и регулируемых оптических свойств, таких как селективное отражение света (СОС). В настоящей работе предложены новые способы управления параметрами СОС в ходе фотополимеризации ХЖК смесей моно- и диакрилатов. Первый подход основан на варьировании концентрации ингибитора термополимеризации (**Inh**) в фотополимеризующихся ХЖК смесях, содержащих ~10 мас.% нематогенного диакрилата. Для смесей с низкой концентрацией **Inh** после фотополимеризации наблюдается сдвиг положения пика СОС в коротковолновую область, тогда как для смесей с высокой концентрацией **Inh** пик смещается в противоположную сторону. Амплитуда сдвига СОС также зависит от длины волны УФ-излучения, используемого для фотополимеризации, что позволяет реализовать запись контрастного изображения на ХЖК полимерных пленках.

Вторая часть работы посвящена уширению пика СОС путем создания градиента шага спирали ХЖК в ходе фотоиндуцированной сополимеризации смектогенного хирального моноакрилата и нематогенного диакрилата. В процессе фотополимеризации происходит локальное перераспределение концентрации мономеров по толщине плёнки, формирование градиента шага спирали, что приводит к уширению пика СОС. Градиент шага спирали был визуализирован методом просвечивающей электронной микроскопии.

Смеси, полученные в этой работе, являются перспективными материалами для создания широкополосных отражающих поляризаторов и могут быть использованы в фотонике и дисплейных технологиях.

Это исследование было поддержано Российским научным фондом (14-13-00379) и Samsung Advanced Institute of Technology.

## **Изучение взаимодействия полиалкиленоксидов с полисахаридами**

**Мусатова О.Е.**

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

*E-mail: froshka@yandex.ru*

Плюроники – это блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО). Установлено, что плюроники при взаимодействии с клетками оказывают на них различное и иногда противоречивое влияние. В литературе основное внимание уделяется способности плюроников подавлять устойчивость клеток к лекарствам [1]. Однако было установлено, что в более высоких концентрациях те же самые полимеры способны увеличивать жизнеспособность клеток [2]. Мы предположили, что повышение жизнеспособности клеток объясняется образованием на поверхности клеток сетки за счет множественных водородных связей между атомами кислорода этиленоксидных звеньев полимера и гидроксильными группами углеводов гликокаликса.

Это предположение было проверено методом изотермической титрационной калориметрии. Для описания результата была составлена математическая модель, включающая в качестве варьируемых параметров энтальпию и константу связывания одного звена полисахарида с  $n$  звеньями полиэтиленоксида (ПЭО). Оказалось, что при взаимодействии ПЭО с декстраном константа связывания равна  $226 \text{ M}^{-1}$  и с каждым звеном декстрана связывается в среднем два звена ЭО. Можно сделать вывод, что между ПЭО и декстраном образуются комплексы, однако наблюдаемая константа связывания достаточно мала. При анализе взаимодействия ПЭО с гиалуроновой кислотой было обнаружено, что их константа связывания на два порядка выше, чем с декстраном и на один дисахарид гиалуроновой кислоты приходится около одного звена ЭО. Система ПЭО-гиалуроновая кислота дополнительно была изучена методом ИК-спектрофотометрии в сухом виде и в растворе. Оказалось, что в связывании с ПЭО участвуют не только гидроксильные группы гиалуроновой кислоты, но и амидные, а также карбоксильные. В дальнейшем мы планируем продолжить изучение данной системы методом ИК-спектрофотометрии в растворе, а также методом поверхностного плазмонного резонанса, методом равновесного диализа и ЯМР.

### **Литература**

- [1] Page M, Alakhov VY, 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., Biomacromolecules, 2004, V. 15, P 2672-2681.

**Получение композиционных материалов карбоксиметилцеллюлоза–наночастицы  
оксида церия**

***Мусоев Ш.А.***

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: sharif.musoev.17@bk.ru*

В настоящее время церий-содержащие наночастицы получили широкое применение в нанотехнологии в качестве антиоксидантов в биологических системах, катализаторов, сенсоров. Одной из ключевых проблем в процессе получения наночастиц церия является их агрегация. Для предотвращения агрегации наночастиц используют различные подходы: создание защитных поверхностей из ПАВ, инкапсулирование в неорганические матрицы на основе диоксида кремния.

Одним из подходов к стабилизации наночастиц является использование макромолекул, содержащих различные функциональные группы, например, полиэлектролитов. Полиэлектролиты являются эффективными стабилизаторами наночастиц благодаря наличию заряженных групп в основной цепи и стабилизации наночастиц за счёт электростатического взаимодействия с поверхностью наночастиц. С другой стороны, использование природных полиэлектролитов в качестве стабилизаторов наночастиц позволяет получать модифицированные наночастицам биосовместимые макромолекулы. Одним из таких полиэлектролитов является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Целью настоящей работы является получение и исследование физико-химических свойств биосовместимых нетоксичных функциональных макромолекул на основе КМЦ и церийсодержащих наночастиц, а также материалов на их основе, обладающих растворимостью в воде, устойчивостью к агрегации в растворах низкомолекулярных электролитов. Синтез наночастиц проводили восстановлением комплексной соли церия (4+)  $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$  боргидридом натрия в присутствии КМЦ. Варьированием соотношения органической и неорганической компонент были получены композиционные материалы с различным содержанием неорганической фазы. Полученные композиты были охарактеризованы методом ТЕМ. Было показано, что размер наночастиц не зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси и составляет  $2,3 \pm 0,8$  нм. Исследование нанокомпозитов методом РФА позволило установить тип кристаллической решётки наночастиц, соответствующей решётке  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Исследования нанокомпозитов, проведённые методом рассеяния света, показали существенное уменьшение размеров композиционных макромолекул по сравнению с исходными макромолекулами КМЦ.

## **Пленочные материалы на основе целлюлозы и полиуретанового каучука**

***Невестенко М.А.***

*Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический  
факультет, Волгоград, Россия  
E-mail: nevestenkoma@gmail.com*

Композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, в том числе содержащие в своем составе целлюлозу и синтетические полимеры, являются сложными многокомпонентными и многофазными системами, свойства которых, в первую очередь, обуславливаются химической структурой компонентов, характером и интенсивностью их взаимодействия, а также микро- и макроструктурой получаемого материала [1].

В данной работе рассматриваются реологические свойства растворов на основе целлюлозы (Ц), полиуретанового каучука (ПУ) и их смеси. В качестве прямого растворителя использовалась неводная система LiCl/ДМАА.

Нами приведен рентгеноструктурный анализ образцов исходной целлюлозной пленки и пленок на основе смесей целлюлозы и ПУ, полученные в геометрии на отражение. Наблюдается рефлекс в области  $2\theta = 22,3^\circ$  у всех пленок и характерен для кристаллической фазы целлюлозы. Рефлекс в области  $2\theta = 20,4^\circ$ , характерный для аморфной фазы ПУ, проявляется в композиционных пленках с его содержанием более 20. Степень кристалличности с увеличением каучука уменьшается.

Не удалось получить пленки на основе ПУ из-за отсутствия у него пленкообразующих свойств.

Механические испытания показали, что для исследований пригодны только пленки, с содержанием полиуретанового каучука не более 50%. Увеличение содержания полиуретанового каучука более 50% приводит к значительному снижению прочностных характеристик пленок, что затрудняет их исследование.

Важно отметить, что при содержании целлюлозы в диапазоне [55-75%] показатель относительного удлинения возрастает в сравнении с исходной пленкой, а прочность падает незначительно, что делает данный интервал наиболее интересным для изучения.

### **Литература**

[1] Карливан, В.П. Методы исследования целлюлозы. – Москва : Мир, 1981. – 265 с.

**Модификация концевой тиокарбонильной группы полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи**

**Неумолотов Н.К.<sup>1</sup>, Беканова М.З.<sup>2</sup>, Ябланович А. Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Милославская пл., 9

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

E-mail: neumolotovn@gmail.com

Одним из наиболее удобных и простых методов осуществления контролируемой радикальной полимеризации является полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). Преимуществами данного метода являются узкое молекулярно-массовое распределение, толерантность к широкому кругу мономеров, возможность получать макромолекулы сложной архитектуры. Но в ОПЦ-полимерах остается функциональная серосодержащая концевая группа, которую в некоторых случаях необходимо модифицировать для дальнейшего исследования и практического применения полимеров. Поэтому удаление и модификация концевых групп полимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией, является важной задачей.

В данной работе были рассмотрены следующие способы модификации концевых групп: восстановление водным раствором  $\text{NaBH}_4$ , аминолит  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , реакция замещения под воздействием радикального инициатора ДАК и термолиз. Были синтезированы полимеры ПММА с использованием двух классов ОПЦ-агентов с  $M_n \sim 8000$  г/моль и двумя типами  $\omega$ -концевых групп: дитиобензоатной  $-\text{SC}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$  и додецилтритиокарбонатной  $-\text{SC}(\text{S})\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ .

Проведен сравнительный анализ эффективности методов модификации в зависимости от используемого ОПЦ-агента. Установлено, что наиболее подходящим восстановителем для полимеров с концевой дитиобензоатной (ЦКБ) группой является водный раствор  $\text{NaBH}_4$ , а для тритиокарбонатной (ЦТК) –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Полученные полимеры также подвергались термолизу в интервале температур 100-180°C. Начальная температура отщепления концевой группы для ОПЦ-агента ЦТК – 120°C, а для ЦКБ – 140°C.

Под воздействием инициатора ДАК происходит замещение тиокарбонильной группы на 2-цианоизопропильную при его 20-40 кратном избытке по отношению к полимеру.

Полученные результаты были подтверждены данными ГПХ и УФ-спектроскопии.

**Благодарность** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00523.



**Исследование влияния катализа на механизм полимеризации  
аминопропаргил/фталонитрил бифункциональных термореактопластов**

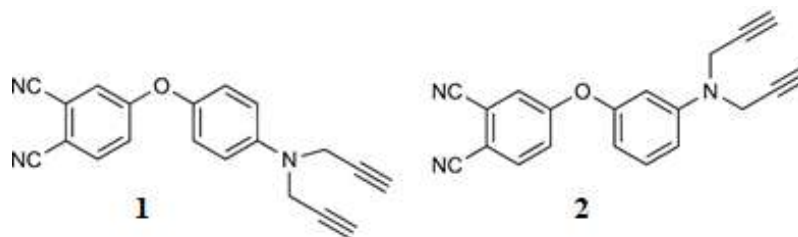
**Нечаусов С. С., Булгаков Б. А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nechersergey@mail.ru*

Фталонитрильные полимеры обладают высокими значениями термостойкости, благодаря этому являются перспективными материалами в качестве матрицы для композиционных материалов. С целью улучшения механических свойств и снижения температуры отверждения фталонитрильных полимеров описано введение в них пропаргильных групп [1], предложены возможные механизмы сополимеризации пропаргильных групп со фталонитрильными фрагментами [2]. Однако сополимеризация аминных пропаргильных групп и фталонитрильных фрагментов в условиях катализа не изучена. В результате работы впервые синтезированы и описаны соединения **1** и **2**; показано, что трехмерная сшивка пропаргилированных аминов невозможна без термического разложения с образованием аллена, так как температура разложения мономера лежит в области температур ниже температуры начала полимеризации пропаргильных групп. Исследованы механизмы полимеризации соединений **1** и **2** в присутствии Ni, Co, Cu – содержащих катализаторов, использование катализаторов позволило снизить температуру полимеризации и отвердить полимеры без разложения. Также изучено воздействие механизма полимеризации в присутствии катализаторов на свойства конечного полимера.



**Литература**

- [1] Bulgakov B. A. et al. Carbon fabric reinforced propargyl ether/phthalonitrile composites produced by vacuum infusion //Mendeleev Communications. – 2018. – Т. 28. – №. 1. – С. 44-46.
- [2] Augustine D., Mathew D., Nair C. P. R. Mechanistic and kinetic aspects of the curing of phthalonitrile monomers in the presence of propargyl groups //Polymer. – 2015. – Т. 60. – С. 308-317.

**Модификация плёнок бактериальной целлюлозы с использованием сред,  
содержащих CO<sub>2</sub> под высоким давлением**

***Новиков И.В., Пигалёва М.А.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: i\_novikov@polly.phys.msu.ru*

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – полисахарид, продуцирующийся ограниченным числом бактерий. БЦ обладает такими уникальными свойствами, как биосовместимость и медленная биodeградируемость, микропористая структура, хорошие механические свойства, что делает ее привлекательной для использования в ряде биоприложений [1]. Однако существует проблема в использовании БЦ, заключающаяся в очистке материала от оставшихся бактерий-продуцентов. Традиционно БЦ очищают вымачиванием или кипячением в NaOH или отмывают в ДСН. Процесс такой очистки достаточно долгий и рутинный, кроме того, потенциально аллергенный реагент может остаться в материале. Использование сверхкритического CO<sub>2</sub> (ск-CO<sub>2</sub>) не обладает такими недостатками в очистке БЦ. Ск-CO<sub>2</sub> как сверхкритический флюид имеет довольно высокую плотность, но при этом у него отсутствуют свойственные жидкостям капиллярные явления, что обеспечивает ему высокую проникающую способность, что является преимуществом для пористой структуры БЦ по сравнению с обычными растворителями. Из литературы [2] известно, что высокую эффективность стерилизации показывает использование ск-CO<sub>2</sub> с сорастворителями, такими как вода, перекись водорода, спирты и другие. Однако авторы использовали незначительное количество сорастворителя по сравнению с количеством используемого CO<sub>2</sub>. Мы предлагаем новый подход к очистке БЦ в бифазных системах, одной фазой которых является ск-CO<sub>2</sub>, а другой полярная жидкость – H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или EtOH. Использование таких бифазных систем ожидается эффективным для растворения как неполярных и полярных, так и амфифильных веществ (например, липидов, образующих липидный бислой бактерий).

В настоящей работе мы проводили очистку и эффективную стерилизацию пленок БЦ от продуцента в трех бифазных системах. Оценка эффективности очистки с помощью ЛАЛ-теста дала удовлетворительный результат для всех трёх систем. В результате сравнительного анализа пленок с помощью СЭМ и АСМ было установлено, что наиболее эффективными бифазными системами являются системы H<sub>2</sub>O/ск-CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ск-CO<sub>2</sub>.

**Литература**

- [1] J. M. Rajwade, et al. *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 99: 2491-2511, 2015.
- [2] A. Checinska, et al. *J. Microbiol. Methods*, 87 (1): 70–75, 2011.

**Синтез амфифильных блок-сополимеров акриловой кислоты *n*-бутилакрилата и N-изопропилакриламида гетерофазной полимеризацией в условиях обратимой передачи цепи**

***Огай В.В., Ковалев А.А.***

*Московский технологический университет, 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*

В настоящее время активно развиваются подходы к получению амфифильных блок-сополимеров, самоорганизующихся в процессе синтеза в наноразмерные частицы контролируемой морфологии. Для этой цели используют радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи в сочетании с гетерофазной полимеризацией, что позволяет получать различные гибридные частицы с новыми свойствами. Применение N-изопропилакриламида в качестве одного из мономеров позволит придать будущему блок-сополимеру новые свойства, так как поли(N-изопропилакриламид) относится к термочувствительным полимерам, нижняя критическая температура растворения (НКТР) которого составляет примерно 32 °С. При этой температуре в водных средах происходит фазовый переход «клубок-глобула».

Целью работы являлся синтез амфифильных блок-сополимеров путем комбинирования возможностей полимеризации с обратимой передачей цепи и гетерофазной полимеризации на примере акриловой кислоты, **АК**, *n*-бутилакрилата, ***n*-БА**, и N-изопропилакриламида, **НИПАМ**. Дисперсионную полимеризацию *n*-БА проводили в присутствии полиакриловой кислоты с третиокарбонатной группой внутри цепи, **ПАК**, выполняющей одновременно функцию агента обратимой передачи цепи и стабилизатора. Такое строение полимерного прекурсора обеспечит образование триблок-сополимера **ПАК-блок-ПБА-блок-ПАК**. Эксперименты проводили при различном способе введения мономера и различной концентрации инициатора динитрила азо-бисизомасляной кислоты, **ДАК** (0.08, 0.13 и 0.17 % масс. на мономер), при 65 °С. В качестве дисперсионной среды использовали смесь метанола и воды в объемном соотношении 4:1. Как и ожидалось, с увеличением концентрации **ДАК** увеличивалась скорость полимеризации и предельные конверсии мономера. На ГПХ-кривых с увеличением конверсии *n*-БА был замечен сдвиг моды в сторону увеличения молекулярных масс. Полученные частицы будут использованы при проведении затравочной полимеризации **НИПАМ** в качестве затравочных.

### **Синтез привитых со-полиимид-полисилоксанов**

**Орлова А. М<sup>1,2</sup>., Солдатова А. Е<sup>1</sup>., Цегельская А. Ю<sup>1</sup>., Миленин С. А<sup>1</sup>., Шрагин Д. И<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и  
технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С., Москва, Россия  
E-mail: so2896@mail.ru*

Полиимид-полисилоксановые (ПИ-ПДМС) полимерные системы являются очень интересными объектами как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Введение силоксановых сегментов улучшает такие характеристики как термосвариваемость, адгезия, мембранные свойства и т. д. Наиболее интересными ПИ-ПДМС являются сополимеры с микрофазовым разделением. При анализе различных работ, было установлено, что введение блоков ПДМС в количестве не более 30% приводит к микрофазовому разделению [1].

Задачей представленного исследования является синтез привитых ПИ-ПДМС сополимеров, способных к микрофазовому разделению.

Синтез производился трехстадийным методом. На первом этапе исследования методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [2] был синтезирован полиимид (ПИ) с функциональной карбоксильной группой на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК). Далее на полученный полиимид методом прямой конденсации в присутствии трифенилфосфита (ТФФ) произвели прививку аллиламина на карбоксильную группу ПИ. На третьем этапе на модифицированный полиимид по двойной связи боковой цепи привили полидиметилсилоксан (ПДМС) методом каталитического гидросилилирования. Синтезированные сополиимиды были охарактеризованы методами <sup>1</sup>HЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ДСК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-01119.

### **Литература**

- [1] Ghosh A., Komber H., Haubler L., Schneider K., Voit B. New Semifluorinated Siloxane-Grafted Copolyimides // Macromol. Mater. Eng.- 2011. - V. 296. - № 5. – P. 391–400.  
[2] Kuznetsov A.A., High Perform Polym. – 2000. – V. 12. – P. 445-460.

**Контролируемый синтез амфифильных блок-сополимеров акриловой кислоты и стирола в растворителях разной полярности в присутствии симметричных третиокарбонатов**

**Осипова Н.И.<sup>1</sup>, Минеева К.О.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

<sup>2</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*  
*Email: natosi2008@yandex.ru*

Одной из актуальных задач в области макромолекулярной химии является контролируемый синтез полимеров с заданной архитектурой цепи. Особый интерес среди них вызывают амфифильные сополимеры разного строения, растворы которых в селективных растворителях способны к самоорганизации. Синтез амфифильных сополимеров заданной архитектуры и молекулярной массы осуществляют «живой» анионной и контролируемой радикальной полимеризацией. При этом большее внимание в литературе уделено изучению амфифильных блок-сополимеров разного строения. В то же время изучению закономерностей синтеза и исследованию свойств амфифильных градиентных и статистических сополимеров, образующихся в условиях «живого» механизма, посвящены единичные работы. Недавно было показано, что полярность растворителя может влиять на закономерности радикальной сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) разнополярных мономеров. В этой связи целью настоящей работы явилось систематическое изучение закономерностей сополимеризации стирола и акриловой кислоты под действием третиокарбонатов в малополярном (1,4-диоксане) и полярном (ДМФА) растворителях. Сополимеризацию инициировали радикальным инициатором ДАК, процесс вели при 80°C.

Показано, что при прочих равных условиях скорость сополимеризации зависит от природы используемого растворителя. Для исследованных третиокарбонатов независимо от состава мономерной смеси и природы растворителя реализуется «живой» механизм полимеризации, что доказывается линейным ростом молекулярной массы полимеров с конверсией. Установлено, что состав сополимера зависит от 1) природы растворителя, 2) природы ОПЦ-агента. Полученные результаты обсуждаются с позиций эффекта избирательной сольватации мономеров растущим макрорадикалом.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00131).

## Исследование сорбционных свойств клетчатки арктических бурых водорослей

Паришина А.Э., Каплицин П.А., Дружинина А.С.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,

Архангельск, Россия

E-mail: parshanastasiya@yandex.ru

Арктические бурые водоросли (БВ) являются богатым источником биологически активных веществ и используются как сырье для получения препаратов маннита, фукоидана и солей альгиновых кислот. Однако в результате их переработки в качестве отхода остается водорослевая клетчатка (ВК), которая представляет собой комплекс веществ на основе целлюлозной матрицы.

Целью работы является исследование сорбционных свойств водорослевой клетчатки по отношению к ионам тяжелых металлов и патогенным микроорганизмам.

Объекты исследования – водорослевая клетчатка БВ видов *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*, отобранные в прибрежной зоне Соловецких островов Белого моря в 2015 году. Выделение клетчатки провели по разработанной ранее схеме, включающей стадию СКФЭ, экстракции водорастворимых компонентов 0,1 н HCl и экстракции альгиновых кислот раствором 1,5%-ного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученную клетчатку очищали водой в 4 стадии [1].

В результате очистки ВК приобретает мезопористый характер, средний размер пор для клетчатки *F.v.* – 11 нм, для *L.d.* – 13 нм. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в водорослевой целлюлозе преобладает метастабильная форма Ia (55-56 %).

Установлено, что образцы ВК обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) в сравнении с активированным углем и микрокристаллической целлюлозой (МКЦ). Процесс сорбции на клетчатке носит эндотермический характер ( $\Delta H = 9,1...67,7$  кДж/моль) с преобладанием хемисорбционных механизмов. Водорослевая клетчатка также проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к патогенным микроорганизмам (*St.epidermis*, *E.coli*, *Bac.subtilis*, *C.albicans*), которая сопоставима с показателями сорбции активированным углем и в среднем на 5-10 %отн превышает таковую для МКЦ.

НИР выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ. Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013"

### Литература

[1] Боголицын К.Г. Целлюлозная матрица арктических бурых водорослей: выделение, структура // Modern High Technologies. 2015. No. 12. С. 14-19.

## Полиметакрилат синтезированный в ионно-жидкостных средах

*Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М.*

*Национальная Академия Наук Азербайджана Институт Нефтехимических*

*Процессов, Азербайджан, Баку*

*ziyaret\_chemist@rambler.ru*

Поли(мет)акрилаты одни из хорошо изученных и доступных полимеров, которые нашли широкое применение в различных областях промышленности. Одним из таких акриловых полимеров, является - полиметилметакрилат (ПММА), основные области применения которого определяются его главным качеством – высокой прозрачностью в связи с чем он известен как органическое стекло.

В настоящее время разработка и внедрение в полимерную химию новых реакционных сред оказывает существенное влияние на скорость, селективность, направление реакции, и зачастую на свойства образующего полимера. В связи с этим нами осуществлено исследование радикальной полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (ММА) в среде ионных жидкостей (ИЖ) на основе муравьиной кислоты и морфолина (морфолинформиат – ИЖ-1) или диэтиламина (диэтиламмонийформиат – ИЖ-2). Изучено влияние концентрации исследуемых мономеров в ИЖ, количества и природы радикального инициатора, а также продолжительности полимеризации на выход и молекулярную массу полимера.

Проведенными исследованиями установлено влияние природы ИЖ на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полученного полимера. Так, полимер синтезированный в среде ИЖ-1 характеризовался  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,85-2,72$ , а полимер синтезированный в ИЖ-2 относительно высокой полидисперсностью  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,13$ . Выход полимерного продукта в обеих ИЖ практически идентичен ~ 98-99%.

Исследованием прозрачности образцов полимера на спектрометре «Specord-40», производимый компанией «Bruker» (Германия) с использованием поликонденсата толщиной 10 мкм, установлено, что светопропускания синтезированных образцов ПММА меняется в зависимости от природы применяемой ИЖ в качестве реакционной среды. Самым высоким значением светопропускания обладал образец ПММА, синтезированный в среде ИЖ-2 - 100%, в то время как полиметакрилат синтезированный в обычных условиях характеризовался светопропусканием 95-96%.

Таким образом, полученные данные показывают перспективность применения ИЖ в процессах полимеризации акриловых мономеров, так как они имеют положительное влияние на свойства полученных полимеров.

**Синтез и термочувствительные свойства гибридных полимерных систем на основе графт-сополимера гепарин-поли(N-изопропилакриламид)**

***Пилипенко Ю.М.***

*Санкт-Петербургский Государственный Университет,*

*институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: yulia.sobinina@yandex.ru*

В последние годы применение «умных» полимеров, способных резко менять свою конформацию при незначительном изменении внешних параметров, таких как температура или pH среды, привлекает все больший интерес среди адаптивных биоматериалов. В частности, изучены характеристики и поведение полимеров с нижней критической температурой растворимости (НКТР). Полимерные материалы с НКТР являются перспективными при разработке новых систем для локальной и контролируемой доставки лекарств.

В литературе наиболее полно исследованы синтез и термочувствительное поведение материалов на основе поли-(N-изопропилакриламида), НКТР которого близка к 32 °C. Важным свойством данного полимера является возможность сополимеризации как с более гидрофильными, так и с более гидрофобными полимерами, что позволяет варьировать НКТР в широком диапазоне температур [1].

Синтез графт-сополимеров природных полисахаридов с привитыми цепями термочувствительных макромолекул представляет собой интересную задачу, так повышает биосовместимость конструкции, а также может позволить использовать полисахарид для ковалентного связывания лекарств.

В данной работе были синтезированы новые термочувствительные гибридные полимерные системы на основе графт-сополимера гепарин-поли(N-изопропилакриламид) с применением метода контролируемой радикальной полимеризации в присутствии агента обратимой передачи цепи. Методом турбидиметрии были изучены фазовые диаграммы синтезированных графт-сополимеров. Разработан подход ковалентной иммобилизации модельного лекарственного препарата к гепарину с использованием лабильного линкера. Таким образом, были заложены основы для создания новых систем контролируемого высвобождения лекарств.

**Литература**

[1] Mano Joao F. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications // Adv. Eng. Mater. 2008. V.10(6). P. 515-527.



**Фрагментация и репликация при кратковременной полимеризации изопрена под действием нанесенного титан-магниевого катализатора**

***Плотникова Н.В., Стяжкин Д.В., Чирко К.С., Ионова И.А., Исламова Г.И.,  
Мингалева Г.Р., Сагитова Г.Ф.***

*Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*

*E-mail: overplot@rambler.ru*

В настоящее время среди многообразия титан-содержащих катализаторов широко исследуются и используются на практике для получения полиолефинов нанесенные титан-магниевого катализаторы. Известно, что полимеризация под влиянием таких катализаторов сопровождается фрагментацией частиц и репликацией, которые оказывают значительное влияние на активность катализаторов и свойства полимеров, а потому являются предметом многих исследований, в том числе в условиях кратковременной полимеризации.

Проведены исследования дисперсного состава гранул 1,4-транс-полиизопрена и частиц нанесенного титан-магниевого катализатора при полимеризации в интервале 0.1–0.7 с. Результатом этого быстрого этапа является формирование фракции гранул 1,4-транс-полиизопрена, на основе которых далее протекает репликация до глубоких конверсий. При этом непосредственно сама репликация в течение 0.7 с полимеризации имеет локальный характер, т.е. в отдельно взятые моменты времени затрагивает лишь определенные частицы.

Установлено, что происходит быстрое чередование внешней и внутренней фрагментации между двумя фракциями полимерных гранул, которые формируются к 0.1 с полимеризации и уже содержат значительно фрагментированные частицы катализатора. Исследована связь этих процессов с молекулярно-массовыми характеристиками 1,4-транс-полиизопрена. Установлено, что внешняя фрагментация сопровождается снижением средних молекулярных масс полимера, а в условиях внутренней фрагментации формируется более высокомолекулярный 1,4-транс-полиизопрен. В результате к 0.7 с генерируется фракция полимерных гранул диаметром 7.5 мкм, на основе которых далее развивается репликация до глубоких конверсий. Быстрое чередование внешней и внутренней фрагментации сопровождается скачкообразным уширением ММР 1,4-транс-полиизопрена, что, очевидно, связано с колебаниями концентрации активных центров и диффузионными затруднениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол\_а\_дк № 16-33-60119.

## Структурирование и модификация поливинилового спирта

*Пляскина А.А.*

*Национальный томский государственный университет,*

*химический факультет, Томск, Россия*

*E-mail: n08.paa1996@gmail.com*

Полимерные криогели и гидрогели находят широкое применение в различных областях. Но проблема разработки материала, удовлетворяющего широчайшему спектру требований и обладающего простой технологией получения, по-прежнему, остается не решенной. Целью работы является разработка новых исходных составов для формирования упругих структур (гидрогелей и криогелей) различными способами и исследование их физико-химических и реологических свойств. Изучили реакции сшивания поливинилового спирта (ПВС) с глиоксалем, а также модифицированные криогели на их основе.

Для получения гидрогелей и модифицированных криогелей была проведена химическая сшивка между водными растворами ПВС с глиоксалем. Одну из двух серий приготовленных трехкомпонентных растворов подвергли циклу замораживания – оттаивания, после чего измеряли модуль упругости. У второй серии исследовали кинетику гелеобразования методом ротационной вискозиметрии. [1]

С помощью лабораторной установки на основе модели Максвелла рассчитали значения модуля упругости для криогелей и гидрогелей. Значения модуля упругости для трёхкомпонентных криогелей меньше чем двухкомпонентных, но больше по сравнению с гидрогелями. Можно предположить, что криоструктурирование гидрогелей проходит, но с весьма небольшим сшиванием. Это является следствием стерических затруднений. Из данных полученных с помощью метода ротационной вискозиметрии, видно, что в присутствии глиоксаля вязкость свежеприготовленных гелей увеличивается в течение времени. Это является прямым доказательством того, что химическая «сшивка» происходит. При концентрациях меньших (5% ПВС+ 5%глиоксаля) вязкость изменяется линейно и в небольших пределах, следовательно, в большей мере протекают внутримолекулярное сшивание. С увеличением концентрации реагентов возрастает вероятность межмолекулярного сшивания, поэтому мы наблюдаем резкое изменение вязкости по степенному закону. Также были сделаны анализы на ИК- и ЯМР-спектрометрах.

### Литература

[1] Yun Zhang, Peter Zhu, David Edgren Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal // Polym Res – 2010. №17. –С. 725–730

# Химическая модификация поли(1-триметилсилил-1-пропина) четвертичными аммониевыми солями различного строения для создания высокоэффективных мембранных материалов

**Полевая В.Г., Гейгер В.Ю.**

*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 функционализированных мембранных материалов на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера – поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) для создания газоразделительных мембран с повышенной селективностью выделения диоксида углерода из газовых смесей различного состава. Для этого в структуру ПТМСП были введены четвертичные аммониевые соли, обладающие повышенным сродством к  $\text{CO}_2$ , с использованием двухстадийного процесса (Рисунок 1): бромирования исходного полимера N-бромсукцинимидом и последующей реакции кватернизации третичных аминов различного строения (N-бутилимидазола и триметиламина) полученным бромсодержащим полимером.

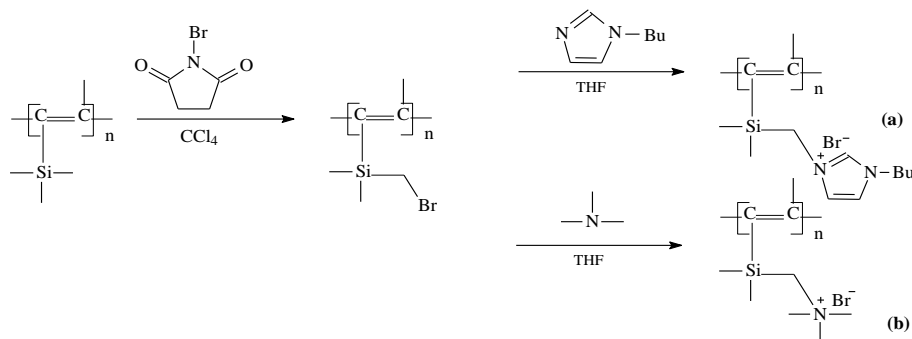


Рисунок 1 - Схема модификации ПТМСП четвертичными аммониевыми солями на основе бутилимидазола (a) и триметиламина (b)

Для кватернизованных полимеров определяли механические, термические и термоокислительные характеристики, газопроницаемость по индивидуальным газам ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). Была установлена корреляция между содержанием функциональных групп в полимерной матрице и селективностью выделения  $\text{CO}_2$  из различных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

## **Гидрогели на основе ионно-сшитого хитозана**

***Попов А.С.***

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: tosh.popov@yandex.ru*

Хитозан – коммерческий доступный полимер высокой степени очистки, разрешенный для биомедицинского применения. Он является биосовместимым, а также имеет бактериостатическое действие и способствует заживлению ран. В медицинских целях используется ковалентно- или ионно-сшитый хитозан. Такие типы связывания позволяют поглощать воду и биоактивные соединения без растворения и позволяют препарату высвобождаться путем диффузии. Ионно-сшитые гидрогели хитозана демонстрируют более высокую чувствительность к изменению pH по сравнению с ковалентно-сшитыми. Это расширяет возможности их применения, так как частицы ионно-сшитого хитозана способны набухать в кислых и щелочных средах.

В данной работе исследовано, как влияет pH на размер и заряд частиц ионно-сшитого хитозана. Хитозан со средневесовой молекулярной массой 63000 (подтверждено методом светорассеяния) был получен деацетилизацией хитина. Катионные микрочастицы (гидрогели) были получены путем перекрестного сшивания молекул хитозана двухвалентными сульфат-ионами. При понижении pH плотность сшивки уменьшается, что приводит к набуханию. К тому же, в кислых средах наблюдается протонирование аминогрупп хитозана, приводящее к их взаимному отталкиванию, что также усиливает эффект набухания. При увеличении pH (в щелочных средах) протонирование аминогрупп хитозана уменьшается, вызывая уменьшение частоты сшивки и, соответственно, вызывая набухание геля. При более сильном увеличении pH наблюдается нейтрализация аминогрупп хитозана, что приводит к уменьшению частоты сшивки до очень низких значений с последующим высвобождением сшивателя. Частицы геля переносили в буферные растворы с соответствующим значением pH. При изменении pH от кислых (4.0) до щелочных (10.0) ЭФП менялась от положительных до близких к нулевым значениям. Частицы наименьшего размера (260-270 нм) регистрировались при значениях pH, близких к нейтральным. В этом случае частота ионной сшивки была максимальной. При подкислении и подщелачивании раствора изменялось количество протонированных аминогрупп и частота ионной сшивки, что приводило к набуханию геля. В этом случае зарегистрировано возрастание размера частиц хитозана до значений 430-490 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

**Противокоррозионные водно-дисперсионные материалы, наполненные  
кernовыми пигментами с оболочкой из полианилина**

***Пугачева Т.А.***

*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], kernовые 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 kernовые пигменты с ядром из каолина и оболочкой из допированного и недопированного ПАНи.

Определены реологические характеристики наполненных kernовыми пигментами водных дисперсий сополимеров. Показано, что вязкости материала, содержащего kernовые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНи в 2 раза выше.

С помощью потенциодинамического метода было установлено, что увеличение содержания kernового пигмента приводит к росту тока коррозии стальных образцов под покрытием. Лучшие противокоррозионные свойства показывает kernовый пигмент с оболочкой из недопированного ПАНи. Ток коррозии стальных образцов под покрытиями содержащими kernовые 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 kernовым 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.

**Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные нановолокнами  
бактериальной целлюлозы**

***Разжева Т.М.***

*Российский химико – технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва,*

*Россия*

*E – mail: Razhevatanaya@gmail.com*

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – макропористые физические гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенного воздействия, т.е. замораживания, инкубации в замороженном состоянии и оттаивания концентрированных растворов ПВС. В последнее время интерес к таким системам в медицине и биотехнологии очень высок, так как криогели ПВС биосовместимы и нетоксичны. Наиболее часто их используют в качестве носителей лекарственных средств, а также в качестве матриц для иммобилизации бактериальных клеток.

Основными способами регулирования физико – химических свойств подобных гелей являются: варьирование концентрации ПВС в исходном растворе, изменение параметров низкотемпературного воздействия, количество циклов замораживания–оттаивания, а также введение различных модификаторов, причём, как растворимых, так и нерастворимых. Одной из развивающихся областей применения композитных криогелей ПВС является разработка имплантатов костной ткани, которые должны иметь высокие физико – механические показатели и быть биосовместимыми.

В данной работе проведены исследования свойств и морфологии композитных криогелей ПВС, наполненных нановолокнами бактериальной целлюлозы (НВБЦ). Данный наполнитель можно рассматривать как армирующий компонент, который позволяет значительно повысить жесткость и теплостойкость композитов. Показано, что однократное замораживание–оттаивание исходной суспензии НВБЦ в растворе ПВС дает композитный криогель, чей компрессионный модуль упругости в 4 раза превышает тот же показатель эквиконцентрированного в отношении ПВС ненаполненного криогеля, а температура плавления композита на 5°C выше. Также найдено, что число циклов замораживания–оттаивания значительно влияет на жесткость наполненного криогеля. В исследуемом интервале концентраций нановолокнистой целлюлозы (0,26 – 1,1 мас.%) изменение прочностных показателей композитов после циклического криогенного воздействия происходит не прямо пропорционально в зависимости от концентрации наполнителя, поэтому дальнейшее увеличение содержания НВБЦ в композите является нецелесообразным.

**Влияние строения, состава и стереорегулярности ПЛА/ПЭО блок-сополимеров  
на морфологию мицелл в разбавленных водных растворах**

**Разуваева Е.В.<sup>1,2</sup>, Кулебякина А.И.<sup>2</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>1,2</sup>, Бакиров А.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва,  
Россия*

<sup>2</sup> *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: razuvaeva.kate@gmail.com*

В рамках работы были синтезированы серии двойных  $\text{P(L)LA}_x\text{-б-ПЭО}_{113}$  ( $x=75\text{-}500$ ) и  $\text{P(D,L)LA}_y\text{-б-ПЭО}_{113}$  ( $y=37\text{-}212$ ) и тройных  $\text{P(L)LA}_m\text{-б-ПЭО}_{91}\text{-б-П(L)LA}_m$  ( $m=33\text{-}208$ ) и  $\text{P(D,L)LA}_n\text{-б-ПЭО}_{91}\text{-б-П(D,L)LA}_n$  ( $n=14\text{-}64$ ) блок-сополимеров путём полимеризации с раскрытием цикла L- или D,L-лактида в присутствии мПЭО или ПЭО, соответственно. Блок-сополимерные мицеллы были получены методом диализа. Влияние строения блок-сополимера, длины и стереорегулярности гидрофобного ПЛА блока на размер и морфологию мицелл было исследовано методами динамического светорассеяния, рентгеновской дифракции в больших и малых углах, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и силовой спектроскопии. Установлено, что размер мицелл с кристаллическим  $\text{P(L)LA}$  ядром слабо зависит от длины гидрофобного блока, в то время как диаметр мицелл с аморфным  $\text{P(D,L)LA}$  ядром возрастает значительно. В разбавленных растворах мицелл наряду с индивидуальными мицеллами обнаружено небольшое количество их агрегатов, причем в случае  $\text{P(L)LA/ПЭО}$  мицелл, в этих агрегатах присутствует дальний порядок. Межплоскостное расстояние в них уменьшается с увеличением длины  $\text{P(L)LA}$  блока. Это связано с уменьшением плотности короны и изменением конформации цепей ПЭО. Предложена схема строения  $\text{P(L)LA/ПЭО}$  и  $\text{P(D,L)LA/ПЭО}$  мицелл в разбавленных водных растворах.

**Благодарности**

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-1037.2017.3 и РФФИ № 16-03-00375.

## **Изучение процесса старения дорожных битумов марки БНД 60/90 методом ИК-спектроскопии**

***Распопина А.В., Саламатова Е.В.***

*Санкт-Петербургский Горный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

*any38469323@yandex.ru, salelena@rambler.ru*

Нефтяной битум – основной вяжущий материал, используемый в дорожном строительстве. Разрушение дорожного полотна является следствием старения, протекающего под воздействием факторов окружающей среды. Основной причиной потери битумом его вяжущих свойств является окисление углеводородных компонентов, протекающее по радикальному механизму и сопровождающееся деструкцией углеводородных молекул [1,2].

На сегодняшний день, склонность битума к старению оценивается путем сравнения реологических характеристик образцов, состаренных по методу RTFOT (ГОСТ 33140-2014), что требует не только больших временных и трудовых затрат, но и специального оборудования.

Исследование состава образцов битума методом ИК-спектроскопии показало, что в результате окисления увеличивается содержание карбонильных и сульфоксидных групп [3].

В результате проведенного исследования был предложен лабораторный метод окислительного старения битумного вяжущего. С помощью метода ИК-спектроскопии было установлено, что с увеличением температуры (от 163 до 220°C) существенно возрастает скорость окисления битума, то есть его старение. Об этом свидетельствует значительный рост содержания карбонильных групп в битуме. Помимо этого, было установлено, что отбракованный битум окисляется быстрее, чем товарный, что позволяет говорить о применимости метода ИК-спектроскопии для экспрессной оценки старения битумного вяжущего.

### **Литература**

- [1] Н.А. Рыбачук Старение битумного вяжущего // Вестник ИрГТУ. 2015, №2 (97).
- [2] Братчун В.И. и др. Старение асфальтобетонных смесей, асфальтобетонов и способы повышения их термоокислительной стойкости // Современное промышленное и гражданское строительство. 2015, Том 11, №3.
- [3] Petersen , J. A review of the fundamentals of asphalt oxidation // Transportation research circular E-C140. 2009.



**Исследование свойств подвижной переходной фазы в процессе плавления нового класса полиэтиленов с регулярно расположенными заместителями.**

***Родыгин А.И.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Лаборатория инженерного материаловедения, Москва, Россия*

*E-mail: RodyginAI@yandex.ru*

Основными современными достижениями в области расширения ассортимента производимого полиэтиленового сырья является разработка большого количества различных гомо- и со-полимеров полиэтилена, получаемых полимеризацией в присутствии полярных и неполярных со-мономеров [1].

Благодаря разработанной новой технологии поликонденсации полиэтилена стало возможно получать полиэтилены с точным замещением атома водорода (H) в главной цепи галогенами (F, Cl, Br) на 9, 15, 19, 21 углероде главной цепи. [2-3]. Основной особенностью веществ данного нового класса является способность формировать несколько принципиально различных полиморфов при кристаллизации из расплава в различных условиях. Также выявлена возможность сосуществования этих полиморфов в определенном диапазоне температур.

В настоящей работе использованы результаты экспериментов дифракции на малых и больших углах, проведенных с помощью нанофокусных пучков рентгеновских лучей (ESRF, линии ID13, BM26) проводимых одновременно с нагревами и охлаждениями образцов нового класса полиэтиленов PE15Cl, PE21Br, PE9F, PE15F кристаллизованных из расплава при различных условиях. Исследована возможность появления подвижной переходной фазы в процессе плавления таких полимеров, установлены базовые теплофизические свойства данной фазы.

Выражаем благодарность Иванову Д.А, Анохину Д.В, Аламо Р. и Розенталю М. за участие в работе, полезные наставления и помощь в обсуждении результатов.

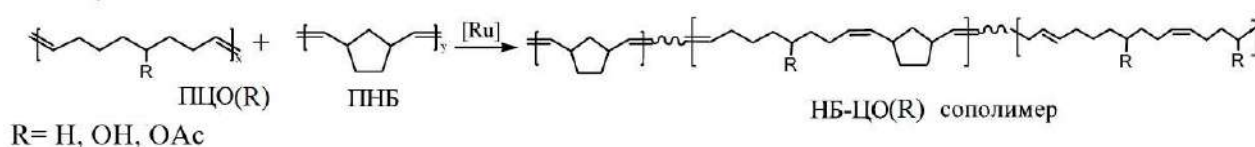
Работа выполнена в рамках программы Минобрнауки по поддержке ведущих ученых (Контракт #14.616.21.0072 (RFMEFI61616X0072) от 28 июля 2016 г.).

**Литература**

- [1]. Alamo, R. G.; Mandelkern, L. Thermochim. Acta 1994, 238, 155.
- [2]. Boz, E. et al. Macromolecules 2008, 41, 1647.
- [3]. Boz, E.; Nemeth, A. J.; Alamo, R. G.; Wagener, K. B. Adv. Synth. Catal. 2007, 349.

**Функциональные полимеры в новой реакции макромолекулярного кросс-метатезиса****Роевко А.В., Денисова Ю.И.***Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия**E-mail: royenko@ips.ac.ru*

Полимеризационный метатезис циклоолефинов – эффективный метод получения полимеров и сополимеров различного строения. Одна из разновидностей олефинового метатезиса – реакция макромолекулярного кросс-метатезиса – простой путь синтеза статистических мультиблок-сополимеров (СМБС) межцепным взаимодействием гомополимеров, до последнего времени практически не изучалась. Ранее нами были исследованы закономерности этой реакции на примере полинорборнена (ПНБ) и поли(циклооктена) (ПЦО) [1,2]. В данной работе впервые в кросс-метатезис вовлечены кислородсодержащие производные ПЦО, синтезированы и охарактеризованы новые СМБС норборнена (НБ) и производных циклооктена (ЦОЕ), содержащих HO-, AcO- и эпокси-заместители, которые невозможно получить из мономеров.



Подобраны условия и осуществлен кросс-метатезис между ПНБ и ПЦО(OH) в присутствии Ru-катализатора Граббса II поколения (Гр-II) в смеси хлороформ:метанол 10:1 (об.) из-за ограниченной растворимости ПЦО(OH) в отсутствие спирта. Найдено, что наряду с образованием СМБС НБ-ЦО(OH), происходит их частичное гидрирование под действием образующихся из катализатора (Гр-II) в присутствии спирта Ru-гидридных комплексов. Более эффективно протекает кросс-метатезис между ПЦО(OAc) и ПНБ. Показано, что замена OAc группы на OH обработкой сополимеров НБ-ЦО(OAc) метилатом натрия является эффективным альтернативным путем синтеза сополимеров НБ-ЦО(OH). Методом <sup>1</sup>H ЯМР изучены превращения Ru-карбеновых комплексов катализатора и активных центров реакции в ходе кросс-метатезиса. Новые сополимеры охарактеризованы методами <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР, ИК, ГПХ, ДСК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-33-60213.

- [1] 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.
- [2] Denisova, Yu.I., Gringolts, M.L., Peregudov, A.S., Krentsel, L.B., Litmanovich, E.A., Litmanovich, A.D., Finkelshtein, E.Sh., Kudryavtsev, Y.V., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 1796.

**Влияние фторированного моноглицидилового эфира на структуру эпоксидных полимеров и электрохимических показателей гель-полимерных электролитов на их основе**

***Романюк О.В.***

*Донецкий национальный университет, г. Донецк,*

*ksu\_9105@mail.ru*

Использование твердых электролитов в литиевых источниках тока является одним из основных способов повышения их безопасности, в частности, возможно практическое применение полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида. Перспективным направлением является разработка более дешевых электролитов, имеющих структуру сетчатой полимерной матрицы.

Работа направлена на исследование структуры эпоксидных полимеров аминного отверждения на основе диглицидилового эфира диэтиленгликоля и триэтилентетрамина, содержащих в своей структуре химически привитые звенья фторированного модификатора – глицидилового эфира 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола. Введение модификатора приводит к появлению микрофазового расслоения мицеллярной природы, представляющего собой структуру поверхностного фрактала. Насыщение полимеров полярными низковязкими растворителями привело к образованию новых кластерных структур размером  $20 \pm 1$  Å сферической формы и появлению анионной проводимости по галоген-иону. Изменение вязкости и полярности растворителей приводит к реорганизации структуры расслоения, а системы, насыщенные растворами литиевых солей, характеризуются наличием ряда структурных факторов. Исследования структуры полимеров и гель-полимерных электролитов проводили при помощи ПЭМ, МУРН и КАРС-микроскопии.

В электролитных системах, содержащих фторированный модификатор электрохимические показатели намного выше, чем в системах с алифатическим или полиэфирным модификаторами. Также наблюдается увеличение электрохимической кулоновской эффективности в ячейках с литиевыми электродами с увеличением содержания модификатора. Следует отметить, что содержание модификатора до 15 масс. % не приводит к снижению температуры разложения полимерной матрицы, а термоокислительная стойкость полимеров увеличивается в два раза. Проводимость электролитов при этом увеличивается на порядок и составляет от 1 до  $7 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в зависимости от используемого растворителя.

**Синтез макромономеров на основе полиэтиленоксида и их полимеризации в  
условии обратимого ингибирования нитроксилами.**

**Румянцев С.А., Одинцова В.В.**

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

*E-mail: rumjantcev.sergei@yandex.ru*

В настоящей работе синтезированы три макромономера – ω-метакрилоилполиэтиленоксидных мономеров с молекулярной массой, 750, 1900, 5000. Впервые изучена их радикальная сополимеризация с ММА под действием имидазолиновых нитроксилов. Макромономеры синтезировали по следующей отработанной методике. В диоксане растворяли ПЭГ, метакриловую кислоту, 4-диметиламинопиридин. К полученному раствору добавляли свежеперегнанный дициклогексилкарбодиимид,. Реакционную смесь выдерживали несколько часов при 25 °С [1].

Исследована кинетика радикальной сополимеризации ПЭГМА с ММА, инициированная алкоксиамином имидазолинового ряда (рисунок 1) в различных условиях [2]. Для этого параллельно методом изотермической калориметрии измеряли скорость сополимеризации и с помощью метода ЭПР определяли концентрацию свободного нитроксила. Исследования проводили в сопоставлении с гомополимеризацией ММА. Оказалось, что в условиях типичных для полимеризации с участием нитроксилов, сополимеризация идёт с низким выходом (20%), что связано с высокими концентрациями свободного нитроксила, накапливающегося в системе, в результате чего реакция переходит в состояние полного ингибирования. С целью перевода процесса в режим обратимого ингибирования изучено влияние добавок ДАК и серной кислоты.

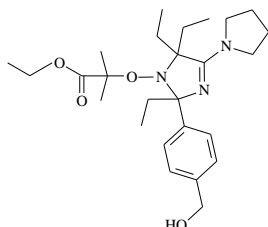


Рисунок 1

**Литература**

- [1] Samuel Zalipsky, Chaim Gilon, Albert Zilkha. Esterification of Polyethylene Glycols // Journal of Macromolecular Science, Part A – Chemistry, 1984. P. 839-845.  
[2] Еделева М. В. Дисс. кхн, Новосибирск, 2011.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ [18-03-00707](#)

**Комплексы противоположно заряженных липосом для создания  
мультифункциональных лекарственных систем**

***Рябухина Е.В.***

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

*E-mail: miss.katringet@yandex.ru*

Создание универсального носителя биологически активных соединений, способного сочетать различные препараты (в том числе и несмешивающиеся) в заданном соотношении является одним из приоритетных направлений современной медицины. Используя комбинации липосом, с заранее инкапсулированными единичными соединениями, можно контролировать соотношение лекарственных препаратов в одном мультилипосомальном наноконтейнере. Однако, использование синтетических полимерных носителей вследствие их потенциальной цитотоксичности и небиodeградируемости существенно ограничивает область их применения. В то время как использование биodeградируемых поликатионных частиц (например, полипептидных везикул) значительно удорожает процесс создания наноконтейнера.

В данной работе исследованы мультилипосомальные наноконтейнеры, сформированные по принципу катионное ядро – оболочка из анионных липосом, где в роли ядра выступают катионные липосомы. Методами лазерного микроэлектрофореза, динамического светорассеяния, флуоресцентной спектроскопии и кондуктометрии было исследовано комплексообразование в смесях липосом, несущих противоположные заряды, а также изучены их физико-химические свойства. Было продемонстрировано, что для контролируемого создания мультилипосомальных ассоциатов, необходимо введение в систему гидрофильной полимерной прослойки. В данной работе в этом качестве использовался полиэтиленоксид- биосовместимый полимер. Было определено минимальное количество полимера, необходимого для стабилизации комплексов.

Таким образом были получены биосовместимые полиэтиленоксид-стабилизированные мультилипосомальные комплексы, представляющие интерес для использования в качестве наноконтейнеров для доставки биологически активных соединений.

**Влияние цеолитов на свойства силиконовых огнестойких композиций холодного отверждения**

***Садыков Р.А., Гиззатуллина Л.И.***

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров, Казань, Россия*

*E-mail: gonzik22007@yandex.ru*

На сегодняшний день число сфер применения цеолитов бьет все рекорды. В первую очередь они используются в химической, нефтегазовой промышленности, сельском хозяйстве. Нашли свое применение при производстве катализаторных систем, очистке воздуха, почвы, питьевой воды и даже утилизации радионуклидов [1]. Однако в последнее время также наметилась тенденция использования цеолитов в качестве наполнителя в полимерных композиционных материалах.

Цель работы - изучение возможности применения в рецептуре огнестойких силиконовых герметиков термостойких цеолитсодержащих пород.

Для исследований был использован цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения России компании «Цеолиты Поволжья» торговой марки «ZEOL». Он представляет собой порошок светло-серого цвета, без запаха, не растворим в воде, плотность = 2,0 – 2,3 г/см<sup>3</sup>, размер частиц <40 мкм, термостойкость – выше 450 °С.

Химический состав: SiO<sub>2</sub> – 65,88 %, CaO – 17,16 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,19 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,65 %, MgO – 1,45 %, K<sub>2</sub>O – 1,43 %, TiO<sub>2</sub> – 0,35 %, Na<sub>2</sub>O – 0,16 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,13 %, MnO - <0,01 %, прочее – 4,6 % [2].

Установлено, что введение цеолитов в рецептуру однокомпонентных силиконовых огнестойких композитов позволяет сохранить на прежнем уровне их огнезащитные свойства. Определена оптимальная дозировка цеолита, при которой физико-механические свойства полимерных композитов, в целом, повышаются.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данного направления исследования.

**Литература**

- [1] Яруллин М.Р. «Кипящие камни» Поволжья // The Chemical Journal, 2016, - С. 28-30.  
[2] <https://zeol.ru/catalog/ceolit-aktivirovannyy/> (ОАО «Цеолиты Поволжья»).

## Особенности порообразования полиуретанов на основе аминокэфиров борной кислоты

Сазонов О.О., Каюмов М.Н., Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, Россия

sazonov.oleg1995@yandex.ru

Целью данного исследования явилась модификация гиперразветвленной макромолекулярной структуры аминокэфиров борной кислоты объемными пространственными элементами и исследование особенностей порообразования полиуретанов на их основе.

Для создания стерических затруднений и разделенных в пространстве ионных пар в составе АЭБК-ПЭГ предварительно были получены как бифункциональные, так и трехфункциональные аддукты (ЭМ), основанные на двух стадийном взаимодействии диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (эпоксидной смолы ЭД-20) с моноэтаноламином (МЭА)

Затем на основе АЭБК-ПЭГ и ЭМ были получены аминокэфиры борной кислоты (АЭБК-ЭМ), содержащие в одном из ответвлений ЭМ. Наличие свободных групп В-ОН в составе АЭБК-ЭМ (установленных с использованием спектроскопии ЯМР  $^{11}\text{B}$ ) и вторичного амина ведет к образованию бората вторичного аммония.

Морфология поверхности образцов была изучена с использованием АСМ (рис. 1). Снимки АСМ подтверждают формирование пор в исследуемых полиуретанах. Наибольшие размеры пор достигаются для АЭБК-ЭМБ-ПУ. Действительно, для АЭБК-ЭМБ-ПУ характерными являются наибольшие размеры пор.

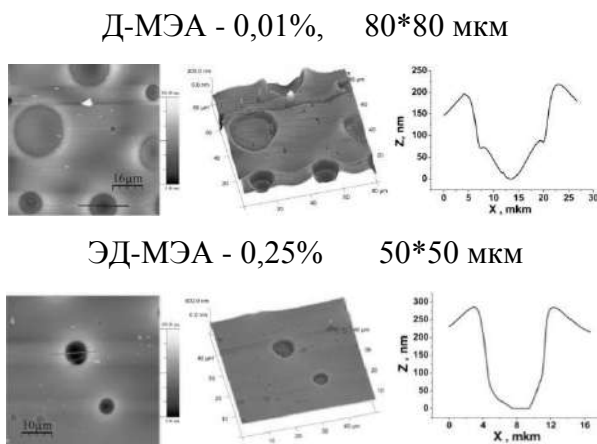


Рис. 1 - АСМ – снимки поверхности образцов АЭБК-ЭМ-ПУ полученных при различном содержании ЭМ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ: проект № 4.5135.2017/8.9

## **Исследование гидролитической устойчивости полиметаллофенилсилоксанов**

**Самусь М. А., Портянкин Д. А., Ермаченко В. Ю.**

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия*

*samusiha@mail.ru*

Ранее было показано, что обработка полиалюмофенилсилоксана раствором щелочи заданной концентрации приводит к получению продуктов с варьируемой пористостью [1]. Показано, что площадь поверхности, размер пор, сорбционная ёмкость полученных продуктов напрямую зависит от мольного соотношения гидроксида натрия к полимеру. Целью исследования явилось изучение процесса гидролитической устойчивости полиметаллофенилсилоксанов в щелочной среде. Объектом исследования явились полиметаллофенилсилоксаны, содержащие в составе полимерной цепи р и d металлы (Al и Ti).

Сравнение спектрометрических характеристик (ИК, РФА) исходных полимеров и полученных продуктов показало зависимость изменения межплоскостного и межцепного расстояний от условия проведения реакции, а именно их увеличение с повышением концентрации щелочи в реакционной системе, а также появление разнообразных циклических силоксановых фрагментов в структуре образцов, которые отсутствуют в исходных полиметаллофенилсилоксанах.

По результатам проведенных исследований полититанофенилсилоксан показал меньшую гидролитическую устойчивость по сравнению с полиалюмофенилсилоксаном в аналогичных условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект № 4.8063.2017/8.9. Авторы благодарны научному руководителю 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.
- [2] Самусь М. А., Красицкая С. Г., Грибова В. В., Баланов М. И. Сорбенты на основе полиметалофенилсилоксанов: структура, способ получения, свойства // Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием, 18–20 мая 2017 г., Улан-Удэ, 2017.



**Поведение электростатических комплексов анионных липосом с  
поликатионными щётками в биологических средах с высоким содержанием белка**

***Санджиева А.В.,<sup>1</sup> Щелкунов Н.М.,<sup>2</sup> Ваваев Е.С.,<sup>2</sup> Ромодина М.Н.<sup>2</sup>***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический  
факультет<sup>1</sup>, физический факультет<sup>2</sup>, Москва, Россия*

*E-mail: anastasia215965@yandex.ru*

В настоящее время во многих лабораториях мира ведутся интенсивные работы по расширению возможностей медицинского применения сферических бислойных липидных везикул-липосом в качестве средства доставки различных лекарственных препаратов в определенные органы и ткани. Для повышения эффективности липосомальных наноконтейнеров целесообразно увеличить объём наноконтейнера, (локальную концентрацию в месте доставки). Одним из способов решения данной задачи является аккумулярование десятков анионных липосом на сферических поликатионных щётках (СПЩ) за счёт электростатической адсорбции. При введении комплексов внутривенно следует ожидать их взаимодействие с компонентами крови, в первую очередь с природными полиэлектролитами - белками.

Целью данного исследования было выяснение поведения комплексов анионные липосомы/СПЩ в присутствии альбумина при физиологической ионной силе (0.15 М NaCl).

Были получены анионные липосомы, сформированные из смеси нейтрального (ДОПС) и анионного липидов (ПОПС) с долей анионного липида 0.3. Сформированные комплексы липосомы/СПЩ были устойчивы к диссоциации в физиологической ионной силе. В качестве белка был использован сывороточный альбумин (СА), являющийся основным компонентом белкового состава крови.

Было продемонстрировано, что СА количественно адсорбируется не только на СПЩ, но и на комплекс липосомы/СПЩ. При этом СА не способен вытеснять анионные липосомы с поверхности СПЩ. Также были оценены целостность липосомальной мембраны в тройном комплексе липосомы/СПЩ/СА и устойчивость липосом, двойных и тройных комплексов к ферментативному гидролизу. Визуализирована адсорбция комплексов липосомы/СПЩ/СА на поверхности модельных липидных мембран и оценена возможность противостояния комплекса липосомы/СПЩ/СА, адсорбированного на биомиметическую мембрану, кровотоку в разных кровеносных сосудах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (Проекты № 17-03-00433 А и РФФИ № 17-08-01716 А)

**Синтез суспензий полиметилметакрилата в присутствии сополимерных ПАВ различного мономерного состава, полученных на основе акриловых мономеров.**

***Сацкевич О.А., Муха Н.С.***

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, Россия*

*E-mail: o.a.satskevich@yandex.ru*

В работе представлены результаты по изучению суспензионной полимеризации ММА в присутствии сополимерных ПАВ различного мономерного состава, полученных на основе акриловых мономеров (АМПСК-ММА1, АМПСК-ММА2, ПолиАМПСК3, ПолиАМПСК4 и ВПРГ). Все эти ПАВ различались поверхностной активностью на границе мономер/водный раствор ПАВ[1].

Суспензионную полимеризацию проводили в стеклянном реакторе с четырехлопастной мешалкой при постоянной температуре 80°C, со скоростью перемешивания 800 об/мин. Концентрация инициатора, в качестве которого использовали перекись бензоила (ПБ) составляла 2% мас. в расчете на мономер. Концентрация ПАВ составляла 0,5% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение мономер/водная фаза было равно 3:1.

В процессе синтеза реакционная система характеризовалась агрегативной устойчивостью. Суспензионная полимеризация протекала без индукционного периода и длилась от 1,5 до 3х часов практически до полной конверсии мономера.

Полученные ПММА суспензии характеризовались широким распределением частиц по размерам. Полимерная дисперсия, полученная в присутствии ПолиАМПСК3, была разделена на три фракции методом центрифугирования. Фракции отличались диаметрами частиц, которые составляли 0,3 мкм, 350 мкм и 800 мкм. Для каждой фракции была определена молекулярная масса, и было показано, что средние молекулярные массы в каждой из фракционированных частей существенно отличались. С уменьшением диаметра частиц ПММА молекулярная масса увеличивалась и при диаметре частиц 0,3 мкм она составляла 2000000 г/моль, для частиц размером 350 мкм характерна средняя молекулярная масса 900000 г/моль. При диаметре частиц 800 мкм молекулярная масса достигает 400000 г/моль.

Полученные результаты показали, что путем изменения дисперсности исходной эмульсии можно получать ПММА с разным значением молекулярной массы.

**Литература**

[1] Холмберг К. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 538 с.

**Создание пористых полибензимидазольных мембран для проточных ванадиевых батарей в среде сверхкритического диоксида углерода: влияние типа растворителя на морфологию**

**Сизов В.Е.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: v\_sizov@poly.phys.msu.ru*

Увеличение потребления возобновляемой энергии требует развития устройств, которые бы позволили эффективно и дешево запастись энергией и передавать ее потребителю. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) могут стать такими устройствами. При использовании ВПБ получаемая мощность не зависит от запасенной энергии, а сама система является относительно дешевой [1,2]. В настоящее время в ВПБ в основном используются фторированные мембраны Нафион. Такие мембраны демонстрируют высокую протонную проводимость, но являются низкоселективными и очень дорогими.

В нашей работе мы предлагаем использовать полибензимидазольные (ПБИ) мембраны. Они значительно дешевле Нафиона, их селективность выше, однако протонная проводимость на порядок ниже. Проводимость ПБИ мембраны обеспечивается главным образом содержанием кислотного электролита в мембране, таким образом, увеличение свободного объема внутри мембраны должно способствовать улучшению проводимости.

Для индуцирования фазового разделения в структуре мембраны мы использовали сверхкритический диоксид углерода в качестве осадителя. Мембраны, предварительно выдержанные в органическом растворителе, помещались в среду сверхкритического CO<sub>2</sub>. При изменении внешних параметров системы (температуры и давления) происходит фазовое разделение между CO<sub>2</sub> и набухшей в растворителе мембраной, что приводит к образованию пор по всему объему полимера.

В результате работы были получены пористые ПБИ мембраны. При использовании в составе ВПБ наблюдается значительное увеличение эффективности работы батарей по сравнению с батареями, в которых используется Нафион. В ходе работы было исследовано влияние различных типов растворителей на морфологию полимерной структуры и транспортные свойства мембран.

[1] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, J. Power Sources 160 (2006) 716.

[2] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, Chem. Rev. (2011) 3577.

**Контролируемый синтез сополимеров на основе стеарилметакрилата и их использование в качестве депрессорных присадок для дизельного топлива**

***Симанская К.Ю., Павловская М.В.***

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: ms.simanskaya@mail.ru*

Контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа относится к числу приоритетных направлений развития синтетической химии высокомолекулярных соединений, поскольку является одним из наиболее эффективных инструментов для регулирования молекулярно-массовых характеристик гомо- и сополимеров.

В настоящее время, особый интерес представляет синтез сополимеров на основе высших эфиров метакриловых кислот, что связано с потенциальной возможностью их использования в качестве депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива (ДТ).

В настоящей работе каталитическая система на основе комплекса бромиды меди (I) и трис[(2-пиридил)метил]амин как лиганда в сочетании с изопропиламином, используемым в качестве активирующего агента, была успешно использована для синтеза сополимеров на основе стеарилметакрилата с акрилонитрилом (ПСМА-ПАН) и глицидилметакрилатом (ПСМА-ПГМА).

Установлено, что предложенная нами каталитическая система позволяет проводить сополимеризацию указанных выше мономеров в широком диапазоне мономерных смесей с высокими скоростями до глубоких конверсий. Методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI подтверждено, что сополимеризация ПСМА-ПГМА и ПСМА-ПАН проходит в режиме «живых» цепей по механизму ATRP. Состав синтезированных сополимеров был однозначно установлен методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Показано, что синтезированные сополимеры на основе ПСМА-ПАН и ПСМА-ПГМА могут быть использованы в качестве депрессорных присадок для экологически чистого дизельного топлива.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку проводимых исследований Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 17-03-00498).

## **pH-чувствительные липосомальные наноконтейнеры**

**Смирнова Н.Г.**

*РХТУ имени Д.И.Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, кафедра биоматериалов, Москва, Россия*

*E-mail: smirnovanatalia2016@yandex.ru*

В современной науке очень важную роль занимает создание систем эффективной доставки лекарственных средств к месту их действия в организме. Одним из последних результатов было создание pH-чувствительных контейнеров (липосом), способных высвобождать загруженные в них препараты при попадании в среду с характерным pH. Для этого в липидные мембраны встраивают липидоподобные вещества, «молекулярные конформационные переключатели», способные изменять конформацию углеводородных цепей в зависимости от pH, что приводит к нарушению упаковки гидрофобной части бислоя и высвобождению внутреннего содержимого липосом в окружающую среду.

В данной работе мы предлагаем использовать переключатель иного типа- производное желчной (литохолевой) кислоты (ЛК), содержащее гидрофобное стероидное ядро и pH-чувствительные функциональные группы. ЛК встраивали в мембрану электронейтральных липосом, сформированных из фосфатидилхолина или дипальмитоилфосфатидилхолина. Массовая доля ЛК в мембране составляла 2-5%. Заряд липосом оценивали, измеряя электрофоретическую подвижность (ЭФП) частиц при разных значениях pH, используя соответствующие буферные растворы. Было показано, что в кислой среде липосомы несут положительный заряд, так как триазольная группа, содержащаяся в ЛК протонируется, а в щелочной – отрицательный, так как наблюдается диссоциация карбоксильной. Методом динамического светорассеяния было установлено, что молекулы ЛК находятся во внешнем монослое липидной мембраны. Для этого к липосомам добавляли противоположно заряженный полиэлектролит и следили за количеством полимера, вызывающим полную нейтрализацию заряда. Меняя pH внешней среды, мы можем воздействовать на поверхностный заряд липосом. Вещество, встроенное в мембрану, при этом, по-видимому, меняет свою ориентацию в липидном бислое, стремясь к такому расположению, чтобы соответствующая заряженная группа находилась в контакте с внешней буферной средой. Такая переориентация молекул ЛК может приводить к разупорядочиванию бислоя и высвобождению вещества, заключенного во внутренний объем липосом. Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания pH-чувствительных липосомальных наноконтейнеров.

**Новые амфифильные «Янус»-структуры на основе *цис*-  
[(диметилсилокси)фенил]циклотетрасилоксана**

**Смышляев А.И.<sup>1</sup>, Высочинская Ю.С.<sup>2,3</sup>, Анисимов А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия*

*E-mail: andrew.smyshlyayev@gmail.com*

Супрамолекулярные системы представляют большой интерес для современной химии. Поскольку такие объекты позволяют рассматривать с единой позиции все виды молекулярных ассоциатов, от наименьшего возможного (димер) до наиболее крупных (организованных фаз). Последние достижения в данной области связаны с исследованием процессов самосборки и самоорганизации. В качестве таких систем выступают амфифильные соединения, которые содержат в себе два вида групп, которые в зависимости от внешних условий способны к определенной самоорганизации. Однако, их недостатком является отсутствие строго определенной геометрии макромолекулы.

Амфифильные «Янус» структуры с четко заданной архитектурой, в значительной степени привлекают своё внимание при создании наноструктурированных систем с многообразием форм и уникальным комплексом свойств. Поскольку особенность геометрии их остова предопределяет уникальную способность к самоорганизации.

В данной работе в качестве прекурсоров для получения новых «Янус»-структур были выбраны такие полифункциональные соединения, как стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны, синтезируемые с высоким выходом. Использование данного класса макроциклов позволяет не только контролировать функциональность (количество функций) и размер цикла, но и изначально позволяет задать необходимую структуру целевого продукта. Так, нами были синтезированы новые «Янус»-структуры на основе *цис*-[(диметилсилокси)фенил]циклотетрасилоксана с различными гидрофильными фрагментами. Все полученные соединения были полностью охарактеризованы комплексом современных методов физико-химического анализа: ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, ТГА и ДСК.

## Синтез новых полиимидов разветвленного строения

Солдатова А. Е., Короткевич М. А<sup>1,2</sup>., Семенова Г. К<sup>1</sup>.,

Цегельская А. Ю<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,

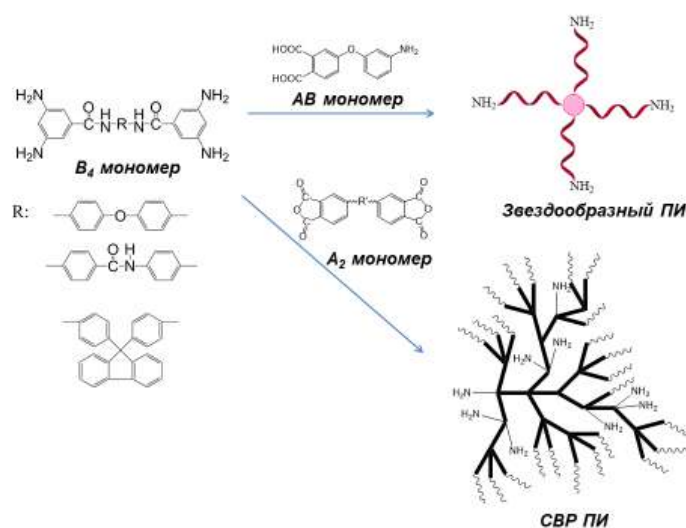
отделение наукоемких химических технологий, Москва, Россия

E-mail: soldatova.anastasia92@gmail.com

Разветвленные полиимиды привлекают особый интерес, так как могут сочетать в себе такие свойства, как уникальная радиационная стойкость, теплостойкость, термостойкость, способность работать в широком интервале температур, с возможностью получать на их основе материалы с большим количеством функциональных групп.

Для получения таких материалов использовались схемы  $B_n + A_2$  или  $B_n + AB$ , где А и В это функциональные группы,  $A_2$  -ароматический диангидрид,  $B_n$  - ароматические амины с  $n > 2$ , АВ –бифункциональный гетеромономер- 3-аминофеноксифталевая кислота. Чем больше n, тем больше функциональных групп в расчете на одно повторяющиеся звено. В данной работе разветвленные полиимиды были синтезированы методом высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты [1].

Синтезированные продукты были охарактеризованы методами <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ДСК и ГПХ.



## Литература

[1] A.A. Kuznetsov, High Perform Polym. 2000, 12, 445-460

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-01119.

**Контролируемая сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом и  
диметилитаконатом по механизму ARGET ATRP**

**Стахи С.А.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: s.stakhi@yandex.ru*

Углеродное волокно является ценным конструкционным материалом, получаемым на основе полимерного сырья. Использование сополимеров акрилонитрила приводит к облегчению формования углеволокна и позволяет добиться сглаживания теплового эффекта окислительной стабилизации волокна. Полимеры, пригодные для переработки в углеволокно, должны обладать высоким значением среднечисленной молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением. Перспективным методом синтеза полимеров с указанными характеристиками и свойствами является контролируемая радикальная полимеризация. К настоящему времени известны способы проведения контролируемой полимеризации акрилонитрила в контролируемом режиме, однако сведения о возможности осуществления сополимеризации в указанных условиях практически отсутствуют. В качестве мономеров, используемых для модификации свойств сополимеров акрилонитрила используют производные акриловой, метакриловой и итаконовой кислот.

В данной работе исследованы особенности контролируемой сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии каталитической системы на основе галогенидов меди. Было показано, что полимеризация протекает в контролируемом режиме в соответствии с механизмом ARGET ATRP. О контролируемом характере процесса говорит линейное увеличение значения молекулярной массы с конверсией и достаточно узкое значение молекулярно-массового распределения. Показано, что состав сополимера мало отличается от состава исходной мономерной смеси. Установлено, что введение указанных сомономеров приводит к небольшому снижению скорости полимеризации. Проведённые калориметрические измерения свидетельствуют о том, что введение данных сомономеров приводит к сглаживанию экзотермического эффекта, возникающего в процессе стабилизации ПАН-прекурсора, что может положительно сказаться на процессе получения высокопрочного углеродного волокна.

Работа поддержана грантом Президента РФ (МК-1142.2017.3).



**Влияние формы мезогенной группы на структурообразование жестких секторообразных и конусообразных дендронов в супрамолекулярные агрегаты**

**Ступников А.А.**

*Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,  
Москва, Россия*

*E-mail: alexei.stupnikov@mail.ru*

Секторообразные дендроны являются строительными блоками преобладающего числа синтетических самоорганизующихся систем [1]. К настоящему времени получены большие библиотеки соединений на основе секторообразных и конусообразных дендронов различной природы, например, галловой [2], симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты [3]. Варьирование размера катиона, присоединенного к кислотному остатку, места присоединения фокальной группы, номера генерации, количества и длины периферийных алкильных окончаний приводит к изменению формы мезогенной группы и, соответственно, формы образованных супрамолекулярных агрегатов, которая в свою очередь определяет фазовое поведение системы. Именно поэтому секторообразные монодендроны представляют собой перспективные строительные блоки для создания супрамолекулярных функциональных материалов с необходимыми свойствами с легко варьлируемым поведением и предсказуемым откликом на изменение внешних условий.

Несмотря на богатое фазовое многообразие, которое демонстрируют системы на основе жестких секторообразных и конусообразных дендронов различной симметрии, формирование той или иной мезофазы может быть предсказано с высокой степенью точности геометрической моделью, сопоставляющей форму жесткого дендрона с функцией распределения радиальной плотности в соответствующих многогранниках Вороного [4].

Выражаю благодарность д.х.н. С.Н. Чвалуну, к.х.н. Ю.Н. Малаховой, к.ф.-м.н. А.В. Бакирову, к.ф.-м.н. М.А. Щербине за помощь в проведении экспериментов и дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00967.

**Литература**

- [1] Yao X, Cseh L, Zeng X, Xue M., Liu Y.S, Ungar G // Nanoscale Horiz., 2017, V. 2, P. 43.
- [2] Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Beginn U., Yan L., Möller M., Chvalun S.N. // Soft Matter, 2014, V. 10, P. 1746.
- [3] Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Yan L., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. // Chem. Commun., 2017, V. 53, P. 10070.
- [4] Ungar G., Liu Y.S., Zeng X.B., Percec V., Cho W.D. // Science., 2003, V. 299, P. 1208.

**Структурно-кинетическая модель полимеризации 1,3-диенов под действием ионно-координационных катализаторов в условиях анти-син вращения концевых звена**

**Стяжкин Д.В., Плотникова Н.В., Исламова Г.И., Сагитова Г.Ф.**

*Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*

*E-mail: daniilstyazhkin95@hotmail.com*

Разработана структурно-кинетическая модель каталитической полимеризации 1,3-диенов в условиях анти-син вращения концевых звена растущей цепи. Модель основана на трех вероятностных параметрах роста: вероятности анти-син и син-анти вращения концевых звена  $\alpha_j$  и вероятности обрыва цепи  $\lambda$ . Они полностью определяют молекулярное строение цепи полидиенов, полученных под действием ионно-координационных катализаторов. С помощью преобразований над функциями, содержащими данные параметры, получено нелинейное интегральное уравнение для размер-состав распределения (PCP).

$$\Psi(k_{x_j}) = \int_0^\infty \int_0^\infty T(k_{x_j}, \lambda, \alpha_i) \varphi(\lambda) \psi(\alpha_j) d\lambda d\alpha_j$$

Здесь  $\Psi(k_{x_j})$  – функция PCP,  $k_{x_j}$  – композиционный вектор,  $T(k_{x_j}, \lambda, \alpha_i)$  – ядро уравнения,  $\varphi(\lambda)$  – кинетическая,  $\psi(\alpha_j)$  – стереоспецифическая неоднородность катализатора. Установлено, что ядром данного уравнения является гамма-распределение цис- и транс-микростереоблоков по длинам. Сведение этого уравнения к линейным интегральным уравнениям Фредгольма первого рода позволило впервые решить обратную задачу нахождения функции распределения активных центров по стереоспецифичности.

Получены результаты для полимеризации бутадиена под действием нанесенного титан-магниевого катализатора. Численное решение обратной задачи показывает, что, являясь кинетически однородным в рамках распределения Флори, титан-магниевый катализатор образован активными центрами с различной стереоспецифичностью. Можно выделить два типа активных центров, которые производят макромолекулы полибутадиена с содержанием транс-звеньев в интервалах (%) 64–75 и 79–85.

Результаты работы могут быть адаптированы для исследования структурно-кинетических связей любых каталитических процессов полимеризации, в которых присутствует вращение, или иные частотные изменения строения активного центра в процессе роста макромолекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол\_а\_дк № 16-33-60119.

**Исследование кинетики кристаллизации полипропилена модифицированного нуклеаторами**

**Балькаев Д.А.<sup>а,б</sup>, Сурнова А.В.<sup>б</sup>, Нуртдинов А.С.<sup>б</sup>, Сухоруков С.А.<sup>а</sup>, Амирова Л.М.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет – КАИ им. А.Н.

Туполева, г. Казань

<sup>б</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

*e-mail: dinar.balkaev@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования кинетики кристаллизации полипропилена модифицированного структурообразующими добавками, при помощи программного обеспечения Proteus Termokinetics.

В качестве объекта исследования выбран гомополимер пропилен производства НКНХ марка 1262R. В работе использовали зарубежную структурообразующую добавку Hyperform HPN-20E, а также полученный в лабораторных условиях аналог. Введение добавок и грануляцию полимера проводили в двухшнековом экструдере Scientific LTE 16-40.

Теплофизические характеристики и фазовые переходы были определены методом ДСК (Netzsch DSC 214 Polyma), и проведен анализ повышения степени кристалличности полимера при различном содержании структурообразующих добавок.

С помощью программного обеспечения Netzsch Termokinetics смоделированы процессы неизотермической кристаллизации наполненных композиций, проведен расчет энергии активации кристаллизации. Методом оптической микроскопии в поляризованном свете исследовано влияние структурообразующих добавок на форму и размер кристаллической структуры полипропилена при различных режимах кристаллизации.

**Получение и свойства комплексов рН-чувствительных липосом с  
синтетическими поликислотами**

**Тан Цзянь,<sup>1</sup> Чжао Хэню.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

*E-mail: 381827517@qq.com*

В настоящее время липосомы широко используются в качестве носителей для целенаправленной доставки лекарств. Обычно рН среды, окружающей больные клетки, отличается от рН вокруг нормальных клеток. Поэтому использование рН-чувствительных липосом позволяет создавать системы с контролируемым высвобождением инкапсулированного биологически активного вещества в области пониженного рН. Высвобождение гидрофильного содержимого обуславливается конформационной перестройкой отдельных липидов, вызванной их протонированием, это приводит к формированию дефектов в мембране через которые инкапсулированное вещество выходит во внешний раствор. Ранее было продемонстрировано, что поликатионы способны ускорять вытекание низкомолекулярных соединений из внутреннего объема анионных рН-чувствительных липосом за счёт вызываемых структурных перестроек в липидной мембране.

В данной работе были исследованы комплексы электронеутральных рН-чувствительных липосом с синтетическими полианионами: натриевыми солями сильной полистиролсульфоновой кислоты и слабой полиакриловой кислоты.

Было продемонстрировано, что в нейтральном и щелочных значениях рН взаимодействия рН чувствительных липосом с поликислотами не наблюдается, а целостность липосомальной мембраны не нарушается. При понижении рН протонирование рН-чувствительного липида приводило к нарушению целостности липосомальной мембраны и вытеканию инкапсулированного электролита. При этом липосомы становились положительно заряженными, что приводило к адсорбции на их поверхность полианионов из внешнего раствора. Было обнаружено, что при отсутствии в системе поликислот вытекание электролита наблюдается при меньших значениях рН.

## **Изучение объемного набухания эластомеров, наполненных бентонитом**

**Тесленко Д. В. Карманова О. В.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: darina.teslenko.96@mail.ru*

В настоящее время актуальность приобретают исследования направленные на создание набухающих полимеров [1]. В первую очередь это относится к строительным материалам на основе эластомеров, наполненных гидрофильными компонентами. Разновидностью таких материалов являются уплотняющие элементы зданий, полимерной основой которых является каучук, а наполнителем – бентонит [2]. Использование бентонитовой гидроизоляции позволяет предупреждать нежелательные протечки в конструкциях. Принцип действия таких материалов основан на свойствах бентонита: при контакте с водой наполненный эластомер разбухает в пределах ограничивающего его объема. Набухающая способность бентонита определяется содержанием в нем монтмориллонита – высокодисперсного слоистого алюмосиликата, в котором за счет замещения катионов кристаллической решетки появляется избыточный отрицательный заряд, что компенсирует обменные катионы, расположенные в межслоевом пространстве [3].

Целью работы явилось исследование объемного набухания эластомеров, полученных на основе бутадиен-стирольного каучука и бентонита Хакасского месторождения, концентрация обменных катионов в 100 г сухого вещества которого находится в пределах 57,2–66,3 мг-экв. Для повышения активности бентонита в него вводили вещества, содержащие катион  $\text{Na}^+$  ( $\text{NaCl}$  – 3 %,  $\text{NaHCO}_3$  – 3 % и их комбинация с общим содержанием – 4%). Экспериментальные образцы выдерживали в минерализованной и пресной воде в течение 7 суток. Определена степень набухания эластомерных композиций и проведена оценка кинетики процесса. Обоснованы дозировки бентонита и соотношения активаторов, обеспечивающие лучшие характеристики. Определен состав набухающей эластомерной композиции с содержанием 200 мас.ч бентонита, активированного комбинацией  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ .

### **Литература**

- [1] Шилин А.А., Зайцев М.В., Золотарев И.А., Ляпидевская О.Б. Гидроизоляция подземных и заглубленных сооружений при строительстве и ремонте. Тверь.2003.
- [2] Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий. Л: Стройиздат, 1981..
- [3] Осипов В.И. Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов // Связанная вода в дисперсных системах. М.: МГУ 1980. Вып. 5 С. 177-197.

**Влияние активированных углеродных нанотрубок на свойства резин на основе  
эпихлоргидринового каучука**

***Тимофеева Е.Н., Евдокимова Т.Н., Федорова Е.А.***

*Северо- Восточный Федеральный университет им. М.К. Аммосова,*

*химическое отделение, г. Якутск, Россия*

*E- mail: ekaterinatimofeeva722@gmail.com*

Одним из перспективных направлений исследований в области композиционных полимерных материалов является создание эластомерных композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Как показывает практика, основной проблемой при длительном хранении нанодисперсных наполнителей является снижение удельной поверхности за счет повышения размера частиц вследствие образования агломерации. В эластомерном композите, из-за слабой адгезии крупных агломератов УНТ и матрицы каучука, они служат концентраторами напряжений, по которым происходит разрушение материала при эксплуатации [1]. В ходе исследования разработана технология ультразвуковой активации УНТ, а так же изучено влияние активированных УНТ на свойства материала.

В работе исследованы свойства резин на основе эпихлоргидринового каучука марки HYDRIN T6000, наполненных активированными многослойными УНТ. Активацию проводили в ультразвуковом генераторе И-10 в течение 1 минуты. Испытания на физико-механические свойства проводили в соответствии с ГОСТ 270-84. Соппротивление резин истиранию при скольжении определяли по ГОСТ - 426-77.

По мере увеличения содержания не активированного УНТ, прочностные показатели исследованных резин, имеют тенденцию к увеличению на 10%, относительное удлинение при этом уменьшается на 20%. Ультразвуковая активация позволяет повысить результаты соответственно на 45% и 31% по сравнению со свойствами немодифицированных резин. Наиболее сильное влияние введение активированного УНТ оказывает на износостойкость полученных резин. Наблюдается повышение износостойкости на 42%. Установлено, что активация нанотрубок в ультразвуковой ванне по разработанной технологии, значительно улучшает эксплуатационные свойства модифицированных резин. Возможно, это связано с более равномерным распределением наполнителя по матрице каучука

**Литература**

[1] Слободкина К.Н. Композиции на основе бутадиен- нитрильного каучука и тиокола, модифицированные углеродные нанотрубки TUBALL// Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №17 С. 104-106

## Модификация хитозана глицидилметакрилатом

*Тихонова Д.А., Хавпачев М.А.*

*Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,  
отделение наукоемких химических технологий, Москва, Россия*

*E-mail: dashatikhonova96@mail.ru*

В последнее время большое внимание уделяется трехмерным моделям различных клеточных культур, сформированным в объеме полимерных матриц заданной морфологии и предлагаемых в качестве биомиметических имплантатов для решения задач регенеративной медицины. Природные полисахариды, в том числе хитозан и его производные, могут быть успешно использованы для создания подобных структур за счет высокой клеточной аффинности и способности к контролируемой биорезорбции.

В работе был использован хитозан полученный твердофазным способом («ВОСТОК–БОР», Россия) со степенью дезацетилирования 87% (определено потенциометрическим титрованием солянокислого раствора хитозана) и молекулярной массой 300 кДа (определено по методу капиллярной вискозиметрии). Навеску хитозана массой 1.0 г растворяли в 100 см<sup>3</sup> 0.4 М раствора уксусной кислоты при перемешивании в течение 2 часов. Далее, к уксуснокислому раствору хитозана (при перемешивании) прибавляли по каплям 6 см<sup>3</sup> 98%-ного глицидилметакрилата (ГМ) (мольное соотношение хитозан : ГМ составляло 1:4). Значение pH раствора доводили до 3.5 прибавлением 0.05 М водного раствора KOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при 60 °С, затем охлаждали. К охлажденной смеси прибавляли осадитель – ацетонитрил. Конечный продукт (после сушки в вакууме в течение 72 часов) представлял собой белое твердое вещество.

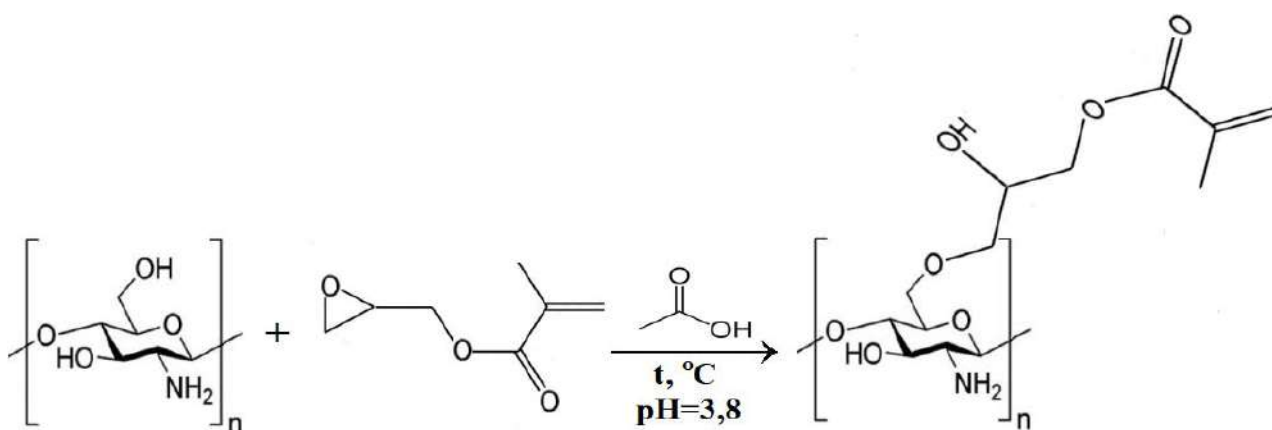


Рисунок 1. Схема реакции взаимодействия хитозана с глицидилметакрилатом.

Подобные производные хитозана пригодны для формирования гидрогелей с использованием лазерных подходов, а полученные на их основе материалы перспективны для использования в качестве матриц-носителей клеток в тканевой инженерии.

## Синтез сильно разветвленных полиимидов с регулируемой длиной линейного фрагмента

Токмашев Р.Ю.,<sup>1</sup> Солдатова А.А.,<sup>2</sup> Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

<sup>2</sup>ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,  
Москва

E-mail: roman-btt@mail.ru

Метод одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] применен для получения сильно разветвленных полиимидов (ПИ) с большим количеством аминогрупп и регулируемой средней длиной линейных звеньев между точками ветвления. В качестве разветвляющего агента (Вn) использован трех- (В3) или тетрафункциональный (В4) амин: 2,4,6-трис-(4-аминофенокси)толуол (ТАФТ), 1,4-фенилен-бис-(4-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ), соответственно. На первой стадии по реакции  $V_n + A'B'$  мономером  $A'B'$  (3-аминофеноксифталевая кислота, АФФК) получали реакционный 3-х- или 4-х-лучевой звездообразный олигоимид (ЗОИ) с с концевыми аминогруппами. На второй стадии по реакции ЗОИ с мономером А2 (2,2-пропилидендифенил-оксидифталевый ангидрид, ДА) в соотношении ЗОИ/ДА (1:1-моль) получали сильно разветвленный полиимид с концевыми амино-группами (схема 1). Среднюю длину линейного фрагмента варьировали, изменяя на первой стадии мольное соотношение реагентов  $V_n/A'B'$  от 1:0 до 1:20.



Схема I

Продукты синтеза охарактеризованы методами <sup>1</sup>H ЯМР, ДСК и ИК-спектроскопии. Способность концевых аминогрупп к дальнейшим превращениям показана на примере реакции фталевым ангидридом. Подобные разветвленные ПИ с большим количеством концевых функциональных групп в макромолекуле представляют интерес для получения на их основе функциональных полимерных материалов, содержащих привитые фрагменты

## Литература

1. Kuznetsov A.A One-Pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium.// High Performance Polymers. - 2000. - V. 12. - p. 445-460.



## Стимул-чувствительные гели на основе пектина

**Толстых Д.А., Миронов М.А.**

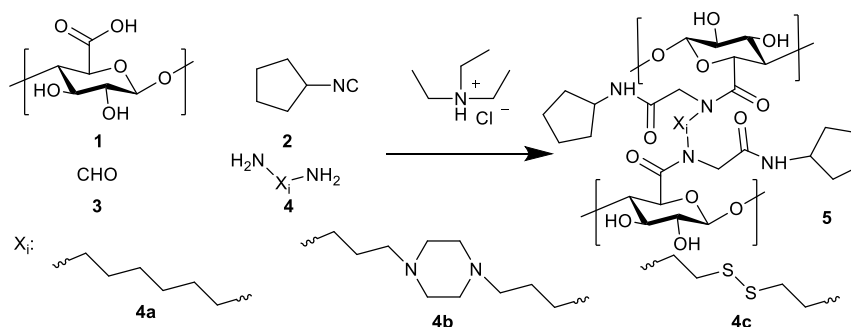
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

E-mail: d.a.tolstykh@gmail.com

Материалы, способные реагировать на внешнее воздействие, представляют интерес для таких областей, как адресная доставка лекарств и биоинженерия. Пектин обладает большим потенциалом использования в качестве матрицы для стимул-чувствительных материалов для биомедицины, что обусловлено такими свойствами, как биосовместимость, биоразлагаемость, наличие функциональных групп, доступных для модификации, а также полианионная структура, придающая чувствительность к значению pH [1].

Для получения гелевой структуры была использована четырехкомпонентная реакция Уги с использованием диаминов в качестве сшивающих агентов: 1,6-гексаметилендиамина, цистамина гидрохлорида и 1,4-бис(3-аминопропил)пиперазина.



Структура полученных продуктов была подтверждена методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. При этом, характеристики геля значительно зависели от сшивающего агента. Использование цистамина гидрохлорида в качестве сшивающего агента позволило получить гель, чувствительный к окислительно-восстановительному потенциалу. Данный продукт при наличии в среде восстановителя утрачивал гелевую структуру и растворялся, благодаря разрыву дисульфидной связи в структуре сшивающего агента.

Полученные материалы обладают потенциалом для применения в создании носителей лекарственных веществ, благодаря способности к высвобождению лекарств в определенных условиях. В частности, пектин, сшитый с использованием цистамина, может быть использован для высвобождения в восстановительной среде микроокружений опухолей.

## Литература

[1] Naeem F., et al. pH responsive cross-linked polymeric matrices based on natural variables on swelling characterization and drug delivery properties // Bioimpacts. 2017. № 7(3). P. 177-192.

## **Взаимодействие 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*

Водорастворимые поликатионы активно используются в качестве иммуностимуляторов, антимикробных препаратов, а также средств внутриклеточной доставки генетического материала. Для изучения физико-химических аспектов взаимодействия поликатионов с клеточными мембранами используют модельные системы, среди которых широкое распространение получили сферические бислойные липидные везикулы - липосомы. В литературе описаны состав и строение комплексов поликатион-липосома, вызванные адсорбцией полимеров структурные перестройки в мембранах, агрегация, слияние и разрушение липосом под действием полимеров. В большинстве работ такого рода рассматривают взаимодействие линейных поликатионов с липосомами. В последние десятилетия широкое применение в медицине в качестве контрастных агентов для магниторезонансной томографии и средств доставки лекарств находят дендримеры - трехмерные разветвленные макромолекулы регулярного строения. К числу достоинств дендримеров следует отнести их монодисперсность, а также возможность контролировать размер и химический состав периферийных групп, внутренних областей и ядра. Введение в структуру дендримеров азотсодержащих ароматических фрагментов открывает новые перспективы их использования в современных технологиях. В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии подобных модифицированных пиридилфениленовых дендримеров с липосомами.

В данной работе исследовано взаимодействие водорастворимого катионного пиридилфениленового дендримера третьей генерации  $D_3^{66+}$  с анионными липосомами, сформированными из электронейтрального фосфатидилхолина и отрицательно заряженного кардиолипина. Используются методы лазерного микроэлектрофореза, динамического светорассеяния, кондуктометрии, а также УФ- и флуоресцентной спектроскопии. Показано, что катионный дендример взаимодействует с отрицательно заряженными липосомами, вызывая нейтрализацию поверхностного заряда липосом, рост размера частиц в системе и тушение флуоресценции метки, встроенной в липидный бислой. Взаимодействие дендримера с липосомами обратимо: поликатион может быть удален с поверхности частиц добавлением низкомолекулярного электролита. Адсорбция катионного дендримера на поверхности липосом не сопровождается образованием дефектов в мембране.

**Влияние сополиимидных щеток как модификаторов на транспортные свойства гибридных мембран**

***Тян Н.С., Полоцкая Г. А., Мелешко Т. К.***

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [tyan-nadezhda91@yandex.ru](mailto:tyan-nadezhda91@yandex.ru)*

Мембранные технологии разделения жидкостей и газов широко используются в промышленных процессах. Но основным недостатком коммерчески доступных полимерных мембран является компромисс между проницаемостью и селективностью. Модификация известных полимерных материалов путем включения различных наполнителей является перспективным способом создания гибридных материалов с улучшенными транспортными свойствами. Объектами исследования в настоящей работе являются новые гибридные полимерные материалы на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и сополиимидной щетки, которая является регулярно привитым полиимидом с боковыми полиметилметакрилатными цепями (ПИ-прив-ПММА). Полимерные щетки представляют собой новый класс привитых сополимеров, в которых свободный объем в пленке можно регулировать путем изменения длины боковых цепей и плотности их прививки. Поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) известен как матричный мембранный материал, который обладает термической стабильностью и механической прочностью. Целью работы является создание гибридных мембран, содержащих до 15 мас.% ПИ-прив-ПММА, а также изучение влияния сополиимидных щеток в качестве модификаторов на структуру, физико-химические и транспортные свойства мембран. Морфология мембран была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Транспортные свойства мембран были исследованы путем измерения проницаемости газов азота, водорода, кислорода, углекислого газа и метана с использованием лабораторного вакуумного устройства со статической ячейкой. Для изучения влияния состава и структуры гибридной мембраны на свойства транспорта газа был сделан корреляционный анализ коэффициентов диффузии на эффективный диаметр молекулы газа и коэффициентов растворимости на глубину потенциала Леннарда-Джонса для газов. Гибридные мембраны обладают термической и механической стабильностью и высокой селективностью разделения газов.

## Новые методы получения протонпроводящих мембран

**Усманов Р. Т., Коноваленко А. А.**

*Студенты ИРНИТУ, Иркутск, Россия*

*E-mail: alexei.konovalevko@yandex.ru*

Среди большого разнообразия топливных элементов на сегодняшний день наиболее перспективными являются твердополимерные топливные элементы. Перспективнейшим методом синтеза твердополимерных протонпроводящих мембран является их синтез на основе золь-гель процесса, данный процесс может быть направлен как на улучшение свойств уже ранее синтезированных материалов с хорошими свойствами, так и на разработку принципиально новых. Таким образом, было разработано 3 метода получения новых протонпроводящих мембран:

1. Допирование ортофосфорной кислотой полимерных оснований и органо-неорганических композитов;
2. Ковалентное закрепление сульфогруппы;
3. Введение сульфогруппы на стадии золь-гель синтеза.

В результате исследования различных свойств мембран, полученных вышеуказанными методами, было выявлено, что наиболее лучшими свойствами обладают мембраны, полученные методом введения сульфогруппы на стадии золь-гель синтеза. Данные мембраны обладают протонной проводимостью, порядка  $10^{-2}$  См/см.

### Литература

- [1] Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Бочкарева С.С., Сафронов А.П., Воронков М.Г. Сополимеры на основе продуктов гидролиза тетраэтоксисилана с поли-N-винилазолами и поливинилпиридинами // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 8. С. 1346-1349.
- [2] Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Lebedeva O.V., Bochkareva S.S., Safronov A.P., Voronkov M.G. Copolymers based on products of base hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of poly-N-vinylazoles and polyvinylpyridines // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. № 8. P. 1384-1387.
- [3] Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Bochkareva S.S., Es'kova L.A. N-Vinylpyrazole copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. V. 84. № 1. P. 128-132.

## **Разработка технологии получения наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья**

**Фадеева К.С.**

*КНИТУ, Факультет технологии, переработки и сертификации пластмасс и композитов, Казань, Россия*

*E-mail:ksunya-fadeeva@yandex.ru*

Наноцеллюлозой (НЦ) называют все типы нанометровых целлюлозных субстратов. Отличительной особенностью НЦ является наличие высокоупорядоченных, бездефектных, кристаллических областей, которые обеспечивают высокие прочностные свойства данного материала: модуль упругости — 138 ГПа; прочность на разрыв — до 9 ГПа; объемная плотность — 0,61 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, НЦ присущи такие свойства, как биоразлагаемость, биосовместимость и псевдопластичность. Благодаря уникальному сочетанию свойств, НЦ находит применение в оборонной, медицинской, нефтяной, автомобильной и пищевой промышленности. На сегодняшний день основной проблемой получения НЦ является необходимость использования дорогостоящего оборудования и реактивов, а также длительность процесса и небольшой выход продукта. В связи с этим, особый интерес представляет разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии получения НЦ из недревесного растительного сырья. В качестве исходного материала для получения НЦ было использовано соломенное сырьё, являющиеся крупномасштабным отходом сельского хозяйства. Травянистые растения – лубяные, злаковые, крестоцветные, тростниковые и мятликовые культуры отличаются высокой урожайностью, возделываются во многих регионах РФ и через несколько месяцев после посадки готовы к технологическому использованию. Более того, солома льна и конопли содержит в своем составе от 50 до 60% целлюлозы, которая по основным физико-химическим показателям не уступает хлопковой целлюлозе. На первом этапе осуществляли делигнификацию целлюлозы методом близким к натронной варке. После чего полуфабрикат подвергали термомеханохимической активации (ТМХА) на модифицированном экструзионном агрегате. Суть подхода ТМХА заключается в делигнификации целлюлозосодержащих материалов (ЦСМ), разрушении древесной части стебля (костры), удалении спутников целлюлозы, измельчении и фибриллизации целлюлозного волокна. По результатам работы найдены оптимальные условия получения грубодисперсных и наноразмерных частиц целлюлозы из дешёвого возобновляемого сырья, их свойства и структура подтверждены с использованием современных методов исследования. Использование модифицированной экструзионной установки позволило существенно сократить время обработки целлюлозы и на последующих стадиях. *Результаты исследования получены в рамках выполнения госзадания проект 10.1718.2017/4.6*

**Формирование наночастиц серебра в сополимерах *N*-винилпирролидона  
с диметакрилатом триэтиленгликоля различной топологии**

**Фадеева Н.В., Игнатьев В.М.**

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

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
фундаментальной физико-химической инженерии факультет, Москва, Россия*

*E-mail: natali-vi@inbox.ru; ignvm@74.ru*

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов формирования наночастиц серебра путем термолиза металлоорганического комплекса (МОК) – 1,5-циклооктадиен гексафторацетилацетоната серебра, заключенного в полимерные матрицы *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) сетчатого и разветвленного строения.

Сетчатые сополимеры, содержащие МОК, получали радикальной сополимеризацией смесей ВП и ДМТЭГ различного состава: 0:100 (**1**), 20:80 (**2**), 40:60 (**3**), 60:40 (**4**) и 80:20 (**5**) мас.%. Обнаружено, что ходе сополимеризации *in situ* образуется незначительное количество НЧ серебра по реакции  $\text{Ag}^{\text{I}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ . Однако основной путь получения НЧ связан с термическим разложением МОК при  $T=150^\circ\text{C}$ , в результате которого образуются НЧ серебра по механизму диспропорционирования:  $2\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Ag}^{\text{II}}$  (1). Скорость реакции (1) резко возрастала в ряду полимерных матриц **1-5**. Данные СЭМ указывали на образование НЧ серебра сферической формы. Показано, что кинетика накопления НЧ и их размер в сетчатых сополимерах зависит от плотности химической сшивки образующихся сополимеров. Диаметр НЧ серебра в ПДМТЭГ и в матрице **3** составлял ~20 и ~40 нм. НЧ серебра в сетчатых полимерных матрицах были стабильными.

Для получения НЧ серебра в разветвленном сополимере МОК был инкапсулирован в полимерные наночастицы мицеллярного типа и проведен его термолиз. Об образовании стабильных комплексов типа «гость-хозяин» свидетельствовала характерная полоса поглощения МОК при  $\lambda_{\text{max}} \sim 305$  нм в спектре водного буферного раствора. Оказалось, что в отличие от сетчатых полимерных матриц степень превращения МОК, близкая к 100%, достигается в течение 2 минут. На кривых распределения интенсивности рассеяния света в водных буферных растворах полимерных частиц, содержащих НЧ серебра, в зависимости от условий термолиза наблюдаются унимодальные узкие пики с  $R_h$  в максимуме ~50 и 70 нм.

Полученные полимерные материалы на основе биосовместимого мономера – ВП, модифицированные НЧ серебра, представляют интерес для биомедицинских приложений.

**Исследование влияния нанонаполнителя на физико-механические свойства композиций на основе полипропилена и древесной муки.**

**Файзуллин А.З., Миронова Н.П., Болонина А.М., Капитонов Е.С.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

*Институт полимеров, г. Казань, Россия*

*E-mail: aynur\_8919@mail.ru*

Одним из способов повышения прочностных свойств полимеров является их модификация различными наночастицами. Нанонаполнители играют важную роль в формировании комплекса свойств древесно-полимерных композиций (ДПК). Наиболее часто в качестве нанонаполнителя используют наноглины. Целью данной работы было исследование влияния органически модифицированных слоистых силикатов на физико-механические свойства ДПК. В лабораторных условиях были изготовлены образцы исходных смесей полипропилена марки 4215М производства ОАО «Нижекамскнефтехим» с древесной мукой марки 180. В качестве наночастиц применили наноглину марки Cloisite 15A производства компании Rockwood (США), представляющий собой природный Na<sup>+</sup>-монтмориллонит, модифицированный четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) типа [(RH)<sub>j</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, где R - остаток гидрированных жирных кислот C16-C18, с исходной катионной обменной емкостью 125 мг-экв/100 г. Анализ проводился между образцами с содержанием наноглины от 2 до 10 % мас. Композиционные материалы были получены при высокоскоростном смешении в смесителе закрытого типа «Measirung Mixer 350E» смесительного оборудования Brabender «Plasti – Corder@Lab – Station» (Германия). Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на литьевой машине марки MC5-CX фирмы Krauss Maffei (Германия). Модификация ДПК наноглиной проводилась двумя способами. Первый способ – предварительное диспергирование наноглины в водной суспензии древесной муки. Второй способ – введение наноглины непосредственно в расплав ДПК. Для оценки эффективности введения нанонаполнителя были проведены физико-механические испытания композиций. Механические испытания по определению модуля упругости (ГОСТ 9550-81) и предела текучести при растяжении (ГОСТ 11262-80) испытания проводили при температуре 23±2 °С на универсальной 2-х колонной испытательной машине Gotech Testing Machine UA1 - 7000M (Тайвань). Испытания по определению показателя ударной вязкости, плотности образцов ДПК проводили согласно ГОСТ 4647-80, 15139-69. Установлено, что модификация ДПК наноглиной позволяет улучшить физико-механические и эксплуатационные свойства композиций. Наблюдается повышение показателя прочности и модуля упругости при растяжении, ударной вязкости, плотности, что может объясняться высокой степенью распределения наночастиц в полимерной матрице. Согласно анализу экспериментальных данных, оптимальным комплексом свойств обладают композиции с содержанием наноглины 5 % мас.

**Свойства эластомеров, полученных на основе композиционного активатора  
вулканизации**

**Фатнева А.Ю., Карманова О.В.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: doroxinanastja@mail.ru*

Создание современных эластомерных материалов, удовлетворяющих повышенным эксплуатационным требованиям невозможно без разработки новых подходов к рецептуростроению резиновых смесей и моделированию их свойств. Одним из путей решения данной проблемы является получение ингредиентов с полифункциональным действием, например, композиционных активаторов вулканизации (КАВ). Традиционно в качестве активаторов серной вулканизации каучуков применяются оксиды металлов и жирные кислоты, а также соли жирных кислот [1]. Показано [2, 3], что применение КАВ в виде сплава оксида цинка и стеариновой кислоты обеспечивает требуемый уровень технологических и вулканизационных свойств резин даже при снижении его содержания в сплаве до 20 %. Целью работы явилось определение влияния массового состава КАВ и режима его изготовления на вулканизационные и физико-механические свойства эластомеров, полученных на его основе. Для нахождения оптимального соотношения компонентов КАВ варьировали их дозировки в широком интервале значений: оксид цинка (15-25 мас.%), карбоновые кислоты (25-35 мас.%), наполнители (35-45 мас.%). Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием методов математического моделирования. Установлены оптимальные значения компонентов КАВ, обеспечивающие требуемые свойства эластомеров: вулканизационные свойства резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов. Полученные результаты планируется использовать для комплексной прогнозной оценки качества эластомеров.

**Литература**

- [1] Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. No 1. С. 31-36.
- [2] Карманова О. В. и др. Создание активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. No. 3 (61). С. 126-129.
- [3] Рахматуллина А. П., Ахмедьянова Р. А., Лиакумович А. Г., Портой Ц. Б., Мохнаткина Е. Г., Ильясов Р. И. Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой и олеиновой кислот и их смесей // Каучук и резина. 2004. No. С.31-35.



## **Роль диффузии в кинетике реакции полиприсоединения на межфазной поверхности**

**Филатов Д. А.**

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

*E-mail: filatov@polly.phys.msu.ru*

Данная работа посвящена теоретическому изучению процессов полиприсоединения и диффузии в системе, изначально состоящей из двух олигомеров с реакционноспособными концевыми группами. В ходе реакции происходит соединение олигомеров А и В в диблок-сополимер АВ. Эта модель может описывать процесс образования плёнки на границе двух фаз, например двух капель.

Исследуется зависимость кинетики образования плёнки от различных входных свойств системы, таких как: начальная длина олигомеров, их подвижность и подвижность полимера, скорость реакции, параметр Флори-Хаггинса. Кроме того, для исследования термодинамической устойчивости системы было получено уравнение спинодали, был проведён его анализ и получено критическое значение параметра Флори-Хаггинса. Для нахождения кинетических коэффициентов использовалась модель быстрой диффузии. Выведенная система дифференциальных уравнений для диффузии и реакции в дальнейшем решалась с помощью численных.

В результате работы рассчитывались изменение объемных долей олигомеров и полимера со временем, ширина реакционной зоны, скорость протекания реакции. Было, в частности, получено, что в случае макромономеров разного размера максимум концентрации продукта реакции и реакционная зона смещены в сторону, где изначально находились более длинные макромономеры.

**Зависимость свойств водоразбавляемых полиуретановых дисперсий на основе  
изофорондиизоцианата от содержания гидрофилирующего агента**

**Фирсова А.И.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: bolodurina\_anna@mail.ru*

Водоразбавляемые полиуретановые дисперсии (ВРПУ) – бинарная коллоидная система, в которой частицы твердой фазы полимера равномерно распределены в водной среде. ВРПУ нашли применение в различных сферах производства, в том числе в качестве покрытий для различных материалов. Такое широкое применение создает необходимость получать целевой продукт уже с заданными физико-механическими свойствами. В России подобные ВРПУ практически не производятся, и наряду с большим числом сырьевых компонентов ввозятся из-за рубежа. В связи с этим, очевидно, что постановка настоящей работы будет способствовать разработке научных основ получения водоразбавляемых полиуретанов и покрытий на их основе.

Ранее нами была изучена кинетика процессов, протекающих при синтезе ВРПУ [1]. Эти результаты легли в основу синтеза ВРПУ на основе изофорондиизоцианата (ИФДИ),

2,2–диметилолпропановой кислоты (ДМПА) в качестве гидрофилирующего агента, олигодиола - полидиэтиленгликольадипината (ПДЭГА, ММПДЭГА = 1000), а также удлинителя цепи – пропандиамина [2].

В данной работе представлены результаты по влиянию концентрации ДМПА на свойства ВРПУ. С этой целью была синтезирована серия образцов ВРПУ с массовым содержанием ДМПА - 2 ÷ 5 % масс. Для полученных образцов были определены средний размер частиц твердой фазы, удельная вязкость, скорость высыхания до степени 3, для предварительно высушенных образцов - температуры стеклования и начала термического разложения, эластичность, а также были проведены испытания покрытий на основе ВРПУ на светостойкость, теплостойкость, масло- и водостойкость. Таким образом, установлены зависимости исследованных свойств от содержания ДМПА в полимере.

**Литература**

- [1] Болодурина А.И. и др. Сб. тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции, 3-7 июля 2016 г. М.: Издательство «Граница», 2016. - 242 с. (58 с.)
- [2] Фирсова А.И. и др. Сб. трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Сборник тезисов Т.2, Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. – 216 с. (54 с.)

## **Влияние углеродных нанотрубок на электрохромные свойства полиаминоамида.**

**Фролов Д. Г., Хорова А.И., Божьев И. В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: d\_frolov@polly.phys.msu.ru*

Электрохромизм определяется как обратимое изменение коэффициента пропускания материала в результате протекания электрохимической окислительно-восстановительной реакции. Материалы, обладающие такими свойствами, называются электрохромными. Электрохромные материалы обычно переключаются между прозрачным и цветным или между двумя цветными состояниями (мультихромные). Одним из наиболее перспективных типов электрохромных материалов являются полимеры, обладающие высоким оптическим контрастом, короткими временами переключения и большими возможностями изменения электрохромных свойств посредством как ковалентной так и нековалентной модификации мономерного звена макромолекул.

Целью данной работы было исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на электрохромные свойства тонких пленок полиаминоамида с боковыми группами трифениламина и карбазола.

Основные электрохимические и оптические характеристики (потенциалы окислительно-восстановительного процесса, времена переключения, оптический контраст) образцов были изучены методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и оптической спектроскопии. Полимер демонстрирует обратимые окислительно-восстановительные реакции. На циклических вольтамперограммах были определены два пика окисления  $E_{1/2}$  0,78 и 1,23 В при потенциалах относительно Ag/AgCl электрода. Редокс реакции сопровождаются изменением цвета: при  $E_{1/2}$  0,78 В пленка окрашивается в зеленый цвет, характерный для группы карбазола, а при 1,23 В - в характерный для трифениламина тёмно-синий. В работе проанализировано влияние МУНТ на основные электрохимические и оптические свойства полимерных пленок. Циклические вольтамперограммы пленок, полученных из дисперсий полимер-МУНТ, практически идентичны вольтамперограммам пленок полимера. При этом отмечено значительное улучшение времен переключения и стабильности (наблюдается увеличение числа циклов окисления/восстановления, за которое образец теряет свои электрохромные свойства).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-01019*

## Крейзинг волокон на основе полилактида в растворах антисептических средств

**Хавначев М.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: muxamed\_hav@mail.ru*

В работе использовали неориентированные аморфные волокна на основе полилактида (ПЛА) марки 4032D, Nature Works, США ( $M_w=170$  кДа, полидисперсность 1,67, температура стеклования  $60-63^\circ\text{C}$ , толщина  $500-700$  мкм). Определены оптимальные условия для реализации процесса крейзинга ПЛА волокон – это скорость растяжения не более  $75\%$ /мин и содержание этанола в водно-этанольной смеси не менее  $30-40$  мас.%. В этом случае величина напряжения, соответствующая пределу вынужденной эластичности, снижается в  $3-5$  раз, а разрывное удлинение возрастает до  $400-600\%$ . Процесс одноосной деформации волокон сопровождается формированием высокодисперсной ориентированной структуры с диаметром пор и фибрилл около  $20-30$  нм и объемной пористостью до  $60$  об.%. Было установлено, что крейзинг ПЛА в ААС при комнатной температуре сопровождается низкотемпературной кристаллизацией. Это позволяет значительно (до  $160-200$  МПа) увеличить механическую прочность волокон и снизить их хрупкость.

На рис. 1 представлены оптические фотографии волокна ПЛА, деформированного последовательно в растворах антисептических средств, а именно, в  $0,5\%$ -ном водно-спиртовом растворе (содержание этанола  $50$  об.%) бриллиантового зеленого и в растворе фуорцина (один из компонентов – краситель фуксин, имеющий ярко-малиновый цвет).

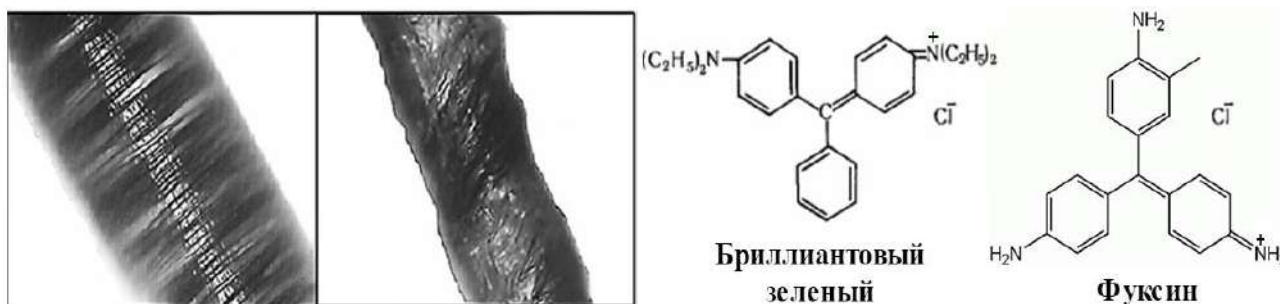


Рисунок 1. Оптические фотографии волокон на основе ПЛА, содержащих бриллиантовый зеленый (темно-серый оттенок на фотографиях) и фуорцин (светло-серый оттенок на фотографиях), и химические формулы красителей.

Волокна на основе ПЛА, содержащие различные биоактивные добавки, перспективны для использования в качестве функциональных биорезорбируемых шовных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00504.

### **Бензилиденфенилендиамины и полимеры на их основе.**

**Хадаева М.З., Лабазанова К.Х., Дурсинова А.А., Мазлоева А.М., Борукаев Э.Т.**

*Кабардино – Балкарский госуниверситет им. Бербекова М.Х., институт химии и биологии, г. Нальчик, Россия*

*E-mail: xadaeva.marina@mail.ru*

Органические соединения, молекулы которых имеют сопряженную систему связей являются перспективными материалами для современной техники, где используются электропроводящие, магнитные, оптически- и электроактивные материалы, а также в мембранной технологии [1-2].

Конденсацией ароматических диаминов и замещенных альдегидов в спиртовом растворе синтезированы новые азометиновые соединения – бензилиденфенилендиамины (БФДА). Исследования показали, что при облучении УФ-светом, синтезированные азометины обладают люминесцентными и полупроводящими свойствами, обусловленные наличием в соединениях сопряженных систем. [3]

Показано, что синтезированные БФДА способны участвовать в полимеризационных процессах. Путем окислительной полимеризацией БФДА в присутствии персульфата аммония синтезированы полимеры с системой сопряженных двойных связей. При этом процесс протекает в гетерогенной системе с образованием на первой стадии катион-радикала. Образовавшийся катион-радикал в последующем рекомбинирует с выделением протонов в реакционную систему. Следовательно, окислительная полимеризация БФДА протекает через медленную и быструю стадии. Полученные полисопряженные полимеры обладают комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленные спецификой их электронной структуры: электрические, магнитные, оптические и т.д.

### **Литература**

- [1] Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. и др. Изучение влияния условий проведения окислительной полимеризации на выход и молекулярную массу полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты // Физико - химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2013. №19. С.231-235.
- [2] Новаков И.А., Новопольцева О.М. Азометины: направления практического использования в химической промышленности и медицине // Химическая промышленность сегодня. 2003. - № 3. С.32-40.
- [3] Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. Новые ингибиторы термоокислительной деструкции для полимерных материалов // Материаловедение. 2010. №8. С.40-44.

**Разработка безкаталитического метода синтеза полимолочной кислоты и оценка влияния примесей в исходном мономере**

***Хантаханова П.А., Свищёва Н.Б***

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,*

*Москва, Россия*

*E-mail: polinakhap@yandex.ru*

Среди известных биоразлагаемых полимеров многообещающими являются соединения на основе полимолочной кислоты (ПМК) и продукты её модифицирования. Наибольший интерес сосредоточен на применении ПМК в медицине и фармацевтике благодаря биосовместимости и другим ценным свойствам. Традиционное получение ПМК с применением жидкофазных технологий требует проведения многостадийных синтезов с использованием опасных растворителей и катализаторов. Удаление остаточного количества токсичных соединений из полученного продукта является сложным технологическим процессом, их не всегда можно провести в полной мере, что неприемлемо для материалов медицинского назначения.

Актуальным вопросом является поиск альтернативных методов синтеза без использования вредных соединений. В качестве прототипа был выбран метод поликонденсации в твердом теле с применением катализаторов. В связи со специфическим применением полимера в медицине, пилотный синтез был проведен без каталитической системы. Однако наличие примесей в исходном мономере (органические кислоты, маннит, глицерин, метиловый спирт, хлориды и сульфаты, тяжелые металлы и железо) оказывает отрицательное влияние на свойства конечного полимера. В работе использовали различные методы и материалы для очистки молочной кислоты. Применив тонкодисперсный пористый активированный уголь (удельная поверхность  $>1200 \text{ м}^2$  в 1 г) удалось полностью убрать органические примеси при соотношении 1г угля к 20 мл молочной кислоты. Контроль качества очистки от примесей проводился спектрофотометрическим анализом. Спектры поглощения растворов регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV 2501 PC.

Исследовано влияние условий синтеза на структуру, физико-химические свойства конечного продукта, а также проведена оценка влияния остаточных количеств мономера и циклического димера. Были оптимизированы основные условия стадии процесса. Конечные свойства материала исследовали с помощью методов ДСК-ТГА, ЯМР-спектроскопии, ГПХ, кислотно-основного титрования. Показано, что с применением твердотельной поликонденсации без использования опасных катализаторов удалось получить ПМК со значением молекулярной массы ( $\sim 62 \text{ кДа}$ ), удовлетворяющим его применение в медицинских целях, а именно полимерного носителя лекарственных форм.

## Олигомерные бензоксазины как новый тип полимерных связующих для композиционных материалов

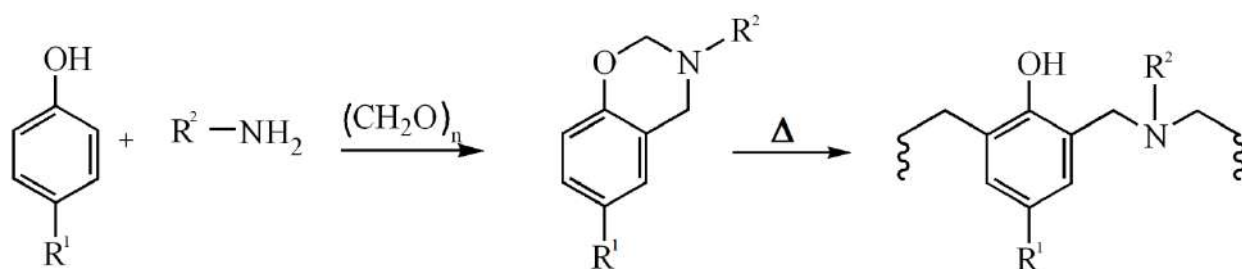
**Хмельницкий В.В.**

*Российский химико-технологический университет*

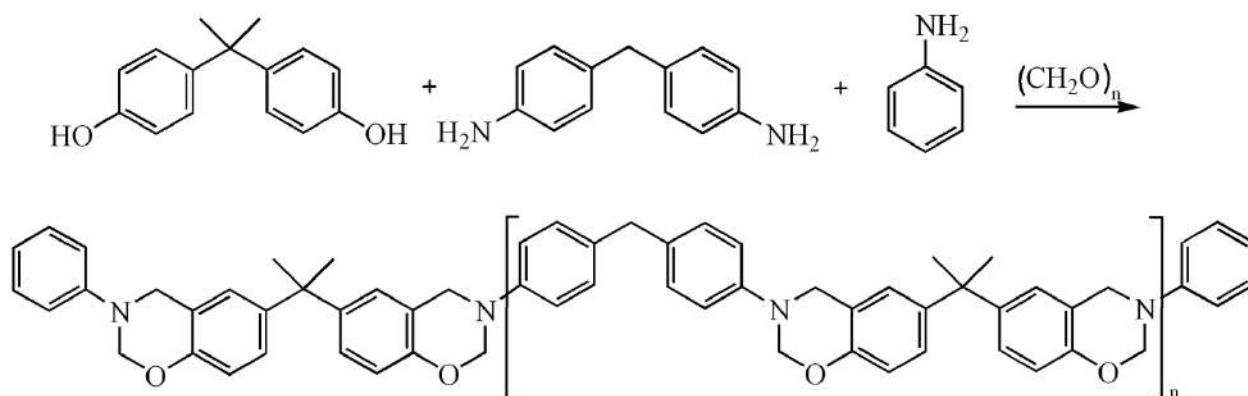
*имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*Email: vl\_khm@mail.ru*

В последние годы полимерные композиционные материалы активно используются во многих областях. В связи с этим активно развиваются исследования в области создания новых полимерных связующих. Одним из перспективных классов термореактивных смол являются бензоксазины, представляющие собой amino-фенолформальдегидные смолы, отверждающиеся без выделения летучих веществ. Бензоксазиновые смолы выгодно совмещают характеристики эпоксидных и фенольных смол: высокую теплостойкость, пониженную горючесть, высокую прочность. Значительным преимуществом бензоксазинов является низкая объемная усадка при отверждении.



Получение термопластичных полимеров с бензоксазиновыми фрагментами в основной цепи является передовым направлением исследований. Настоящая работа посвящена синтезу олигомерных бензоксазинов различного строения и исследованию влияния молекулярной массы на свойства как самих полимеров, так и отвержденных связующих.



**Гетерофазная полимеризация стирола под действием полимерных тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи**

***Целоусов Д.С., Смирнов А.В.***

*Московский технологический университет, 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*

В литературе последних лет все больше внимания со стороны исследователей уделяется синтезу мирко- и наноразмерных объектов заданной морфологии. Такие материалы могут быть получены гетерофазной полимеризацией в присутствии полимерного прекурсора - агента обратимой передачи цепи (ОПЦ-агента), способного не только реализовывать псевдоживой механизм процесса, но и участвовать в стабилизации образующихся полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Блок-сополимеры, синтезированные полимеризацией с обратимой передачей цепи в условиях гетерофазной полимеризации, способны выполнять функцию полимерных ОПЦ-агентов в затравочной полимеризации гидрофобного или гидрофильного мономеров и отвечать за формирование амфифильных блок-сополимеров.

В настоящем исследовании в качестве затравочных частиц использовали частицы триблок-сополимера *n*-бутилакрилата, ***n*-БА**, и акриловой кислоты, **АК**, полученные эмульсионной полимеризацией *n*-БА в присутствии ПАК с тритиокарбонатной группой внутри цепи. Симметричное строение полимерного прекурсора позволит осуществлять рост полимерной цепи в оба конца, что, в свою очередь, приведет к образованию пентаблок-сополимера. Морфология таких частиц может существенно изменяться в зависимости от длины и природы блоков.

Полимеризацию проводили при объемном соотношении *n*-БА/вода = 1/10. В качестве инициатора использовали водорастворимый инициатор – персульфат калия, **ПК**, концентрацию которого варьировали в диапазоне от 0.5 до 1 % масс. на мономер. Концентрацию полимерного ОПЦ-агента – от 10 до 15 % масс. на мономер. Полимеризацию проводили при 70 °С. В зависимости от условий проведения процесса были получены затравочные частицы с унимодальным РЧР, средний диаметр частиц варьировался от 60 до 100 нм. Скорость полимеризации была во всех случаях достаточно высокой, предельных конверсий удавалось достигать уже через 30 минут от начала процесса. Далее полученные частицы будут использованы при проведении затравочной полимеризации стирола.



**Изучение  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -катализируемой реакции полимеризации азид-ацетиленовых мономеров  
типа  $\text{AB}_2$  и  $\text{A}_2\text{B}$  в растворе**

***Цыганова А.В.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия  
Институт проблем физической химии РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: nuta12008@rambler.ru*

В настоящее время активно изучаются сверхразветвленные полимеры (СРП), имеющие наноразмерную структуру, низкую вязкость растворов и расплавов, хорошую растворимость, высокую сорбционную способность и др. Уже в настоящее время СРП нашли широкое практическое применение в полимерном материаловедении, технике, медицине, биологии, микроэлектронике и др.

Для получения новых СРП используют разнообразные количественные реакции, например, реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам. Интерес к этому подходу обусловлен высокой скоростью реакции, избирательностью по реагентам, возможностью управления региоизомерией. Поэтому, целью настоящей работы стало изучение реакции  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -катализируемой полимеризации в растворе (CuAAC) полученных ранее мономеров типа  $\text{AB}_2$ : 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина и 4-диазидо-6-пропин-2-илокси-1,3,5-триазина.

По литературным данным, для реакции CuAAC подходит широкий спектр растворителей. В связи с тем, что полимеры, полученные на основе исследуемых мономеров, растворяются только в сильнополярных апротонных растворителях, в работе использовались такие органические растворители, как ДМСО, ацетонитрил, ТГФ и N-метилпирролидон.

При работе в ДМСО протекают побочные реакции, о чем можно судить по данным ИК-спектров, а также наблюдениям. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила и тетрагидрофурана, реакционная смесь оставалась бесцветной, газ не выделялся, однако скорость реакций циклоприсоединения не достигает заявленных в литературе значений. Таким образом, несмотря на постулируемую в литературе легкость проведения реакций CuAAC и практически 100% применимость их для синтеза или модифицирования полимеров, оказалось, что одни из самых распространенных растворителей, используемых в «клик»-химии, непригодны для исследуемых мономеров.

Однако, N-метилпирролидон отлично зарекомендовал себя в качестве растворителя. Реакция проходила очень быстро и с высоким выходом целевого продукта.

**Модификация резин на основе синтетического полиизопрена некаучуковыми компонентами**

**Чан Х.Т.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров, Казань, Россия*

*E-mail: huuthanh@mail.ru*

По многим свойствам, таким как эластичность, прочность при разрыве, тепловыделение, сопротивление раздиру и некоторым другим, синтетический полиизопрен (СПИ) уступает НК [1]. Причиной таких различий служат присутствующие в НК некаучуковые компоненты, такие как белки, липиды, а также строение его макромолекул [2,3]. Необходимость улучшения комплексных свойств СПИ требует интенсификации работ по его модификации. Цель работы – оценка возможности применения некаучуковых компонентов (НKK) для модификации синтетического полиизопрена СКИ-3.

НKK, выделенные из серума латекса НК путем выпаривания воды при температуре 70-80 °С с последующим высушиванием остаточной влаги под вакуумом ( $P = 0,27$  Па), использованы для модификации резин на основе СКИ-3. Количество НKK варьировалось от 0 до 4,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Установлено, что некаучуковые компоненты (в оптимальной дозировке 1-2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) в качестве модификаторов резиновых смесей на основе СКИ-3 способствуют улучшению свойств их вулканизатов: повышению сопротивления раздиру в среднем на 40 %, снижению относительного остаточного удлинения в 2 раза по сравнению с контрольным образцом, не содержащим НKK. Также можно отметить, что минимальное количество НKK (0,5 мас.ч.) практически не оказывают влияние на физико-механические показатели резин, в то время как максимальное количество (4 мас.ч.) приводит к снижению условной прочности при растяжении.

**Литература**

- [1] Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г. [и др.]. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК // Каучук и резина, 2004. № 1, С. 48-57.
- [2] Nawamawat K., Sakdapipanich J.T., Ho C.C. [et al.]. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2011. № 390. P. 157-166.
- [3] Sakdapipanich J.T., Rojruthai P. Natural Rubber: Biosynthesis, Structure, Properties and Application // RSC Polymer Chemistry Series. 2014. № 7. V. 1. P. 28-52.

## **Модификация латекса для пропитки технических тканей**

**Чвирова А.А., Никифорова А. Д.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: nyurok97@mail.ru*

Проблема повышения адгезии текстильных материалов к резине является актуальной задачей, так как обеспечивает прочность связи в резинотканевых композитах и эксплуатационные характеристики изделий на их основе [1]. В настоящее время в качестве текстильных армирующих материалов используются технические ткани на основе натуральных и синтетических волокон. Повышение прочности связи технических тканей к резине можно достичь путем введения в состав резиновых смесей специальных промоторов адгезии, а также обработкой поверхности армирующих материалов адгезионноактивными составами [2].

В качестве объектов исследования использовали технические ткани на основе полиамидных волокон. Для пропитки тканей использовали состав на основе бутадиен-нитрильного латекса, в который вводили модификатор. Формальдегидный модификатор получали в лабораторных условиях. Пропитку тканей осуществляли при комнатной температуре в течение 1, 3, 5 минут. Образцы пропитанных тканей подвергали трехступенчатой сушке при температурах 105-135 °С до постоянной массы. Эффективность пропитки оценивали по привесу ткани после сушки. Установлено, что привес ткани возрастает с увеличением концентрации раствора модификатора, но мало зависит от времени пропитки. Отмечено уменьшение усадки тканей с увеличением концентрации пропиточного раствора при продолжительности пропитки 1 минута и увеличение данного показателя при продолжительности 3 и 5 минут. Для обрезаживания технических тканей использовали резиновую смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука. При анализе адгезионных свойств системы «резина-пропитанная ткань» установлено, что прочность связи повышается с увеличением продолжительности пропитки и снижается при повышении температуры сушки выше 110 °С. Улучшение свойств резинотканевого композита можно достичь за счет подбора оптимальных параметров обработки тканей.

### **Литература**

- [1] Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА. 2007.
- [2] Шмурак И.Л., Генин В.Я., Кулейкина Т.В., Подкопаева З.П. Армирующие материалы для шин и их обработка // Каучук и резина. 2001. No 2 . С. 22-25.

**Применение синтетических и биополимеров для целей люминесцентной визуализации биологических объектов**

***Соломатина А.И., Челушкин П.С.***

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

*E-mail: p.chelushkin@spbu.ru*

В последние два десятилетия произошло интенсивное развитие люминесцентных методов визуализации биологических объектов, которое уже сейчас привело к переходу этого направления на качественно новый уровень и на данный момент ещё не достигло точки насыщения. Среди многообразия подходов, применяемых для создания различных по химической природе люминесцентных зондов, всё большее значение приобретают конструкции на основе синтетических и биополимеров.

В данной лекции будет дан обзор многообразия подходов для дизайна полимерных люминесцентных материалов (гомо- и сополимеры различной топологии, полимерные наночастицы, биополимеры), направленных на различные варианты применения (различные виды микроскопии, визуализация макроскопических биологических объектов). Также будет проведён сравнительный анализ типов генерации люминесценции (одно- и мультифотонное возбуждение, ап-конверсия, био- и хемилюминесценция), возможной природы возбуждённого состояния (флуоресценция, фосфоресценция), а также различных подходов детектирования люминесценции (радиометрия, разделение люминофоров по спектру и по времени жизни). Наряду с разнообразными литературными примерами использования полимеров для целей люминесцентной визуализации биологических объектов, в данной лекции будут представлены и результаты собственных исследований люминесцентных зондов на основе нековалентных аддуктов и ковалентных конъюгатов человеческого сывороточного альбумина с фосфоресцентными комплексами переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ проекта: 16-43-03003).

## **Синтез эпоксидно-резорциновых фосфазенсодержащих олигомеров**

**Чигасова Г.А., Орлов А.В., Сарычев И.А.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.*

*Менделеева», факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

*E-mail: jusi1@mail.ru*

Композиционные материалы и изделия на основе эпоксидных олигомеров нашли широкое распространение в различных сферах деятельности человека ввиду комплекса ценных свойств: хорошая адгезия к большому количеству субстратов, высокие показатели физико-механических характеристик, низкая усадка при отверждении, стойкость к агрессивным средам и влагостойкость [1]. К недостаткам данных материалов относят хрупкость и относительно низкие показатели тепло- и термостойкости композиций, что вынуждает использовать сложные технологические решения для сведения к минимуму описанных недостатков. Одним из эффективных способов решения является введение в состав связующего различных модификаторов, как аддитивного, так и реактивного типа [2].

Перспективными модификаторами реактивного типа являются эпоксидные соединения на основе хлорциклофосфазенов. Ввиду синергии органической и неорганической составляющей эпоксифосфазенов, они обладают уникальными свойствами, основными достоинствами которых являются тепло- и термостойкость, при этом, возможно значительное повышение показателей физико-механического комплекса [3].

Целью данной работы является разработка новой методики синтеза индивидуального безгалогенного фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера на основе гексахлорциклотрифосфазена и резорцина. Для достижения поставленной цели разработана методика двухстадийного синтеза, первая стадия которого заключается в получении индивидуального гексагидроксиарилоксициклотрифосфазена на основе исходных соединений, вторая – эпоксидирование продукта первой стадии.

### **Литература**

- [1] Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский, Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
- [2] Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе 2014.
- [3] Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2009. № 4 (94). С. 617–624.

## **Получение биметаллических систем в пористых полимерных матрицах полиэтилена высокой плотности**

***Шабурев А.Н.***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: jhonethegreatest@gmail.com*

Для получения пористых полимерных матриц использовали экструдированную промышленную пленку полиэтилена высокой плотности (ПЭВП,  $M_w=200$  кДа,  $T_{пл}=130^\circ\text{C}$ , степень кристалличности 70%, толщина 75 мкм), которую подвергали одноосновной деформации в среде *n*-гептана на 200% и затем выдерживали в изопропанолe для замещения гидрофобной среды.

Синтез металлов (Cu, Ag, Ni) в порах ПЭВП осуществляли из их солей ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ), используя реакцию восстановления борогидридом натрия  $\text{NaBH}_4$ , по методу противоточной диффузии. Концентрации исходных водных растворов реагентов варьировали от 0,05 до 0,25 моль/л.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что совместное осаждение серебра и меди приводит преимущественно к образованию кристаллической фазы серебра с небольшой примесью кристаллитов меди и закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Совместное восстановление меди и никеля позволяет получить нанокристаллиты меди на фоне аморфизованной фазы никеля.

Методами электронной микроскопии было обнаружено, что частицы металлов по объему ПЭВП можно распределить как по всей толщине полимерной матрицы, так и с формированием слоя толщиной 15-20 мкм, сдвинутого к одной из поверхностей композита.

Выжигание полимерной матрицы при температуре  $700^\circ\text{C}$  позволило получить остаток в виде очень хрупкой пористой пластины, состоящей из частиц металлов и их окислов. Подобные пластинки могут оказаться эффективными каталитическими системами для различных процессов органического синтеза.

### **Литература**

[1] Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Нестерова Е.А., Мальцев Д.К., Якухнов С.А., Иноземцева М.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Получение нанопористых неорганических пластин // Российские нанотехнологии. 2012, том 7, №7-8, с. 41-46.

**Изучение фазового равновесия высокомолекулярных парафинов и асфальтенов  
в нефтяных системах**

**Шарафиева З.Ф., Иванова И.А., Иванов Д.Б.**

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань,  
Россия*

*zilyasharafieva@gmail.com*

Одной из важных проблем во всей области нефтяной промышленности, включая производство, эксплуатацию, хранение и транспортировку, является осаждение тяжелых органических соединений из нефтяного раствора или нефтяной системы, например, асфальтенов и смол. Как правило, парафиновые нефти имеют тенденцию к выпадению АСПО, которые являются неравновесными системами. Для таких нефтей характерны тиксотропные свойства и структурная самоорганизация, приводящая к образованию кристаллической фазы АСПО. Исследования в нефтяной отрасли показывают, что данные о составе, структуре и свойствах высокомолекулярных компонентов нефти оказывают существенное влияние на решение задач фазообразования в нефтяных системах и практических задач, связанных с добычей и транспортировкой тяжелых нефтей, разработкой путей удаления АСПО. Именно поэтому очень важно изучить фазовое равновесие высокомолекулярных парафинов и асфальтенов в нефтяных системах.

В качестве образцов для исследования были выбраны асфальтосмолопарафиновые отложения из Ромашкинского месторождения. Три твердые фазы осаждались после растворения АСПО с избытком н-гексана в 40 раз. Первая и вторая твердые фазы были получены из раствора образца и н-гексана при температуре 20°C и 0°C соответственно. Твердая фаза 3 была получена из раствора образца, толуола и н-гексана путем вымораживания при температуре -20°C. Процесс кристаллизации образцов определяли дифференциальной сканирующей калориметрией. Анализ проводился Хроматографом Chromatek Crystal с детектором пламени ионизации и повышением температуры от температуры окружающей среды до 400°C, который показал содержание н-алканов в каждой фазе.

Фазовое равновесие в нефтяных системах было показано различными инструментальными методами. Были представлены факторы, влияющие на фазовое равновесие в нефтяных системах. Эти данные могут быть использованы для создания новых технологий для предотвращения осаждения АСПО из парафинистых нефтей при добыче, транспортировке и хранении.

**Разработка и исследование тканеинженерной конструкции на основе нетканого  
поликапролактонового носителя**

**Шариков Р.В.<sup>1,2</sup>, Камышинский Р.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва,  
Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
E-mail: romanpb4@gmail.com*

В настоящее время одним из перспективных материалов для тканевой инженерии является поликапролактон, биосовместимый и недорогой синтетический полимер, срок резорбции которого в организме исчисляется месяцами или даже годами, что значительно превышает показатели других алифатических полиэфиров – полилактидов и полигликолидов [1]. С помощью технологии электроформования (электроспиннинга) из поликапролактона можно изготовить волокнистый материал с заданными структурными и биомеханическими свойствами, максимально близкими к матриксу нативной ткани [2]. В различных работах продемонстрирована возможность использования такого нетканого материала для тканевой инженерии объемных дермальных эквивалентов, кровеносных сосудов, связок и других органов. Первым этапом всех подобных исследований является моделирование искусственного органа *in vitro*, результатом которого становится оценка биосовместимости выбранного матрикса, выбор метода соединения компонентов тканеинженерной конструкции, верификация соответствия полученной конструкции структуре моделируемого органа. В данной работе изучен процесс электроформования из растворов поликапролактона в хлороформе и этилацетате. Получены экспериментальные образцы нетканых волокнистых материалов толщиной от 160 до 770 мкм, со средним диаметром волокна от 3 до 20 мкм, максимальным размером пор от 24 до 80 мкм и прочностью от 6 до 11 МПа. Проведены исследования возможности заселения клетками изготовленных каркасов статичным, динамическим и капиллярным способом. Определены оптимальные структурные характеристики каркасов для каждого из методов клеточного заселения. Проведенные исследования показали возможность использования полученных материалов для пластики дефектов брюшной полости.

**Литература**

- [1]. Woodruff M.A., Hutmacher D.W. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Prog. Polym. Sci.* 2010; 35: 1217-56.
- [2]. Rim N.G., Shin C.S., Shin H. Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomed. Mater.* 2013; 8(1): 014102.



**Влияние состава осадительной ванны на механические свойства композитных пленок на основе целлюлозы и ПАН.**

***Шатохина Е.Э., Говоров В.А., Виноградов М.И., Макаров И.С.***

*ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия*

*E-mail: katrinchan1004@gmail.com*

Целлюлозные мембраны остаются востребованными уже многие десятилетия. Основными их достоинствами являются относительно низкая стоимость, высокая химическая стойкость к ряду растворителей, биосовместимость, возможность легкой утилизации и т.д. Мембраны, получаемые из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO) вызывают отдельный интерес. Это связано как с растущими экологическими требованиями к производствам целлюлозных материалов, так и с уникальными свойствами получаемых по ММО-процессу пленок. Использование же “твердофазного” ММО-процесса, в котором в качестве растворителя выступает NMMO ( $H_2O \sim 8-13\%$ ), позволяет решить ряд вопросов, связанных с обозначенными требованиями, а именно увеличить концентрацию целлюлозы в растворе до 18%, уменьшить количество стадий в производственном процессе и расход энергии при регенерации растворителя.

Пленки из растворов целлюлозы в NMMO получают методом коагуляции тонкого слоя раствора различными жидкими осадителями, поэтому структура целлюлозы в пленках и их морфология определяются как концентрацией целлюлозы в растворе, так и процессами осаждения, кондиционирования и сушки. Варьирование этих условий позволяет контролировать транспортные свойства. К сожалению, целлюлозные пленки обладают высокой гигроскопичностью, что может приводить к изменению их мембранных свойств во времени, поэтому одной из актуальных задач является повышение их стабильности к воздействию окружающей среды. Поскольку NMMO является хорошим растворителем, как по отношению к целлюлозе, так и к ПАН, который также является мембранным материалом, возникает возможность получения композитных пленок целлюлоза-ПАН, более стабильных к внешним воздействиям. В данной работе были получены растворы целлюлозы, содержащие до 5% ПАН, выбрана осаждающая способность соответствующего коагулянта (водные растворы NMMO), сформованы пленки и исследованы их проницаемость и удерживающая способность по отношению к Orange II. В результате, установлены оптимальные составы композиций и режимы формования, обеспечивающие приемлемые транспортные характеристики и эксплуатационную стабильность композитных пленок.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

## Актуаторы на основе ионной жидкости

*Шачнева С.С.*

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

*E-mail: shachneva20@gmail.com*

Важнейшим критерием, определяющим направление оптимизации технологий для применения в космических аппаратах, является масса. Поэтому создание новых легких, компактных, и прочных материалов является первоочередной задачей. С другой стороны, поиск новых технологий, позволяющих изменить сам принцип функционирования и конструкции устройств, выглядит не менее привлекательным. В отличие от обычных механических преобразователей, в преобразователях на основе «умных материалов» движение возникает благодаря изменению объема или формы самого устройства.

Одной из наиболее многообещающих технологий является электромеханический преобразователь на основе электроактивных полимеров (ЭАП). Актуаторы на основе ЭАП представляют собой трехслойное устройство, состоящее из электролитной полимерной пленки, покрытой электродами. При приложении напряжения происходит набухание одной поверхности устройства за счет миграции ионов электролита, что приводит к деформации всего устройства.

Целью данной работы является создание актуатора для работы в агрессивных условиях космоса. Выбор материалов обусловлен литературными данными по устойчивости веществ в жестких условиях: перепады температур от -140 до 100°C, глубокий вакуум, УФ и гамма излучение. В качестве основного связующего полимера был выбран фторопласт на основе винилидендифторида и его сополимера с гексафторпропиленом (ПВДФ, ПВДФ-ГФП).

Лучшим с точки зрения устойчивости в агрессивных средах электролитом является ионная жидкость (ИЖ). Для создания электродов мы протестировали золото, полианилин, восстановленный оксид графита и углеродные нанотрубки.

На основе выбранных материалов было получено готовое устройство, для которого были измерены кривизна и максимальная деформации и электромеханическая сила. Было установлено, что максимальная сила соответствует актуатору, электролитный слой которого состоит из пленки ПВДФ, пропитанной тетрафторборатом 3-метил-1-бутилимидазолия. Максимальная скорость достижения этой силы соответствует актуаторам, пропитанным 1-метил-3-этилимидазолий  $\text{BF}_4$ .

## **Новые кремнийорганические молекулярные антенны**

***Шевалева Е.А.<sup>1,2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>*Московский технологический университет МИРЭА им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия,*

*E-mail: poffigenia@mail.ru*

Органические люминофоры широко применяются в ядерной физике, квантовой электронике, люминесцентной дефектоскопии, промышленности пластмасс, биологии и медицине, аналитической химии и в других областях. В некоторых случаях, например, когда необходимо сместить спектр люминесценции материала используют смеси органических люминофоров. Такой подход имеет значительные недостатки. Во-первых, очень трудно контролировать соотношение и взаимное расположение люминофоров в материале. Во-вторых, расстояние между различными люминофорами может варьироваться в широких пределах, что негативно сказывается на переносе энергии с одного люминофора на другой. Одним из способов устранить эти недостатки может быть создание люминофоров, обладающих эффектом «молекулярной антенны». Этот эффект заключается в способности функциональных групп улавливать и безызлучательно передавать энергию по направлению от периферии к ядру, что приводит к эффективному поглощению энергии в широком диапазоне и излучению в узком, более длинноволновом.

В работе представлен синтез новых кремнийорганических молекулярных антенн, обладающих эффективной люминесценцией как в растворах, так и в твердом состоянии. Синтез проводился с использованием реакций металлорганического синтеза в условиях Сузуки. Доказательство чистоты и строения осуществляли современными физико-химическими методами анализа. Исследованы оптические и термические свойства новых люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 18-03-00699 А и в рамках ведущей научной школы НШ-5698.2018.3.

**Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) и сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида)**

***Шепелева А.С., Кубарьков А.В.***

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

*E-mail: sasha.shepeleva95@gmail.com*

Полимерные материалы со смешанной электрон-ионной проводимостью широко применяются в различных электрохимических устройствах, таких как электроды в аккумуляторах, сенсоры. Разработка композитов на основе ионообменных полимерных мембран и электропроводящих полимеров является эффективным подходом к созданию таких материалов.

В настоящей работе смешанные проводящие композиционные мембраны были получены с использованием поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ), в качестве электропроводящего компонента, и сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (СПФО), с различными степенями сульфирования в качестве как ион-проводящего компонента, так и стабилизирующего заряд противоиона для ПЭДОТ. Композиты были получены путем матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиоэна (ЭДОТ) в присутствии СПФО (в качестве полиэлектролитной матрицы) с последующим литьем мембран из полученных растворов.

В результате было обнаружено, что увеличение степени сульфирования СПФО ускоряет полимеризацию ЭДОТ. Кроме того, матричная полимеризация ЭДОТ протекает в водных растворах быстрее и с более высоким выходом полимера, чем в водно-спиртовой среде. Полимеризация ЭДОТ приводит к образованию растворимых нестехиометрических интерполиэлектролитных комплексов ПЭДОТ:СПФО, содержащих большое количество свободных сульфогрупп, не взаимодействующих с положительными зарядами в ПЭДОТ. Композиционный материал ПЭДОТ:СПФО, синтезированный в водных средах, демонстрирует более высокие уровни допирования ПЭДОТ, чем те, которые получены в водно-спиртовых растворах.

Мембраны ПЭДОТ:СПФО, полученные литьем из водных растворов, демонстрируют как высокую электронную проводимость (до 3 См/см), так и высокую протонную проводимость (до 0,06 См/см).

## Электрохимический синтез производного полианилина

Шишкина А.Н., Шигапова А.Р.

*Бакирский Государственный университет,*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: anastasia.shishkina1993@mail.ru*

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее востребованных электропроводящих органических соединений. Интерес к этому материалу обусловлен многочисленными свойствами ПАНИ, что позволяет применять его в различных областях, таких как хранение и трансформация энергии, а также в качестве индикатора, датчика, мембраны с контролируемой морфологией и т.д. Однако, повсеместное использование этого полимера ограничено его плохой растворимостью. Для решения этой проблемы в настоящей работе получено производное полианилина – поли – 2 – [(2E) – 1 – метил – 2 – бутен – 1 - ил] анилин. Синтез полимера проводили путем электрохимического окисления с использованием трехэлектродной системы, в которой в качестве рабочего электрода служили стеклянные подложки ИТО, в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода служила пластинка из нержавеющей стали. Электроосаждение проводили в режиме циклирования потенциала в диапазоне  $-0,2 \div 1,2$  В (относительно хлорсеребряного электрода) в течении 100 циклов со скоростью развертки 50 мВ/с при комнатной температуре. Для получения однородной пленки полимера был проведен подбор условий. В среде 1 Н соляной кислоты образование полимера на рабочем электроде не наблюдалось. В 1 Н серной кислоте мономер плохо растворялся. Для улучшения растворимости мономера использовали раствор ацетонитрила (30%) и серной кислоты (70 %). В этом случае мономер хорошо растворился, и полимерная пленка образовалась на электроде, однако она была неоднородной и рыхлой. Наилучшая пленка образовалась в растворе 1 Н  $\text{HClO}_4$  (рис.).



**Рис.** Поверхность электрода с поли – 2 – [(2E) – 1 – метил – 2 – бутен – 1 - ил] анилином, полученным в среде 1 Н  $\text{HClO}_4$ . Снимок с оптического микроскопа  $\times 100$ .

**Разработка пенополиуретана пониженной горючести****Шокова Д.В., Захарченко А.А.***Волгоградский государственный технический университет,**химико-технологический факультет, Волгоград, Россия**E-mail: dshokova@mail.ru*

Анализ научно-технической и патентной информации показал, что пенополиуретановые (ППУ) системы наиболее предпочтительны с точки зрения термозумоизоляционных свойств и технологии нанесения. Вместе с тем, обычные ППУ относятся к горючим, поэтому создание трудногорючих ППУ является актуальной задачей. Цель работы – разработка пенополиуретанов пониженной горючести, для достижения которой в качестве полиольного компонента использовался продукт марки фосполиол II (ТУ 2226-037-82006400-2010) совместно с трехфункциональными простыми олигоэфирами (лапролами) и антипиренами.

В соответствии с ГОСТ 21793-76 определены значения кислородного индекса (КИ) образцов ППУ в зависимости от содержания фосполиола II. Максимальное значение КИ было достигнуто в присутствии 47 масс. % ФП II, для увеличения данного показателя использовались комбинации ФП II, ХП 1100 и ХП 470, благодаря синергическому эффекту, значения КИ увеличивается до 31-32 % об. [2].

В таблице представлены некоторые свойства полученных образцов ППУ.

Таблица – Свойства отвержденных ППУ

Показатель	Номер образца				ПЖ -140*
	1	2	3	4	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	170-200	200-220	170-230	200-250	140
Влагопоглощение, %	0,8	0,4	0,3	0,2	-
Водопоглощение, кг/м <sup>2</sup>	-	-	6,24	2,99	2,66
Прочность при 10 % сжатии, МПа	1,1	0,75	-	-	0,035

\*ПЖ-140 – объект сравнения в виде минеральной ваты

В результате исследований разработаны ППУ композиции для получения материала пониженной горючести, базирующиеся на применении фосфорсодержащего полиола в сочетании с трехфункциональными лапролами и обоснованно подобранными антипиренами.

**Литература**

- [1] Рыжкина, А.А., Разработка термозумоизоляционных пенополиуретанов пониженной горючести // Сборник тезисов участников Второго всероссийского научного форума «Наука будущего – наука молодых» ( 20-23 сент. 2016 г.). - Казань, 2016. - С. 440-442.
- [2] Разработка и исследование свойств пенополиуретановых материалов пониженной горючести / А.А. Рыжкина, М.А. Ваниев и др.// Полимерные материалы пониженной горючести : сб. матер. VIII междунар. конф. – Алматы, 2017. – С. 174-177.

**Изменение физико-механических показателей модифицированной резины при динамических нагрузках**

***Шульга А.М., Игуменова Т.И.***

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Воронеж, Россия*

*E-mail: alex-mare@mail.ru*

Связь между теплообразованием и изменением физико-механических свойств резин в процессе эксплуатации изделий является одним из показателей влияния на динамическую выносливость резин с различными наполнителями.

В качестве объектов исследования были выбраны: углеродный наномодификатор – смесь фуллеренов фракции C50 - C92 и синтетические каучуки различной структуры.

На основе каучуков были изготовлены и свулканизованы резиновые смеси двух видов: контрольная (без наномодификатора) и модифицированная смесью фуллеренов в массовом соотношении. Образцы подвергали постоянным динамическим нагрузкам при циклическом растяжении рабочей зоны 50%. Параллельно проводилось измерение температуры образцов с помощью тепловизора марки testo 880-R. После нагружения резины испытывались на прочностные показатели до разрыва, а также определялась степень набухания на каждой контрольной точке.

По результатам математической обработки данных тепловизора выявили, что измерение теплообразования в процессе динамического нагружения позволяет достаточно точно выделить зоны упрочнения и деструкции образцов композиционных материалов неразрушающим методом. Анализ физико-механических показателей образцов, отобранных по контрольным точкам испытаний, показал начало формирования структуры с повышением прочности образцов в зоне понижения температуры. Выявлено, что использование смеси фуллеренов позволяет «затормозить» механодеструкцию резин в процессах переработки и сохранить оптимальный уровень физико-механических показателей в случае необходимости дополнительного разогрева при переработке резин.

**Синтез квантовых точек на основе селенида кадмия и изучение их взаимодействия с функционализированным аморфным полиметилетакрилатом**

**Ябланович А.Д.<sup>1</sup>, Беканова М.З.<sup>1</sup>, Неумолотов Н.К.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Мясницкая пл., 9

*E-mail: chlorophyta98@gmail.com*

В последние десятилетия разработка гибридных органических/неорганических материалов, сочетающих полимерную матрицу и включенные в них неорганические наночастицы, например, квантовые точки (КТ), привлекает интерес многих научных групп. Сочетание физико-химических свойств полимерной матрицы и уникальных свойств КТ позволяет резко расширить возможности применения подобных материалов.

Известны разные подходы по включения КТ в матрицу полимера, но наиболее удобным является метод лигандного обмена. В этом случае низкомолекулярный лиганд, стабилизирующий КТ, замещается макромолекулярным лигандом. Для синтеза функционализированного полимера, способного вступить в лигандный обмен, использовали метод полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ).

В данной работе было исследовано взаимодействие функционализированного полиметилметакрилата (ПММА) с КТ CdSe, изучено влияние природы концевой группы полимера на стабилизацию КТ.

КТ CdSe сферической формы с  $d=2,8$  нм были получены методом коллоидного синтеза. Для получения функционализированного полимера был синтезирован ПММА с  $M_n \approx 8000$  в присутствии 4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио)-пентановой кислоты в качестве ОПЦ-агента и дитиобензоатная группа была подвергнута восстановлению водным раствором боргидрида натрия до тиольной. Методом ГПХ было показано, что молекулярные массы исходных и восстановленных полимеров не отличаются. Восстановление тиокарбонильной группы было подтверждено методом УФ-спектроскопии. Взаимодействие КТ с функционализированным ПММА было изучено методом динамического светорассеяния.

**Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00523.



**Фазовое состояние и реология сульфированных сополимеров поли-арилен-1,3,4-оксадиазола**

**Ядыкова А.Е.,<sup>1</sup> Яценко В.С.,<sup>2</sup> Ильин С.О.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

<sup>3</sup>*ИНХС РАН, Москва, Россия*

*E-mail: karkovskayaae@gmail.com*

В последнее время актуальным является переход к возобновляемой и экологичной энергетике. Задачей работы являлось получение сополимеров поли-арилен-1,3,4-оксадиазола, используемых в качестве термостойких протонопроводящих мембран для водородных топливных элементов, способных к длительному многократному использованию в условиях высоких температур, а также исследование растворимости и реологии их растворов для установления оптимальных условий формирования мембран.

Были разработаны "one-pot" методы синтеза и впервые синтезированы гополимеры – поли(1,3,4-оксадиазол-2,5-диил-2,8-феноксатиин-10,10-диоксид-4-сульфонат) и поли(1,3,4-оксадиазол-2,5-диил-3,3'-(6,6'-оксидибензосульфонат)), а также их сополимеры с разным соотношением феноксатиин-10,10-диоксид-4-сульфонатных и 2,2'-оксидибензосульфонатных фрагментов (с массовыми соотношениями 1/3, 1/1, 3/1).

Методом лазерной интерферометрии была изучена растворимость гомо- и сополимеров в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях и их смесях. Оказалось, что полимеры были растворимы только в воде и водных растворах полярных соразтворителей, при этом растворимость зависела от температуры и pH среды.

Для исследования образцов растворов была использована ротационная реометрия. В среде воды даже при высоком разбавлении образцы полимеров образовывали гель, повышение температуры не давало изменений. Повышение pH среды и введение соразтворителя способствовало переходу геля в раствор, что сопровождалось снижением вязкости образцов в несколько десятичных порядков.

Полученные результаты могут быть использованы для экологически чистого синтеза сополимеров и их переработки через растворы в пленки для получения мембран.

Исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ № 17-53-04002 Бел\_мол\_а.

**Механизм индуцирования высвобождения доксорубина из анионных липосом, адсорбированных на термочувствительном положительно заряженном микрогеле.**

**Якимова Т.М.<sup>1</sup>, Ивашков О.В.<sup>1,2</sup>, Евтушенко Е.Г.<sup>2</sup>**

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

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

*E-mail: yakimova\_t31@inbox.ru*

Комплекс из липосом, адсорбированных на термочувствительном микрогеле, является перспективным вариантом системы для контролируемой доставки лекарственных веществ. Для получения такого комплекса путем осадительной полимеризации был синтезирован термочувствительный микрогель на основе N-изопропилакриламида. Анионные моноламеллярные липосомы, состоящие из яичного лецитина и фосфатидилсерина, диаметром 100 нм были адсорбированы на поверхности частиц положительно заряженного микрогеля размером 250 нм. Свободные липосомы, частицы микрогеля и полученные комплексы исследовались с помощью анализа траекторий наночастиц, метода динамического светорассеяния и флуоресцентной спектрофотометрии.

Условия образования комплексов варьировались для получения двух типов систем. В случае первого типа на одну частицу микрогеля приходится в среднем одна липосома (численное соотношение липосомы/микрогель  $N = 1$ ), второй же тип предполагает адсорбцию на микрогеле максимального количества липосом ( $N_{\max} = 25$ ). Экспериментально показано, что при температурах, вызывающих коллапс микрогеля, из комплекса высвобождается значительное количество доксорубина – биологически активного вещества, предварительно загруженного в липосомы.

Для объяснения процесса высвобождения предложены два возможных механизма. В случае механизма «вытягивания» предполагается, что при взаимодействии полимерных цепей с липидами происходит искажение липосомальной мембраны, что приводит к увеличению проницаемости липосом и ускорению высвобождения содержимого. Иной вариант – механизм «сжатия», когда при коллапсе микрогеля липосомы сталкиваются друг с другом и их содержимое высвобождается в раствор. Механизм сжатия объясняет высвобождение только из комплексов при больших  $N$ , в то время как механизм вытягивания может играть существенную роль как при малых, так и при больших  $N$ .

## Получение микрокристаллической целлюлозы

**Яковлев И.Д., Киченин С.М., Нугманов О.К., Дебердеев Т.Р.**

*«Казанский государственный технологический университет», институт полимеров,*

*Казань, Россия,*

*e-mail: igor\_d\_yakovlev@mail.ru*

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – это продукт деструкции целлюлозы, отличающийся высокой степенью чистоты и высоким содержанием упорядоченной (кристаллической) части, она имеет порошкообразную морфологию и состоит из частиц, являющихся агрегатами микрокристаллитов целлюлозы деструктированной до предельной степени полимеризации [1]. Существуют разные способы получения МКЦ. Все они основаны на разрушении аморфных областей, например, при химической деструкции [2, 3], под действием микроволнового излучения [4]. Предлагается способ получения МКЦ при котором совмещаются процессы химической и механодеструкции. Это достигается путём пропускания, замоченной в слабом растворе щелочи (до 0,5 масс. %) и пероксида водорода (до 1 масс. %), целлюлозы через аппарат экструзионного типа с большими сдвиговыми напряжениями, что обеспечивает получение МКЦ со степенью кристалличности сопоставимой с образцами, полученными при химическом гидролизе. Разные конфигурации экструзионной установки позволяли получать МКЦ с различным средним размером частиц и при этом с узкой кривой распределения частиц по размерам. В зависимости от исходного целлюлозного материала, удалось получить образцы со степенями кристалличности от 75 до 88%, средними размерами частиц от 7 до 50 мкм., средними степенями полимеризации от 96 до 203.

## Литература

- [1] Аутлов С.А., Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) / С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова, Е.Ю. Кушнир// Химия растительного сырья. – 2013. - № 3. – С. 33-41.
- [2] Роговин, З.А. Химия целлюлозы[Текст] / З.А. Роговин. – Москва: издательство «Химия», 1972. – 520 с.
- [3] Гисматулина Ю.А., Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка / Ю.А. Гисматуллина // Ползуновский вестник. – 2014. - № 3. – С. 160-163.
- [4] Кушнир Е.Ю., Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под действием микроволнового излучения / Е.Ю. Кушнир, С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2014. - № 2. – С. 41-50.

**Разработка композиций двухкомпонентных азотсодержащих составов с заданными функциональными свойствами для использования их в качестве теплоизоляторов.**

***Яковлев П.П.***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: pashayakovlev93@gmail.com*

Покрытия на основе пенополиуретанов (ППУ) широко используют в различных областях вследствие того, что данные материалы обладают хорошими теплоизоляционными свойствами и высокой экологической безопасностью. В строительном секторе он начал применяться сравнительно недавно. Как материал, он обладает исключительно низкими коэффициентами теплопроводности, а закрытая структура материала исключает необходимость дополнительного устройства пароизолирующих мембран. Применение материала сильно ограничивалось из-за требований к технологии его получения. Сейчас практически вся технология получения пенополиуретана - напылительная.

Была показана существенная разница между материалом, произведенном лабораторно и полученным с помощью машины высокого давления. В частности, отличия затрагивали ключевые для материала показатели плотности и усадки, оказывал влияние фактор высокого давления, а также менялось «время старта» ППУ и «время гелеобразования».

Авторы данного исследования имеют непосредственное отношение к разработке первых в России установок высокого давления. Текущее исследование направлено на изучение зависимостей "состав-структура-свойства", с целью получения пенополиуретана желаемых характеристик. В ходе работы были синтезированы, охарактеризованы, исследованы и апробированы в промышленном масштабе образцы нескольких серий пенополиуретанов, в зависимости от целевого назначения продукции. Для полученных серий были сформированы и отработаны на воспроизводимость лабораторные регламенты.

В работе получены первичные результаты по модифицированию пенополиуретановых композиций путем подбора вспенивающих агентов и добавок с целью реализации вспенивания в условиях пониженных температур без потерь адгезии материала к поверхности. В работе проведено изучение механики некоторых представителей серий, проанализированы зависимости максимальных нагрузок и напряжений при деформации в зависимости от состава композиции.

## **Структура и свойства хитозан-полиакролеиновых пленок**

**Ярцева В.М., Чернышова Е.Б.**

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*

*E-mail: cherekaterina18@gmail.com*

Высокая функциональность хитозана (ХТЗ) обуславливает его активность в реакциях присоединения и комплексообразования, гидрофильность макромолекулярных цепей способствует образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, что обеспечивает возможность получения новых композиционных материалов [2]. Смеси синтетических и природных полимеров позволяют сочетать широкий спектр физико-химических свойств синтетических высокомолекулярных соединений с биосовместимостью и биологической активностью природных. Композиции на основе полисахаридов перспективны для изготовления пленок, губок, волокон, гидрогелей, оболочек для капсулирования лекарственных средств, разделительных мембран и т. д. [1].

В работе представлены результаты исследования структуры хитозан-полиакролеиновых пленок, их физико-механические и поверхностные свойства.

Оптической микроскопией установлено, что средний размер частиц полиакролеина (ПАК) составляет 0,3-0,5 мкм. При введении его более 3% наблюдается тенденция к агрегации частиц в пленке.

Рентгеноструктурным анализом показано, что по мере увеличения содержания полиакролеина снижается степень кристалличности с 13,7% для ненаполненных пленок до 8,9% при содержании полиакролеина 20%.

Физико-механическими испытаниями пленок определено, что введение полиакролеина в пленки приводит к росту прочности и относительного удлинения при разрыве. Максимальные значения этих показателей соответствуют содержанию ПАК 0,5-1% от массы ХТЗ. Дальнейшее повышение количества ПАК приводит к снижению данных показателей, но в целом они остаются на достаточно высоком уровне.

### **Литература**

- [1] Гальбрайх, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 51–56.
- [2] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications // Progress in Polymer Science. 2006. № 31. P. 603–632.

**Покрытие частиц феррофосфата лития полидопамином  
и свойства катодного материала на их основе**

**Ярчук А.Р.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: anechka1955@yandex.ru*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее положение на рынке автономных источников питания. Однако проблема повышения их эффективности и удешевления до сих пор остается весьма актуальной. При этом особое внимание уделяется материалам положительного электрода (катода), наиболее перспективным из которых является  $\text{LiFePO}_4$ . Обладая высоким напряжением разряда (3,45 В) и высокой теоретической удельной емкостью (170 мА·ч/г), катодные материалы на основе  $\text{LiFePO}_4$  отличаются относительно низкой стоимостью, экологической безопасностью и термической устойчивостью. Основной их недостаток - низкая электронная проводимость ( $10^{-9}$  См/см), не позволяющая достичь теоретических характеристик материала.

Целью данной работы является создание равномерного углеродного покрытия на поверхности частиц феррофосфата лития, позволяющего обеспечить высокую электропроводность катодного материала, которая, в свою очередь, будет способствовать увеличению удельной емкости  $\text{LiFePO}_4$ .

Изучение структуры коммерческого феррофосфата лития методом ПЭМ показало, что распространенный метод спекания частиц  $\text{LiFePO}_4$  с сажей или органическими прекурсорами не позволяет достичь необходимого результата. Альтернативным решением является использование полимеров в качестве источника углерода. Известно, что поликонденсация допамина в присутствии различных материалов приводит к образованию на их поверхности равномерной пленки полидопамина, толщину которой можно контролировать путем изменения концентрации допамина в растворе и времени обработки.

В данной работе были изучены условия, влияющие на поликонденсацию допамина (рН, время модификации, наличие посторонних ионов), а также разработана методика модификации катодных материалов полидопамином с использованием частиц  $\text{LiFePO}_4$ , полученных гидротермальным методом. При массовом соотношении допамина к феррофосфату лития 1:10 были получены частицы, покрытые слоем полидопамина толщиной около 10 нм. Изучение электрохимических свойств полученных материалов показало, что модифицированные частицы обладают удельной емкостью 150 мА·ч/г, которая близка к теоретической.

# ИСТОРИЯ ХИМИИ

## **Жюри:**

Председатель: к.х.н., с.н.с. Баум Елена Анатольевна,  
к.х.н., в.н.с. Кривошеина Г.Г.

## Становление представлений о фотонных кристаллах и их применение в наноаналитике

**Баженов С. И.**

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия; студент*

*E-mail: st.bazhenov93@gmail.com*

Человечество знакомо с фотонными кристаллами с давних времён. Такие объекты природы, как опалы, кожа хамелеонов, крылья бабочки, раковины являются фотонными кристаллами. Они представляют из себя кристаллическую структуру с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью, величина периода задаёт спектральные характеристики фотонного кристалла. Работы по их исследованию ведутся примерно с конца 1980-х гг. [1, 2]. Первыми к изучению фотонных кристаллов обратились физики, рассматривая такие параметры этих объектов, как их проводимость, периодичность. В этих работах были даны первые классификации этих объектов (по размерности, проводимости).

В 1990-е гг. фотонными кристаллами заинтересовались химики-аналитики, первые работы были посвящены самоорганизующимся кристаллическим коллоидным структурам [3, 4]. Наиболее интересной особенностью нанокристаллов, обнаруженной химиками, стало их возможное применение в качестве средства химического анализа. Эта возможность основана на их свойстве изменять свою периодичность под воздействием различных аналитов, а также других воздействий (температуры, pH, влажности и т.д.), что проявляется в изменении спектральных характеристик. В настоящее время фотонные кристаллы стали важной частью новой области науки - наноаналитики. Интерес к этим объектам продолжает расти, уже опубликованы монографии в этой области [5, 6].

Проведенное историческое исследование включает поиск литературы по созданию фотонных кристаллов, изучению их свойств, применению для решения задач химического анализа и установление причинно-следственной связи между работами этих направлений.

### Литература

- [1] Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett., 1987, Vol. 58, No. 20, p. 2059-2062
- [2] John S. // Phys. Rev. Lett., 1987, Vol. 58, No. 23, p. 2486-2489
- [3] S. A. Asher, J.Holtz, L.Liu, Z.Wu. // J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4997-4998
- [4] J.M.Weissman, H.B.Sunkara, B.G.Penn, D.O.Frasier, S.A.Asher. // ACS Polym. Preprint 1996, 37, 453
- [5] Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. П/ред. С.Н.Штыкова, М.: Наука, Москва, 2015 г.
- [6] Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic Crystals: Molding The Flow Of Light. Princeton Univ. Press, 2008, 305 p.



## **Известные к началу 20 века адсорбенты, их промышленное производство и применение**

***Панарин В.Ю.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: panarinvladyslav@gmail.com*

Как было нами ранее показано [1], благодаря исследованиям Т.Е. Ловица (1785-1806) и Д.М. Келя (1793) древесный и животный уголь активно использовался в Европе в качестве обесцвечивающего агента сахарных сиропов при промышленном производстве на рафинадных заводах, а также и для других целей (платиновая горелка И.В. Дёберейнера (1823), респираторы Л.Ф. Хаслетта (1848) и Дж. Стинхауса (1860, 1867)). В докладе обсуждаются впервые новации в области методов генерации древесного угля, разработанных в 19 веке, например, нагреванием смеси муки (крупчатки), смолы (дегтя) и карбоната магния (Дж. Стинхаус, 1856), а также из скорлупы кокосов (Дж. Хантер, 1868) [2].

Помимо угля для очистки веществ длительное время применяли также песок, глину и фуллерову землю. О фильтровании через песок растворов солей сообщал Й.Я. Берцелиус (1803), а об очистке воды им – Дж. Симпсон (1828). Ф.Х. Сторер (1887), Г. Дэви (1813) и Д. Гадзери (1819) показали, что отходы скота становятся непахнущими при контакте с глиной в почве. С 17 века после обнаружения отложений фуллеровой земли в Великобритании она стала использоваться для очистки тканей, в фармацевтических и косметических целях в виде порошков и мазей, а с 1878 года - и в США, для обесцвечивания растительных масел [2].

В отличие от древесного угля, технология изготовления активированного угля появилась только с 20 века. Первые патенты (1900, 1901) по производству коммерческого активированного угля получил Р. фон Острейко (химическая и термическая активация угля хлоридами металлов, а также двуокисью углерода или паром, соответственно) [2].

В связи с актуальной задачей во второй половине 19 века по выделению и разделению компонентов масляной части нефти, обсуждаются работы Саккера (1880-1881), С.К. Квитки (1881), Д.Т. Дея (1897), К. Энглера и Э. Альбрехта (1901), применявшие глину, фуллерову землю и костный уголь для фильтрации нефти и нефтепродуктов на фракции [2].

### **Литература**

[1] Панарин В.Ю., Баум Е.А. Экспериментальные исследования адсорбции углем конца 18–19 вв. Формирование первых теоретических представлений в области адсорбции // Труды XXIII годичной Международной научной конференции ИИЕТ РАН. Москва: Янус-К. 2017, с. 306-309.

[2] Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. Москва: Наука. 1991, 228 с.

# КАТАЛИЗ

## Жюри:

Председатель: н.с., к.х.н. Родионова Людмила Игоревна

Секретарь: н.с., к.х.н. Родионова Людмила Игоревна

д.х.н., проф. Романовский Б.В., д.х.н., в.н.с. Иванова И.И.,  
д.х.н., в.н.с. Локтева Е.С., д.х.н., в.н.с. Тарханова И.Г.,  
д.х.н., в.н.с. Ростовщикова Т.Н., к.х.н., доц. Голубина Е.В.,  
к.х.н., асс. Касьянов И.А., к.х.н., с.н.с. Атякшева Л.Ф.,  
к.х.н., с.н.с. Пономарева О.А., к.х.н., с.н.с. Смирнов А.В.

**Cu(I, II) и Fe(III) – содержащие иммобилизованные ионные жидкости как катализаторы окисления тиафена**

*Али-заде А.Г.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alializade11@gmail.com*

Одно из важнейших требований к нефтеперерабатывающей промышленности - производство экологически чистых видов топлива с низким содержанием серы. С 2005 года в Европе содержание серы в дизельном топливе ограничено 10 ppm, и менее 15 ppm в США. В последние годы все более широкое применение находят каталитические композиции, полученные путем иммобилизации ионных жидкостей (ИЖ) на пористых материалах с развитой поверхностью. Синтетические подходы состоят в формировании ультратонких слоев ИЖ, содержащих производное переходного металла, как правило, в анионной форме.

В данной работе получены и исследованы каталитические композиции на основе имидазольных и алкиламмонийных ионных жидкостей, иммобилизованных на силохром и содержащие в качестве органического катиона производные имидазолия. Определены структура и состав синтезированных композиций методом хроматомасс-спектрометрии (ПАЛДИ) и РФЭС. Каталитическую активность полученных Cu(I), Cu(II) и Fe(III) содержащих иммобилизованных ИЖ измеряли при проведении пероксидного окисления модельной смеси тиафен-изооктан, установлена зависимость конверсии тиафена от массы катализатора, температуры проведения реакции, концентрации и способа загрузки перекиси водорода. Результаты показали, что активность медных катализаторов коррелирует с содержанием Cu(I), которая в свою очередь зависит от структуры хлоридных комплексов меди. Дробная загрузка перекиси водорода во всех случаях повышает конверсию тиафена на 10-15%. Высокие конверсии тиафена были достигнуты при температурах 50-70 °C как для медь-, так и для железосодержащих катализаторов. Были определены кинетические параметры реакции.

Сравнение изученных систем с полученными ранее результатами по Mo-и W-содержащим иммобилизованным ионным жидкостям с аналогичными органическими катионами показало, что наиболее активными являются Cu(I) – содержащие катализаторы.

**Превращение стабильного катализата на платинорениевом катализаторе.**

***Анненков И.С., Гриценко А.А., Аубекиров И.И.***

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: annenkovis95@gmail.com*

Постоянно увеличивающийся спрос на качественные моторные топлива с одной стороны, и ужесточение требований экологических стандартов к этим топливам с другой стороны делает актуальным исследования по улучшению существующих схем переработки нефти, которые могут привести к увеличению объемов производства и улучшению качества товарного продукта.

В связи с этим в данной работе проведено исследование каталитической активности промышленного платинорениевого катализатора (матрица - оксид алюминия) процесса риформинга в превращении стабильного катализата, выходящего из стабилизационной колонны реакторного блока установки каталитического риформинга.

Серию опытов проводили в интервале температур 400-550 °С (шаг 50 °С), в токе водорода, скорость подачи сырья 0,35 ч<sup>-1</sup>. Перед испытанием катализатор восстанавливали в токе водорода при температуре 500 °С в течение 1 часа, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газожидкостной хроматографии.

Анализ состава продуктов превращения свидетельствует, что с ростом температуры в интервале от 400 до 550°С наблюдается увеличение содержания C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> с 4,5 до 34,5 мас.% и содержание углеводородов изостроения C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> падает по сравнению с исходным катализатом с 21.1 до 3.5 масс.% при 550°С. Содержание н-бутана, н- и изопентана незначительно изменяется с ростом температуры. Суммарное содержание ароматических углеводородов с ростом температуры падает с 51.8 мас.% в исходном сырье до 22.3 мас.% при 550°С. Полученные данные позволяют говорить об увеличении вклада реакций каталитического крекинга и снижении реакций изомеризации и ароматизации. Также необходимо отметить, что получаемый жидкий продукт имеет большое значение октанового числа, максимальное значение отмечено при 550°С – 112 пунктов по исследовательскому методу (октановое число исходного сырья - 101). В результате установлено, что превращение стабильного катализата на платинорениевой каталитической системе дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и газа, с преимущественным содержанием пропана.

Научный руководитель – к.х.н., доцент Аниськова Т.В.

**Физико-химические и каталитические свойства нанесенной на силикагель  
кремневольфрамовой кислоты**

*Артюшевский Н.А., Коц П.А.*

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

*E-mail: naartsiusheuski@gmail.com*

Реакция Принса используется для получения 1,3-диолов и сопряженных диенов. Традиционными катализаторами реакции являются минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) и некоторые кислоты Льюиса ( $ZrCl_4$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ), проявляющие низкую селективность [1]. В то же время, гетерополикислоты (ГПК) проявляют высокую активность в реакции Принса [2], однако её механизм и закономерности протекания на данном катализаторе не установлены. Это связано с многомаршрутным механизмом конверсии реагентов и с множеством форм, в которых может существовать ГПК в условиях катализа [3].

ГПК являются сильными твердыми кислотами Брёнстеда как в чистом виде, так и при нанесении на инертный носитель [2]. В ходе активации, реакции или деактивации возможно частично разложение или восстановление ГПК, делокализация протона на носитель, изменение степени гидратации и способа упаковки ГПК. Поэтому целью настоящей работы было установление взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами нанесенной ГПК на основе кремния и вольфрама в реакции Принса. Особое внимание уделяется исследованию каталитического процесса непосредственно в режиме *in situ* с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Физико-химические свойства нанесенной ГПК исследовали также методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, термогравиметрии и ИК-спектроскопии молекул-зондов. Каталитические свойства исследовали в проточном и импульсном реакторах.

Показано, что ГПК является активным и селективным катализаторами для получения бутадиена в реакции Принса из формальдегида и пропилена. Установлено, что кислотность и каталитическая активность такого катализатора зависит от степени гидратации ГПК.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

**Литература**

1. Fukui K., Toshio T., and Hisao K.. "Reaction of Propylene with Formaldehyde." Bulletin of The Japan Petroleum Institute 3 (1961): 27-32.
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 6.16 (2016): 6354-6364.
3. Misono M. "Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state." Chemical communications 13 (2001): 1141-1152

**Химизм реакции синтеза бензина из оксигенатов на цеолитных катализаторах:  
влияние состава сырья и сопутствующего газа**

**М. И. Афокин, Е. Г. Пересыпкина**

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

*E-mail: m\_afokin@ips.ac.ru*

Реакция конверсии оксигенатов (метанол, диметиловый эфир (ДМЭ)) в углеводороды  $C_5$ - $C_{11}$ , отвечающих составу бензиновой фракции, известна с момента открытия специалистами компании Mobil модульных цеолитов типа ZSM-5. Проводимые ими исследования были посвящены преимущественно изучению процесса с использованием немодифицированных цеолитных систем с точки зрения разработки технологии. Современные работы также направлены главным образом на исследование способа приготовления и модифицирования цеолита и оценке качества продукта. Поэтому в литературе в настоящий момент мало работ, посвященных теоретической составляющей – химизму реакции.

В ИНХС РАН проведены исследования по изучению химизма протекающих реакций при конверсии метанола и ДМЭ в углеводороды на катализаторе ZSM-5, модифицированном цинком и палладием, в условиях разбавления реагента различными газами – синтез-газ разного состава, водород, азот. Исследование реакции проводили в дифференциальном реакторе в условиях, соответствующих оптимальным при конверсии ДМЭ ( $T=340^{\circ}C$ ,  $P=10,0$  МПа). Определен состав образующихся продуктов и степень расходования водорода для водородсодержащего сопутствующего газа. На основе полученных экспериментальных данных составлен общий маршрут протекания реакций, включающий первичные и вторичные реакции. Установлено, что изменение условий протекания процесса оказывает влияние преимущественно на вторичные реакции. Так, использование метанола в качестве сырья, по сравнению с ДМЭ, приводит к увеличению содержания ароматических углеводородов в составе продукта, что обусловлено снижением вклада реакций их деалкилирования. Проведение процесса в среде водородсодержащего газа при прочих равных условиях способствует увеличению потребления водорода и содержания изо-алканов при одновременном снижении ароматических углеводородов, что свидетельствует о высоком вкладе реакций гидрокрекинга в протекание процесса.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

# Окисление сажи на церий-циркониевых и церий-цирконий-марганцевых оксидных катализаторах с текстурой древесины

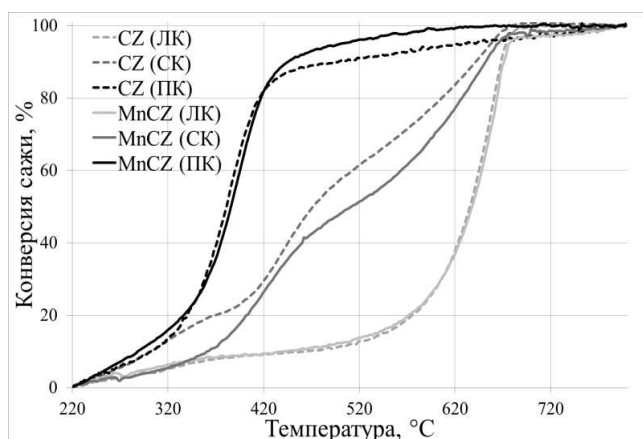
*Батаева С.В., Каплин И.Ю., Строкова Н.Е.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bataevasv@gmail.com*

В работе обсуждается влияние модификации оксидом марганца на каталитическую активность катализатора  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  в окислении сажи, с целью разработки катализаторов удаления сажи, образующейся при неполном сгорании топлива в дизельных двигателях. Введение модифицирующих добавок может увеличивать активность системы, влияя на содержания «подвижного» кислорода в кристаллической решетке. Соосаждением в присутствии биотемплата (еловых опилок) с последующим отжигом при  $500^\circ\text{C}$  получен  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (CZ,  $S_{\text{ВЕТ}}$   $83 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и его модифицированный аналог  $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (8 масс.%, Mn-CZ,  $S_{\text{ВЕТ}}$   $86 \text{ м}^2/\text{г}$ ).



**Рис. 1.** Зависимость конверсии сажи от температуры для CZ и Mn-CZ образцов с разной степенью контакта

Каталитическую активность изучали методом термогравиметрического анализа (STA 449C Jupiter, NETZSCH, Германия) образцов с разной степенью контакта катализатор-сажа (Degussa). Легкий контакт (ЛК) создавали перемешиванием шпателем в течение 1 мин, средний (СК) – непродолжительным, а плотный (ПК) – продолжительным (3 мин) перетиранием в ступке. На вид кривых зависимости конверсии сажи от температуры (рис. 1) сильно влияет

степень контакта и слабо – модификация оксидом марганца. При ЛК до  $400^\circ\text{C}$  потеря массы идет медленно, а при  $500\text{--}680^\circ\text{C}$  быстро. В случае ПК реакция интенсивно проходила при  $340\text{--}460^\circ\text{C}$ . При СК реакция протекала в две стадии: медленно до  $400^\circ\text{C}$  и быстрее от  $400$  до  $680^\circ\text{C}$ . Добавление  $\text{MnO}$  не влияет на конверсию сажи при ЛК, однако при ПК в интервале  $420\text{--}720^\circ\text{C}$  Mn-CZ несколько эффективнее, чем CZ. Напротив, при СК Mn-CZ менее эффективен. По данным РФЭС, мольное отношение  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  на поверхности CZ (0,23) выше по сравнению с Mn-CZ (0,10), что обеспечивает больше активного кислорода.

Показана возможность применения систем CZ и Mn-CZ, полученных с применением биологического темплата, в качестве катализаторов окисления сажи.

## **Влияние параметров синтеза цеолита структуры MFI на механизм кристаллизации**

***Брутер Д.В.<sup>1</sup>, Павлов В.С.<sup>2</sup>, Коннов С.В.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup> Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup> Институт Нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия  
E-mail: pavlov@ips.ac.ru*

Цеолит структуры MFI является важным катализатором для ряда процессов органического и нефтехимического синтеза, таких, как олигомеризация и ароматизация легких олефинов, изомеризация ксилола, конверсия метанола в пропилен и компоненты высокооктановых топлив. Исследование закономерностей кристаллизации данного цеолита представляет важную задачу, решение которой может позволить сократить время промышленного синтеза цеолита, направленно регулировать размер и морфологию его кристаллов, а также типы кислотных центров, активных в катализе. Из классической литературы известно о двух принципиально разных механизмах синтеза цеолитов: твердофазный синтез и синтез из раствора. Целью настоящей работы является исследование влияния источника кремния и условий синтеза на механизм кристаллизации цеолита.

Было установлено, что при синтезе цеолита из золя кремневой кислоты в присутствии небольшого количества зародышей силикалита MFI наблюдается механизм кристаллизации из раствора. При этом в присутствии темплата фаза цеолита MFI образуется уже за 2 часа кристаллизации и является стабильной, в то время как без темплата цеолит полностью кристаллизуется лишь за 12 часов и является метастабильной фазой, подверженной дальнейшим трансформациям.

В случае использования в качестве источников кремния аэросила и переосажденного оксида кремния в присутствии темплата наблюдалась кристаллизация по классическому твердофазному механизму, фаза цеолита MFI при этом была стабильной длительное время. Время индукционного периода, предшествующего кристаллизации, зависело от площади внешней поверхности оксида кремния и температуры, но оказывалось близким к времени, в течение которого росла степень кристалличности образца.

Работа проводилась в рамках проекта РНФ №14-23-00094.



**Оксидированные гетерогенные композиции для  
окисления тиюфена в углеводородной среде**

***Брыжин А. А.***

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

*E-mail: alexandrbr93@gmail.com*

Сероорганические соединения, присутствующие в нефтях и ее дистиллятах, оказывают негативное воздействие на окружающую среду, влияют на качество нефтепродуктов. Традиционный промышленный способ обессеривания углеводородного сырья представляет собой процесс гидроочистки; альтернативным методом является окислительное обессеривание. В качестве катализаторов процесса используют оксиды и металлокомплексы переходных металлов, таких как W, Mo, Ce, Zr в индивидуальном виде или на носителях различной природы, в том числе металлических. Такие композиции являются перспективными, поскольку характеризуются высокой теплопроводностью, механической прочностью и возможностью создания различных форм. Для создания каталитически активного покрытия на поверхности металлического носителя используют метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), заключающийся в формировании сложных многокомпонентных оксидных слоев с включением соединений на основе компонентов электролита. В настоящей работе исследовано пероксидное окисление тиюфена в углеводородной среде (10 000 ppm.) – наиболее трудноокисляемого сероорганического соединения. Изучены каталитические композиции, полученные методом ПЭО, и иммобилизованные Mo- и W- содержащие гетерополиокислоты в сочетании с ионными жидкостями. Показана экстремальная зависимость скорости реакции от температуры, связанная с параллельным протеканием процесса окисления субстрата и разложения окислителя. В рассматриваемой модельной реакции установлен синергизм Ce-Zr оксидных композиций (увеличение конверсии на 15-25 %). Для достижения более полной конверсии субстрата, увеличения эффективности расхода окислителя и уменьшения возможного влияния побочной реакции предложен способ дробной загрузки пероксида водорода (такой прием увеличивает конверсию до 60-70 %). Показано влияние гидрофобных/гидрофильных, а также Бренстовских имидазольных ионных жидкостей на стабильность каталитических систем. Состав и структура гетерогенных композиций установлены поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), рентгенофлуоресцентным и спектрофотометрическими методами. Анализ реакционной смеси проведен с применением методов ГЖХ, ЯМР, масс-спектрометрии ИЭР.

**Каталитическое декарбоксилирование жирных кислот  
в углеводороды топливного назначения**

***Гасанова Н.***

*Бакинский филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,  
Экономический факультет, Баку, Азербайджан*

*E-mail: natavanhasanova9@gmail.com*

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития промышленности является производство моторных биотоплив, которые могут быть также получены декарбоксилированием жирных кислот (ЖК). Углеводороды, полученные в результате переработки ЖК с числом углерода  $\geq 14$ , обладают высокой энергоемкостью и близки к углеводородам дизтоплив, что определяет актуальность проблемы. В ряде исследований в качестве катализаторов реакции декарбоксилирования были использованы цеолиты, Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub> и Pt/C в потоке 5 и 10 % водорода, а также в среде гелия. Однако, быстрая дезактивация катализаторов, а также образование в некоторых случаях значительных количеств олефинов делает этот процесс неэффективным. В связи с этим, исследования в области подбора катализатора реакции декарбоксилирования ЖК и выявления оптимальных условий реакции представляет несомненный интерес. Нами осуществлено каталитическое декарбоксилирование стеариновой кислоты в додекане (соотношение 1 : 10) в интервале температур 250-400<sup>0</sup>С в присутствии нано-размерных оксидов магния и титана. Для проведения исследований использовали стеариновую кислоту, имевшую следующие физико-химические показатели: темп. плавл. 69,6<sup>0</sup>С, темп.кип. 376,1<sup>0</sup>С, плотность 0,940 г/см<sup>3</sup>. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: в подогретый до определенной температуры реактор со стационарным слоем катализатора с помощью дозатора подавали расчетное количество заранее приготовленного раствора стеариновой кислоты в додекане с определенной объемной скоростью. Полученный продукт после охлаждения собирали в приемник и определяли его кислотное число. По кислотному числу рассчитывали конверсию и выход основного продукта – н-гептадекана. Температуру реакции варьировали в пределах 250-400<sup>0</sup>С. В результате проведенных экспериментов было установлено, что оптимальные результаты наблюдаются в интервале температур 350-400<sup>0</sup>С, поскольку в этих условиях достигается максимальная конверсия и кислотное число продукта снижается до минимума. Выход целевого продукта в этих условиях достигает 96-98% . Полученный н-гептадекан был охарактеризован определенными физико-химическими свойствами (Т<sub>плавл</sub>, Т<sub>кип</sub>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>).

**Синтез Fe-пилларных слоистых алюмосиликатов и оценка их каталитической активности в процессе каталитического крекинга алканов**

***Горелышева В.Е., Валиева Г.Р.***

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

*Казань, Россия*

*E-mail: gorelyshevav@gmail.com, valievaglnz@rambler.ru*

Большинство работ, посвященных пилларным слоистым алюмосиликатам, фокусируется на традиционном синтезе пилларных систем, включающем щелочной гидролиз солей металлов [1]. При этом в зависимости от условий, в пилларирующем растворе могут присутствовать одновременно гидроксокатионы с различным числом ядер металла, что негативно отражается на внедрении пилларных агентов в межслоевое пространство слоистых силикатов. Ряд работ посвящен гидротермальному синтезу пилларных структур [2]. Незаслуженно забыты работы ряда авторов [3], где в качестве прекурсора использовался хлорид триаквагексаацетаттриоксожелеза, катионы которого в растворе являются более стабильными и устойчивыми по сравнению с олиго(поли)гидроксокомплексами железа. Значения удельной поверхности Fe-пилларных структур на гидроксокаталионах находятся в пределах 200 м<sup>2</sup>/г, карбоксилатных комплексных катионах – на уровне 300 м<sup>2</sup>/г.

Авторами получены Fe-пилларные слоистые силикаты из карбоксилатных комплексов. Образцы были высушены и термообработаны при 450 °С в окислительной и восстановительной атмосферах. Рентгендифракционным анализом подтверждено успешное внедрение соединений железа в межслои алюмосиликата, их стабильность и регулярность. Удельная поверхность термообработанного образца достигла 320 м<sup>2</sup>/г. Мёссбауровская спектроскопия показывает наличие суперпарамагнитных форм железа и магнетитоподобных окислов. Каталитическая активность полученного катализатора была оценена в экспериментах по превращению углеводородов на модельной смеси высших алканов состава C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>.

**Литература**

- [1] Handbook of clay science, Second edition / F. Bergaya, G. Lagaly // Elsevier Science & Technology. Amsterdam. – 2013. – 1224 p.
- [2] M. Ding, S. Zuo, C. Qi. Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption // Applied Clay Science. 2015. No. 115. C. 9-16.
- [3] D.H. Doff, N.H.J. Gangas, J.E.M. Allan and J.M.D. Coey. Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite // Clay Minerals. 1988. No. 23. C. 367-377.

## Кросс-сочетание аминов в присутствии промышленных катализаторов

**Мохов В.М., Давыдова Т.М.**

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*

*E-mail: davydovatanya1995@yandex.ru*

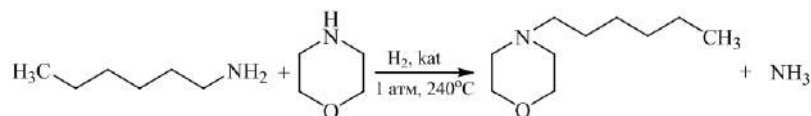
В качестве целевых продуктов процесса кросс-сочетания между первичным и вторичным аминами выступают несимметричные третичные амины, которые находят широкое применение в химической, сельскохозяйственной и фармацевтической промышленности.

Известные способы получения аминов обладают рядом следующих недостатков – применение высокого давления (до 50 атм), применение кислотных катализаторов, выделение хлороводорода (при алкилировании алкилгалогенидами). Ранее нами было проведено исследование процесса кросс-сочетания при катализе субмикро- и наночастицами никеля. Катализ частицами металлов переменной валентности показал возможным проводить данный процесс при более мягких условиях, чем указанные выше аналоги – при атмосферном давлении в интервале температур 160-200°C в реакторе проточного типа. Максимально достигнутый выход целевого третичного амина составил 86%.

Было сделано предположение, что некоторые промышленные катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности позволят проводить процессы данного типа также в мягких условиях и с высокими технологическими показателями.

В качестве исследуемых катализаторов были выбраны АОК-71-22, ЛОК-4, НИАП-03-01 и НТК-4. Поскольку ранее данные катализаторы не применялись для проведения кросс-сочетания, изучение их каталитической активности в данном процессе представляет собой практический интерес.

Влияние промышленных катализаторов на процесс кросс-сочетания было изучено на примере реакции гексиламина с морфолином. Процесс проводили при 240 °С в проточном реакторе при атмосферном давлении при незначительном токе водорода.



Применение промышленных катализаторов позволило уменьшить избыток вторичного амина до трехкратного. Самые высокие технологические показатели были достигнуты при применении катализатора гидрирования нитробензола АОК-71-22. Выход гексилморфолина составил 94% при конверсии первичного амина 95%. Селективность процесса - 100%.

**Использование органических пероксидов, генерируемых *in situ*, для обессеривания  
нефтяных фракций**

***Есева Е.А., Акопян А.В.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: esevakaty@mail.ru*

В связи с ежегодным увеличением доли серы в добываемой нефти и с ужесточением экологических стандартов на нефтепродукты повышаются капитальные затраты и сложность (глубина) переработки как сырой нефти, так и нефтепродуктов. Поэтому задача поиска новых эффективных и экономически выгодных методов сероочистки остается актуальной. На сегодняшний день перспективным представляется метод окислительного обессеривания нефтяных фракций [1,2]. При этом наибольший интерес представляет реализация данного метода с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха, наиболее доступного из известных окислителей.

В настоящей работе предложен метод окисления серосодержащих соединений, с использованием генерируемых *in situ* органических пероксидов, как для модельных смесей, так и для реального углеводородного сырья. В качестве окислителя для очистки от серы модельной смеси метилфенилсульфида в этилбензоле использовали гидропероксид этилбензола. Гидропероксид этилбензола получали жидкофазным окислением кислородом воздуха при атмосферном давлении в установке барботажного типа. Максимальный выход по активному кислороду, равный 1%, был получен в присутствии инициатора (гидропероксида изопропилбензола). Использование такого подхода позволяет достигать конверсии сероорганических соединений в модельной смеси и реальном сырье до 97 и 85 % соответственно.

**Литература**

- [1] Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский Химический Журнал. 2008. Том LII. № 4. С. 32-40.
- [2] Петрухина Н.Н., Вострикова Ю.В. Некоторые аспекты превращений высокомолекулярных соединений нефтей в процессе окислительного обессеривания // РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, М., 2013. С. 3.

**Гидрирование модельных субстратов на Ni-Mo-сульфидных катализаторах  
в системе  $H_2O/CO$**

***Занина А.В., Махмутов Д.Ф., Вутолкина А.В.***

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

*E-mail: zaninanna@gmail.com*

Увеличение потребности в высококачественном топливе в условиях возрастания доли тяжелых высокосернистых нефтей в общей структуре добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья ставит серьезные экономические и технологические задачи перед нефтеперерабатывающей промышленностью. В связи с этим, роль гидропроцессов, направленных на получение товарных топлив с низким содержанием сернистых и ароматических соединений, существенно возросла [1]. В качестве катализаторов этих процессов выступают сульфиды переходных металлов на кислотном носителе: оксиде алюминия, цеолитах. В случае тяжелого нефтяного сырья ввиду стерических и диффузионных ограничений, возникающих при адсорбции громоздких молекул в порах носителя, такие катализаторы быстро дезактивируются. Альтернативой может стать применение мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41 и Al-HMS. Такие материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, а спектр их кислотности и текстурные характеристики можно контролировать в процессе синтеза [2]. Существенно, что сульфидные катализаторы также активны в реакции водяного сдвига, что позволяет рассматривать систему  $CO/H_2O$  как альтернативный источник водорода [3,4].

В работе изучена активность Ni-Mo-сульфидных катализаторов на основе Al-MCM-41 ( $Si/Al=20$ ) и Al-HMS ( $Si/Al=10$ ) в реакциях гидрирования модельных субстратов (1- и 2-метилнафталины, дибензотиофен) и их смесей в системе  $CO/H_2O$ . Установлено, что данные катализаторы активны в интервале температур 340-400°C и давлении  $CO$  3 МПа при соотношении  $CO/H_2O=1,5-2,0$ . Показано, что катализаторы на основе Al-HMS более активны в гидрировании ароматических субстратов, тогда как использование Al-MCM-41 в качестве носителя приводит к увеличению активности катализатора в реакциях десульфуризации.

**Литература:**

- [1] Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. // Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 272с.
- [2] Meynen V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. V. 125. № 3. P.170–223
- [3] Hook, B. D.; Akgerman, A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. 25. 278-284.
- [4] Newsome D. S. // Catalysis Reviews Science and Engineering. 1980. T. 21. №. 2. С. 275-318.

## Новые родийсодержащие катализаторы для процессов гидроформилирования и гидроаминометилирования олефинов

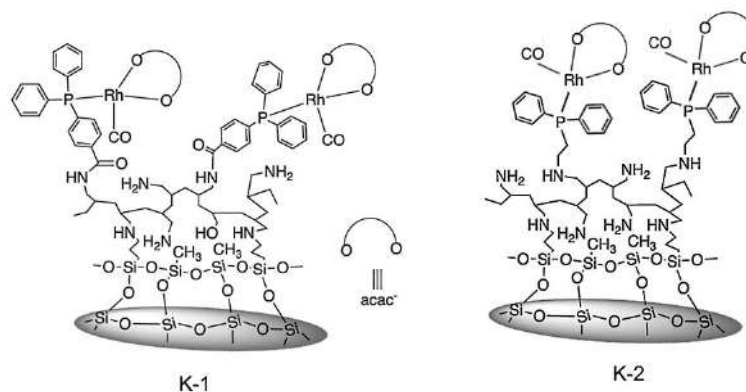
*Зорихина К.В., Горбунов Д.Н.*

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: zorikhina.ksenya@gmail.com*

В нашей работе выполнен синтез родийсодержащих катализаторов процессов гидроформилирования и гидроаминометилирования непредельных соединений на основе гибридного материала ВР-1, который представляет собой силикагель с закрепленным на поверхности полиаллиламином. На первой стадии проводилась модификация поверхностных аминогрупп 4-дифенилфосфинбензойной кислотой и дибромэтаном с последующим замещением брома на дифенилфосфин с получением фосфинсодержащих подложек. Далее подложки подвергали взаимодействию с ацетилацетонатодирбонилем родия, что привело к получению катализаторов К-1 и К-2 (рис. 1). Их строение изучено методами твердотельной спектроскопии ЯМР, РФЭС, ИК-спектроскопии, ПЭМ; методом элементного анализа установлено, что содержание родия в образцах составляет 1-2% по массе, и родий при этом закреплен ковалентно в виде комплексов.



**Рис. 1. Строение катализаторов К-1 и К-2**

Катализаторы К-1 и К-2 обладают высокой активностью в реакции гидроформилирования октена-1 в толуоле (конверсия субстрата 99% с выходом альдегидов 60-65%, н/изо = 2) и не теряют каталитическую активность в 5 повторных экспериментах.

Конверсия субстрата при проведении гидроаминометилирования на катализаторе К-1 при 120°C составляет 99% с выходом аминов 40%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00464.

## Комплексы никеля (II) с замещенными бисазолилметанами – катализаторы олигомеризации этилена

Зубкевич С.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

В данной работе нами были получены 4 комплекса никеля (II) с лигандами из ряда бисазолилметанов (рис. 1). Данные комплексы в результате активации 150 мольными избытками  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  или  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  показали способность олигомеризовать этилен с умеренными активностями (до 1250 кг/(моль Ni\*ч\*атм), с преимущественным образованием бутенов ( $\approx 90\%$ ), при этом селективность по  $\alpha$ -изомерам была довольно низкой (около 50 %).

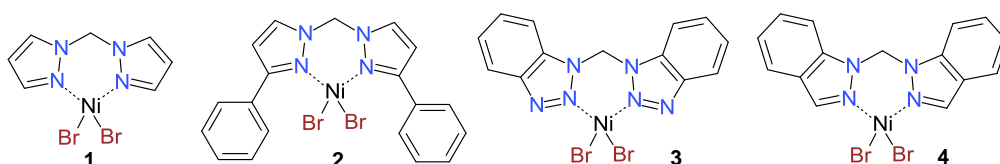
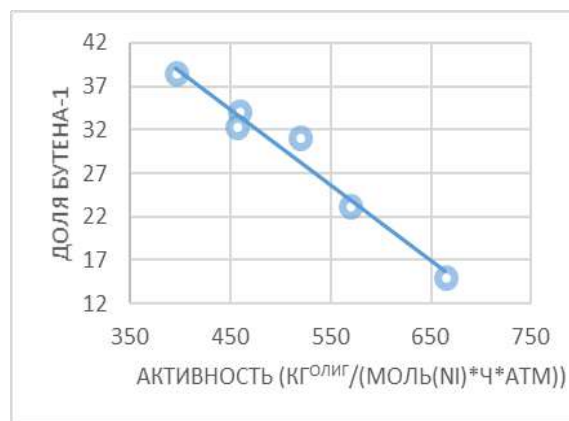


Рисунок 1. Структуры комплексов никеля (II) с бисазолилметанами

Активность для комплексов **2-4** она находится приблизительно на одном уровне, при этом она несколько ниже при использовании  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  в качестве активатора. Замена активатора с  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  на  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  приводит к росту селективности по бутену-1 в среднем на 10-15%. Для каталитических систем на основе комплексов **2-4** также характерна и другая зависимость; так доля  $\alpha$ -изомера убывает с ростом каталитической активности относительно линейно, что может указывать на особенности механизма реакции.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-03-01112).

### Литература

- [1] Shaoli Wang, Wen-Hua Sun, Carl Redshaw. Journal of Organometallic Chemistry 751 (2014) 717-741
- [2] Zheng Wang, Qingbin Liu, Gregory A. Solan, Wen-Hua Sun. Coordination Chemistry Reviews 350 (2017) 68–83.



## Пероксидное окисление тиафена на иммобилизованных Cu(I)-содержащих ионных жидкостях – теоретическое рассмотрение

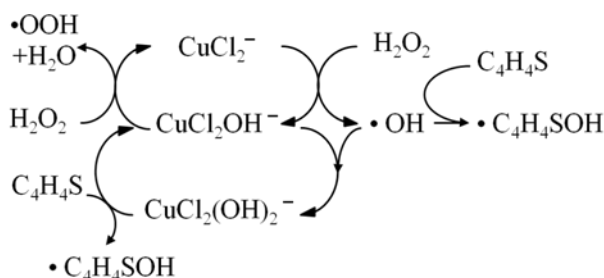
*Иванин И.А., Али-заде А.Г.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ivanin.post@gmail.com*

Ионные жидкости (ИЖ) широко применяют в катализе и экстракции, в частности для удаления органических серосодержащих соединений нефтяного сырья. В частности, некоторые ИЖ на основе хлоридов металлов могут выступать как экстрагенты, а в присутствии окислителей - как катализаторы окисления тиафена и его производных. Нами обнаружено, что иммобилизованные на пористые минеральные носители алкиламмонийные и алкилимидазольные ИЖ на основе CuCl являются эффективными катализаторами аэробного и пероксидного окисления тиафена, причем каталитическая активность таких композиций растёт с увеличением доли меди(I) в анионной части ИЖ (по данным РФЭС). Катализаторы, приготовленные на основе хлорида меди (II), менее активны. Эти результаты требуют объяснения, учитывая, что в условиях эксперимента медь легко меняет степень окисления. Целью данной работы является теоретический анализ процессов в системе тиафен – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – катализатор. Для установления механизма процессов, протекающих в системе, были проведены квантово-химические расчеты на основе теории функционала плотности (pbe0/def2-svpd (def2-TZVPPD для Cu)) с использованием программного пакета Orca 4.0. Расчёты взаимодействия пероксида водорода с хлоридными комплексами меди проводились с использованием подхода нарушенной симметрии (broken symmetry). Было показано, что взаимодействие хлоридных комплексов меди с тиафеном приводит к образованию слабых комплексов, что может служить причиной его сорбции из углеводородных сред, но не может быть основной причиной его активации. Поэтому на основании проведенных расчетов, позволяющих оценить энергетические эффекты и высоту энергетических барьеров возможных реакций, нами была предложена вероятная схема каталитического цикла:



## Влияние эффективности распределения Sn на селективность катализаторов

### Pt, Sn/Beta в реакции дегидрирования пропана

*Иванушкин Г.Г.*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: jas.spou@gmail.com*

Каталитическое дегидрирование легких алканов получило большой толчок, поскольку спрос на олефины, такие как пропилен и изобутилен, в последние десятилетия очень высок. Они являются сырьем для получения важных химических веществ, таких как акролеин, бутадиен и др. Активной фазой промышленных катализаторов служат оксиды металлов, например, хрома, либо платина, промотированная оловом и нанесенная на оксид алюминия.

В настоящей работе изучались платина-оловянные катализаторы дегидрирования пропана, где в качестве носителя использовали цеолит типа Beta. Для подавления кислотных центров, снижающих селективность реакции вследствие образования ароматических соединений, проводили трехстадийное деалюминирование с последующим ионным обменом на  $\text{Na}^+$  и дополнительной обработкой раствором хлорида натрия.

Дисперсность Sn-содержащих частиц зависит от среды, в которой происходит нанесение прекурсора –  $\text{SnCl}_4$ . Деалюминирование привело к повышению гидрофобности цеолита Beta, кроме того, находящиеся на поверхности цеолитных кристаллов гидроксильные группы способствуют гидролизу наносимого  $\text{SnCl}_4$ , что приводит к образованию крупных Sn-содержащих частиц вне цеолитных пор.

В работе для доставки прекурсора использовали растворители разной гидрофобности – воду и этанол. Помимо этого, для изучения влияния pH среды нанесение проводили как в чистых растворителях, так и в подкисленных (3М HCl). Активный компонент – платина (0,5 масс. %) - вводился методом пропитки по влагоемкости из этанольного раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Дегидрирование пропана на приготовленных катализаторах изучали в проточном реакторе при температуре 550°C и объемной скорости подачи 3,5 ч<sup>-1</sup>.

Все образцы показали близкую каталитическую активность, конверсия пропана составляла 24-26%. При этом по селективности образования пропилена катализаторы, в зависимости от применяемого растворителя, расположились в следующем ряду:



На лучшем катализаторе Pt-Sn(HCl+EtOH)/BEA селективность по пропилену составила 98,6%.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

**Фотоэлектрохимическое окисление ацетилсалициловой кислоты  
на нанотрубках  $\text{TiO}_2$ , модифицированных диоксидом свинца**

***Ильканаев Р.В.***

*ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»,*

*химический факультет, Махачкала, Россия*

*E-mail: biohazard07@mail.ru*

Производство лекарственных препаратов требует значительного расхода воды и сопровождается образованием значительного количества сточных вод. Аспирин (ацетилсалициловая кислота) подавляет рост и жизнедеятельность микроорганизмов при попадании на очистные сооружения вместе со сточными водами. Для удаления биологически активных препаратов используют фотохимическую обработку [1], окисление пероксидом водорода при одновременном облучении УФ-светом [2] и т.д.

Нами получены электроды на основе нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , модифицированные диоксидом свинца ( $\text{Ti/TiO}_2/\text{PbO}_2$ ), исследована морфология поверхности, оценены электрокаталитические и фотоэлектрокаталитические свойства при окислении ацетилсалициловой кислотой. При высоких анодных потенциалах более эффективным является использование электрода на основе диоксида свинца для обезвреживания сточных вод фармацевтических производств. Для уменьшения расхода электроэнергии при низких концентрациях ацетилсалициловой кислоты в растворе целесообразно использование фотоэлектрохимическое окисление с применением  $\text{Ti/TiO}_2/\text{PbO}_2$  электрода. При этом наблюдается увеличение эффективности процесса по сравнению с электродом на основе нанотрубок диоксида титана. Эффективность фотоэлектрохимического окисления на  $\text{Ti/TiO}_2/\text{PbO}_2$  выше на 25 %, чем при фотоэлектрохимическом окислении на  $\text{Ti/TiO}_2$  электроде. Результаты проведенных исследований, можно использовать при создании современных технологий утилизации и обезвреживания сточных вод, содержащих различные медицинские препараты.

Выражаю благодарность научному руководителю к.х.н. доценту Исаеву А.Б. за помощь в организации научных исследований.

**Литература**

- [1] Соболева Н.М., Носович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // Хим. технол. воды. 2007, Т.29 (2). С. 125-159.
- [2] Соложенко Е.Г. Применение каталитической системы  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$  при очистке воды от органических соединений // Хим. технол. воды. 2004, Т.26 (3). С. 219-246.

## **Анализ синтетического дизельного топлива, полученного из угля**

**Кажденбек А.О.**

*Казахский Национальный университет имени аль-Фараби*

*Факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан*

*E-mail: Aziz.Kazhdenbek@mail.ru*

В условиях растущего дефицита топливно-энергетических ресурсов и неуклонного истощения природных запасов нефти и газа ведущая роль в мировой экономике будет принадлежать углю, как одному из главных энергоносителей на ближайшее и далекое будущее. [1]

В данной работе изучены физико-химические и технические характеристики синтетического дизельного топлива, полученного в процессе гидрогенизации угля месторождения «Каражыра» на природных цеолитных катализаторах.

Анализ полученных данных показывает, что плотность и вязкость полученного продукта низкие, что обеспечивает лучшее распыление топлива. В исследуемых образцах температура перегонки 50 и 90 % топлива соответствует требованиям для дизельного топлива марки ДТЗ и соответствуют значениям 280-357 °С.

Из данных хроматографического анализа синтетического дизельного топлива наблюдается, что в ряду C<sub>3</sub>- C<sub>5</sub> суммарное количество углеводородов составляет 0,02007 масс. %, количественный состав легкой фракций дизельного топлива углеводородов C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> равна 3,59303 масс. %. Также показан состав углеводородов в ряду C<sub>11</sub> - C<sub>15</sub> суммарное количество 42,13942 масс. %, средняя фракция углеводородов C<sub>16</sub> - C<sub>20</sub> составляет 30,04753 масс. %.

Таким образом, проведено комплексное исследование физико-химических и технических характеристик синтетического дизельного топлива, полученного из угля. Определены углеводородный состав дизельного топлива с C<sub>3</sub>-C<sub>32</sub>, при котором по суммарному количеству преобладает средняя фракция углеводородов 42,13942 масс. %.

Исходя из экспериментальных данных следует, что синтетические дизельные топлива, полученные из угля, являются сырьем для получения товарного топлива марки ДТЗ.

## **Литература**

[1] Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Вестник БГУ, Выпуск №3 / 2009.

## Гидрирование бензола и его гомологов в бензиновых фракциях на высокоэффективных Rh-Pt-катализаторах

*Калыкбердиев М.К.<sup>1,2</sup>, Сасс А.С.<sup>1</sup>, Кензин Н.Р.<sup>1</sup>*

*Институт Топлива, Катализа и Электрохимии им. Д.В.Сокольского<sup>1</sup>, Казахстанско-Британский Технический Университет<sup>2</sup>, Алматы, Казахстан*

*E-mail: mkalykberdiev@mail.ru*

Гидрирование ароматических углеводородов представляет большой интерес для нефтяной промышленности и охраны окружающей среды [1,2]. Присутствие большого количества ароматических соединений в керосине, бензине и дизельном топливе приводит к серьезным проблемам загрязнения воздуха [1]. При сгорании бензола образуется бензпирен, являющийся опасным канцерогеном и веществом первого класса опасности. По стандарту Евро-6 допускается содержание бензола не более 0,8% и 24% ароматических углеводородов. В связи с этим в работе исследуется каталитическое гидрирование как один из эффективных методов удаления бензола и снижения содержания ароматических углеводородов в бензиновых фракциях.

Цель работы – разработка и испытание нанесенных моно- и биметаллических катализаторов в процессе гидрирования двух бензиновых фракции Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Были использованы две марки бензина: Прямогонный бензин – 0,37% бензола и Стабильный катализат – 3,18% бензола. Эксперименты по гидрированию проводили на кинетической установке высокого давления и на автоклаве с большим объемом фирмы «Amar Equipments Ltd».

На эффективном катализаторе - Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении водорода 4 МПа и температуре 25°C после каталитической обработки бензол отсутствует в двух бензиновых фракциях. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют, что в случае со Стабильным катализатом количество ароматических углеводородов снизилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов уменьшилось с 0,23 до 0,11% (масс), содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

### Литература

- [1] Dominguez, F., Sanchez, J., Arteaga, G., Choren, E. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, № 228, P. 319-324.
- [2] Wan, Y., Chen, C., Xiao, W., Jian, L., Zhang, N. Ni/MIL-120: An efficient metal-organic framework catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane // Microporous and Mesoporous Materials. 2013, № 171, P. 9-13.

## Способы модификации диоксида церия для улучшения его каталитических свойств в реакции полного окисления СО

**Каплин И.Ю., Шишова В.В., Тихонов А.В.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kaplinigormsu@gmail.com

В настоящей работе систематизированы способы химической модификации  $\text{CeO}_2$ , позволяющие повысить его эффективность в реакции полного окисления СО. Способы сравнивали на примере оксидных систем, приготовленных методом соосаждения в присутствии органического темплата – бромид цетилтриметиламмония (*CTAB*) и без него (осаждение раствором  $\text{NH}_3$ , *CP*). Каталитические испытания проводили в импульсном режиме, использовали газовую смесь 2 об.% СО, 1 об.%  $\text{O}_2$  в Не.

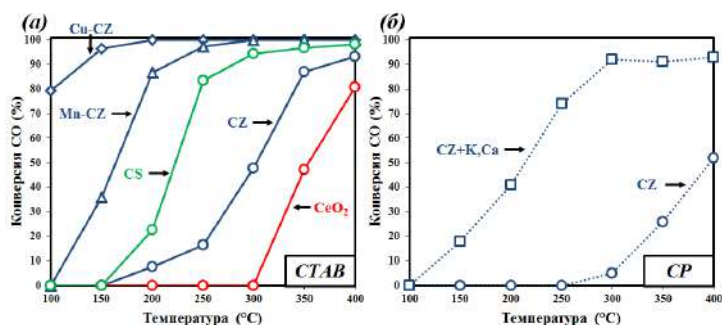


Рисунок 1. Кривые зависимости конверсии СО от температуры для систем, приготовленных методами (а) *CTAB* и (б) *CP*

1. *Модификатор в составе кристаллической решетки.* Модификацию проводили добавлением оксидов Zr (CZ, 20 мол.% Zr) или Sn (CS, 10 мол.% Sn). Из рис. 1а видно, что этот способ способствует расширению температурного интервала работы катализатора.

Методами РФА, ТПВ- $\text{H}_2$  и КР-спектроскопии установлено, что Zr и Sn полностью встраиваются в решетку  $\text{CeO}_2$  с образованием твердых растворов, что вызывает повышение дефектности кристаллической решетки и мобильности активного кислорода.

2. *Модификатор в составе кристаллической решетки и в виде отдельной фазы.* Такая ситуация наблюдается при добавлении к CZ оксидов Mn (Mn-CZ, 20 мол.% Mn) и Cu (Cu-CZ, 25 мол.% Cu), что подтверждается методами РФЭС, ТПВ- $\text{H}_2$  и ЭПР. Увеличение конверсии СО (рис. 1а), по-видимому, связано с тем, что в каталитическом цикле участвуют фазы оксидов Mn или Cu, которые могут служить активными адсорбционными центрами для молекул реагентов.

3. *Промотирование солями Са и К.* Такое промотирование системы CZ (*CP*) также привело к заметному повышению конверсии СО (рис. 1б). Причиной могут служить (а) интеркалирование ионов Са и К в кубическую решетку CZ и увеличение её дефектности; (б) образование на поверхности катализатора активных кислородных форм ( $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$ ), которые играют ключевую роль в механизме реакции окисления СО.

**Конверсия изобутанола на микро-мезопористом композите ZnCrMFI/MCM-41: новый способ получения п-ксилола**

**Караваяев А.А.**

*Российский Государственный Университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

*E-mail: aleksankarav@yandex.ru*

Разработка процессов получения п-ксилола – полупродукта для получения терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата – из возобновляемых источников, например, изобутанола, является важной и актуальной задачей. В настоящей работе сообщается о разработке нового одностадийного способа получения п-ксилола конверсией изобутанола на микро-мезопористом композите ZnCrMFI/MCM-41 [1]. Микро-мезопористый MFI/MCM-41 композит был впервые синтезирован гидротермально-микроволновым методом [2]. Стадия кристаллизации данного материала была впервые проведена при 190°C, что позволило сократить время синтеза в десятки раз. При этом аморфная мезопористая фаза оксида кремния MCM-41 не подвергалась разрушению, характерному для стандартного гидротермального синтеза. Zn и Cr вводились методом пропитки водными растворами нитратов цинка и хрома. Содержание Zn и Cr в полученном катализаторе составило 1% масс. каждого. Каталитические эксперименты проводили при атмосферном давлении в интервале температур 320-550°C в проточном кварцевом реакторе.

В присутствии непротитрованного MFI/MCM-41 максимальный выход ксилолов - 6% масс. достигался при 450°C, при этой же температуре наблюдался наибольший выход п-ксилола - 3% масс. Повышение температуры до 500°C привело к уменьшению выхода ксилолов и п-ксилола. На катализаторе ZnCrMFI/MCM-41 при 450°C выход ксилолов достиг 9% масс, в том числе п-ксилола - 7% масс., что существенно превосходит результаты, полученные на MFI/MCM-41. Содержание п-ксилола в смеси изомеров составило 78%, а его доля в полученных жидких углеводородах - 17% масс. Дальнейшее повышение температуры не приводило к увеличению выхода п-ксилола.

**Литература**

- [1] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Моисеев И.И. Способ получения п-ксилола. Заявка на патент РФ №2017141987 от 1 декабря 2017 года.
- [2] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. Новый способ получения микро-мезопористого композита MFI/MCM-41. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. № 5. С. 530–533.
- Автор выражает благодарность РФФИ (грант 16-03-00273) и Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422)) за финансовую поддержку работы.

## Влияние степени окисления кобальта в Co-C композитах на каталитические свойства в гидродехлорировании хлорбензола

**Клоков С.В.**

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

E-mail: [servadklokov@gmail.com](mailto:servadklokov@gmail.com)

Гидродехлорирование (ГДХ) позволяет эффективно утилизировать хлорорганические отходы без образования диоксинов и получить углеводороды для дальнейшего рецикла. Высокоактивны в этой реакции катализаторы на основе Pd и Ni; применение Co в литературе практически не исследовано. В настоящей работе изучены каталитические свойства двух систем Co-C, приготовленных разными способами, в ГДХ хлорбензола (ХБ).

Композит Co@C получали методом бесконтактной плавки Co в потоке инертного газа, содержащего углеводороды [1]. Композит Co/C получали пиролизом в инертной атмосфере опилок, пропитанных раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Характеристики полученных катализаторов представлены в таблице 1.

*Таблица 1. Характеристики Co@C и Co/C*

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Содержание Co, масс. %	Состояние Co (РФЭС)	$d_n$ , нм (ПЭМ)
Co@C	62	85	$\text{Co}^0$ (96%)	7.3
Co/C	261	1.36	$\text{Co}^{2+}$ (CoO)	3.9

По данным ТПВ, магнитометрии и РФЭС, в образце Co@C присутствует преимущественно Co, а в Co/C – CoO. Однако, по данным ПЭМ, в образце Co@C частицы Co покрыты углеродной оболочкой, а в Co/C частицы CoO находятся в объеме углеродной матрицы. В [2] показана возможность активации  $\text{H}_2$  на сходных системах Ni@C и Fe@C.

Каталитические свойства испытаны в парофазном ГДХ ХБ (подача  $\text{H}_2$  12 мл/мин, ХБ 0.01 ммоль/мин, 8 мг катализатора); Co/C испытывали сразу после синтеза и после 3 лет хранения на воздухе в диапазоне температур 150-350 °С. Свежеприготовленный Co/C намного эффективнее (конверсия ХБ 85-90%), чем образец Co@C (менее 40%); наименее эффективен Co/C после хранения на воздухе (менее 30%). По-видимому, после приготовления Co/C содержит некоторую долю активного CoO, способного к восстановлению в условиях реакции, однако в ходе хранения взаимодействие с углеродом приводит к потере активных частиц. Конверсия ХБ на Co@C до 300 °С лишь немного выше, чем на Co/C после хранения, несмотря на 60-кратное различие в содержании Co, в результате меньшей дисперсности частиц металла и присутствия углеродной оболочки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785.

[1] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева и др. *Журн. физ. химии* 83 (2009) 1338.

[2] A.V. Erokhin, E.S. Lokteva, A.Ye. Yermakov et al. *Carbon* 74 (2014) 291.



**Синтез и исследование нанесённых фотокатализаторов TiO<sub>2</sub>/цеолит, активных под  
видимым светом**

**Ковалевский Н.С.**

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

*E-mail: nikita@catalysis.ru*

Одним из перспективных способов очистки воздуха от молекулярных микропримесей является фотокаталитическое окисление с использованием катализаторов на основе TiO<sub>2</sub>. Актуальной проблемой для широкого распространения фотокаталитического метода очистки до сих пор остается большая ширина запрещённой зоны TiO<sub>2</sub>, которая обуславливает возможность использования излучения только УФ диапазона. Сдвиг края поглощения в видимую область можно обеспечить путём допирования TiO<sub>2</sub> атомами различных элементов, при этом при допировании азотом наблюдается наибольшая активность. Поэтому целью данной работы является синтез и исследование фотокатализаторов на основе TiO<sub>2</sub>, активных под видимым светом. Для повышения адсорбционной способности и термической стабильности фотокатализаторов TiO<sub>2</sub> наносили на поверхность цеолита типа ZSM-5.

Фотокатализаторы TiO<sub>2</sub> и 40%TiO<sub>2</sub>/цеолит, допированные азотом, синтезировали осаждением диоксида титана из водного раствора TiOSO<sub>4</sub> при добавлении аммиака с последующим прокаливанием на воздухе. На примере тестовой реакции окисления паров ацетона в проточном реакторе исследовали влияние pH раствора при осаждении и температуры прокаливания на стационарную фотокаталитическую активность под действием УФ (365 нм) и видимого (450 нм) излучения. Стационарная скорость окисления под УФ для обоих типов катализаторов растёт с увеличением температуры прокаливания, а под действием видимого света имеет куполообразную зависимость с максимумом при 350 °С. При этом оптимальные значения pH лежат в щелочной области. Исходя из полученных результатов, была оптимизирована методика синтеза и приготовлены фотокатализаторы, активность которых в 18 раз превосходит значение для одного из лучших коммерческих фотокатализаторов на видимый свет – TiO<sub>2</sub> Kronos vlp7000.

На примере окисления паров диэтилсульфида, ацетонитрила, этанола исследовали кинетические закономерности деструкции вредных летучих органических соединений. Нанесённый фотокатализатор 40%TiO<sub>2</sub>/цеолит обеспечивает высокий уровень начальной адсорбции субстрата и его быстрое удаление из газовой фазы, а также препятствует интенсивному накоплению опасных интермедиатов (например, ацетальдегида) в газовой фазе по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub>, тем самым повышая эффективность очистки воздуха.

## **Превращение н-гексана на катализаторе Pr/(NH<sub>4</sub>)ЦВМ**

**Комарова Н.И., Тараскин М.О., Силаев В.А., Гадиров Э.А.**

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: komarova.ni@mail.ru*

Современные тенденции развития общества, связанные с постоянно увеличивающимися потребностями человечества в качественном моторном топливе, сжиженных углеводородных газов и ужесточение нормативных документов требует поиска новых, экологически безопасных способов их получения. Одним из путей решения данной проблемы является создание новых каталитических систем превращения углеводородов. В связи с этим в данной работе проведено исследование каталитической активности катализатора (NH<sub>4</sub>)ЦВМ промотированного празеодимом в количестве 0,8 мас.%

Серию опытов проводили в интервале температур 300-500 °С (шаг 50 °С), в токе водорода, скорость подачи сырья 0,4 ч<sup>-1</sup>. Перед испытанием катализатор восстанавливали в токе водорода при температуре 500 °С в течение 2 часов, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения 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 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> с 1,6 до 22,6 мас.%, уменьшение содержания углеводородов изостроения C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 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 (NH<sub>4</sub>)ЦВМ промотированного 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.

**Орто-пара и пара-орто конверсия протия на наночастицах золота,  
полученных методом лазерной абляции**

***Кривчикова А.А., Зачёс О.С., Артюшина А.П., Одинцов А.А.***

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

*Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*

*E-mail: olga\_boeva@mail.ru*

В настоящее время в нашей стране стоит задача реконструкции производства жидкого водорода. Одним из важнейших узлов, определяющих экономическую эффективность работы установки получения жидкого водорода, является узел орто-пара конверсии водорода. Процесс осуществляется в конверторе на катализаторе при температурах 68 – 22 К с выделением большого количества тепла, которое отводится сначала жидким азотом, а затем жидким водородом. Катализатор для проведения данного процесса на сегодняшний день в России не выпускается. Поэтому задача разработки и создания каталитических систем для орто-пара превращения водорода в области низких температур является актуальной и своевременной.

Реакция орто-пара конверсии протия изучена на наночастицах золота, полученных методом лазерной абляции и осажденных на носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Реакцию проводили как в отсутствии, так и при наличии магнитного поля.

Проведенное исследование показало, что частицы золота обладают высокой удельной каталитической активностью:  $K_{\text{уд}}=1,9 \cdot 10^{14}$  молекул $\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$  при температуре 110 К.

Впервые кинетика данной реакции исследована в широком интервале температур от 77 К до 298 К. Замечено, что при повышении температуры удельная каталитическая активность, отнесённая на величину активной поверхности катализатора, измеренной по низкотемпературной адсорбции водорода, уменьшается, что может быть объяснено снижением числа активных центров с ростом температуры.

При проведении реакции орто-пара конверсии при температуре 110 К в магнитном поле активность катализатора составила  $K_{\text{уд}}=5,0 \cdot 10^{14}$  молекул $\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ , что в 2,6 раза выше, чем активность катализатора в отсутствии магнитного поля, что подтверждает магнитный механизм протекания конверсии.

# Синтез 1,5-бензadiaзепинена из 1,2-фенилендиаминa и ацетона в присутствии линтисита, модифицированного $\text{HNO}_3$ : Эффект кислотности на его каталитические свойства

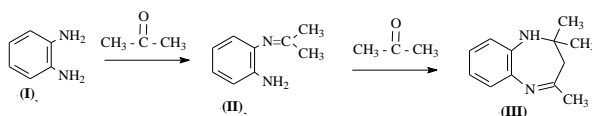
Курченко Ю.В.

Новосибирский государственный технический университет

Кафедра инженерных проблем экологии, Новосибирск, Россия

E-mail: [JulyaKurchenko@mail.ru](mailto:JulyaKurchenko@mail.ru)

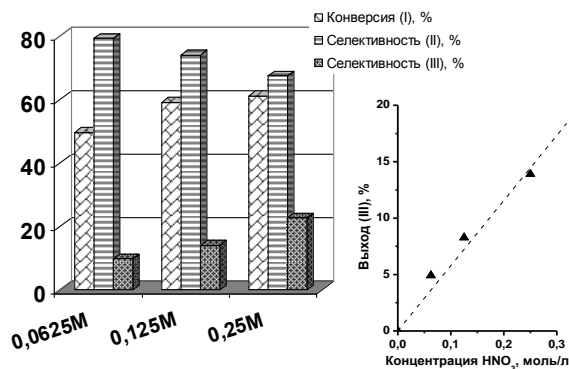
Азотсодержащие гетероциклические соединения находят широкое применение в современной медицинской химии. Одним из методов получения соединений данного класса соединений является реакция конденсации 1,2-фенилендиаминa (I) с кетонами. В качестве катализаторов могут быть использованы как кислоты Льюиса, так и Бренстеда. Однако многие из них имеют свои недостатки. Поэтому поиск новых каталитических систем является важной задачей. В данной работе изучено влияние кислотной активации слоистого титаносиликата (представляющий собой Na-аналог минералов семейства линтисита) ( $\text{Ti,Si-Lint}$ ) на скорость и селективность реакции циклоконденсации 1,2-фенилендиаминa (I) с ацетоном.



Согласно полученным данным, обработка  $\text{Ti,Si-Lint}$  0.0625-0.25M  $\text{HNO}_3$  приводит к вымыванию ионов натрия и трансформации слоистой структуры. С увеличением концентрации кислоты количество удаленного натрия возрастает, что приводит к росту поверхностной кислотности  $\text{Ti,Si-Lint-HNO}_3$  систем.

Исследования каталитических свойств в растворе метанола при 55 °C, мольном отношении ацетон/(I) равном 2.5 и 0.2 масс.% загрузке катализатора, показали, что изменение поверхностной кислотности  $\text{Ti,Si-Lint-HNO}_3$  позволяет регулировать скорость и селективность реакции.

Автор выражает огромную благодарность к.т.н. Н.В. Яничевой за синтез линтисита, а также моему руководителю д.х.н. М.Н. Тимофеевой.



## Photocatalytic Regulation of Autocatalytic Wave of Spatially Propagating Enzymatic Reactions

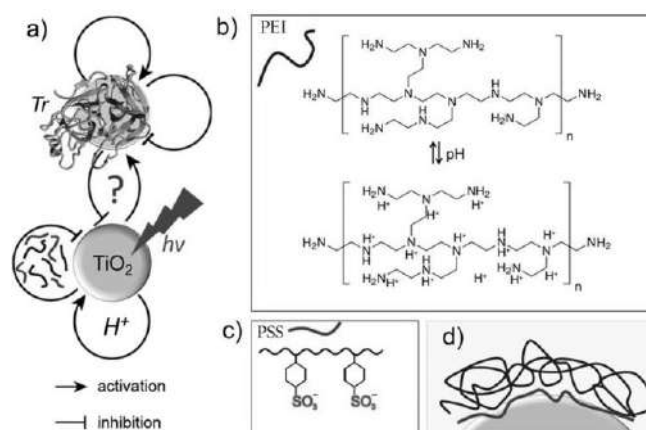
**Lanchuk Y.V.**<sup>[a]</sup>, **Scorb E.V.**<sup>[a]</sup>, **Nikitina A.A.**<sup>[a]</sup>, **Brezhneva N.Y.**<sup>[a]</sup>, **Semenov S.N.**<sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), <sup>[b]</sup> Harvard University, Cambridge, USA

Department of Chemistry and Molecular Biology, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: lanchuk@scamt.ru

Bioinspiration is an attractive topic due to a lot of new functions for a robust chemistry (ChemRob). In nature network of chemical reactions determines “life”. Thus it is attractive to combine different functional ChemRobs in one network with a new function. We use two ChemRobs of i) photocatalytic system, and ii) network of enzymatic (trypsin) reactions aiming for a photocatalytic regulation of autocatalytic wave. We present a regulation of photoactivity of  $\text{TiO}_2$  via buffering of protons in polyethylenimine (PEI) layer that suggested as an important for regulation of photocatalytic activity and mild not destructive autocatalytic wave regulation due to a local slow acidification rather than degradation of enzymatic species. Layer-by-Layer assembly of polyelectrolytes (polystyrene sulfonate (PSS)/PEI) around  $\text{TiO}_2$  allow to decrease drastically photoactivity and photocurrent of titania due to preferable proton accumulation not on titania but on PEI proton sponge layer. This is an important finding for further use generated on titania surface pH gradient to effect the biochemical reaction rather than photodegradation.



**Figure 1.** Idea of making a robust chemistry (ChemRob) networks either accelerating or inhibiting each other: a) schematic presentation of a system activation or inhibition, b) PEI layer is known as a proton sponge layer and is pH sensitive, c) PSS is not pH sensitive and might d) separate in space  $\text{TiO}_2$  and PEI, thus to take from  $\text{TiO}_2$  all generated on its surface protons that is negative feedback to photoactivity of titania.

**Синтез комплексов платины(IV) с O,O' – диалкил дитиофосфорной кислотой,  
а также изучение их электрохимических свойств и каталитической активности в  
реакции гидросилилирования**

*Лукин Р. Ю., Яхваров Д.Г., Низамов И.С.*

*Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия*

*E-mail: Ruskinkot@mail.ru*

O,O' – диалкил дитиофосфаты являются широко используемыми флоатреагентами для добычи халькофильных переходных металлов из их сульфидов.

Нами был проведен синтез комплексов платины (IV) с O,O' – диалкил дитиофосфатами. Из полученных спектров КРС было установлено, что молекула имеет циклическую структуру в связи с наличием полосы поглощения. Для изучения каталитической активности полученных комплексов в реакции гидросилилирования в качестве субстратов использовались полидиметилсилоксан, терминированный диметилвинилсилоксановыми лигандами и сополимер диметилсилоксана и метилгидросилоксана. Была установлена их каталитическая активность.

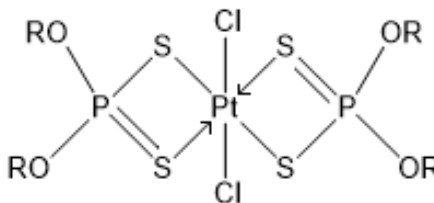


Рис. 1 – структура получаемых комплексов платины(IV) (R – Et, n-Bu, n-Pr)

Из полученных электрохимических характеристик комплексов следует, что при окислении на стационарном стеклоуглеродном электроде данные комплексы подвергаются необратимому восстановлению при потенциале -1.034 В с потерей двух аксиальных атомов хлора, что приводит к образованию электрохимически неактивного бис(O,O-диэтилдитиодитиофосфата)платины (II). Следующей стадией является восстановление полученного комплекса платины(II) до металлической платины (0) при потенциале пика - 2.291 В.

# Изучение каталитических свойств Pd/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> систем в одностадийном синтезе бензимидазола из бензилового спирта и 1,2-фенилендиамина

Лукоянов И.А.<sup>1</sup>, Кулагина М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет  
Кафедра инженерных проблем экологии, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> ИК СО РАН, г. Новосибирск, Россия

E-mail: ivanov@yandex.ru

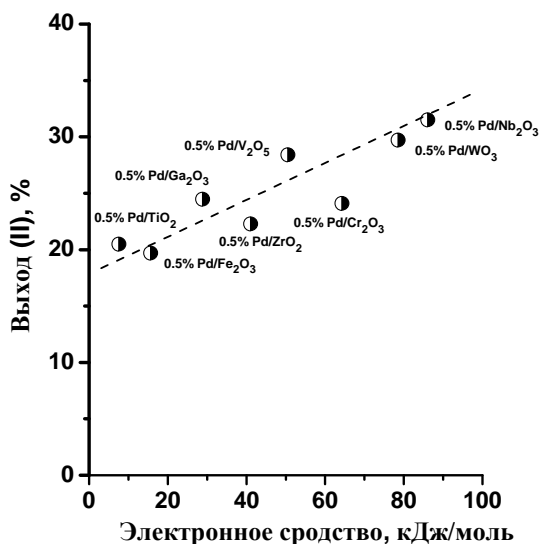
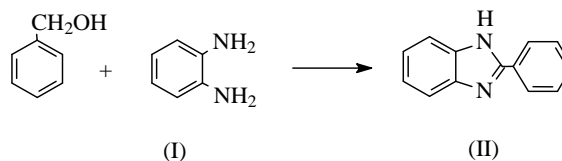
Разработка эффективных методов синтеза бензимидазола и его производных, обладающих биологическими свойствами и применяющиеся в качестве строительного блока при создании новых лекарственных форм, является важной задачей современной органической химии. Традиционно эти соединения получают с использованием карбонильных соединений. Однако сравнительно недавно в литературе показана возможность получения этих веществ методом одnoreакторного (*one-pot*) синтеза с использованием спирта, который окисляется в соответствующий кетон *in situ*.

Данная работа посвящена разработке синтеза бензимидазола из бензилового спирта и 1,2-фенилендиамина в присутствии бифункционального катализатора на основе Pd и оксидов металлов (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Согласно полученным данным реакция эффективно протекает в растворе метанола при 90 °С, мольном отношении бензиловый спирт/(I) равном 1.5 и 0.8 масс.% загрузке катализатора. Основным продуктом реакции является бензимидазол (II) с селективностью 92.8-94.4 %.

Скорость реакции и выход (II) зависят от природы оксидного носителя. Выход (II) возрастает с увеличением электронного сродства атома металла носителя, что, вероятно, связано с изменением электронного состояния Pd в результате его взаимодействия с носителем.

Благодарности: Автор выражает огромную благодарность своему руководителю д.х.н. М.Н. Тимофеевой.



## Бифункциональный палладиевый катализатор на основе пористого ароматического каркаса для реакции Гербе

Макеева Д.А., Куликов Л.А.

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

E-mail: d-makeeva95@yandex.ru

Настоящая работа посвящена изучению активности в реакции каталитической конденсации спиртов и альдегидов материала Pd–PAF-20-SO<sub>3</sub>H на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в поры модифицированного сульфогруппами мезопористого ароматического каркаса – полимерного носителя с упорядоченной алмазоподобной структурой, состоящей из соединённых друг с другом ароматических колец. Данный материал-носитель обладает высокой площадью поверхности (до 480 м<sup>2</sup>/г) и размерами пор до 5 нм, термической и химической стабильностью и регулярной структурой, стабилизирующей наночастицы металла. Катализатор проявил высокую активность в конденсации ацетальдегида до продуктов димеризации и тримеризации. Изучено влияние растворителя, давления водорода и температуры на распределение продуктов реакции. Результаты экспериментов представлены в Таблице 1.

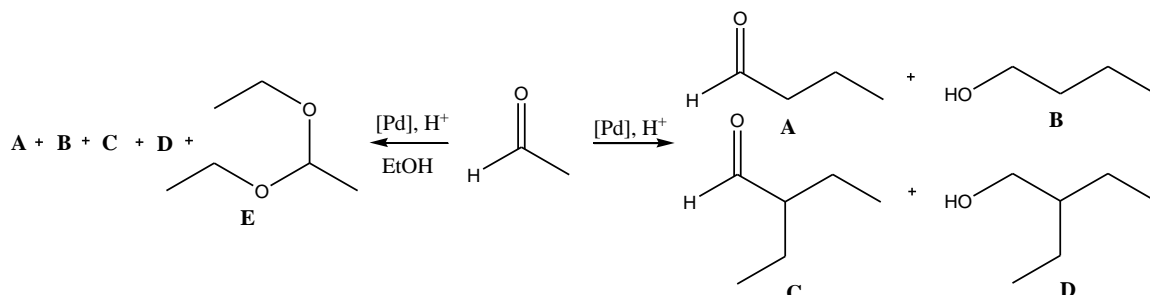


Таблица 1. Каталитическое превращение ацетальдегида на Pd–PAF-20-SO<sub>3</sub>H

№	Растворитель	T, °C	P (H <sub>2</sub> ), МПа	Выход, %	
				C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>
1	Гексан	80	2	40	3
2	Этанол	80	2	10	28
3	Этанол	80	—	44	3
4	Гексан	80	0,2	28	0,1
5	Этанол	80	0,2	9	31
6	Гексан	100	0,2	34	1
7	Этанол	100	0,2	9	26
8	Гексан	120	0,2	27	1
9	Этанол	120	0,2	43	6

Условия реакции: ацетальдегид (0.1 мл, 1.8 ммоль), растворитель (1.6 мл), катализатор (10 мг, 5 масс.% Pd), субстрат:Pd = 360:1, 2 ч.



**Обессеривающие биметаллические добавки для катализаторов крекинга на основе  
алюмосиликата Al-MCM-41**

*Матевосян Д.В., Левшаков Н.С.*

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

*E-mail: david.mate@yandex.ru*

Каталитический крекинг-один из важнейших процессов переработки нефти. Постоянно ужесточаются требования к моторным топливам по содержанию серы. В ряде случаев, бензин каталитического крекинга может содержать до 90% серы товарного бензина [1]. Наряду с основными способами снижения содержания серы используют обессеривающие добавки. Они смешиваются непосредственно с катализатором и позволяют получать жидкие продукты с меньшим содержанием серы.

В середине 1990-х годов был открыт новый тип материалов - упорядоченные мезопористые оксиды кремния. Они обладают высокой удельной площадью поверхности - до 1200 м<sup>2</sup>/г и пораами диаметром до 50 нм. В процессе их синтеза можно варьировать кислотность, размер пор, и ряд других параметров [2].

В работе синтезированы носители обессеривающих добавок состава Al-MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением компонентов 40/60, 50/50, 60/40 %масс. Материалы были пропитаны растворами солей Zn и Mg по влагоемкости в соотношениях 1:4 и 4:1 %масс. Образцы охарактеризованы методами ПЭМ, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Установлено, что все полученные материалы обладают упорядоченной системой пор.

Полученные образцы были испытаны в качестве обессеривающих добавок в количестве 10% от массы промышленного катализатора в крекинге вакуумного газойля с содержанием серы 1,86 %масс. Каталитический крекинг сырья при 500 °С проводили на лабораторной установке стандарта ASTM D3907. Фракционный состав жидких продуктов определяли методом имитированной дистилляции по стандарту ASTM D2887. Наилучшие показатели демонстрирует добавка состава 1%Zn-4%Mg/Al-MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с соотношением компонентов 40/60 %масс: содержание серы в жидких продуктах было снижено на 34% по сравнению с продуктами, полученными без использования добавок. При этом выход дизельной фракции увеличился на 7%.

**Литература**

- [1] Feng R., Al-Megren H., Li X., Al-Kinany M., Quiao K., Liu X., Yan Z. // Applied Petrochem Res. 2014. V. 4. P. 329-336.
- [2] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. // Nature. 1992. V.352. P. 710.

**Гидрирование модельных субстратов с использованием ненанесенных дисперсных  
Ni(Co)-Mo(W) сульфидных катализаторов в системе CO/H<sub>2</sub>O**

**Махмутов Д.Ф., Занина А.В., Байгильдин И.Г., Вутолкина А.В.**

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

*E-mail: denismakhamutov1994@gmail.com*

Ввиду ужесточения экологических требований к товарным топливам по содержанию в них сернистых и ароматических соединений, разработка катализаторов гидроочистки является приоритетной задачей [1]. Традиционные катализаторы гидроочистки представляют собой сульфиды переходных металлов (Mo, W), промотированные Co или Ni, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аморфные алюмосиликаты или цеолиты. Однако при переработке тяжелого сырья с высоким содержанием асфальто-смолистых соединений такие катализаторы малоактивны и быстро дезактивируются ввиду стерических и диффузионных ограничений, возникающих при адсорбции громоздких молекул в порах носителя [2]. Перспективным в этом отношении является применение ненанесенных катализаторов, полученных *in situ* в ходе разложения масло-/водо-растворимых прекурсоров в углеводородном сырье, что обеспечивает получение стабильных высокодисперсных частиц с высоким содержанием активной фазы [3]. Существенно, что дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов также активны в реакции водяного сдвига [4], в ходе которой монооксид углерода реагирует с водой с образованием водорода, участвующего в процессах гидрирования, что позволяет рассматривать систему CO/H<sub>2</sub>O как альтернативный источник водорода [5].

В данной работе проведено исследование активности дисперсных катализаторов Ni(Co)/Mo(W) без носителя, образующиеся *in situ* в ходе разложения маслорастворимых прекурсоров, в реакциях гидрирования и гидродесульфуризации модельных субстратов (2-метилнафталин, антрацен, дибензотиофен) и их смесей в системе CO/H<sub>2</sub>O. Установлено влияние природы металла, условий проведения реакции, соотношения исходных реагентов на конверсию субстратов и селективность реакции. Показано, что в интервале температур 360-380 °C и давлении CO 3-5 МПа наибольшей активностью обладает Ni/Mo катализатор.

**Литература**

- [1] Sahu R., Song B.J., Im J.S. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 27. P. 12.
- [2] Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I. // Catalysis Communications. 2008. V. 9. P. 1317.
- [3] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catalysis Today. 2010. V. 153. P. 1-68.
- [4] Laniecki M., Zmierzak W. // Zeolites. 1991. V. 11, P. 18-26
- [5] Chen Y.-Y., Dong M., Wang J. // Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. P. 25368.

## Стабильность в стресс-тестировании PtCu/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

Могучих Е.А., Алексеенко А.А.

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: liza.moguchix@mail.ru*

Одним из основных препятствий широкого внедрения низкотемпературных топливных элементов является высокая стоимость, которая связана с необходимостью использования платиносодержащего электрокатализатора для обеспечения протекания токообразующих реакций с высокой скоростью. Получение материалов, содержащих биметаллические наночастицы, характеризующиеся высокой электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП) и низкой степенью деградации – является одним из приоритетных направлений современной электрохимической энергетики. Цель данной работы – изучение влияния легирования d-металлом на стабильность платиносодержащих катализаторов в различных условиях стресс-тестирования.

В ходе работы изучалась деградация полученных PtCu/C катализаторов O1 (последовательное осаждение платины и меди) и O2 (одновременное осаждение прекурсоров) в сравнении с коммерческим Pt/C образцом (E-ТЕК) [1]. Измерения проводили в диапазонах потенциалов 0.6-1.0 В и 0.6-1.4 В, в качестве электролита использовали 0.1 М HClO<sub>4</sub>, количество циклов 5000, 500 соответственно. Полученные данные представлены в таблице.

Образец	Массовая доля Pt, %	ЭХАП до стресс-теста	ЭХАП после стресс-теста		Стабильность, %	
			0.6-1.0 В	0.6-1.4 В	0.6-1.0 В	0.6-1.4 В
O1	20	103±10	84±8	83±8	82	81
O2	21	82±8	57±6	69±7	70	84
E-ТЕК	20	90±9	61±6	<9	68	<10

Положительное влияние легирования на стабильность платиносодержащих катализаторов, в сочетании с высокими значениями их ЭХАП, делает платинородные системы интересными объектами для использования в мембранно-электродных блоках твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ).

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (задание №13.2005.2017/ПЧ).

### Литература

[1] Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Moguchikh E.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure// International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676-3687.

**Гидроочистка сырья установки каталитического крекинга на сульфидных  
NiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах**

**Моисеев А.В., Максимов Н.М.**

*ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара, Россия*

*E-mail: moiseeff.alexey1992@yandex.by*

Вакуумные дистилляты используются в качестве сырья процессов каталитического крекинга. В связи с прогнозируемым утяжелением нефтей количество НПЗ, имеющих в своем составе процесс замедленного коксования, будет расти. Вовлечение продуктов коксования в сырье каталитического крекинга позволяет увеличить выход светлых нефтепродуктов. Гидроочистка сырья установки каталитического крекинга направлена на удаление азот- и сераорганических соединений, высокое содержание которых влияет на качество бензинов и легкого газойля каталитического крекинга, и осложняет их дальнейшую переработку.

Была синтезирована серия NiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным мольным отношением Mo/W. В качестве носителя использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный при прокаливании при 550 °С переосажденной гидроокиси. Для регулирования пористой структуры носителя добавляли 30 % масс. Триэтиленгликоля на гидротермальной стадии синтеза носителя. Синтезированный носитель имел следующие текстурные характеристики:  $r_{эф} = 45 \text{ \AA}$ ,  $S_{уд} = 345 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{уд} = 0.518 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости совместным водным раствором предшественников активных компонентов. В качестве предшественников использовались PMo<sub>12</sub>-ГПК, PW<sub>12</sub>-ГПК, карбонат никеля, и лимонная кислота, в качестве комплексообразователя. Катализаторы сульфидировали газофазно непосредственно в реакторе проточной установки в токе сероводорода при 500 °С в течение 2 часов.

Определение каталитической активности проводилось на проточной установке при следующих условиях;  $t=360\text{--}420 \text{ °С}$ ,  $P=5,0 \text{ МПа}$ ,  $ОСПС=0,5\text{--}4 \text{ ч}^{-1}$ . В реактор загружали катализатор (фракция 0,5 – 0,25 мм) объемом 15 см<sup>3</sup>, разбавленный карбидом кремния SiC в соотношении 1:3. В качестве сырья использовали смесевое сырье установки каталитического крекинга (ВГ–85% масс., ТК – 10% масс., ДА – 5% масс.).

Наиболее активным катализатором в реакциях ГДС и ГИДА проявил себя Ni<sub>6</sub>-PMo<sub>12</sub> катализатор. Удалось снизить содержание серы в гидрогенизате с 1,935 % до 280 ppm, что соответствует требованиям к сырью установок FCC, а содержание ПАУ с 11,7 % до 5,6 %. Общее содержание ароматических углеводородов практически не изменилось.

**Приготовление и исследование свойств палладий-молибденового катализатора на  
суспендированном оксиде алюминия**

***Морозов Р.А***

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева*

*Самара, Россия*

*E-mail: klobar1@gmail.com*

В настоящее время молибден привлекает внимание многих исследователей в качестве промотора палладиевых катализаторов разнообразных процессов, в том числе горения органических соединений. В ряде работ показано, что добавление Мо улучшает каталитические свойства благородного металла и позволяет снизить его содержание. При этом свойства катализатора определяются как выбором соединения-предшественника, так и способом его превращения в каталитически активную фазу.

Цель работы заключалась в получении катализаторов с использованием гидротермального разложения комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  в присутствии суспендированного оксида алюминия и изучении их свойств.

Комплекс  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  синтезировали реакцией ионного обмена между  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Суспензию гидроксида алюминия получали осаждением избытком аммиака из раствора соли  $\text{AlAn}_3$  ( $\text{An} - \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ). Реакцию гидротермального разложения комплекса в присутствии суспензии гидроксида алюминия проводили в автоклаве при нагревании до  $190^\circ\text{C}$  в течение 180 минут. Полученный в автоклаве порошок серого цвета прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

По данным оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой полученный порошок содержит: Pd-1.08;  $\text{MoO}_3$ -0.09;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -91.75 (вес. %). Методом растровой электронной микроскопии и рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа были изучены морфология и элементный состав порошка.

Катализатор получали однократным окутанием в суспензию  $\text{Pd-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  подготовленной подложки в форме цилиндра, изготовленного прессованием из проволоочной спирали, так называемая «металлорезина» (МР). На проточной установке с анализом реакционной смеси газохроматографическим методом была определена степень превращения пропана в реакции горения при  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты сопоставлены со свойствами  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-MoO}_3$  катализаторов на тех же подложках, полученных в аналогичных условиях. Сделан вывод о положительном влиянии  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на каталитические свойства нанесенного палладия.

**Получение Fe-содержащих материалов из бентонитовой глины и  
полигидроксокомплексов железа для применения в экологическом катализе**

***Мохоева В.Э.***

*Бурятский государственный университет, Химический факультет, Улан-Удэ, Россия*

*E-mail: vmoxoeva@mail.ru*

В настоящее время серьезной проблемой в области защиты окружающей среды является загрязнение водоемов сточными водами, содержащими высокотоксичные органические вещества. В настоящее время комбинированные окислительные процессы АОП (Advanced Oxidation Processes) в сочетании с окислителями и катализаторами, являются одним из наиболее высокоэффективных методов очистки сточных вод от токсичных органических загрязнителей. Благодаря высокой активности чаще всего в качестве катализаторов используются растворимые соединения железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Гомогенные системы Фентона и Раффа ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) активны в ограниченном диапазоне pH (1.5-3.0) и обладают рядом существенных недостатков, которые ограничивают их широкое применение в водоочистке. В последнее время большой интерес вызывают гетерогенные катализаторы, получаемые путем модифицирования глинистых минералов различными комплексами переходных металлов. Они характеризуются высокой эффективностью в реакциях окисления органических соединений в водной среде. В данной работе были получены Fe – содержащие материалы на основе бентонитовой глины, химический состав которой представлен оксидами (масс%):  $\text{SiO}_2$  - 65.5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15.3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1.78, CaO - 1.08, MgO - 1.42,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.1,  $\text{K}_2\text{O}$  - 0.2,  $\text{TiO}_2$  - 0.19, п.п.п. - 14.43. Синтез материала I проводили по методу интеркалирования, материал II получен методом пропитки раствором  $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  ( $\text{OH}/\text{Fe} = 1.5$ ) с последующей механоактивацией на планетарно – центробежной мельнице 5 мин. Содержание железа в материалах, определенное по реакции с сульфосалициловой кислотой, составило I – 47.5 и II – 53.8 мг/г. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, она равнялась I – 114 и II – 50.0 м<sup>2</sup>/г. Каталитические свойства материалов были изучены в реакции разложения пероксида водорода, которая лежит в основе фентоновских окислительных систем. Изучено влияния содержания катализаторов, pH на скорость реакции и определены константы скорости реакции. Установлено, что материал II близок по активности I. Показано, что материалы проявляют каталитическую активность в реакциях окисления изо –  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , а также красителей метиловый оранжевый и метиленовый голубой и могут использоваться в качестве катализатора окислительной деструкции данных органических соединений.

## **Применение меди и золота в катализе**

**Мурашкина А.В., Митрофанов А.Ю.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: arinamr@mail.ru*

На протяжении длительного времени катализаторы на основе меди и золота являются незаменимыми и универсальными реагентами для осуществления многих химических превращений. Способность золота, как кислоты Льюиса, активировать кратную связь предоставляет возможность использовать его соединения в различных превращениях алкинов, алкенов в мягких условиях. Медь преимущественно используется в реакциях кросс-сочетания углерод-гетероатом, не уступая по активности катализаторам на основе палладия. Данные типы превращений рассмотрены в настоящей работе.

Нуклеофильное присоединение к кратным связям исследовано на примере межмолекулярных и внутримолекулярных реакций гидроаминирования алкинов, катализируемых комплексами и солями золота [1]. В результате работ оптимизированы условия реакций межмолекулярного гидроаминирования, а также синтезированы ранее не полученные соединения изохинолинового ряда. Использование меди рассмотрено для создания связей C-N, C-S, C-C в условиях гетерогенного катализа. В реакциях типа Ульмана (арилирование терминальных алкинов, азолов и тиолов арилгалогенидами) проведено сравнение активности катализаторов на основе наночастиц меди на различных неорганических подложках (C, TiO<sub>2</sub>, цеолит, монтмориллонит) [2]. Влияние полимерной подложки из амфифильного сополимера поли(N-винилкапролактама) и поли(N-винилимидазола) (PVCL-PVI) на активность медных катализаторов изучено на примере реакции Чан-Лэма-Эванса азолов с борными кислотами и click-реакции алкилазидов и арилацетиленов. Показаны преимущество использования гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными солями, а также возможность рециклизации (до 10 циклов) без потери их каталитической активности.

## **Литература**

- [1] Anokhin M.V., Murashkina A.V., Averin A.D., Beletskaya I.P.. Simple and efficient Au<sup>I</sup>-based catalyst for hydroamination of alkynes // *Mendelev Communications*, 2017. 7. 4401-4412.
- [2] Mitrofanov A.Yu., Murashkina A.V., Martín-García I., Alonso F., Beletskaya I.P.. Formation of C-C, C-S and C-N bonds catalysed by supported copper nanoparticles // *Catal. Sci. Technol.*, 2014. 24. 332-333.

## **Кинетика жидкофазного гидрирования нитробензола в присутствии Ru содержащих катализаторов**

***Филатова А.Е. Мушинский Л.С.***

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

*E-mail: afilatowa@mail.ru*

Каталитическое гидрирование нитробензола представляет собой важнейший химико-технологический процесс производства анилина (АН), который является важным промежуточным веществом для синтеза красителей и лекарственных средств, а также для повышения антидетонационности топлива [1-2].

В работе представлены результаты процесса каталитического гидрирования нитробензола (НБ) до анилина в присутствии Ru-содержащих гетерогенных катализаторов.

Процесс проводили в мультиреакторной системе Multiple Reactor System (MRS) Series 5000. Эксперименты проводили в присутствии катализатора 3%-Ru/MN-270. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии.

Для исследования области в которой протекает реакция были проведены предварительные эксперименты при варьировании температуры от 160 до 190 °С, начальной концентрации НБ ( $C_0$ ) от 0.12 до 0.48 моль/л, при оптимальной концентрации катализатора ( $C_k$ )  $7.42 \cdot 10^{-4}$  моль Ru/л и давлении водорода 2 МПа.

В ходе проведенной работы была исследована реакция каталитического гидрирования НБ в среде изопропилового спирта с использованием катализатора. Были выбраны оптимальные параметры для проведения реакции с селективностью 98% и конверсией 95%: температура 180 °С, время реакции 30 минут, давление водорода 2 МПа, скорость оборота мешалки 1100 об/мин, растворитель изопропиловый спирт, масса катализатора 0,01 г. Проведено изучение кинетики гидрирования НБ до АН и построена математическая модель, адекватно описывающая процесс.

Работа была выполнена в рамках проекта 16-38-00-342 финансируемого РФФИ.

### **Литература**

- [1] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edn., Wiley-VCN, New York, 1997.
- [2] Cheng H., Meng X., Lin W., Zhao F. Green catalytic process for synthesis of aromatic amines from hydrogenation of aromatic nitro compounds. Aniline: Structural/Physical Properties, Reactions and Environmental Effects, 2013, P.1–54.



**Исследование влияния морфологии мезопористого силиката SBA-15 как носителя на каталитическую активность  $\text{MoS}_2$  в реакции гидрообессеривания тиофена**

**Никифоров А.И., Тябликов И.А.**

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

*E-mail: alexandernikiforov@mail.ru*

Дизельное топливо широко используется в различных видах транспорта и техники. Сера, входящая в состав сырой нефти, является первоисточником многих проблем дизельных двигателей. Уменьшение содержания серы в топливе достигается путём гидрообессеривания исходной нефтяной фракции. На скорость реакции десульфуризации влияют множество факторов, среди которых: условия процесса, морфология и состав катализатора, материал носителя и т.д.

Целью данной работы был синтез мезопористых силикатов типа SBA-15 с различными текстурными характеристиками, изучение влияния экспандеров на физико-химические свойства материала и исследование влияния его свойств как носителя активного компонента ( $\text{MoS}_2$ ) в реакции гидрообессеривания тиофена. Также исследовался феномен изотопного обмена серы между тиофеном и катализатором в ходе реакции.

В ходе данной работы была получена серия катализаторов с удельной площадью поверхности, лежащей в пределах  $150\text{--}850\text{ м}^2/\text{г}$ , и средним диаметром пор не ниже  $60\text{Å}$ . Каталитические свойства тестировали в модельной реакции гидрообессеривания тиофена при температуре  $360^\circ\text{C}$ . В целом конверсия тиофена увеличивается с ростом удельной поверхности носителя. По-видимому, эффект связан с увеличением дисперсности активной фазы на носителе с увеличением поверхности. При удельной поверхности  $> 600\text{ м}^2/\text{г}$  происходит изменение наклона кривой “конверсия - Суд носителя”. Этот феномен, вероятно, объясняется тем, что при высокой удельной поверхности достигается предел дисперсности активной фазы, который обусловлен минимальным размером частиц сульфидной фазы.

Методы in-situ масс-спектрометрии реакции гидрообессеривания на катализаторе  $\text{Mo}^{33}\text{S}/\text{SiO}_2$ , сульфидированном мечеными атомами серы, и масс-спектрометрии термопрограммируемого окисления отработанного катализатора, позволили установить наличие «лабильной» серы на катализаторе, которая способна обмениваться на серу молекул тиофена. Сделан вывод о том, что «лабильная» сера располагается на активных гранях частиц сульфида молибдена, которые и ведут реакцию обессеривания.

Исследования выполнены за счёт гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

**Восстановительное алкилирование карбонильных соединений нитроаренами при катализе никелем, нанесенным на цеолит**

***Мохов В.М., Нищик Е.В., Ширханян П.М.***

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*

*E-mail: katty.nishchik@mail.ru*

Ранее для восстановительного алкилирования карбонильных соединений нитроаренами применяется наноструктурированный железнооксидный катализатор, нанесенный на углеродную подложку. Процесс проводится с высоким выходом продуктов при 50-70 атм и 170<sup>0</sup>С за 24 часа. Также для данного процесса можно использовать нанонити платины, при этом достигая выхода продуктов до 99%. Таким образом, известные методы проведения данной реакции осложнены либо использованием дорогостоящих и труднодоступных катализаторов, либо применением высоких давлений и температур.

Нами найдено, что восстановление нитробензола и его гомологов в присутствии карбонильных соединений при катализе наночастицами никеля, нанесенных на цеолит X приводит к образованию N-алкилированных производных анилина с высокими выходами.

В качестве карбонильных соединений были использованы пропаналь, циклогексанон, фурфурол и другие соединения. Было изучено влияние на выход и селективность реакции температуры, мольного соотношения нитроарен:водород и нитроарен:карбонильное соединение.

При восстановительном алкилировании пропанала нитробензолом образуются анилин, монопропиланилин и соответствующий имин. Реакция изучалась в температурном интервале 160-230<sup>0</sup>С. Выход моноэтиланилина с повышением температуры увеличивается, имина – уменьшается, а содержание анилина проходит через максимум при 190-200<sup>0</sup>С. В реакциях с некоторыми карбонильными соединениями также образуется диалкиланилины и имины в небольших количествах.

Таким образом, катализ процесса восстановительного алкилирования карбонильных соединений нитроаренами никелем, нанесенным на цеолит позволяет получать продукты с высокими выходами в достаточно мягких условиях на доступном катализаторе.

## Влияние способа синтеза на электрохимические характеристики PtNi/C катализаторов

Павлец А.С., Алексеенко А.А.

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: angelina.pavlez@mail.ru

Актуальной задачей современной электрохимической энергетики является разработка платиносодержащих высокоактивных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов [1]. В связи с высокой стоимостью таких материалов необходим переход от Pt/C к PtM/C, где легирующий компонент более дешёвый металл.

В ходе работы были получены PtNi наночастицы (НЧ) с различной структурой (многослойная НЧ (PNgr), сплав (PNal)) на поверхности углеродного носителя. Предполагается, что многостадийный синтез позволяет получать НЧ более активные в реакции восстановления кислорода (РВК) чем частицы типа твердый раствор, и с хорошо развитой электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП). Образцы были исследованы физико-химическими методами (табл. 1).

Таблица 1 – Функциональные характеристики PtNi/C

Образец	Атомное соотношение компонентов	Массовая доля, %		ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	I, А/г (Pt)	E <sub>1/2</sub> , В
		Металлов	Pt			
<b>PNgr</b>	PtNi <sub>1.6</sub>	29	20	81	152	0.9
<b>PNal</b>	PtNi <sub>1.6</sub>	29	19	46	111	0.9

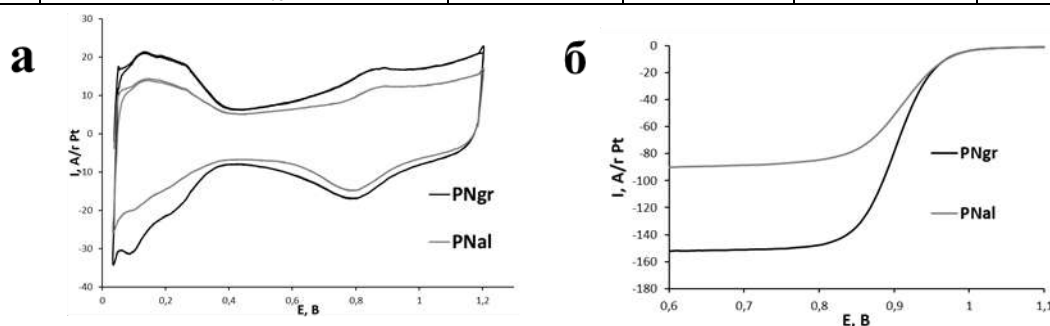


Рис. 1 - Вольтамперограммы PtNi/C (относительно ОБЭ) а) ЦВА, скорость развертки потенциала 20 мВ/с; б) с линейной разверткой потенциала 40 мВ/с.

В ходе эксперимента было выявлено, что материал PNgr имеет гораздо большую удельную площадь поверхности (рис. 1а) и более активен в РВК (рис. 1б) чем материал PNal.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант № 16-19-10115).

## Литература

[1] Ярославцев А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 191–220.

## Изучение степени агрегации наночастиц платины в Pt/C, использующихся в качестве электрокатализаторов для топливных элементов

*Паперж К.О.*

*Химический факультет Южный Федеральный Университет*

*E-mail: kpaperzh@yandex.ru*

Платиноуглеродные электрокатализаторы (Pt/C) применяются в качестве основы каталитического слоя в низкотемпературных топливных элементах и характеризуются различными структурными и электрохимическими показателями: массовой долей, электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП), средним размером кристаллитов (D), их формой. Одной из важных характеристик Pt/C является степень агрегации наночастиц. Этот показатель (сравнение электрохимической и геометрической площади поверхности) дает возможность сделать вывод о качестве будущего электрокатализатора.

В ходе исследования методами жидкофазного синтеза с использованием различных восстановителей были получены электрокатализаторы: муравьиная кислота (МК) и гидразин (ГД). Далее проводили исследование структурных и электрохимических характеристик полученных образцов различными физико-химическими методами: гравиметрия, рентгенография, циклическая вольтамперометрия (таблица).

Таблица – Структурные и электрохимические характеристики Pt/C электрокатализаторов.

Название	Массовая доля Pt, %	D, нм	S <sub>ЭХАП</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>геом</sub> , м <sup>2</sup> /г	Степень агрегации
ГД	19.6	5.3	13	53	0.76
МК	20.2	3.8	45	75	0.40

Полученные материалы характеризуются массовой долей около 20%, средним размером кристаллитов 4-5 нм. Для изучения степени агрегации наночастиц платины в образцах был проведен расчет электрохимической и геометрической площадей поверхности (таблица). Было определено, что образец МК характеризуется не только малыми кристаллитами, но и меньшей степенью агрегации. Таким образом данный образец, характеризующийся повышенной активной площадью поверхности, может быть перспективен для использования в низкотемпературных топливных элементах. Дальнейшее исследование будет связано со стресс-тестированием образцов для определения стабильности и влияния степени агрегации на данный показатель.

Благодарность выражаю научному руководителю Алексеенко А.А. и Никулину А. за рентгенографический анализ, а также Российскому научному фонду (грант № 16–19–10115), при поддержке которого выполнена настоящая работа.

**Влияние способа получения катализатора на основе оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на особенности его поведения в синтезе Фишера-Тропша**

***Пашалиев Б.Л.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: pashaliev.bekir@yandex.ru*

В последние годы интерес к изучению наноразмерных материалов в катализе существенно возрос, поскольку такой катализатор в силу малого размера частиц проявляет высокую активность. Катализаторами синтеза Фишера-Тропша являются металлы Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Pt [1, 2]. Железные катализаторы особенно интересны из-за широкого интервала рабочих температур (до 320-350°C), возможности получения в продуктах синтеза значительного количества олефинов, а также их невысокой стоимости [3]. В настоящей работе был изучен катализатор на основе наночастиц (НЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученный методом химического соосаждения (образец №1). НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по данным метода магнитометрии являются суперпарамагнетиками и имеют размер кристаллитов 6-8 нм, определенный РФА. Синтез Фишера-Тропша проводился при следующих условиях:  $T=260-320^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$ , скорость подачи 10л/ч. Показано, что увеличение температуры приводит к повышению активности катализатора и его селективности по жидким углеводородам, но при этом уменьшается выход этой фракции. Высокая активность катализатора сохраняется при снижении содержания Fe в системе от 0,5 г до 0,125 г, при этом его селективность по целевым продуктам синтеза увеличивается, а конверсия CO уменьшается с 77 до 40%. При низкой концентрации активного компонента - 0,125 г наблюдался сдвиг активности катализатора в сторону больших температур. Для изучения влияния способа получения НЧ катализатора на его поведение в синтезе Фишера-Тропша был исследован катализатор на основе НЧ железа, полученный методом капельного термолиза (образец №2). Показано, что образец №1 обеспечивал конверсию CO и выход жидких углеводородов выше, чем образец №2 при равном содержании железа (0,5 г). Селективность продуктов  $\text{C}_{5+}$  на единицу конверсии CO была выше при использовании катализатора №2.

**Литература**

- [1] Фальбе Ю. Химические вещества из угля. М., Химия, 1980 г.
- [2] Лачугин И. Г., Шевцов А. П., Маринченко А. Г. «GTL-производство: основы и перспективы. Обзор» // Финансово-промышленная корпорация «Космос-Нефть-Газ» 2011 г.
- [3] Крылова А.Ю. «Продукты синтеза Фишера-Тропша» // Химия твердого топлива, 2014, №1, с.23-46.

**Al- и Fe,Al-пилларированные глины как эффективные катализаторы синтеза  
1,5-бензadiaзепинена из 1,2-фенилендиамина и ацетона**

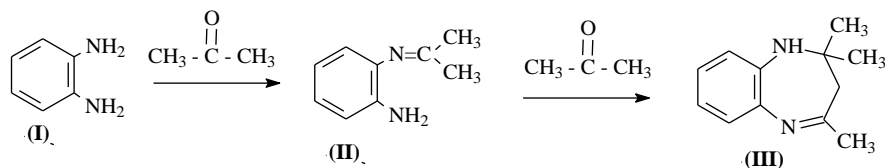
*Петрова Е.А.*

*Новосибирский государственный технический университет*

*Кафедра инженерных проблем экологии, Новосибирск, Россия*

*E-mail: katya\_p\_94@mai.ru*

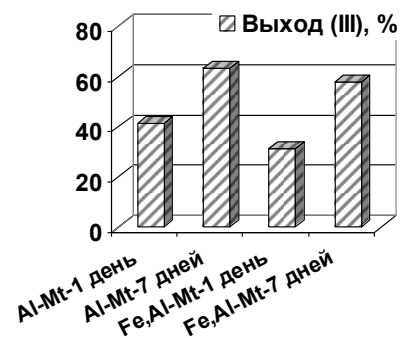
В последние годы значительное внимание уделяется созданию каталитических систем слоисто-столбчатой структуры на основе монтмориллонита. Благодаря уникальным текстурным свойствам и наличию сильных кислотных центров, количество и силу которых можно регулировать, данные материалы широко используются в кислотном катализе в качестве катализаторов. В данной работе представлены результаты исследования возможности применения пилларированных глин (Al-Mt и Fe,Al-Mt), полученных интеркалированием слоистого алюмосиликата Даш-Салахлинского месторождения, содержащего 95% монтмориллонита, объемными Al- и Fe,Al-полигидроксокатионами с последующим прокаливанием при 400°C, в реакции синтеза 1,5-бензadiaзепинена из 1,2-фенилендиамина и ацетона.



Согласно полученным данным реакция эффективно протекает в растворе метанола при 26 °С, мольном отношении ацетон/(I) равном 2.5 и 0.1 масс.% загрузке катализатора. Скорость реакции и выход продукта (III) можно целенаправленно регулировать путем изменения химического состава полигидроксокатионов путем варьирования времени «старения» OH/Al-и OH/(Fe+Al)-пилларированных растворов. Увеличение времени «старения» растворов приводит к росту поверхностной кислотности Al-Mt и Fe,Al-Mt систем. За 120 мин реакции максимальный выход (III) 64.2% наблюдается в присутствии Al-Mt-7 дней.

Продемонстрирована возможность многократного использования Al-Mt-7 дней. Согласно полученным данным каталитические свойства Al-Mt-7 дней не изменялись существенно в течение 5 циклов.

Автор выражает огромную благодарность своему руководителю д.х.н. М.Н. Тимофеевой.



**Окисление модельных сульфидов пероксидом водорода в присутствии  
гетерогенных катализаторов на основе МСМ-41**

**Поликарпова П.Д., Шигапова А.А., Акопян А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: polikarpova-polina@rambler.ru*

В связи с тем, что сернистые соединения, присутствующие в нефтях и продуктах ее переработки, приводят к загрязнению атмосферы, отравляют катализаторы нефтепереработки, вызывают коррозию аппаратуры при добыче, транспортировке и переработки нефти, вводятся жесткие требования по содержанию серы в топливах.

Наиболее распространенный в мире способ очистки топлив от серы – гидроочистка требует существенных энерго- и капиталовложений, которые являются недоступными для небольших нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), поэтому активно развиваются альтернативные способы очистки, в частности – окислительное обессеривание. Метод окислительного обессеривания основан на окислении серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов с последующим их извлечением из нефтяных фракций. В качестве катализаторов окислительного обессеривания широко используются гомогенные системы на основе солей переходных металлов, однако это не всегда целесообразно в связи с трудоемкостью, а в большинстве случаев и с отсутствием возможности регенерации таких катализаторов. Поэтому развитие получают системы на основе гетерогенных катализаторов.

В данной работе для окисления сероорганических соединений пероксидом водорода использовали катализаторы на основе мезопористого материала (МСМ-41). Был синтезирован ряд катализаторов на основе МСМ-41 с нанесенным на его поверхность оксидом вольфрама в различных концентрациях. Активность полученных катализаторов была исследована на модельной смеси, содержащей дибензотиофен в декане. Реакцию окисления проводили при 4-х кратном избытке пероксида водорода (50%) по отношению к дибензотиофену. Как видно из таблицы, приведенной ниже, содержания оксида вольфрама к кремнию равного 1 к 80 достаточно для полного окисления дибензотиофена.

W:Si (мольн.)	1:20	1:40	1:80	1:160	1:320
Конверсия окисления ДБТ, %	100	100	100	92,4	3,9

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, ФЦП, мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

**Изучение каталитических суспендированных систем  
для осуществления синтеза Фишера-Тропша  
методами термопрограммированной адсорбции-десорбции СО**

**Пономарева А.К.**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет  
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: ann00x@yandex.ru*

В настоящее время большой интерес представляет изучение новых способов разработки синтетического топлива. Синтез Фишера-Тропша представляет собой сложный каталитический комплекс процессов, позволяющий получить жидкие топлива вместе с рядом полезных побочных продуктов, такими как олефины и спирты. Важной особенностью процесса является зависимость протекания синтеза от выбора катализатора.

В работе представлены результаты изучения особенностей проведения синтеза Фишера-Тропша при различной природе и каталитической активности катализаторов. Был синтезирован ряд наноразмерных железных катализаторов, для которых варьировался температурный режим восстановления, а также наличие и природа промотирующих добавок.

Каталитическая активность сравнивалась с помощью метода термопрограммированной десорбции (ТПД). Были определены составы поверхностей железосодержащих катализаторов, проведена корреляция с их каталитическими способностями [1-3].

Разработана и опробована методика получения спектров десорбции по методу ТПД СО [4]. Установлено, что снижение температуры разложения раствора солей на стадии приготовления каталитической суспензии приводит к формированию системы, склонной к более сильной сорбции окиси углерода. Так, спектр десорбции СО образца, приготовленного при пониженной температуре характеризуется явным проявлением второго пика десорбции.

**Литература**

- [1] Ertl G., Lee S.B., Weiss M. Surf. Sci. 111 (1981) L711.
- [2] Wan H., Wu B., Zhang Ch., Xiang H., Li Y. J. Mol. Catal. 283 (2008) 33.
- [3] Arakawa H., Bell A.T. Ind. Eng. Proc. Des. Dev. 22 (1983) 97.
- [4] Крылов О. А. Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ “Академкнига”. — 2004. — 679 с.



**Синтез и исследование сульфидного CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 катализатора для проведения реакций изомеризации и дегидрирования насыщенных углеводородов**

**Роганов А.А., Пимерзин Ал.А.**

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

*E-mail: andrrog21@gmail.com*

Катализаторы на основе платины и палладия активно используют в химической, нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности. Несмотря на высокую каталитическую активность, такой катализатор имеет ряд существенных недостатков – высокая чувствительность к каталитическим ядам и дороговизна. В последнее время наблюдается интерес к использованию сульфидов переходных металлов в качестве активной фазы для катализаторов гидроизомеризации и гидрокрекинга [1,2]. Они позволяют расширить ассортимент используемого сырья процессов гидроизомеризации и риформинга за счет вовлечения серосодержащих фракций.

Синтезирован композитный носитель на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SAPO-11 и охарактеризован методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH<sub>3</sub>, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, СЭМ. Пропиткой по влагоемкости на приготовленный композитный материал наносили активную фазу из фосфорномолибденовой гетерополикислоты (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·18H<sub>2</sub>O) и карбоната кобальта (CoCO<sub>3</sub>·*m*Co(OH)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O).

Приготовленные катализаторы испытали в условиях установки проточного типа с неподвижным слоем катализатора в широком интервале температур. Перед испытанием катализаторы активировали непосредственно в реакторе. Каталитические свойства изучали в реакциях изомеризации гексадекана и дегидрирования циклогексана. В качестве образца сравнения был выбран платиносодержащий катализатор.

Установлено, что активность катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в реакции гидрирования-дегидрирования позволяет их использовать в качестве активной фазы катализаторов процессов гидроизомеризации и дегидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований грант РФФИ № 17-43-630767.

**Литература**

- [1] Guojun Shi W. et al. Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfided Co(Ni)–Mo(W)/MCM-41 catalysts. // Microporous and Mesoporous Materials 2009, 120 (3), 339–345.
- [2] Tuskaev V.A. et al. Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfided NiW on silica-alumina catalyst. // Journal of catalysis, 2003, 218, 427–437.

**Деоксигенирование с использованием платинового катализатора - как метод  
получения биодизельного топлива**

***Гончарова А.А, Рудь Д.В.***

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*E-mail: AgataGoncharova1999@yandex.ru , lydawumen@mail.ru*

Переход на потребление биодизельного топлива имеет важное значение в решении проблем загрязнения окружающей среды. Биотопливо, как экологически чистый вид топлива, представляет собой различные соединения, полученные из биомассы, в частности эфиры жирных кислот, или биодизель. Однако биодизельное топливо обладает рядом недостатков. Поэтому, в последнее время большое внимание привлекает их переработка, которая осуществляется методом гидродеоксигенирования, основанном на удалении кислорода карбоксильной группы с использованием различных катализаторов.

Данный процесс проводился при температуре 300 °С, рабочем давлении водорода 0.6 МПа и общем давлении 1.0 МПа. В эксперименте использовался 0.1 г 3% платинового катализатора, 30 мл раствора стеариновой кислоты в додекане с концентрацией 0.2 моль/л. Гидродеоксигенирование осуществлялось в стальном шестиячеечном реакторе высокого давления ParrSeries 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) с объемом ячейки 50 мл. Эксперимент протекал на протяжении 180 минут. Отбор проб осуществлялся каждые 60 минут. Пробы жидкой фазы анализировались с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

При анализе полученных проб была выявлена закономерность роста содержания углеводородов жирного ряда C15, C17. Через 60 минут содержание гептадекана составило 44.71%, на протяжении следующих 60 минут его количество увеличилось до 54.66%. На следующей стадии процесса начался рост пентадекана. Его содержание составило 24.99%, а содержание гептадекана упало до 51.34%. Помимо углеводородов в пробах присутствовали стеариновый спирт и альдегид. Уже в первые 60 минут конверсия стеариновой кислоты составила более 80%. Максимальная конверсия стеариновой кислоты (98.35%) была достигнута спустя 120 минут процесса. Максимальное содержание целевого продукта в пробе было также достигнуто на 120 минуте.

# Гидродехлорирование хлорбензола в проточной системе на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах: влияние свойств носителя и модификации H<sub>2</sub>Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

Рябошанка Д.А., Липатова И.А.

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

E-mail: beryllium04@mail.ru

Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) – перспективный метод утилизации хлорорганических отходов. В настоящей работе исследовано влияние свойств носителя – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его модификации гетерополисиоединением (ГПС) H<sub>2</sub>Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O на морфологию катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и каталитические свойства в ГДХ хлорбензола (ХБ). Использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный из Al(O-i-Pr)<sub>3</sub> и прокаленный при 600°C (обозначен А), и промышленный фирмы Engelhard (Е). Ni (6 масс.%) и ГПС (20 масс.%) наносили методом влажной пропитки из растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, прекурсоры сушили и прокаливали при 250°C, а затем восстанавливали H<sub>2</sub> при 330°C непосредственно перед испытаниями в ГДХ ХБ в газовой фазе (H<sub>2</sub> 12 мл/мин, ХБ 0,01 ммоль/мин) при 150 – 350°C.

Табл. 1. Характеристики катализаторов

№	Образец	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	R <sub>пор</sub> , нм	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
1	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (А)	264	5.5	0.961
2	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Е)	174	4.1	0.409
3	Ni/ГПС/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (А)	241	6.7	0.817
4	Ni/ГПС/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Е)	178	4.1	0.269

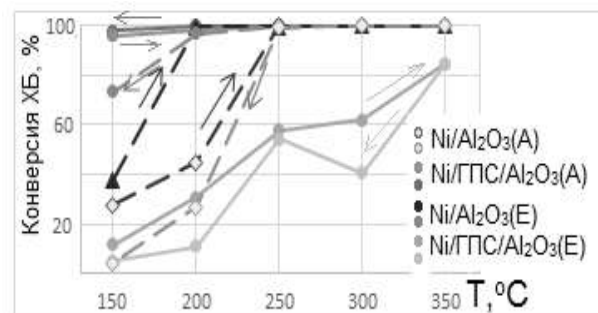


Рис. 1. Зависимость конверсии ХБ от Т, °C

S<sub>ВЕТ</sub> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Е) ниже по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А) (табл.1) и не изменяется при модификации ГПС. S<sub>ВЕТ</sub> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А) и общий объем пор снижаются при нанесении ГПС. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Е) более активен в ГДХ, чем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А) (рис. 1). Модификация ГПС повышает конверсию ХБ только для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А): при 150°C конверсия ХБ составляет 96%. Причиной может быть увеличение среднего радиуса пор, обеспечивающее доступность активных центров для молекулы ХБ. Модификация катализатора (Е) приводит к ухудшению каталитических свойств. Вероятно, локализация Ni и ГПС проходит по-разному в зависимости от метода приготовления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что модификация ГПС улучшает каталитические свойства Ni катализатора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленном из Al(O-i-Pr)<sub>3</sub>, и ухудшает свойства катализатора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фирмы Engelhard.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785.

# Гомогенные и нанесённые комплексы никеля (II) с триподными лигандами в катализе олигомеризации этилена

Сарачено Д.<sup>1</sup>, Зубкевич С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский Химико-Технологический Университет имени Д. И. Менделеева,

Высший Химический Колледж, Москва, Россия

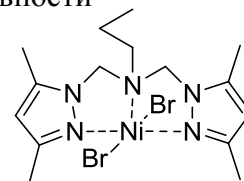
<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический

факультет, Москва, Россия

E-mail: alximik186574@ya.ru

Олигомеризация  $\alpha$ -олефинов в промышленности является важным крупнотоннажным производством. Основной продукт получающийся в ходе олигомеризации этилена – линейные  $\alpha$ -олефины (ЛАО), активно используется, в основном, как интермедиат в производстве синтетических смазок (14.7%), моющих средств (19.2%) и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) (22.1%) [1].

В данной работе был синтезирован комплекс никеля (II) с 3,5-диметилпиразолсодержащим лигандом (**1**), и его гетерогенные аналоги, привитые на силикагель Diasorb Amine. Для сравнения каталитической активности нанесённых и гомогенных прекатализаторов они были активированы  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , также было изучено влияние добавки трифенилфосфина, основные результаты представлены в таблице 1.



Прекатализатор	Активатор (мол. экв.)	A, кг <sub>олиг</sub> /(моль <sub>Ni</sub> *ч*атм)	Доля бутена-1
<b>1</b> + н-пропиламин	$\text{Et}_2\text{AlCl}$ (150/75)	69/88	29%/22%
<b>1</b> + Diasorb 60 мкм	$\text{Et}_2\text{AlCl}$ (300): $\text{PPh}_3$ (1)	172	57%
<b>1</b> + Diasorb 100 мкм	$\text{Et}_2\text{AlCl}$ (300)	120	63%

**Таблица 1.** Наиболее представительные результаты каталитических испытаний

Как видно использование нанесённого катализатора существенно повышает не только выход олигомерных продуктов, но и увеличивает долю бутена-1 в смеси. Добавление трифенилфосфина в случае использования Diasorb 60 повышает активность и не сильно затрагивая селективность процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00643).

## Литература

[1] Linear Alpha Olefins Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2017-2022, IMARC Analysis, 2016.

[2] W. Keim, Angew Chem. Int. Ed. 29, 1990, 235–244.

### **VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesis and characterization**

*Seisembekova A.B., Berdikhanov A.*

*Al-Farabi Kazakh National University,*

*Faculty chemistry and chemical technology, Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: seysembekovaanar@gmail.com*

Most catalysts based on vanadium oxide consist of a vanadium oxide phase deposited on the surface of an oxide support, such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> [1]. They have found extensive applications as oxidation catalysts in the chemical, petroleum and environmental industries but their catalytic properties depend on the metal oxide support and on the vanadium content [2]. Use of a supported oxide has several advantages compared with an unsupported oxide, e.g. higher mechanical strength, better thermal stability and larger surface area.

A series of alumina-supported VO(acac)<sub>2</sub> and V(acac)<sub>3</sub> catalysts were prepared by the wet impregnation method of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (SA 220 m<sup>2</sup>/g), with an ethanol solution. The concentrations of the solutions were selected to achieve vanadium loadings ranging between 5-8% vanadium atoms. Mixture was evaporated until complete dryness. After that, these materials were dried overnight in an oven at 100<sup>0</sup>C. The catalysts were finally calcined at 500<sup>0</sup>C for 2 h.

The IR spectra of alumina-supported vanadium show peaks at 1050, 1520, 1800, 1975, and 1996 cm<sup>-1</sup>. The FTIR spectra of catalysts are in agreement with the results obtained from XRD study. TPR results further reveal that the dispersed vanadium oxide phase below monolayer capacity exists in the form of surface tetrahedral vanadium complexes with different oxygen environments. At the higher vanadium loadings, in excess of monolayer coverage, the V-oxide species exist preferably as three-dimensional crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in octahedral coordination.

### **References**

- [1] Bert M. Weckhuysen, Daphne E. Keller, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis; Catalysis Today 78 (2003) 25–46.
- [2] Israel E. Wachs, Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts; Dalton Trans., 2013, 42, 11762.

## **Превращение н-нонана в условиях каталитического крекинга**

**Сенатов Д.С., Осипова К.А., Охрименко В.А.**

*Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского*

*Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: senatovds@yandex.ru*

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива требует дальнейшего углубления переработки нефти. В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья является каталитический крекинг. Поэтому разработка каталитических систем превращения н-углеводородов в условиях, приближенных к промышленным процессам каталитического крекинга является актуальной задачей [1].

В данной работе проведена серия опытов по исследованию активности цеолит содержащего катализатора ZSM-5(M-60) и  $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ . Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 450-600 °С, объемной скорости подачи сырья 0,1 ч<sup>-1</sup>. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газожидкостной хроматографии.

Степень превращения н-нонана на обеих каталитических системах возрастает с увеличением температуры, и достигает максимального значения при 600 °С, 95% и 91,0% на катализаторах  $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$  и ZSM-5(M-60) соответственно. С ростом температуры увеличивается суммарное содержания газообразных продуктов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> как для промотированного катализатора, так и для носителя. Выход метана с ростом температуры процесса увеличивается с 1,8 мас. % до 10,3 мас.% на цеолите, а на  $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$  с 3,1 мас. % до 14,2 мас. %. Выход фракции C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> уменьшается с ростом температуры для двух каталитических систем. На цеолите с 42,5 мас. % до 19,3 мас. %. А на модифицированном катализаторе  $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$  с 43,7 мас.% до 2,15 мас. %. С ростом температуры выход ароматических соединений меняется незначительно (в интервале 5 %) и достигает максимального значения при 600°С 23.6 мас. % и 21. 7 мас. % для промотированной и непромотированной системы соответственно. Таким образом, показано, что введение ванадия в каталитическую систему приводит к интенсификации протекающих реакций, за счет перераспределения кислотных и металлических центров.

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.

## **Жидкофазное гидрирование стеариновой кислоты до стеарилового спирта**

***Симанова А.Ю.***

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*E-mail: simanova-96@mail.ru*

Одним из примеров переработки природных масел может быть их конверсия на медных, платиновых или палладиевых катализаторах. Двойные связи остатков ненасыщенных высших кислот и их карбоксильные группы могут подвергаться гидрированию [1]. В последнее время большой интерес вызывает селективное восстановление карбоксильной группы жирных кислот и их производных с целью получения жирных спиртов.

Жирные спирты имеют широкий спектр применения и содержат в конечном положении гидроксильную группу. Их используют в производстве фармацевтических препаратов, пластификаторов, косметики, ПАВ и, как основу для производства моющих средств [2].

Наиболее известным методом получения высших спиртов является гидрирование карбоксильных групп жирных кислот и их производных в присутствии активных катализаторов на основе металлов платиновой группы [3].

В данной работе был изучен процесс жидкофазного гидрирования стеариновой кислоты для получения высших спиртов в присутствии неполярного растворителя толуола. Процесс проводился при температуре 250 °С и давлении водорода 3.0 МПа. В качестве катализаторов использовались палладий, платина и рутений, нанесенные на различные подложки. Образцы жидкой фазы анализировались методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

В результате исследования было выявлено, что при использовании 1%Pt/MN270, 1%Pt/MN100 и 1%Ru/MN500 продуктами гидрирования были октадекан и стеариновый альдегид, а образование спирта не происходило. Катализаторы 1%Pd/MN270, 1%Ru/MN100 и 1%Pt/MN500 оказались наиболее селективными к образованию стеарилового спирта.

### **Литература**

- [1] Larrson R. // JAOCs. 1983. Vol. 60. Is. 2.P. 227A-233A.
- [2] Российский рынок олеохимии// М.: ID-Marketing.2012. 62 с.
- [3] Thakur D.S., Roberts B.D., White G.T., RiekeR.D. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1999. Vol. 76. P. 995–1000.

## Комплексные соединения титана (+4) с производными дифенилпропинола как катализаторы полимеризации этилена

Симикин В.Е., Кайда А.С., Колосов Н.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sesho96@gmail.com

Синтезированы комплексы титана (+4) с производными бис-диарилпропинола. Синтез титандихлоридных комплексов **2**, **5** и **6** проводили взаимодействием литиевых производных соответствующих лигандов и тетрахлорида титана. Состав и строение комплексов были подтверждены с помощью ЯМР, ИК и элементного анализа. Все полученные соединения были испытаны в реакции полимеризации этилена: в качестве активатора использовали метилалюмоксан (MAO) (Таблица 1).

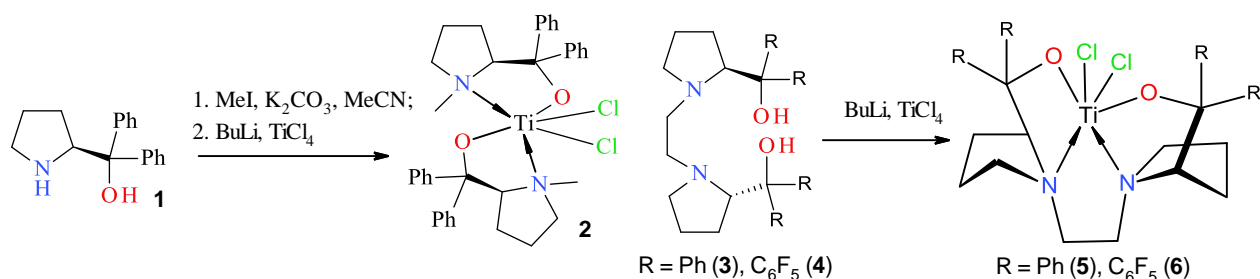


Таблица №1. Полимеризация этилена на системах **2**, **5** и **6**/MAO и некоторые свойства получаемого полиэтилена.<sup>a</sup>

№	Комплекс	[Al]/[Ti]	Масса ПЭ, г	A, кг ПЭ (моль Ti атм ч) <sup>-1</sup>	Степень кр., %	T <sub>пл</sub> , °C	M <sub>w</sub> , 10 <sup>6</sup>
1.	<b>6</b>	500	0.52	347	71	145	4.21
2.	<b>6</b>	1000	0.56	370	59	142	2.69
3.	<b>5</b>	500	0.17	113	62	143	2.98
4.	<b>5</b>	1000	0.19	127	58	142	2.45
5.	<b>2</b>	500	0.08	53	62	144	3.05

<sup>a</sup> Растворитель – толуол (50 мл), C(Ti) = 3 · 10<sup>-6</sup> моль, давление 1 атм, время полимеризации 30 мин, температура полимеризации 30 °C.

Как видно из таблицы 1, наивысшую каталитическую активность проявил фторсодержащий комплекс **6** (до 370 кг ПЭ (моль Ti атм ч)<sup>-1</sup>). Введение перфторфенильных заместителей, приводит к росту каталитической активности и молекулярной массы полиэтилена вплоть (образуется сверхвысокомолекулярный полимер (2,7-4,2 · 10<sup>6</sup> D) с температурой плавления 142-145°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ №16-13-10502).



## **Синтез и диагностика наночастиц палладия на подложке из оксида кремния**

**Скорынина А.А., Бугаев А.Л.**

*Южный федеральный университет, Международный исследовательский центр*

*«Интеллектуальные материалы», Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: alinaskorynina@rambler.ru*

Наночастицы палладия (Pd НЧ) активно применяются в катализе, электрокатализе и других областях. Большое влияние на качество таких катализаторов оказывают размеры, форма и распределение НЧ по поверхности подложки, поэтому целью данного исследования было определение зависимости морфологии Pd НЧ от условий синтеза.

В работе представлены три методики синтеза Pd НЧ на подложке оксида кремния, полученные восстановлением тетрагидроборатом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), в парах гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) и полиэтиленгликолем (ПЭГ). В качестве исходного реагента использовался дихлорид палладия  $\text{PdCl}_2$ , растворенный в соляной кислоте  $\text{HCl}$ . В качестве подложки был использован пористый оксид кремния  $\text{SiO}_2$  [1].

В первом случае высушенную смесь соли палладия, смешанной с подложкой, растворили в водном растворе этиленгликоля  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  и смешали с тетрагидроборатом натрия  $\text{NaBH}_4$ ; восстановление длилось 40 минут при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Во втором случае сухая смесь подложки с хлоридом палладия, была приклеена на предметное стекло в одном случае с помощью этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), а в другом – с помощью аммиака ( $\text{NH}_3$ ). Предметное стекло помещалось над испаряющимся при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  гидразином. И, наконец, в третьем случае комплекс прекурсора с подложкой диспергировали в ПЭГ, и поместили в реактор высокого давления при  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . В процессе синтеза аликвоты с реакционной смесью измерялись на УФ-спектрометре для наблюдения изменений электрохимической активности.

Полученные образцы были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции, рентгеновским флуоресцентным анализом, просвечивающей электронной микроскопией, термогравиметрическим анализом, а также методом газовой порометрии. Установлено, что восстановление в парах гидразина с гидроксидом аммония дает частицы с широким распределением размеров со средним значением 15 нм. Синтез в гидразине без модификации гидроксидом аммония и боргидридом натрия дали похожие результаты со средним размером НЧ около 8 нм и узкое распределение по размерам. Самые маленькие образцы с размером 4,8 нм были получены восстановлением в ПЭГ.

### **Литература**

[1] Bugaev A.L., Polyakov V.A., et al Chemical synthesis and characterization of Pd/SiO<sub>2</sub>: the effect of chemical reagent // Metals. 2018. V. 8. I. 2. P. 135-148.

**Влияние гетерозамещения в углеродном носителе на структуру и свойства  
кобальтовых катализаторов процесса Фишера-Тропша**

**Столбов Д.Н., Черняк С.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: stolbovdn@gmail.com*

Процесс Фишера-Тропша (ФТ) является альтернативным способом получения углеводородного сырья путем переработки угля, природного газа или биомассы с использованием катализаторов на основе железа и кобальта. В последнее десятилетие активно развивается направление исследований, связанное с использованием структурированных углеродными носителями. Их преимуществами над традиционными окисными подложками являются химическая инертность и высокая теплопроводность.

В настоящей работе исследуется влияние присутствия атомов азота в структуре углеродного носителя – малослойных графитовых фрагментах (МГФ) на морфологию и каталитические характеристики кобальтовых катализаторов. Азот схож с углеродом по диаметру и встраивается в графеновый слой, изменяя его электронную структуру и образуя дефекты. Всё это должно способствовать лучшему сродству поверхности носителя к металлу на стадии нанесения последнего.

МГФ и N-МГФ синтезировали методом темплатного пиролиза гексана или ацетонитрила соответственно. Полученные образцы окисляли в азотной кислоте.

Окисленные МГФ постдопировали атомами азота пропусканием аммиака через образец при нагревании. Со-катализаторы готовили методом пропитки из раствора нитрата и испытывали в процессе ФТ в условиях, близких к промышленным. Таким образом, исследовали эффект введения азота как в структуру, так и селективно на поверхность носителя. Установлено, что азотные функциональные группы способствуют более равномерному распределению частиц кобальта по размерам за счёт уменьшения доли малых (менее 4 нм) и крупных (более 20 нм) кристаллитов, которые малоактивны в процессе ФТ (рис.1). Показано также, что такие группы, локализованные на поверхности, подвергаются частичной деструкции ещё на стадии разложения нитрата кобальта, а также трансформируются при восстановлении.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-29-06439 офи\_м.

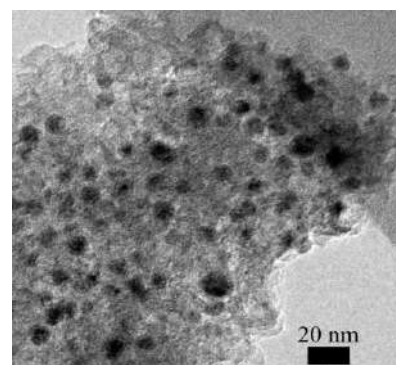


Рис.1 Микрофотография ПЭМ N-МГФ-Ох с нанесенным кобальтом

## Эффективность и стабильность катализатора Ni/Uio-66 в реакции гидрохлорирования хлорбензола

Сухоруков М.В., Агафонов А.А.

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

E-mail: maksim.sykhorykov@gmail.com

Реакция гидрохлорирования (ГДХ) хлорорганических соединений позволяет избежать образования токсичных продуктов, образующихся при окислительной утилизации. Ni катализаторы перспективны благодаря низкой стоимости и активности, сравнимой с Pd. В работе исследована устойчивость Ni катализаторов, нанесенных на UiO-66 (Металл-органический каркас, MOF на основе Zr,  $T_{\text{разл.}}=540^{\circ}\text{C}$ ) в парофазном ГДХ хлорбензола (ХБ) с  $\text{H}_2$  и  $\text{HCl}$  в реакционной среде при  $150 - 300^{\circ}\text{C}$ .

Синтез UiO-66 проводили в ДМФА из  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , терефталевой кислоты и  $\text{HCl}$  в качестве модулятора.  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  наносили методом пропитки, прокаливали при  $190^{\circ}\text{C}$  и восстанавливали в  $\text{H}_2$  при  $300^{\circ}\text{C}$  в реакторе перед каталитическими испытаниями. Реакцию ГДХ ХБ проводили в проточной системе с неподвижным слоем катализатора при температурах от  $150$  до  $300^{\circ}\text{C}$ . Данные низкотемпературной адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  и РФА (рис. 1, а) показали, что получен кристаллический, мелкопористый ( $R_{\text{пор}}=3-4 \text{ \AA}$ ) UiO-66,  $S_{\text{DFT}}=1450\pm150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Структура и  $S_{\text{DFT}}$  сохраняются после нанесения и восстановления Ni. Катализаторы оказались весьма эффективными: конверсия ХБ на  $0.08\%$ ,  $1.27$  и  $7.00$  масс. % Ni/Uio-66 при  $300^{\circ}\text{C}$  составила  $19$ ,  $91$  и  $97\%$ , соответственно. Катализаторы устойчивы в  $\text{H}_2$ , но разлагаются под действием  $\text{HCl}$ . После испытаний  $S_{\text{DFT}}$  уменьшилась,  $R_{\text{пор}}$  увеличился до  $8.5 \text{ \AA}$ . Согласно РФА, структура UiO-66 частично сохранилась. Сравнение рефлексов отработанного катализатора  $7.00\%$  Ni/Uio-66 с базой данных показало, что в его составе вероятно отсутствуют  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{ZrO}_2$ . Образующийся материал обладает высокой каталитической эффективностью.

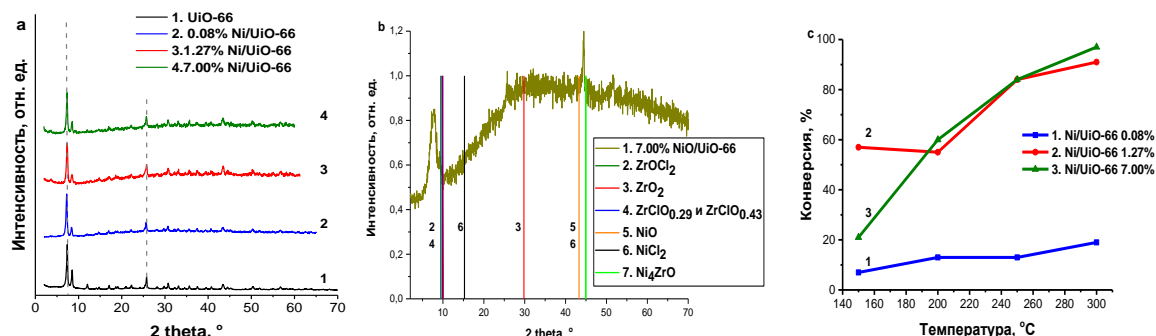


Рисунок 1. а) Дифрактограммы UiO-66 и Ni/Uio-66; б) Дифрактограмма 7.00% Ni/Uio-66 после испытаний и рефлексы возможных продуктов; в) Зависимость конверсия/температура: 0.08% (зелёная линия), 1.27% (красная линия) и 7.00% (синяя линия) Ni/Uio-66.

**Модифицированные серебром марганец медь оксидные катализаторы на основе талюма для разложения озона в сухом и влажном газе**

**Сучков А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alldoin123@gmail.com*

Озон – современный экологически чистый окислитель, применяющийся в сфере очистки воды и воздуха. В виду активности и токсичности озона актуальна проблема разложения его остаточных количеств, а именно поиск более эффективных катализаторов деструкции.

В работе создан новый катализатор разложения озона на основе серебра, оксидов марганца, меди, и талюма, имеющий состав по массе:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  55%, Ag 1%,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  30%, CuO 14%. Измерена его активность в сухом и влажном озонированном воздухе при комнатной температуре. Определены структурные характеристики катализатора: удельная поверхность –  $106 \text{ м}^2/\text{г}$ ; объем пор – 0.31; диаметр пор находится в диапазоне 20-70 Å.

Активность катализатора в реакции разложения озона определяли по коэффициенту  $\gamma$  (гамма), значение которого может быть определено по формуле [1]:

$$\gamma = 4 * \omega * \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}{u * S},$$

где  $C_0$  и  $C$  (мг/л) соответственно вх. и вых. концентрации озона в потоке,  $\omega$  - объемная скорость потока ( $\text{см}^3/\text{с}$ ),  $u$  – средняя тепловая скорость молекул озона (см/с),  $S$  – геометрическая площадь поверхности катализатора ( $\text{см}^2$ ). Коэффициент  $\gamma$  показывает отношение числа эффективных (завершающихся разложением) соударений молекул озона с поверхностью катализатора, к общему числу соударений.

Для катализатора получено значение  $\gamma$  в сухом газе  $1.7 \cdot 10^{-4}$  и  $0.6 \cdot 10^{-4}$  во влажном, что близко к показателям лучших промышленных катализаторов разложения озона.

Автором впервые получен катализатор разложения озона на основе талюма, содержащий серебро, оксиды марганца и меди, по характеристикам не уступающий промышленным катализаторам. Показана его эффективность во влажном газе.

**Литература**

[1]. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ. 1998. 480 с.

**Дегидрирование пропана в присутствии CO<sub>2</sub> на нанесенных хромовооксидных катализаторах**

**Тедеева М.А., Кустов А.Л.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: marinatedeeva1992@mail.ru*

Пропилен является исходным сырьём для получения ценных химических соединений: полипропилена, акрилонитрила, окиси пропилена, кумола, акролеина, акриловой кислоты. В последние годы появились работы по получению пропилена при дегидрировании пропана в присутствии CO<sub>2</sub> [1]. Такой способ получения пропилена интересен как с точки зрения метода переработки пропана, так и как способ утилизации углекислого газа, являющегося парниковым газом. Для проведения исследований была собрана проточная каталитическая установка для работы при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 1000°C с возможностью онлайн анализа продуктов реакции дегидрирования алканов в присутствии CO<sub>2</sub> с помощью двухканального газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000. Методом пропитки по влагоемкости были приготовлены образцы катализаторов MO<sub>x</sub>/носитель, где M = Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; носитель = TiO<sub>2</sub> (анатаз), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ACRÖS) и SiO<sub>2</sub> (ACRÖS). Помимо образования пропилена, наблюдали образование побочных продуктов, таких как метан, этан и этилен. По результатам исследований наиболее высокую каталитическую активность показал катализатор CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. Для сравнения влияния подложки на активность катализатора были приготовлены катализаторы с использованием SiO<sub>2</sub> фирм ACRÖS, Degussa и КСКГ. Наибольшая селективность по пропилену наблюдалась у образца 5%Cr/SiO<sub>2</sub> (КСКГ), а наибольшая конверсия пропана и выход пропилена были у образца 5%Cr/SiO<sub>2</sub> (ACRÖS). Для дальнейших исследований были приготовлены образцы катализаторов CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (ACROS), с содержанием хрома 3, 5 и 7 масс. %. Наиболее высокая конверсия (42%) и выход пропилена (22%) наблюдался у образца 3%Cr/SiO<sub>2</sub>.

**Литература**

[1] P. Michorczyk, J. Ogonowski, K. Zen'czak. Activity of chromium oxide deposited on different silica supports in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> – A comparative study // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011, №349, p. 1-12.

**Влияние модификации CuO на каталитические свойства  $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$  в окислении CO*****Тихонов А.В., Каплин И.Ю.****Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: tixonow.artem1@yandex.ru*

Эффективным способом отчистки газовых сред от токсичного CO является каталитическое окисление. В качестве катализаторов наиболее популярны системы  $\text{CeZrO}_2$ , модифицированные оксидами переходных металлов [1].

В данной работе исследована аналогичная новая перспективная система  $\text{CeSnO}_2$  (CS), полученная темплатным методом, и влияние на ее каталитические свойства в окислении CO (импульсный режим, 2 об. % CO, 1 об. %  $\text{O}_2$  в He) модификации оксидом меди (II) в мольном соотношении 0,05 и 0,25 к 1  $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ .

Дифрактограмма 0,05Cu/CS содержит только рефлексы, соответствующие флюоритной структуре  $\text{CeO}_2$ . Методом РФЭС установлено максимальное значение соотношения  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  для этого образца,

Образец	CS	0.05 Cu/CS	0.25 Cu/CS
$\eta$ , T = 100°C	0	83	91
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	0,14	0,26	0,11
$\text{O}_{\text{act}}$ (%)	15,1	12,9	10,2

*Таблица 1. Некоторые характеристики катализаторов.*

подтверждающее практически полное встраивание меди в кристаллическую решетку (табл.1). По данным РФА у образца 0,25Cu/CS отсутствуют выраженные дополнительные пики, что свидетельствует о присутствии отдельной рентгеноаморфной фазы CuO. Согласно ТПВ, в этом образце содержится медь, встроенная в кристаллическую решетку CS, а также в составе отдельной фазы CuO.

Эти выводы подтверждаются результатами каталитических испытаний. Катализатор CS не активен при  $T < 200^\circ\text{C}$ , а модифицированные медью образцы обеспечивают высокую конверсию CO ( $\eta = 83\%$  на 0.05 Cu/CS и  $91\%$  на 0.25 Cu/CS) уже при  $100^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах наблюдается полное окисление CO. Высокая эффективность связана с присутствием в модифицированных медью образцах тройных оксидов и отдельной фазы CuO, которые за счет реализации механизма Ленгмюра-Хиншеллуда позволяют увеличить значения конверсии при относительно низких температурах. Отметим, что даже небольшая добавка модификатора позволяет резко увеличить каталитическую активность в низкотемпературном интервале.

**Литература**

[1] Fornasiero P. et al. // J. Catal. 1995. V. 151. № 1. P. 168.

## Низкотемпературная конверсия метана на нанесённых металл-содержащих системах

*Туркин А.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: aturkinx@gmail.com*

Активация метана – многообещающий путь использования источников природного газа, но при этом сложная задача с точки зрения химии, что связано с необходимостью разрыва связи C-H в молекуле метана, обладающей высокой энергией активации (439 кДж/моль). В последнее время все больший научный интерес вызывают исследования в области прямой низкотемпературной конверсии метана в ценные продукты, в частности в метанол.

Превращение метана в метанол возможно на цеолитных системах, содержащих медь в ионообменных позициях. Источником кислорода для окисления метана, согласно литературным данным, служат моно( $\mu$ -оксо)димедные центры  $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ . Весь процесс состоит из трех основных этапов: окислительная активация образца, реакция метана с активными центрами и удаление с поверхности продуктов реакции. Однако оптимальные условия для проведения всех трех стадий до конца не ясны.

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран медь-содержащий цеолит типа морденит Cu-MOR с отношением Si/Al=21, содержание меди, введенной в ионообменные позиции, составляло 2,5%. Окислительная активация образца Cu-MOR (250 мг) проходила в токе воздуха при 500°C, затем образец охлаждался в токе гелия. Взаимодействие с метаном проводили при температурах 200 и 300°C. Удаление продуктов реакции с поверхности образца осуществляли при этих же температурах парами воды как в инертной атмосфере (гелий), так и непосредственно в потоке метана. Помимо этого, взаимодействие метана с образцом Cu-MOR изучалось в режиме термопрограммируемой реакции с линейным подъемом температуры до 500°C. Состав потока на выходе из реактора контролировали масс-спектрометрическим методом.

Обнаружено, что основными продуктами реакции были метанол, моно- и диоксид углерода. Конверсия метана за один цикл составила от 0,1 до 0,3 моль метана на 1 моль меди в зависимости от условий проведения процесса. На основании полученных данных сделаны предположения о возможных путях превращения метана на системе Cu-MOR.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

## **Пероксидное обессеривание сырой нефти**

**Федоров Р.А., Акопян А.В.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: romafedorof@yandex.ru*

В связи с постоянным ростом потребления нефтепродуктов, в которых содержание серы подвергается строгому регламенту, продолжается поиск эффективных технологий снижения содержания серы. Соединения серы отрицательно влияют на свойства нефтепродуктов, снижая срок службы двигателей внутреннего сгорания и оборудования на НПЗ.

Одним из возможных путей решения данной проблемы может быть предварительное окислительное обессеривание сырой нефти с использованием пероксида водорода [1].

В данной работе для удаления серосодержащих соединений применялся метод окислительного обессеривания пероксидом водорода с добавлением муравьиной кислоты.

В результате проделанной работы подобрано оптимальное соотношение пероксид водорода : сера и условия реакции. В качестве метода извлечения выбрана многоступенчатая экстракция ацетоном. Данные условия были применены для обессеривания газового конденсата с содержанием серы 13700 ppm. Удалось снизить содержание общей серы на 70% до 4100 ppm.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

## **Литература**

[1] Yahaya G.O., Hamad F., Bahamdan A., Tammana V.R., Hamad E.Z. Supported ionic liquid membrane and liquid–liquid extraction using membrane for removal of sulfur compounds from diesel/crude oil // Fuel Processing Technology. 2013. V. 113. P. 123.



## Катализаторы разложения озона в сухом газе на основе талюма и оксидов Mn и Fe

**Смирнов А.В., Фишман В.М.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vovafishman@yandex.ru*

Озон является экологически чистым окислителем, например, при очистке воды и воздуха. Озон – токсичен. Актуальна проблема разложения его остаточных количеств.

Созданы катализаторы разложения озона следующего состава: талюм (60%) и оксид марганца (40%); талюм (60%) и оксид железа (40%). Синтез катализаторов осуществлялся гидротермальным методом после механического смешения компонентов при температуре 90°C. Затем катализаторы подвергали термической обработке в муфельной печи при температурах 400-450 °C. Для катализаторов измерена активность в сухом газе при комнатной температуре. Определены структурные характеристики. Для катализатора оксид марганца-талюм: удельная поверхность – 100 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0.39 см<sup>3</sup>/г; основной диаметр пор находится в диапазоне 30 – 100 Å. Для катализатора оксид железа-талюм: удельная поверхность – 110 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0.26 см<sup>3</sup>/г; основной диаметр пор находится в двух основных диапазонах 20– 50 Å и 100-500 Å.

Активность катализатора определялась величиной  $\gamma$  (гамма), которая показывает отношение числа эффективных, завершающихся разложением, соударений молекул озона с поверхностью катализатора, к общему числу соударений. Значение  $\gamma$  определилось по формуле [1]  $\gamma = 4 \cdot \omega \cdot \ln(C_0/C) / u \cdot S$ , где  $C_0$  и  $C$  (мг/л) соответственно начальная и конечная концентрация озона в газовом потоке,  $\omega$  – объемная скорость газового потока (см<sup>3</sup>/с),  $u$  – тепловая скорость движения молекулы озона (см/с),  $S$  – геометрическая поверхность всех гранул катализатора в реакторе (см<sup>2</sup>).

Измеренные значения коэффициентов  $\gamma$  для созданных катализаторов в сухом газе составили для составов: оксид марганца-талюм  $1.28 \cdot 10^{-4}$ ; оксид железа-талюм  $0.44 \cdot 10^{-4}$ , соответственно. Погрешность измерений 10%. Таким образом, получены катализаторы разложения озона на основе талюма, содержащие в качестве активных компонентов оксиды марганца или железа. Показана их эффективность в реакции разложения озона в сухом газе.

## Литература

- [1] Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ. 1998. 480 с.

## **Приготовление и исследование свойств платина-хромовых катализаторов на блочных металлических носителях**

**Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н.**

*Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
Самара, Россия*

*E-mail: daria.s.khabarova@gmail.com*

Блочный материал с варьируемой порозностью, изготавливаемый из металлической проволоочной спирали, так называемая «металлорезина» (МР), обладает уникальными физическими свойствами, что позволяет использовать его для создания катализаторов экзотермических процессов, протекающих при высоких скоростях газового потока, в частности реакций горения органических соединений. Удобным способом нанесения каталитических фаз на поверхность металлических материалов, характеризующихся низкой сорбционной способностью, является гидротермальное разложение (автоклавный термолиз) комплексных соединений, в том числе двойных, платиновых и цветных металлов [1, 2].

В данной работе путем автоклавного термолиза двойного комплекса  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  были получены новые Pt-Cr каталитические системы на блочных носителях МР и исследованы их каталитические свойства.

Двойной комплекс синтезировали реакцией обмена соответствующих простых комплексов. Осаждение каталитических фаз на металлический носитель осуществляли в автоклаве из водного раствора комплекса с pH 8-9 при температуре 190°C. В качестве носителей использовали предварительно оксидированные блоки МР из нихрома (нх) и нержавеющей стали (нс) с порозностью 0,7.

Содержание элементов и распределение их по поверхности, а также размер и морфологию частиц исследовали методами атомно-силовой, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Каталитические свойства полученных нанесенных  $\text{Pt}/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{нх}$  и  $\text{Pt}/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{нс}$  катализаторов исследовали в реакции дожигания пропана в проточном реакторе с газохроматографическим анализом реакционной смеси.

### **Литература**

- [1] Тупикова Е.Н., Мальчиков Г.Д. Каталитические системы "металл платиновой группы - металлический носитель" // Катализ в промышленности. 2004. №4. С. 44-50.
- [2] Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов // Сбор. тезисов III Рос. конгресс по катализу «Роскатализ». 2017. С.463-464.

## Трансалкилирование толуола и изомеризация ксилолов

Цаплин Д.Е., Куликов Л.А.,

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: dima-tsaplin-1994@mail.ru*

Низкомолекулярные ароматические углеводороды, получаемые в процессе каталитического риформинга – наиболее востребованы в процессе органического синтеза. Среди них особую роль играет п-ксилол, который служит сырьем в производстве терефталевой кислоты [1]. Перспективный процесс получения п-ксилола - изомеризация его изомеров – о- и м-ксилолов в присутствии кислотных катализаторов, в связи с чем разработка пара-селективных катализаторов представляет большой интерес. Пример такого катализатора – цеолит ZSM-12 [2], обладающий эллиптической формой пор с размерами 5.6\*6.1 Å [3].

Цель данной работы – изучение влияния условий синтеза ZSM-12 на его каталитическую активность в процессе изомеризации ксилольной фракции [4]. Синтез осуществляли путем кристаллизации цеолита из раствора, содержащего соединения кремния, алюминия и темплата, в гидротермальных условиях. Изучили влияние температуры, соотношения Si/Al, химический состав исходных веществ на свойства получаемого в ходе синтеза продукта.

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] Каррер П. Курс органической химии. Перевод с немецкого 13-ого перераб. изд. под ред. Колосова М.Н. изд. «Химическая литература». Л. 1960., с. 1241
- [2] US pat. 4,391,785 - Preparation of ZSM-12 type zeolite // Rosinski E.J., Pedricktown N.J., Rubin M.K. (1983)
- [3] Раскильдина Г., Григорьева Н., Злотский С. Успехи органического синтеза на цеолитах // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. с. 92
- [4] <http://nefthim.ru/spravochnik/izomerizacija-c7-frakcii/>

**Каталитические свойства Fe/Al-содержащих материалов, полученных на основе монтмориллонита, в процессах фотоокислительной деструкции органических красителей**

**Шадрина О.А.**

*Бурятский государственный университет, Химический факультет, Улан-Удэ, Россия*

*E-mail: shadrina-olesya@mail.ru*

Важнейшим направлением в развитии современных технологий водоочистки являются каталитические процессы (Advanced Oxidation Processes), в основе которых лежат реакции окисления органических веществ до полной минерализации их молекул. АОР включают в себя Фентоновские и фото-Фентоновские системы ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $h\nu$ ). В гомогенных системах катализатор сложно отделяем от продуктов реакции, поэтому актуальной задачей экологического катализа является разработка эффективных гетерогенных катализаторов [1].

В данной работе получены Fe/Al-содержащие материалы (Fe/Al-Мт I и Fe/Al-Мт II) на основе монтмориллонитовой глины и изучены их каталитические свойства в фотоокислительной деструкции красителя Тропеолин-00 (Тр.).

Каталитические материалы получены интеркалированием в монтмориллонитовую глину смешанных полиоксокомплексов Fe/Al (мольные соотношения  $[\text{OH}]/[\text{Fe}+\text{Al}]$  - 2.0 (I) и 2.4 (II)). Содержание железа в образцах - 50.0 мг/г (I) и 43.2 мг/г (II), удельная поверхность материалов - 233 м<sup>2</sup>/г (I) и 192 м<sup>2</sup>/г (II). Фотоокисление проводилось при концентрациях Тр. 0.03-0.05 мМ, пероксида водорода (ПВ) 2.35-3.53 мМ, рН 5.5-5.6, содержании катализатора (Кат.) 0.5-1.5 г/л и воздействии двух ламп UVC, 15W  $\lambda_{\text{max}}=254$  нм. Кинетика окисления изучалась спектрофотометрически по изменению интенсивности окраски красителя [2]. Показано, что самым активным и стабильным катализатором являлся материал Fe/Al-Мт I. Установлены параметры (Кат., соотношение  $[\text{ПВ}]/[\text{Тр.}]$ ), при которых деструкция составила 100% за 2 часа, а уменьшение общего органического углерода - 62.1%. Результаты исследования каталитических свойств Fe/Al-Мт в фотодеструкции красителя Тропеолин-00 свидетельствуют о перспективности их применения в качестве катализаторов гетерогенных фото-Фентоновских процессов окисления органических красителей.

**Литература**

- [1] Соложенко Е.Г. Применение каталитической системы  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$  при очистке воды от органических соединений // Е.Г. Соложенко, Н.М. Соболева, В.В. Гончарук // Химия и технологии воды. 2004. Т.26. №3. С. 219-246.
- [2] Экспериментальные методы химической кинетики / под редакцией Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. - Москва: МГУ, 1985. - 275 с.

**Катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных на поверхности полимера ГТТФ**

**Шакиров И.И.**

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

*E-mail: sammy-power96@yandex.ru*

Разрабатываются новые классы пористых систем для специфических функций гетерогенного катализа, электроники и сенсоров, молекулярной адсорбции и разделения, улавливания диоксида углерода, хранения водорода и метана [1, 2]. Текущие исследования направлены на конструирование структур с высокими площадями поверхности, большими объемами пор, контролируемыми размерами и формой пор, химической и термической стабильностью, структурной гибкостью и возможностью химической модификации. Помимо традиционных микропористых цеолитных материалов существуют металлоорганические каркасы (MOF), ковалентные органические каркасы (COF), пористые ароматические каркасы (PAF) и пористые органические полимеры (POP), которые представляют собой семейства передовых пористых материалов и, в настоящее время, привлекают наибольшее внимание из-за их уникальных физико-химических и текстурных характеристик [3]. Одним из возможных классов соединений, используемых в качестве строительных блоков данных материалов, являются фенолы разной структуры.

В нашей лаборатории разрабатываются упорядоченные мезопористые полимерные материалы для использования в катализе. Одним из строительных блоков для синтеза данных материалов был выбран 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилен (ГТТФ).

ГТТФ применяется в качестве прекурсора для синтеза 2,3,6,7,10,11-гексаалкоксизамещенных трифениленов, которые являются наиболее изучаемыми дискотическими мезогенами – веществами, обладающими дискообразной формой и способностью к самоорганизации [4]. ГТТФ является полифенолом с тройной симметрией, что делает его привлекательным исходным веществом для получения многих соединений и супрамолекулярных структур.

Таким образом, в нашей работе был синтезирован катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных на поверхности полимера ГТТФ, полученный катализатор был испытан в гидрировании фенилацетилена.

**Литература**

- [1] Lijuan Z., Yue-Biao Z.// *Molecules*, 2017, V. 22, P. 1149
- [2] Yan M., Dong G., Fuqiang Z., Yifeng S.// *Angewandte Chemie*, 2005, V. 44, p. 7053
- [3] Jinlong L., Chunxian G., Anthony V.// *Small Methods*, 2016, V. 1, p. 7
- [4] Zhongxiao Li, Wei Wei, Wukun Fan // *Key Engineering Materials*, 2010. V. 428. P. 83.

**Взаимосвязь структуры оксидного катализатора Mn-Ce-Zr, полученного темплатным методом, и его активности в окислении СО**

***Шишова В.В., Каплин И.Ю.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vshishova@bk.ru*

В составе каталитических конверторов выхлопных газов используют катализаторы на основе  $\text{CeZrO}_x$ . Дополнительная модификация оксидами марганца позволяет повысить эффективность окисления СО при относительно низких температурах. Метод синтеза существенно влияет на каталитические свойства оксидных систем [1].

В настоящей работе  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (CZ(CTAB)) и  $\text{MnO}_x$ -CZ(CTAB) синтезировали соосаждением прекурсоров в присутствии темплата - бромид цетилтриметиламмония (CTAB); для получения  $\text{MnO}_x$ -CZ(CTAB+IM) проводили пропитку CZ-CTAB солью  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Дифрактограммы Mn-CZ(CTAB) и Mn-CZ(CTAB+IM) не содержат рефлексов фаз  $\text{MnO}_x$ , а лишь рефлексы фазы  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  структурного типа флюорит. Присутствие тонкого расщепления сигнала ЭПР свидетельствует о встраивании Mn в кристаллическую решётку CZ в образце Mn-CZ(CTAB).

Каталитические испытания в окислении СО (импульсный режим, 2 об.% СО, 1 об.%  $\text{O}_2$  в He) показали, что модификация CZ(CTAB) оксидом марганца способствует заметному увеличению конверсии СО при 150-350°C. Температура полупревращения СО ( $T_{50}$ ) в результате модификации снижается на 140°C (с 310 до 170°C). Изменение способа синтеза приводит к дополнительному повышению конверсии в присутствии Mn-CZ(CTAB+IM) в интервале от 100°C до 250°C,  $T_{50}$  снижается со 170°C до 150°C. Различие может объясняться выявленным методом РФЭС повышением содержания  $\text{Ce}^{3+}$  с 7% до 10% и доли активного кислорода в пропиточном катализаторе с 15.1% до 15.9% в результате встраивания марганца в кристаллическую решетку CZ.

Таким образом, модификация оксидами марганца системы CZ способствует смещению рабочего интервала катализатора в окислении СО в низкотемпературную область и увеличению эффективности при высоких температурах по механизму Марса-Ван-Кревелена, а использование другой методики приготовления способствует дополнительному увеличению конверсии СО в низкотемпературной области.

**Литература**

[1] Kašpar J., Fornasiero P., Graziani M. // Catal. Today 1999. V. 50. P. 285.

## Исследование влияния стерических и электронных факторов доноров катализаторов стереоспецифической полимеризации пропилена

**Шмакова Д.А.**

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

*E-mail: dda2512@gmail.com*

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования титан-магниевого катализатора (ТМК), многие вопросы по-прежнему остаются нерешенными. Например, влияние внутренних доноров на стереоспецифичность получаемого полипропилена (ПП). В данной работе методами химического анализа, ИК спектроскопии диффузного отражения и квантово-химическими расчетами проведено комплексное исследование влияния внутренних доноров на химические и каталитические свойства ТМК на примере гомологов фталатов (диметилфталат (DMP), диэтилфталат (DEP), дибутилфталат (DBP)) и изомеров дибутилфталатов (DBP, дибутилизофталат (DB<sup>i</sup>P), дибутилтерефталат (DB<sup>t</sup>P)). В работе было показано, что количество адсорбированного донора зависит от его структурных характеристик (ван-дер-Ваальсового объема (W), размера алкильного радикала, расстояния между атомами кислорода карбонильных групп сложноэфирной группы (O-O)). Прочность фиксации донора коррелирует с его основностью (-ΔH) [1] и с расстоянием (O-O). Активность и стереоспецифичность ТМК определяется отношением D/Ti. Максимальная активность и стереоспецифичность наблюдается для ТМК(DBP).

Таблица 1. Характеристики исследуемых доноров и содержащих их образцов

Донор (Д)	W, Å <sup>3</sup>	O-O, Å	-ΔH, кДж/моль	D*	D/Ti	Средняя активность катализатора кгПП/гTi*ч	APP** % вес.
DMP	184.6	2.3-4.0	56.8	541	1.01	15.0	3.68
DEP	218.2	2.3-4.0	59.7	400	1.01	20.8	3.85
DBP	285.8	2.3-4.0	63.9	263	1.10	138.2	2.24
DB <sup>i</sup> P	294.5	6.1-6.9	65.1	162	0.52	12.6	10.43
DB <sup>t</sup> P	298.8	6.7-7.0	65.1	115	0.576	11.0	8.24

\*Содержание донора в носителе, μмоль/г; \*\* количество атактической фракции ПП

Автор выражает благодарность за помощь в работе научным сотрудникам института катализа им. Борескова СО РАН Панченко В.Н. и Приходько С.А.

### Литература

[1] V.N. Panchenko, A.N. Goryachev, L.V. Vorontsova, V.A. Zakharov. The basicity of stereoregulating electron-donor compounds in Ziegler-Natta catalysts – a study by infrared spectroscopy and chemical exchange reactions // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 28572–28579.

**Изучение процесса гидрирования циклододекатриена в присутствии наночастиц  
никеля, нанесенных на подложку**

**Щербакова К.В., Небыков Д.Н.**

*ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»,*

*Волгоград, Россия*

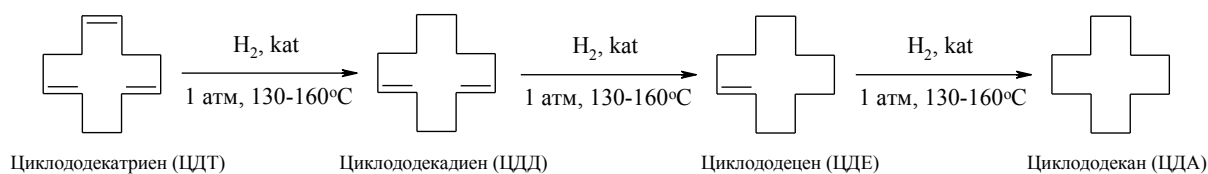
*E-mail: killcelery@gmail.com*

Циклододекан является важным продуктом органического синтеза. Его получают гидрированием циклододекатриена - продукта тримеризации бутадиена. Циклододекан используется для производства 1,10-додекандикарбоновой кислоты и додекалактама, которые являются исходными веществами для нейлона, а так же применяется как антиоксидант.

Применение катализаторов в виде наночастиц открывает множество новых возможностей в области органического синтеза, и реакций гидрирования, в частности. Катализаторы такого рода, обладают большой удельной поверхностью и, следовательно, должны проявлять высокую каталитическую активность. Нанокатализаторы с количественно и качественно новыми свойствами, позволяют повысить интенсивность химических процессов, а также их энергоэффективность.

Нами были изучены процесс гидрирования циклододекатриена при катализе наночастицами никеля, стабилизированными на поверхности Цеолита NaX и смолы Purolite CT-175. Катализатор получали пропиткой носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II), с дальнейшей промывкой и обработкой тетрагидроборатом натрия в воде или гидразин моногидратом в щелочной среде.

Процессы проводили при температуре 130-160°C при атмосферном давлении водорода в проточном реакторе.



На основе полученных результатов было проведено сравнение активности и селективности катализаторов. Наиболее высокую активность показали частицы никеля нанесенные на смолу Purolite CT-175 при 130°C, атмосферном давлении и условном времени пребывания 0,02 ч·кг(kt)/моль. Выход продукта исчерпывающего гидрирования составил ~100%.



**Катализ конверсии этанола в бутанол на Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитах****Эзжеленко Д.И.***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: ezzgelenko\_darya@mail.ru*

Методами ПЭМ, СЭМ, ЭДА и РФЭС изучены новые композиты Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией Au и Fe, равной 0.2 и 0.1 вес.%. Активность композитов изучена в превращении этанола в бутанол-1 (A<sub>1</sub>) и диэтиловый эфир (A<sub>2</sub>), который является основным побочным продуктом. Результаты приведены в Табл.1. Для Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A<sub>1</sub> << A<sub>2</sub>, что указывает на преимущественное протекание побочной реакции: 2EtOH → (Et)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O. Эти данные объяснимы структурой Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая состоит из 4-нм частиц (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>m</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оба этих компонента содержат кислые центры, на которых протекает катализ дегидратации этанола. Отсутствие в Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металлических центров, приводит к низкой скорости дегидрирования спирта в ацетальдегид, который является интермедиатом реакции 2EtOH → BuOH + H<sub>2</sub>O. Для образца Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который содержит как кислые центры Al<sup>3+</sup>, так и 10-нм частицы (Au)<sub>n</sub>, открыты оба канала превращения этанола, поэтому скорости прямого и побочного процесса сопоставимы. Взаимодействие Au и Fe в Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию кластеров из 3-4 нм (Au)<sub>n</sub> и (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>m</sub>. В таких системах концентрация металлических центров возрастает. Более того становится возможной координация этанола на новых кислых центрах (Au<sup>+</sup>), сформированных за счет переноса электронов из (Au)<sub>n</sub> на (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>m</sub>. В результате катализа на новой паре (Au)<sup>0</sup>-Au<sup>+</sup> направление реакции резко смещается в сторону образования бутанола.

Таблица 1. Структура и активность Au-, Fe-, и Au-Fe-катализаторов. D – размер частиц в нм, α – конверсия этанола в %, S(BuOH) и S(Et<sub>2</sub>O) – селективности по бутанолу и эфиру в %, A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub> – активности катализаторов в целевом и побочном процессах в моль×г<sup>-1</sup>×ч<sup>-1</sup>. Условия тестирования катализаторов стандартные: 275 °C, 5 ч, 25 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5 г катализатора.

Поверхность катализатора	D	α	S(BuOH)	S(Et <sub>2</sub> O)	A <sub>1</sub> ×10 <sup>4</sup>	A <sub>2</sub> ×10 <sup>4</sup>
(Au) <sub>n</sub> -Au <sup>+</sup> -(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>m</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 (4)	28.5	69.7	10	34.1	4.9
(Au) <sub>n</sub> -Au <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	30	15.9	8.1	8.2	4.2
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>m</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4.2	0.8	86	0.1	6.2

Работа поддержана РФФИ (грант №16-03-00073).

## Катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов в реакциях конденсации оксосоединений

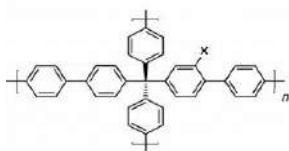
**Ярчак В.А.**

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: yarchakvika@gmail.com*

Пористые ароматические каркасы (PAF) – класс полимерных углеродных материалов с системой регулярных пор. Преимущество данных материалов заключается в их химической и термической стабильности, высоких значениях удельной площади поверхности, а также возможности регулирования размера пор в процессе синтеза. По сравнению с классическими неорганическими носителями достоинство PAF основано на гидрофобной ароматической природе, позволяющей органическим субстратам легче проникать внутрь пор материала.



В настоящей работе был осуществлен синтез пористых ароматических каркасов функционализированных амино-, сульфогруппами ( $X = \text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ) и исследование их каталитической активности в реакции альдольно-кетоновой конденсации между фурфуролом и некоторыми оксосоединениями (ацетон, гептаналь, гексаналь). Полученные катализаторы были охарактеризованы методами ИК спектроскопии, адсорбции и десорбции  $\text{N}_2$ , ТЭМ. Удельная площадь поверхности PAF (A) и PAF (B) составила  $372 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $192 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний размер 8,5 нм и 3,5 нм соответственно. Было установлено, что как PAF- $\text{NH}_2$ , так и PAF- $\text{SO}_3\text{H}$  катализируют конденсации фурфурола с ацетоном и альдегидами. Конверсии фурфурола достигают 45% с высокой селективностью по продуктам альдольно-кетоновой конденсации (Таблица 1)

**Таблица 1.** Альдольно-кетоновая конденсация фурфурола с оксосоединениями.

Катализатор	Фурфурол+Субстраты					
	Ацетон (без р-рителя)		Гептаналь (ДМФА)		Гексаналь (ДМФА)	
	Конверсия, %	Состав прод, %	Конверсия, %	Состав прод, %	Конверсия, %	Состав прод, %
PAF- $\text{SO}_3\text{H}$	44	ФАц-71	31	ФС <sub>7</sub> - 44	47	ФС <sub>6</sub> -68
		Ф <sub>2</sub> Ац-24		(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> - 27		(C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> - 28
PAF- $\text{NH}_2$	20	ФАц- 73	20	ФС <sub>7</sub> - 54	25	ФС <sub>6</sub> - 66
		Ф <sub>2</sub> Ац-23		(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> - 40		(C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> -24

Условия реакции: Фурфурол – 1 ммоль; субстрат -1 ммоль; 130°C, 9 Мпа, 10 ч.

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: СТУДЕНТЫ

## Жюри:

Председатель: д.х.н., в.н.с. Долгих Валерий Афанасьевич  
Секретарь: Берекчиян Михаил Вартанович

к.х.н., доц. Ардашникова Е.И., к.х.н., ст.преп. Глазунова Т.Ю.,  
к.х.н., доц. Долженко В.Д., к.х.н., доц. Ерёмина Е.А.,  
к.х.н., с.н.с. Казаков С.М., к.х.н., н.с. Макаревич А.М.,  
к.х.н., доц. Спиридонов Ф.М., д.х.н., н.с. Уточникова В.В.

**Adducts of dialkylcyanamide platinum(II) complexes with tetrabromomethane***Dabranskaya U.E., Novikov A.S.**Saint Petersburg State University**Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia**E-mail: [vldobr@mail.ru](mailto:vldobr@mail.ru)*

Halogen bonding (XB) is nowadays widely applied in various areas such as supramolecular chemistry, crystal engineering, catalysis, etc. Usage of transition metal complexes is useful especially in supramolecular chemistry in order to create and design systems by the means of XB. Previously the adducts of platinum(II) complexes *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NCNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] with iodoform containing XB along with other short interactions were described [1]. Tetrabromomethane was also investigated as halogen bonding donor with different transition metal complexes [2].

In this work, platinum(II) complexes *trans*-[PtX<sub>2</sub>(NCNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br; R = Me, Et, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) were chosen as XB acceptors and tetrabromomethane as XB donor. Formation of various adducts within the crystallization was studied. Single crystal XRD experiments revealed that the observed adducts contain different short interactions alongside with XB (Fig. 1):

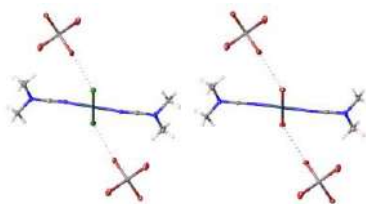


Figure 1. Halogen bonding in adducts of *trans*-[PtX<sub>2</sub>(NCNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl (left), Br (right)).

In order to confirm the hypothesis of the existence of these intermolecular interactions in the solid state and to quantify their energies from a theoretical viewpoint, DFT calculations at the M06/DZP-DKH level of theory and QTAIM analysis were carried out. The QTAIM analysis demonstrates the presence of appropriate bond critical points (3, -1) for different contacts via XB. We have defined energies for these contacts according to the empirical correlations  $E_{\text{int}} = -V(\mathbf{r})/2$  and  $E_{\text{int}} = 0.429G(\mathbf{r})$  and found that their strength does not exceed 3.2 kcal/mol.

A. S. Novikov is grateful to the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-33-60063).

**Literature**

- [1] Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kirina Yu.V., Kukushkin V.Yu. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // ChemComm. 2016. V. 52. P. 5565-5568.
- [2] Rosokha S.V., Vinakos M.K. Hybrid network formation via halogen bonding of the neutral bromo-substituted organic molecules with anionic metal-bromide complexes // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 4149-4156.

## Исследование возможности взаимодействия 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами d-металлов

*Абрамова В.В.*

*Оренбургский государственный университет, кафедра химии, г. Оренбург, Россия*

*E-mail: [ondevil1996@gmail.com](mailto:ondevil1996@gmail.com)*

1,4-фенилен-бис-диантипирилметан был получен ранее, и его структура была установлена методами масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  [3]. Диантипирилметан и его производные являются одними из примеров, широко применяемых в аналитической химии комплексообразователей [1].

Целью настоящей работы является исследование возможности взаимодействия 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами d-металлов путем определения стабильности комплексов с помощью квантово-химического моделирования. С помощью метода Хартри-Фока в приближении HF/6-311G, с учетом континуальной модели РСМ-С, теоретически был определен реакционный центр молекулы, смоделированы геометрические структуры комплексов и рассчитана их устойчивость на основании величины полной энергии системы  $\Delta E$  [2, 4]. Масштабирующий коэффициент в данной статье не применялся. Выявлено направление ориентации катионов d-металлов по атомам кислорода карбонильных групп в пространстве между гетероциклическими фрагментами молекулы, расположенными в одной полуплоскости [5]. Определено, что реакции присоединения с участием атомов азота пиразольных колец маловероятны из-за стерического фактора. Квантово-химически обосновано, что наиболее стабильное соединение с 1,4-фенилен-бис-диантипирилметаном формирует катион  $\text{Cu}^{2+}$ , при этом устойчивость комплексов падает в ряду:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ge}^{4+}$ . Поскольку зависимости устойчивости комплексов от ионных радиусов элементов не наблюдается, подобное распределение связано с увеличением плотности сольватной оболочки, снижающей жесткость ионов металлов – кислот Льюиса, что, согласно теории жестких и мягких кислот и оснований Льюиса-Пирсона, уменьшает вероятность образования стабильного продукта с кислород-центрированным жестким основанием.

Таблица 1 - Энергии образования комплексов 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами металлов

Металл	Cu Z=29	Zn Z=30	Ni Z=28	Co Z=27	Ge Z=32
Ионный радиус	0,073	0,074	0,069	0,074	0,073
$E^0$ , хартри	-2876	-3014	-2745	-2620	-3311
$\Delta E$ , кДж/моль	-716,3	-681,2	-619,7	-595,5	-531,9

**Синтез и исследование смешанных солей фуллерена  $C_{60}$  и фталоцианина ванадила или фталоцианина кобальта(II) с катионами криптанда[2.2.2.]( $Na^+$ )**

**Андронов М.Г.**

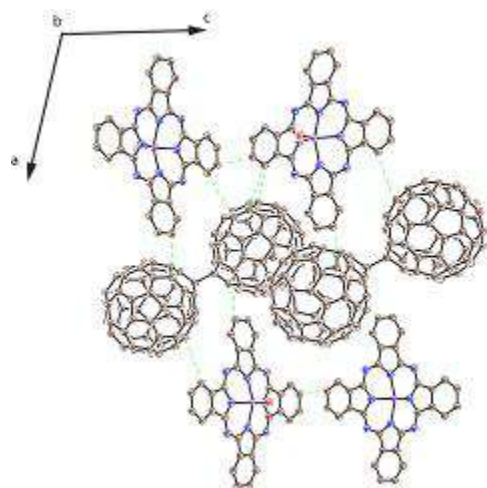
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия.*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.*

*E-mail: [mihandronov@gmail.com](mailto:mihandronov@gmail.com)*

Фуллерены образуют широкий спектр комплексов донорно-акцепторного типа и ион-радикальных солей [1]. Ранее был получен ряд соединений  $C_{60}$  с металлокомплексами порфиринов и фталоцианинов, обладающих интересными физическими свойствами [2]. В анион-радикальных солях  $C_{60}$  при наличии коротких контактов между ними может образовываться сигма-связанный димер фуллерена  $(C_{60}^-)_2$ .

Нами синтезированы анионные соли фуллерена  $C_{60}$  с тетрафенилпорфирином (TPP) и фталоцианином (Pc) кобальта (II):  $[cryptand[2,2,2](Na^+)]_4[(C_{60}^-)_2(VOPc^{\bullet-})_2] \cdot 2C_6H_4Cl_2$  (**1**) и  $[cryptand[2,2,2](Na^+)]_3[(C_{60}^{\bullet-})_2(Co^IPc^-)] \cdot 4C_6H_4Cl_2$  (**2**).



Полученные соли охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии. Кристаллические структуры соединений изучены методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что в **1** анион-радикал фуллерена димеризуется, образуя C-C  $\sigma$ -связь между фуллереновыми сферами длиной 1.7 Å. При этом в соединении **2** аналогичной связи не образуется из-за пространственного разделения анион-радикалов  $C_{60}^{\bullet-}$  фталоцианиновой плоскостью. Образование плотноупакованных цепочек из анион-радикалов  $C_{60}^{\bullet-}$  в **2** приводит к сильным антиферромагнитным взаимодействиям в цепочках.

**Литература**

- [1] Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // Успехи химии. 1999. №68. С. 23-44.
- [2] Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N. Fullerene complexes with coordination assemblies of metalloporphyrins and metal phthalocyanines // Coordination Chemistry Reviews. 2014. №262. p. 16-36.

**Комплексы тербия в OLED: новый подход к выбору материала матрицы****Асландуков А.Н.***Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия.**E-mail: [aslandukov\\_andrew@mail.ru](mailto:aslandukov_andrew@mail.ru)*

В настоящее время координационные соединения (КС) лантанидов находят множество применений, одно из которых — эмиссионные слои в органических светоизлучающих диодах (OLED). В ряде случаев эмиссионный слой представляет собой композитную пленку, в которой люминофор введен в матрицу транспортного материала. Однако в случае КС лантанидов стандартный подход к выбору материала матрицы приводит к низкой эффективности электролюминесценции. В данной работе был применен новый подход к выбору материала матрицы, а именно использование в её качестве транспортного материала, который может непосредственно координироваться к иону лантанида и, следовательно, сенсibilизировать его люминесценцию. **Цель этой работы** заключалась в разработке данного подхода.

В качестве объектов исследования выбраны разнолигандные комплексы хлорида тербия  $TbCl_3$  и о-феноксibenзоата тербия  $Tb(pobz)_3$ , с молекулами матриц  $PO = PO1-PO4$  (Рис.1), которые в силу своего строения должны обладать электронной подвижностью.

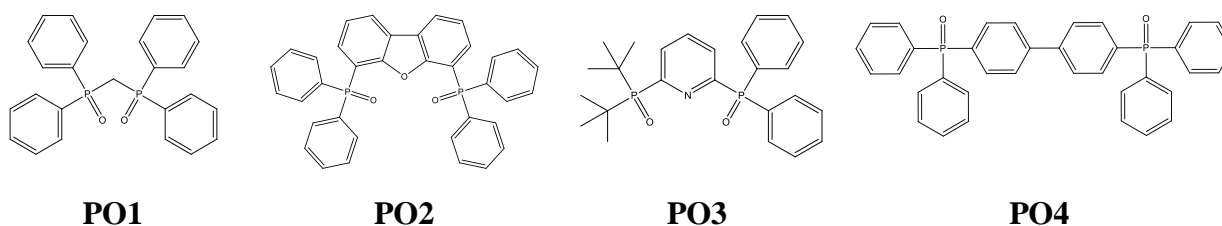


Рис. 1 Молекулы матриц исследуемых в работе

Состав комплексов  $TbCl_3(PO) \cdot H_2O$  и  $Tb(pobz)_3(PO) \cdot (CH_3)_2CO$  ( $PO=PO1-PO4$ ) устанавливали по совокупности данных термического анализа и  $^1H$  ЯМР спектроскопии. Все комплексы обладают интенсивной ионной люминесценцией, квантовый выход которой достигает 100%. Для определения лучшего материала матрицы была получена серия OLED с одинаковой гетероструктурой на основе  $TbCl_3:5PO$  ( $PO = PO1-PO4$ ). В спектрах электролюминесценции всех OLED наблюдались типичные полосы люминесценции тербия. Материал PO4 показал максимальную подвижность и максимальную эффективность переноса  $PO^* \rightarrow Tb^{3+}$ . Замена хлорида тербия на феноксibenзоат в составе эмиссионного слоя приводит к увеличению интенсивности электролюминесценции в 1.5-2 раза, а дальнейшая оптимизация гетероструктуры OLED позволяет достичь яркости  $75 \text{ Кд/м}^2$  при 14В, что является рекордным значением для OLED на основе КС тербия, нанесенных из раствора.

**Синтез и исследование гетерометаллических комплексов**  
 **$[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$**

**Билялова А.А.**

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

*E-mail: [bilyalova555@yandex.ru](mailto:bilyalova555@yandex.ru)*

Гетерометаллические  $3d-4f$  комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей  $d$ -металлов с аминокислотами, привлекают внимание благодаря своим магнитным и люминесцентным свойствам.

Ранее нами по результатам электронной спектроскопии поглощения установлено, что комплексный катион  $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$  образуется только для  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Далее показано, что концентрации не связанных в комплексный катион  $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  ниже предела обнаружения метода (ICP MS), а для  $\text{Nd}^{3+}$  степень связывания в комплекс составила 90%, что свидетельствует о его меньшей стабильности. Изучаемые комплексные катионы выделили в твердую фазу с противоионами  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  или  $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ . Изучение кристаллической структуры соединений показало, что  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексном катионе находится внутри икосаэдрической полости, образованной атомами кислорода фрагмента  $\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6$ . Данный супрамолекулярный агрегат обладает жесткой структурой и диаметр полости не изменяется при уменьшении ионного радиуса в ряду  $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . В кристаллах, комплексные катионы и анионы связаны посредством водородных  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  связей, образуя плотную упаковку.

Поскольку РЗЭ, имеющие радиус меньший, чем у  $\text{Nd}^{3+}$ , не могут образовывать изучаемый тип катиона, 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.

Полученные мольные соотношения РЗЭ в комплексах  $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показали, что  $\text{La}$  и  $\text{Ce}$  находятся исключительно в катионе, а  $\text{Pr}$  и  $\text{Nd}$  присутствуют не только в катионе, но еще и в анионе, следовательно, катион-анионные комплексы  $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Lu}, \text{Y}$ ) являются первым примером соединений с селективным распределением ионов лантанидов между катионными и анионными позициями в полиядерных комплексах с аминокислотами.



## Галогенидные и полигалогенидные комплексы Sb(V)

Бондаренко М. А.<sup>1,2</sup>

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>1</sup>

Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,

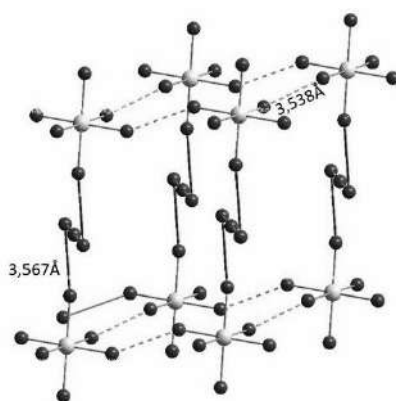
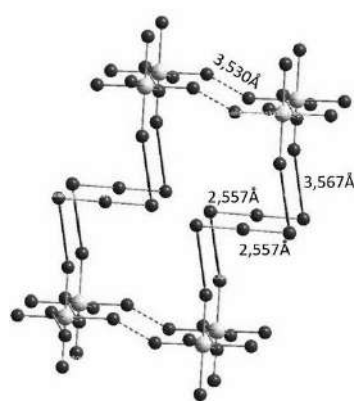
Новосибирск, Россия<sup>2</sup>

E-mail: [langus8431@gmail.com](mailto:langus8431@gmail.com)

В последнее время всё большее число исследователей интересуются галогенидными и полигалогенидными соединениями Sb, что можно объяснить разнообразием строения подобных веществ и перспективой использования: установлено, что галогенидные соли Sb(V) можно использовать в качестве компонентов для солнечных батарей. В данной работе приведены результаты работы над бромидными и полибромидными комплексами Sb(V).

Реакции между комплексными фрагментами  $[\text{SbBr}_6]^{3-}$  и различными производными пиридинового ряда в системе «вода-HBr» при добавлении  $\text{Br}_2$  могут привести к образованию полибромидных соединений. Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, а также проведён термический анализ посредством термогравиметрии. Для проведения анализов были синтезированы кристаллы тёмно-красного цвета. На рисунке представлена структура одного из полученных соединений, в котором имеются супрамолекулярные связи между анионами  $\text{Br}_3^-$  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 (3,64Å).

Все комплексы проявляют термическую стабильность в пределах 100-150°C<sup>[1]</sup>. По нашему мнению, различная термическая устойчивость обусловлена различным характером



катионных частей комплекса (N-протонированных и N-кватернизированных оснований).

Рис. 1. Структура (1,3,5-MePyH)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}

## Литература

1. S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, D. G. Samsonenko, E. Yu. Semitut, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, Journal of Molecular Structure, 2018. Vol. 1160. P. 102-106

Данная работа была выполнена при поддержке РФФ (Грант №14-23-00013)

**Синтез, структура и низкотемпературные равновесия в растворах  
изоцианид-фосфиновых комплексов хлорида палладия(II)**

**Булдаков А. В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st055690@student.spbu.ru](mailto:st055690@student.spbu.ru)*

Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [Pd]–(NHC) и ациклическими диаминокарбенами [Pd]–(ADC) являются одними из наиболее перспективных катализаторов в органическом синтезе [1]. Основной путь получения таких палладиевых комплексов основан на металлопрототируемом сочетании координированных изоцианидов с N-нуклеофилами [2], чем обусловлен высокий интерес к строению изоцианидных комплексов палладия и их поведению в растворе.

В работе синтезированы смешаннолигандные изоцианид-фосфиновые комплексы палладия(II) *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] (R = Cy **1**, *t*-Bu **2**, 2,2,4,4-tmbu **3**), изучено их строение в твердой фазе и растворе (ИК-спектроскопия, HR ESI<sup>+</sup>-MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР и PCA) и динамические процессы в растворах CDCl<sub>3</sub> и CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [3]:

1. **Экспериментально.** Определен изомерный состав (методами PCA и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P): соединения в твердой фазе и растворе существуют исключительно в форме *cis*-изомера. Кроме того, установлено, что в растворе *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNCy)(PPh<sub>3</sub>)] (**1**) в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при охлаждении наблюдается ингибирование конформационного перехода заместителя циклогексильного кольца из экваториального в аксиальное положения и наоборот, с преобладанием экваториальной формы (2:1 при –95 °C).

2. **Теоретически.** На основе квантовохимических расчётов установлены константы равновесия возможных реакций разложения комплексов **1–3**.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М. А. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33- 60123 мол\_а\_дк) и Совета по науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитнорезонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр СПбГУ» и «Образовательного ресурсного центра по направлению химия».

1. Kinzhalov M. A. et al. *Organometallics*, 2013, 32, 5212.
2. Kinzhalov M. A. et al. [\*Organometallics\*, 2016, 35, 218.](#)
3. Kinzhalov M. A., Buldakov A. V. et al. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017, 87, 2605.

**Исследование процесса разделения лантана и хрома из фосфорнокислых растворов при переработке хромитлантановых нагревателей**

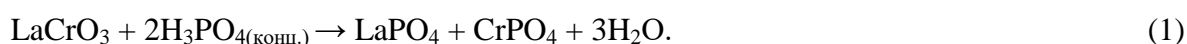
**Варкентин Д.В.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

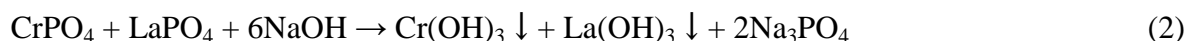
*Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия*

*E-mail: [darya.varkentin@yandex.ru](mailto:darya.varkentin@yandex.ru)*

В качестве исходного вторичного сырья для переработки взяты хромитлантановые нагреватели, которые были измельчены механическим воздействием до размера порядка нескольких десятых миллиметра. Хромит лантана был растворен в концентрированной фосфорной кислоте:



В исходном растворе лантан и хром находятся в трехвалентном состоянии, и их соединения проявляют одинаковую растворимость. При нейтрализации избыточной кислотности гидроксидом натрия до pH 7 в осадок выпадают гидроксиды лантана и хрома:



Осадок отделяется от раствора, в котором содержатся фосфат-ионы, и к нему приливается раствор гипохлорита натрия.

В растворе гипохлорит гидролизуетсся с образованием хлорноватистой кислоты и гидроксид-ионов, избыток которых приводит к образованию комплексного иона и растворению осадка гидроксида хрома [1]:



Гипохлорит натрия при нагревании начинает окислять хром до шестивалентного состояния по следующему уравнению:



После чего в осадке содержится гидроксид лантана, который отделяется от раствора на стадии фильтрации. Хромат-ионы остаются в растворе. Для более глубокого разделения проводится оксалатный аффинаж лантана.

В результате проведенных исследований удалось выделить лантан и хром из фосфорнокислого раствора, а также разделить данные элементы при помощи окислителя гипохлорита натрия. Данный способ экономичен и пригоден при переработке природного минерального сырья.

**Литература**

1. Якименко Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений. М., 1984.

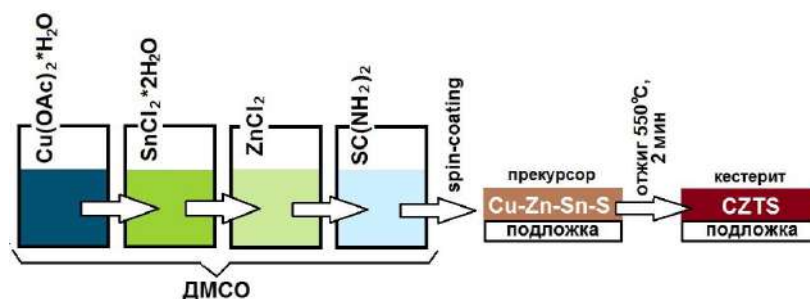
## Синтез тонких пленок CZTS методом CBD в среде диметилсульфоксида

Варушкин П. Э.<sup>1</sup>, Ракитин В. В.<sup>2</sup><sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт проблем химической физики, Черноголовка, РоссияE-mail: [py24@live.ru](mailto:py24@live.ru)

В последнее десятилетие активное исследование кестеритов состава  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) связано в первую очередь с тем, что данные вещества лишены ряда недостатков. В составе CZTS нет редких, дорогостоящих или высокотоксичных элементов, а технология получения жидкофазным методом (CBD) отличается своей дешевизной. Кестериты имеют высокий коэффициент поглощения света  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$  и оптимальную ширину запрещенной зоны  $E_g \sim 1.5 \text{ эВ}$ , что позволяет работать с очень тонкими слоями ( $\sim 2\text{-}3 \text{ мкм}$ ). При этом рекордное значение КПД батарей на их основе пока еще  $\sim 12\%$ , что далеко от теоретически возможного  $32\%$ . Причины этого явления до конца не известны и требуют обширного исследования таких веществ.

В данной работе исследовалось влияние концентрации меди в прекурсорном растворе ДМСО на химический состав и свойства тонких пленок CZTS, получаемых методом CBD. На схеме ниже представлены этапы последовательного растворения компонентов в ДМСО, нанесение раствора на подложку методом spin-coating и последующий отжиг при  $550^\circ\text{C}$  в течение 2 мин. За основу синтеза тонких пленок CZTS методом CBD использовалась методика, описанная в работе. В ходе исследования было установлено, что при варьировании концентрации меди в прекурсорном растворе в диапазоне от 0,564 до 1 моль/л все образцы обладали структурой кестерита, с незначительным содержанием примесной фазы сульфида олова.

Авторы выражают признательность д.ф.-м.н., проф. Новикову Г.Ф. и профессору Нанкинского университета Нao Xin за интерес к работе и полезные советы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект № 16-08-01234 и госзадания № 01201361850.



**Фотокаталитическое разложение родамина Б в присутствии диоксида титана,  
допированного октаэдрическими галогенидными кластерными комплексами  
молибдена**

**Вегнер М. В.**

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

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [vegnermargarita@gmail.com](mailto:vegnermargarita@gmail.com)*

В наши дни одной из наиболее острых проблем является проблема загрязнения воды органическими и неорганическими веществами. Одним из многообещающих способов устранения органических загрязнителей в воде является их фотокаталитическое разложение под воздействием солнечного света. Именно поэтому в настоящее время разработка экологически безопасных и эффективных фотокатализаторов является актуальной задачей.

Относительно недавно в литературе было продемонстрировано, что октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена проявляют достаточно высокую фотокаталитическую активность [1]. Однако основной проблемой применения таких комплексов является их слабая гидролитическая устойчивость, которая может быть решена путем включения кластерных комплексов в матрицу. В данной работе в качестве матрицы был выбран химически инертный и экологически безопасный диоксид титана  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаз, который также обладает фотокаталитической активностью. Комбинируя кластерные комплексы и анатаз, мы ожидали проявления синергетического эффекта.

Исходными кластерными комплексами выбраны  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ . В качестве методов получения материалов было использовано два подхода: (1) пропитка заранее полученного  $\text{TiO}_2$  раствором кластерного комплекса; (2) получение  $\text{TiO}_2$  в присутствии кластерного комплекса. Для изучения фотокаталитических свойств в качестве модельного красителя был выбран родамин Б, который проявляет высокую фотостабильность и хорошо растворим в воде. Наилучший результат показал анатаз, пропитанный кластерным комплексом  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ , в присутствии которого краситель разложился за 60 минут.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-03-00140.

**Литература**

[1] Alexandre Barras et. al. // Applied Catalysis B: Environmental 2012, Vol. 123-124, 1-8.

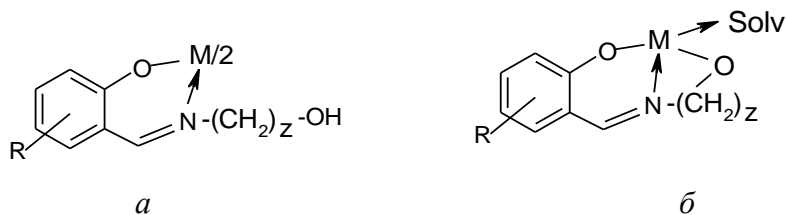
# Особенности синтеза и строения молекулярных и внутрикомплексных соединений диоксомолибдена(VI) с двухзамещенными салицилиденмоноэтанолиминами

Ганущак Ю.В., Абраменко В.Л.

Луганский государственный медицинский университет, г. Луганск, Украина

E-mail: [iyuliyag97@gmail.com](mailto:iyuliyag97@gmail.com)

Салицилиденалкогольимины ( $H_2L$ ) в реакциях с солями двухвалентных металлов образуют несколько типов металл-хелатов разного строения (а, б):



Менее известны комплексы молекулярного типа (аддукты)  $MX_n \cdot mH_2L$ . В развитие представлений о строении и свойствах комплексов диоксомолибдена(VI) с салицилиденалкогольимины нами осуществлен синтез молекулярных (МК) и внутрикомплексных соединений (ВКС) молибдена(VI) с двухзамещенными ( $R = 3,5-Cl_2$ ;  $3,5-Br_2$  и  $3-MeO-5-Br$ ) салицилиденмоноэтанолиминами ( $z = 2$ ), имеющие по данным элементного анализа состав  $MoO_2Cl_2 \cdot 2H_2L$  и  $[MoO_2L \cdot Solv]$  соответственно.

Взаимодействием диоксидхлорида молибдена с  $H_2L$  в среде бензол-эфир (1:1) при комнатной температуре получены МК  $MoO_2Cl_2 \cdot 2H_2L$  - аморфные гигроскопичные порошки от лимонного до желто-оранжевого цвета, электролиты в растворах полярных растворителей. Внутрикомплексные соединения  $[MoO_2L \cdot MeOH]$  получали кипячением метанольных растворов эквимольных количеств ацетилацетоната молибденила и соответствующего лиганда в течение 15-20 мин. ВКС  $[MoO_2L \cdot Solv]$  ( $Solv = ДМФА, ДМСО, пиридин, 2-(3-)-пиколины$ ) получены по аналогичной методике с добавлением в раствор реагирующих компонентов 2-3 мл соответствующих донорных растворителей.

Строение полученных комплексов обсуждено на основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структуры ВКС  $[MoO_2L \cdot Solv]$  ( $Solv = MeOH, пиридин$ ) определены, кроме того, методом РСА. Комплексы обоих типов содержат *цис*- $MoO_2$ -группу. В *транс*-позициях к оксо-атомам в структурах ВКС находятся N-атом лигандов  $L^{2-}$  и атомы O или N( $Solv$ ), в *цис*-позициях - O-атомы депротонированных OH-групп оксиазометинового и этаноламинного фрагментов. Лиганды в МК, по данным ИК-спектров, координированы через карбонильный атом кислорода хиноидной таутомерной формы салицилидениминов.

**Полигалогенидные комплексы Bi(III): от разнообразия структурных типов к необычным свойствам**

**Горох И.Д.<sup>1,2</sup>**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>1</sup>*

*Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия<sup>2</sup>*

*E-mail: [igpea95@gmail.com](mailto:igpea95@gmail.com)*

За последние годы координационные соединения, содержащие полигалогенидные лиганды, привлекают все больший интерес исследователей. Данный класс так называемых полигалогенидных комплексов металлов представляет собой так соединения, содержащие фрагменты  $[X_m]^{n-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в структуре. Однако, на данный момент при наличии довольно большого числа соединений, включающих полииодидные фрагменты, число соответствующих полибромидов ограничено. В данной работе мы представляем наши недавние достижения в химии полигалогенидных комплексов Bi(III).

Закономерным образом реакции между комплексными фрагментами  $[BiX_6]^{3-}$  ( $X = Br, Cl$ ) и различными органическими азотсодержащими катионами в системе «вода-NH» в присутствии  $X'_2$  ( $X' = Br, I$ ) могут привести к образованию различных полигалогенидных соединений. Так, для класса полибромидов в ходе работы было изучено 6 различных структурных типов комплексов (рис.1); характеристика соединений происходила методами РСА, РФА, ТГА/МС. Термограммы большинства соединений демонстрируют удаление фрагмента с  $M=160$  г/моль (что соответствует молекуле  $Br_2$ ) в диапазоне 120-150°C. Также была проведена серия квантово-химических расчетов некоторых полигалогенидвисмутатов: в результате, оцененная энергия связывания  $Br_{2\text{мост}}-Br_{\text{лиганд}}$  составляет от 10 до 15 кДж/моль.<sup>[1]</sup>

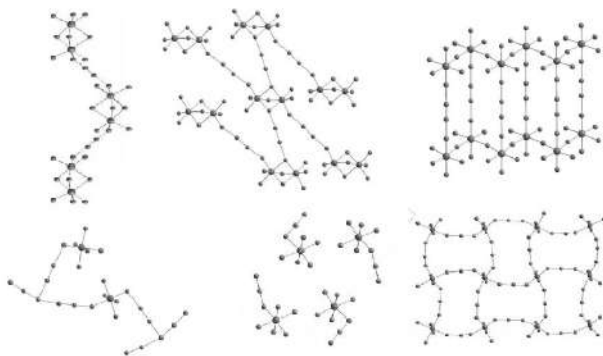


Рис.1 Структурные типы различных анионных полибромидных комплексов Bi(III)

**Литература**

1. S.A. Adonin, I.D. Gorokh, et al., Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 4925–4929

Данная работа была выполнена при поддержке РНФ (Грант № 14-23-00013)



**Разнолигандные комплексы карбоксилатов РЗЭ с аминлигандами: синтез,  
кристаллическая структура, применение в MOCSO**

**Гребенюк Д.И.**

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

*E-mail: [dimitrygrebenyuk@gmail.com](mailto:dimitrygrebenyuk@gmail.com)*

Карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются для синтеза материалов на основе оксидов и фторидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора метал-органических прекурсоров (MOCSO). При этом важными задачами становятся разработка новых метал-органических прекурсоров и изучение процессов комплексообразования в их растворах. Объектом этого исследования являются разнолигандные комплексы (РЛК) трифторацетатов, пентафторпропионатов и пивалатов РЗЭ (Htfa — трифторуксусная кислота, Hpfp — пентафторпропионовая кислота, Hpiv — пивалевая кислота) с диэтиленetriамином (deta).

Синтез РЛК проводили на воздухе или в атмосфере сухого аргона. Для Ln(tfa)<sub>3</sub> и Ln(pfp)<sub>3</sub> (где Ln — легкий РЗЭ) получены либо гели, либо кристаллические полиядерные гидроксокластеры, что говорит о протекании ступенчатого гидролиза в растворе. Ln(tfa)<sub>3</sub> и Ln(pfp)<sub>3</sub> (где Ln — тяжелый РЗЭ) взаимодействуют с deta без гидролиза, образуя РЛК [Ln(tfa)<sub>2</sub>(deta)<sub>2</sub>](tfa) (Ln = Y, Dy-Lu), [Ln(pfp)<sub>2</sub>(deta)<sub>2</sub>](pfp) (Ln = Er-Lu), Ln(pfp)<sub>3</sub>(deta) (Ln = Y, Ho), Ln(pfp)<sub>3</sub>(deta)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) (Ln = Tb, Dy). РЛК воспроизводимо синтезированы и охарактеризованы. Стабильность структурного фрагмента [Ln(tfa)<sub>2</sub>(deta)<sub>2</sub>](tfa) (Ln = Y, Dy-Lu) получила объяснение за счет квантовохимических DFT-расчетов (B3LYP/TZVP). Раствор [Y(tfa)<sub>2</sub>(deta)<sub>2</sub>](tfa) был успешно использован в качестве прекурсора для осаждения гексагонального β-NaYF<sub>4</sub> [1].

В синтезах РЛК пивалатов с deta удалось выделить негидролизированные La(piv)<sub>3</sub>(deta)<sub>2</sub>, [Ln(piv)<sub>2</sub>(deta)<sub>2</sub>](piv) (Ln = Tm, Yb), Lu<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(deta)<sub>2</sub> и установить их кристаллическую структуру. В определенных условиях для элементов середины ряда были выделены кристаллические гидроксокластеры, содержащие флюоритоподобный октаэдрический фрагмент Ln<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Устойчивость таких кластеров для элементов середины ряда РЗЭ была предсказана квантовохимическими расчетами (PBE96/4-31).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00923).

**Литература**

[1] Grebenyuk D., Ryzhkov N., Tsymbarenko D. Mixed-ligand complexes of heavy lanthanide trifluoroacetates with diethylenetriamine // Journal of Fluorine Chemistry. 2017. n. 202 p. 82–90.



## **Ферментативный синтез гидроксиапатита в растворе и гидрогелевых средах**

***Долгова В.К.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [varya.dolgova@mail.ru](mailto:varya.dolgova@mail.ru)*

В настоящей работе ферментативным методом был синтезирован гидроксиапатит из раствора глицерофосфата кальция, а затем получены композиты гидрогель/гидроксиапатит. В основе этого метода лежит ферментативный гидролиз глицерофосфата щелочной фосфатазой с последующим формированием твердой фазы осадка гидроксиапатита в присутствии ионов кальция.

Синтез в растворе запускали добавлением щелочной фосфатазы к раствору глицерофосфата кальция. Композиты получали, помещая гидрогели с иммобилизованной щелочной фосфатазой в раствор глицерофосфата кальция. Образцы гидроксиапатита, синтезированные в растворе, и гидрогелевые композиты были охарактеризованы методами трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Во всех случаях происходит образование сферических агрегатов гидроксиапатита. Было показано, что локализация образующейся твердой фазы в композитах зависит от природы геля и концентрации щелочной фосфатазы в нем. Средний размер частиц составляет 2.71 мкм в растворе, 0.98 мкм в случае агарозного гидрогеля и 1.74 мкм в случае альгинатного гидрогеля. Для всех образцов наблюдается ярко выраженный рельеф поверхности, что может свидетельствовать о кристалличности образцов.

Для различных образцов, синтезированных из растворов, было определено соотношение кальций/фосфор. Анализ проводили с помощью методов энергодисперсионного микроанализа и спектрофотометрии. Было показано, что в результате ферментативного синтеза происходит формирование осадка с соотношением  $Ca/P = 1.4-1.5$ , существенно отличающимся от такового в гидроксиапатите (1.67). Причем по мере протекания гидролиза происходит уменьшение этого соотношения, что может быть связано с обеднением реакционной среды по кальцию в процессе осаждения.

Таким образом, были выбраны условия для синтеза и проведён синтез гидроксиапатита ферментативным гидролизом глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в гидрогелевой среде и растворе. Сделано предположение, что со временем происходит перекристаллизация аморфных фосфатов кальция в нанокристаллический гидроксиапатит.

## **Окислительная функционализация азотзамещенных малослойных графитовых фрагментов**

**Екимов М.С., Архипова Е. А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ypa123net@mail.ru](mailto:ypa123net@mail.ru)*

Малослойные графитовые фрагменты (МГФ) благодаря своим уникальным свойствам находят применение в катализе, в устройствах хранения энергии, в качестве композитных материалов. Среди основных методов модификации свойств материала выделяют гетерозамещение и поверхностную функционализацию кислотами-окислителями. Введение в структуру атомов азота изменяет электронные свойства материала, в то время как обработка азотной кислотой способствует формированию различных поверхностных кислородсодержащих групп.

В настоящей работе исследовано влияние окисления на морфологию, поверхностный состав азотдопированных МГФ (N-МГФ). Полученные пиролизом ацетонитрила N-МГФ были функционализированы в течение 0,5 – 5 часов путем кипячения в концентрированном растворе азотной кислоты с почасовым отбором проб. Методом ПЭМ установлено, что в процессе окисления морфология графитовых фрагментов претерпевает значительные изменения: ранее структурированные слои углерода разрушаются и деформируются. Увеличение дефектности подтверждено данными КР-спектроскопии: окисление приводит к росту отношения интенсивностей линий  $I_D/I_G$ . Методом РФЭС установлено, что общее содержание кислорода резко растет и достигает постоянного значения 21 ат.% при 1 ч окисления, в то время как общее содержание азота падает, при этом наблюдается рост окисленных форм азота и уменьшение доли замещающего, пиррольного и пиридинового N.

Введение атомов азота в структуру углеродных слоёв значительно улучшает ёмкостные характеристики N-МГФ, исследованных в качестве электродных материалов в составе суперконденсаторных сборок. Полученные значения ёмкости для N-МГФ составили 145 Ф/г и 120 Ф/г при использовании в качестве электролитов растворов ионных жидкостей  $N^+Me_4TFSI^-$  и  $N^+Et_4TFSI^-$  в ацетонитриле соответственно, что значительно превосходит значения, характерные для недопированных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06439 офи\_м.

## **Синтез и лазерная модификация щелочных ниобофосфатных стёкол**

***Елистратова А.А.<sup>1</sup>, Калиничев А.А.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [anastasia0905@yandex.ru](mailto:anastasia0905@yandex.ru)*

Лазерная модификация материалов позволяет изменять их физико-химические и функциональные свойства. В зависимости от наблюдаемого эффекта лазерно-индуцированного изменения структуры материала, показателя преломления, коэффициента поглощения, создаваемые материалы могут быть востребованы в оптике, оптоэлектронике нелинейной оптике и т.д.

Фосфатные стёкла привлекают всё большее внимание не только за счёт своего практического применения, но и в связи с исследованиями лазерно-индуцированной диффузии ионов щелочных металлов, механизм которой до сих пор не до конца изучен. Воздействие лазерного излучения вызывает миграцию ионов в стекле и, как следствие, изменение структуры материала.

В настоящей работе проведён синтез стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_3$ . Структурные особенности полученных стекол исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

При воздействии сфокусированным излучением фемтосекундного лазера (длина волны генерации 800 нм, длительность импульсов 150 фс, частота следования импульсов 76 МГц, средняя мощность 200 мВт) на объем стекла наблюдается: образование центров окраски, миграция ионов щелочных металлов. Центры окраски образуются в результате захвата анионными вакансиями свободных электронов, образовавшихся в результате многофотонной ионизации стекла. При этом, образовавшиеся в фокальной области лазерного излучения электроны проводимости мигрируют в соседние области стекла в результате градиента концентрации. Кроме того, при взаимодействии свободных электронов с атомами происходит локальный нагрев. Таким образом, в локальной области стекла образуется градиент температуры и электрического потенциала, в условиях которых наблюдается миграция ионов щелочных металлов. Данные результаты подтверждаются экспериментальными данными по термодиффузии ионов в исследуемых стеклах. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм лазерно-индуцированной диффузии ионов щелочных металлов в ниобофосфатных стеклах.

**Разнолигандные комплексы иридия (III): синтез, строение, оптические и электрохимические свойства**

**Жаринова И.С., Миронов И.М., Долженко В.Д., Беззубов С.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ira2526@yandex.ru](mailto:ira2526@yandex.ru)*

В комплексах иридия (III) относительно легко можно варьировать лиганды, тем самым изменяя оптические свойства комплексов, в том числе спектр поглощения. В связи с этим, комплексы иридия (III) рассматривают в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для солнечных элементов. Исходя из этого, к ФС предъявляют ряд требований, важными являются наличие лиганда с "якорной" группой, широкий спектр поглощения и высокие коэффициенты экстинкции в видимой области. Ранее в нашей лаборатории изучали комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенил-бензимидазолами и показали, что соединения с этими донорными лигандами могут быть использованы как ФС. Однако полученные комплексы имели слишком высокие окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) и были положительно заряжены. Чтобы понизить ОВП качестве «якорного» лиганда выбраны – производные дибензоилметана – (1-(3-метоксикарбонилфенил)-3-фенилпропан-1,3-дион, 1-(3-метоксикарбонилфенил)-3-тиофенпропан-1,3-дион), – комплексы с которыми являются нейтральными.

В настоящей работе получена серия комплексов иридия (III) с бензимидазолами с различными донорными и акцепторными заместителями  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{A}]$ , где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-бензимидазол (R = H, Cl, OMe, NO<sub>2</sub>), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил) бензимидазол, 1-фенил-2-тиофенбензи-мидазол, 2,5-дифенилоксазол, 2-фенилпиридин и A = 1-(3-метокси-карбонилфенил)-3-тиофенпропан-1,3-дион). Все полученные лиганды идентифицированы по спектрам <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР. Промежуточные и конечные комплексы Ir(III) охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения (ESI) и PCA. Разработана методика гидролиза сложноэфирной группы дикетонового лиганда с образованием соответствующей тетрабутиламмонийной соли.

По данным циклической вольтамперометрии увеличение электрон-донорных свойств заместителей в 2-арилбензимидазоле от -Cl к -OMe приводит к уменьшению ОВП ( $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$ ). Оптические свойства комплексов Ir (III) изменяются немонотонно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).

## Композитные наночастицы CdSe-Pd-CdSe

*Злобин А.Б.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [zlobinabchem@gmail.com](mailto:zlobinabchem@gmail.com)*

Квантовые точки (КТ) – полупроводниковые нанокристаллы, размеры которых ограничены в пространстве по всем трем направлениям Боровским радиусом экситона. В зависимости от размера квантовых точек проявляется квантово-размерный эффект, вследствие чего КТ обладают специфическими оптическими и электрическими свойствами [1].

Легированные ионами переходных металлов квантовые точки потенциально могут быть использованы при медицинских исследованиях в качестве люминесцирующих меток, а также при производстве дисплеев и солнечных батарей. Преимущество легированных КТ перед традиционными заключается в том, что за счет легирования может быть достигнута большая фото-стабильность и устойчивость на воздухе, помимо этого снижена токсичность КТ, что является немаловажным фактором при использовании в медицине [2].

Были проведены синтезы с различными количествами прекурсора  $\text{PdCl}_2$ . Целью работы было получить легированные КТ. Проведенное исследование показало, что при определенной концентрации прекурсора  $\text{PdCl}_2$  были получены уникальные композитные наночастицы CdSe-Pd-CdSe, а не легированные КТ CdSe. Это было подтверждено методами спектроскопии люминесценции и поглощения, электронной дифракции и ПЭМВР. Данные композитные наночастицы могут представлять интерес для фотокатализа, особенно с участием водорода.

## Литература

[1] Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин // Методические материалы 2007, Москва

[2] D. J. Norris // Science. 2008., 319, P. 1776-1779

**Новые сверхпроводники на основе эндоэдрических кластеров галлия  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21-x}\text{E}_x$   
(E = Ch, As, Sn): синтез, кристаллическая структура и транспортные свойства**

**Зубцовский А.О.**

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

*E-mail: [zubeinstein@gmail.com](mailto:zubeinstein@gmail.com)*

В классе полярных интерметаллидов существуют соединения, которые могут обладать необычными транспортными и магнитными свойствами, в отличие от большинства интерметаллидов, которые часто являются диамагнитными или Паули парамагнитными металлическими проводниками. Так, среди полярных интерметаллидов известны сверхпроводники на основе эндоэдрических кластеров галлия, например,  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  [1],  $\text{ReGa}_5$  [2] и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20.5}\text{S}_{0.5}$  [3], с критическими температурами  $T_c = 9.7$  К, 2.3 К, 5.4 К, соответственно. Кристаллическая структура таких интерметаллидов построена из полиэдров (эндоэдрических кластеров), в которых атомы  $4d$  или  $5d$  металлов окружены атомами галлия с координационным числом от 9 до 14. Из литературы известно, что для сверхпроводников на основе эндоэдрических кластеров существует зависимость между числом валентных электронов (ЧВЭ), приходящихся на атом  $d$ -металла, способом упорядочения кластеров в структуре и сверхпроводящими свойствами [2]. Таким образом, варьирование ЧВЭ для определённого соединения может влиять на значение критической температуры  $T_c$ . Поэтому в настоящей работе для интерметаллидов  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21-x}\text{E}_x$  исследовали влияние гетеровалентного замещения на транспортные свойства полученных соединений.

В настоящей работе методом ампульного синтеза были получены новые соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21-x}\text{E}_x$  для E = S, Se, Te, As, Sn. Установлено, что замещение  $p$ -элементов происходит в разные кристаллографические позиции галлия. Измеренные температурные зависимости сопротивления и теплоемкости полученных соединений свидетельствуют о наличии сверхпроводящих свойств в области низких температур.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 17-13-01033.

**Литература**

- [1] Bezinge A. et al. On the existence of binary  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  and its properties. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. 27-31.
- [2] Xie W. et al. Endohedral gallide cluster superconductors and superconductivity in  $\text{ReGa}_5$ . // PNAS. 2015. E7048–E7054.
- [3] Andruszkiewicz R. et al. Phase equilibria in the Mo-Ga-S system at 1073 K. // J. Less-Common Met. 1988. V. 138. P. 87-93.

**Пигменты на основе виллемита  $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$  ( $M=Cu, Ni$ )****Иванова И.В.**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
Институт естественных наук и математики, химический факультет, Екатеринбург,  
Россия

E-mail: [iwanova.irina21@yandex.ru](mailto:iwanova.irina21@yandex.ru)

Матрица виллемита может использоваться для получения керамических пигментов при замещении ионов цинка атомами переходных металлов. Нами разработан технологический регламент получения  $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$  ( $M=Cu, Ni$ ) золь-гель и твердофазным методами синтеза. Золь-гель медьзамещенного и никельзамещенного силиката цинка был приготовлен при смешении ТЭОС и спиртовых растворов  $Ni(CH_3COO)_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2$  и  $Zn(CH_3COO)_2$  при  $65^\circ C$ . Процесс гелеобразования проходил в течение 2 часов. Полученный прекурсор подвергали постадийному отжигу в течение 10 часов. Размер частиц полученных образцов при твердофазном синтезе составили 3-5 мкм, при золь-гель методе 1-2 мкм. Твердофазный синтез проведен по стандартной керамической технологии. Методом РФА (метод Ритвелда) показано, что максимальная емкость медьзамещенного силиката цинка определяется величиной  $x=0.075$ .

**Таблица 1** – Параметры элементарной ячейки твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ 

x	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
0	13.928	9.302	1562.9
0.025	13.922	9.313	1563.3
0.050	13.927	9.305	1562.9
0.075	13.928	9.303	1563.0

Коэффициенты термического расширения образцов из области твердого раствора медьзамещенного силиката цинка мало отличаются друг от друга и лежат в интервале  $(8.8-9.0) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

**Таблица 2** – Параметры элементарной ячейки  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ 

x	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
0	13.923	9.303	1561.8
0.05	13.918	9.306	1561.5
0.10	13.914	9.310	1560.9
0.15	13.908	9.314	1560.3

Была определена максимальная емкость катионного замещения твердого раствора  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ , при которой ( $x=0.15$ ).

Температура плавления образцов из области твердых растворов меняется от 1512 ( $x=0$ ) до  $1507 \pm 5^\circ C$ .



## **Очистка раствора хлорида лития от примесных элементов сорбционным методом**

***Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., Рудских В.В.***

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озерск Челябинская область, пр. Ленина 31*

*E-mail: [cpl@po-mayak.ru](mailto:cpl@po-mayak.ru)*

Сорбционный метод находит широкое применение в химической технологии, в том числе в качестве метода глубокой очистки водных растворов солей от сопутствующих примесей. Наиболее часто используемой на практике характеристикой, отражающей сорбционную способность ионитов, является коэффициент распределения. Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность применения сорбента для решения конкретных практических задач.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности очистки раствора хлорида лития от растворимых примесей сорбционным методом.

Сорбционный эксперимент проводили в статических условиях. В качестве сорбентов использованы сильнокислотные (Токем-140, Токем-308/545, КУ 2-8), слабокислотные (Токем-200), смешанные фосфорсодержащие (Purolite S957) и хелатные катиониты (Amberlite IRC-748, Purolite S930) в  $H^+$ - и  $NH_4^+$ -форме. В качестве раствора имитатора использован раствор хлорида лития (массовая концентрация  $Li$  около  $7 \text{ г/дм}^3$ ), в который вносили соли примесных элементов (Na, K, Ca, Mg, Cu, Ni, Ti, Zn, Al, Fe, Cr, Mn; концентрация примесей около  $0,2 \text{ г/дм}^3$ ). Для корректировки величины pH раствора использовали 25% водный раствор LiOH.

Установлено, что значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции резко меняются в зависимости от химического состава исходного раствора (количества компонентов). В частности, извлечение ионов щелочных металлов (Na, K) невозможно из водных многокомпонентных растворов на фоне макроколичеств лития.

В результате проведенных исследований выявлено, что в кислом растворе хлорида лития примеси находятся в растворимой форме и их удаление не представляет сложности. Для очистки кислого раствора хлорида лития от ионов щелочно-земельных (Ca, Mg) и цветных металлов (Al, Fe, Cu, Ni, Zn, Ti, Cr, Mn) наиболее перспективным представляется использование сорбента Purolite S957 в  $H^+$ -форме. Для удаления из раствора примесей Cu и Fe наиболее эффективны хелатные сорбенты (Amberlite IRC-748 и Purolite S930).

В слабощелочном растворе хлорида лития большинство примесей переходят в нерастворимое состояние и образуют низкокristаллический осадок. Для удаления растворимых примесей возможно использование катионита Purolite S957 в  $H^+$ -форме.



**Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с  
клатратоподобными структурами**

**Игнатьев И.А., Плохих И.В.**

*Московский государственный университета имени М.В. Ломоносова, факультет наук о  
материалах, Москва, Россия,*

*E-mail: [iv.ignatyev@yandex.ru](mailto:iv.ignatyev@yandex.ru)*

Интерметаллические соединения с клатратоподобной структурой активно изучаются благодаря спектру интересных для практического применения свойств. Типичным примером является недавно обнаруженный структурный тип  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ , который включает, кроме основоположника, только два соединения –  $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  и  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$ . Интересно, что  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  является ферромагнетиком при температуре ниже 17.3 К [1].

Целью работы было исследование твердых растворов на основе соединений, принадлежащих к структурному типу  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ , чтобы выявить закономерности, влияющие на возможности замещения, а также понять влияние легирования на свойства.

В  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  Eu и As могут полностью замещаться на Sr и Sb, соответственно, и до 45% Cu может замещаться на Ni (на Fe и Co – до 20% [2]). Твердые растворы замещения на основе  $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  оказываются значительно уже. Исследование замещения в позиции меди антимонида  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$  показало противоположную тенденцию: никель практически не замещает медь, а железо, марганец и хром встраиваются в кристаллическую решетку.

Магнитные измерения показывают, что при введении никеля в структуру арсенида европия температура ферромагнитного перехода увеличивается. Так, для образца  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{42}\text{Ni}_2\text{As}_{23}$  температура Кюри составляет 20.85 К [3]. В случае допирования меди железом соединение ведет себя, как парамагнетик.

**Литература**

[1] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Schnelle W., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Batuk D., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Curfs C., Grin Yu., Shevelkov A.V. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 11173-11184.

[2] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Grin Yu., Shevelkov A.V. // XVIII International conference on «Crystal chemistry, X-Ray diffraction and spectroscopic studies of minerals»: October, 13-15 2014, Yekaterinburg, Russia, Book of abstracts. P. 208-209.

[3] Plokhikh I.V., Charkin D.O., Verchenko V.Yu., Ignatyev I.A., Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. // Materials 2016. V. 9. I. 7. P. 587-601.

**Магнитоактивные материалы на основе наночастиц кобальта в матрице  
гиперразветвленных полимеров**

**Камбулова С.С., Россова А.А., Медведева О.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.*

*А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [sofya12k@mail.ru](mailto:sofya12k@mail.ru)*

Магнитные наночастицы кобальта обладают широким спектром практического применения в таких областях как биотехнология, медицина и фармация, могут быть использованы в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), для осуществления направленного транспорта лекарственных средств, а также в качестве противораковых препаратов. Устойчивость, морфология и физико-химические свойства коллоидных наночастиц в значительной степени определяется природой и характеристиками соединений-стабилизаторов. В данной работе представлены возможности использования гиперразветвленного полиэфирополиола третьей генерации (**ВН30**), содержащего на поверхности 32 гидроксильных функциональных групп, в качестве стабилизатора магнитных наночастиц кобальта. Методом химического восстановления хлорида кобальта в среде полимера-стабилизатора раствором тетрагидробората натрия синтезированы магнитные наночастицы кобальта **Co/ВН30**.

Первой стадией синтеза является предорганизация ионов **Co (II)** в среде **ВН30** с образованием трех основных «комплексных» форм при мольных соотношениях **Co(II): ВН30** 13:1, 18:1, 32:1. В электронных спектрах поглощения с увеличением доли полимера в смеси, наблюдается смещение максимума полосы поглощения от 510 нм до 514 нм. Методом анализа траекторий наночастиц (NTA) установлено, что все комплексные формы существуют в водном растворе в виде ассоциатов, гидродинамический диаметр которых  $119 \pm 6.5$  нм. Второй стадией синтеза **Co/ВН30** являлось восстановление систем **Co(II):ВН30** 32:1. В электронных спектрах поглощения, в зависимости от условий синтеза, полоса плазмонного резонанса наблюдалась в области 272 нм и 361 нм, что характерно для металлической и оксидной фазы наночастиц кобальта, и было подтверждено методом рентгенофазового анализа. Сопоставляя данные РФА и ИК-спектроскопии, установлено, что наночастицы находятся внутри полимерной матрицы. **Co/ВН30** обладают сферической формой и диаметром 10-20 нм. Образцы **Co/ВН30** проявляет суперпарамагнитные свойства, петля гистерезиса наблюдается при температуре ниже 300 К, температура блокировки составляет 320 К. Полученные результаты будут использованы для создания новых МРТ-диагностических реагентов на основе магнитных наночастиц кобальта.

## Роль состава стекла в образовании наночастиц золота (AuNPs) в стеклах $K_2O-PbO-SiO_2$

**Каралаш С.А., Краснобров В.Д.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sergei-karalash@mail.ru](mailto:sergei-karalash@mail.ru)*

Хотя тройная система силикатных стекол  $K_2O-PbO-SiO_2$  хорошо известна и коммерчески доступна, ее структурная модель еще не разработана. В настоящее время бинарная система  $PbO-SiO_2$  рассматривается как система двух стеклообразователей, где каркас  $[SiO_4]$  непрерывно заменяется каркасом из пирамид  $[PbO_x]$  ( $x=3-4$ ). Оксид калия является модификатором, который разрушает каркас диоксида кремния при более низком содержании свинца, чем в бинарной системе. С целью изучения зависимости образования AuNPs от состава стекла нами была синтезирована серия стекол с различным содержанием компонентов. Для варки стекла была составлена шихта на основе  $K_2CO_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $KNO_3$ , в которую было добавлено 0,05%  $SnO_2$  (сверх массы шихты). Золото вводилось в шихту в виде  $H[AuCl_4]$ . Стекла варили в электропечи при температуре 1500-1550<sup>0</sup>С. По данным ICP-MS анализа количество золота в стекле в 1,85-3,28 раз меньше чем в исходной шихте. Это объясняем тем, что часть золота в процессе варки улетучилась. Было показано, что цвет стекол с различным содержанием свинца (10-40%  $PbO$ ) изменяется от красного до красновато-коричневого. Образование AuNPs в стекле, содержащем 40%  $PbO$ , происходит спонтанно без дополнительной термообработки (самонаведение). Мы объясняем это структурными изменениями в стеклофазе. В высокосвинцовых стеклах пик плазмонного резонанса смещается в низкочастотную область при продолжительном наведении или повышении температуры, тогда как в стеклах с содержанием  $PbO$  до 30% (масса) такая же термообработка приводит к батохромному сдвигу плазмона AuNPs. Так, при нагревании стекла содержащего 40%  $PbO$  (600<sup>0</sup>С, 1ч) полоса плазмонного резонанса составляет 538 нм. После термообработки при 750 ° С в течение 2 часов происходят сдвиг частоты плазмонного резонанса до 514 нм.

Таким образом нами показано, что размер AuNPs определяется содержанием свинца в стеклофазе, то есть окраска стекла напрямую зависит как от состава, как и от условий термообработки.

**Ультратонкая популяция коллоидных наночастиц CdSe: рост и особенности пространственной формы**

***Карлова Д.А.***

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

*E-mail: [dashutakarlova@mail.ru](mailto:dashutakarlova@mail.ru)*

Квазидвумерные полупроводниковые наночастицы, выращенные коллоидными методами, привлекают к себе все больший интерес, благодаря квантово-размерным эффектам в их электронных свойствах, которые характерны так же для эпитаксиальных квантовых ям. Изменяя размер таких частиц, можно контролировать длину волны люминесценции и поглощения, что представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Среди возможных сфер применения можно выделить солнечные элементы, катализ, оптоэлектронику и т.п.

Параметры, определяющие толщину получаемых наночастиц, до конца не изучены. В связи с чем в рамках данной работы впервые были разработаны условия препаративного синтеза квазидвумерных наночастиц CdSe в системе октадецен – ацетат кадмия – олеиновая кислота в атмосфере аргона при температурах роста 110-200°C с использованием триоктилфосфинселенида в качестве прекурсора селена. Получены квазидвумерные наночастицы CdSe с длиной волны первого экситонного максимума 396 нм. Температурная зависимость роста была проанализирована с использованием спектроскопии поглощения. Путем тщательного подбора условий синтеза удалось избавиться от примесной популяции с длиной волны первого экситонного максимума 463 нм. По данным электронной микроскопии была установлена морфология полученных наночастиц, которые представляют собой свернутые прямоугольные пластины, диаметры свертков составили порядка 10 нм, а так же был рассчитан их приблизительный латеральный размер, который составил 150 нм. Помимо этого данные ПЭМ позволили установить зависимость между природой конечного 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.

Таким образом в настоящей работе были поставлены и впервые достигнуты цели по разработке условий препаративного синтеза и изучению уникальных свойств полученных образцов.

## **Взаимодействие с водородом интерметаллических соединений $\text{ZrMoV}$ и $\text{ZrMo}_{1.5}\text{V}_{0.5}$ .**

**Качалова Л.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [roubbert@gmail.com](mailto:roubbert@gmail.com)*

Интерметаллические соединения являются перспективными материалами для компактного и безопасного хранения водорода. В настоящей работе проводили синтез гидридных фаз интерметаллических соединений (ИМС)  $\text{ZrMoV}$  и  $\text{ZrMo}_{1.5}\text{V}_{0.5}$  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 анализа установлено, что при образовании гидридов, после упорядочения водорода в кристаллической решетке, произошло образование сверхструктуры и кубическая решетка исходных соединений  $\text{ZrMoV}$  и  $\text{ZrMo}_{1.5}\text{V}_{0.5}$  трансформировалась в тетрагональную [1, 2].

Нейтронографическое исследование проводили на дейтерированных образцах для снижения сильного некогерентного рассеяния атомов водорода. Нейтронографические данные позволили установить позиционные параметры атомов дейтерия в металлической матрице гидридов.

### **Литература**

- [1] Irodova A.V., 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] Somenkov V.A, Irodova A.V. Lattice structure and phase transitions of hydrogen in intermetallic compounds // J. Less-Com. Met. 1984. V. 101. P. 481-492.

## Использование нековалентных взаимодействий для создания супрамолекулярных структур на основе изоцианидных комплексов платины(II)

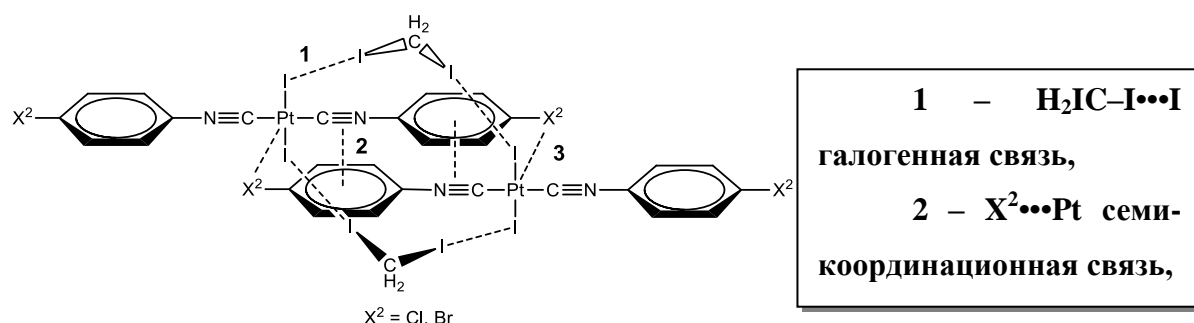
Кашина М.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st040562@student.spbu.ru](mailto:st040562@student.spbu.ru)

Инженерия кристаллов – одно из наиболее перспективных и исследуемых направлений в наше время. С её помощью возможно построение супрамолекулярных конструкций, молекулы в которых связаны нековалентными взаимодействиями. В качестве таких взаимодействий могут выступать галогенные связи (ХВ) – вид нековалентных взаимодействий, в которых атом галогена является акцептором электронной плотности [1].

В этом отношении изоцианидные комплексы металлов платиновой группы являются перспективными строительными блоками в инженерии кристаллов из-за их плоскоквадратной геометрии и малой скорости *цис-транс* изомеризации. В работе синтезирован ряд из 9 комплексов платины с галогензамещёнными изоцианидами  $[PtX^1_2(CNC_6H_4X^2)_2]$  ( $X^1 = Cl, Br, I$ ,  $X^2 = Cl, Br, I$ ). Соединения содержат как донор ( $X^2$ ), так и акцептор ( $X^1$ ) галогенной связи, определяющие направление самосборки супрамолекулярных конструкций. Кроме того, установлено, что набор супрамолекулярных структур может быть расширен сокристаллизацией с такими донорами галогенной связи, как  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  и т.д.



Строение полученных структур изучено методом монокристалльного РСА. В работе установлены закономерности, позволяющие прогнозировать нековалентные взаимодействия и строение супрамолекулярных структур в зависимости от атомов галогенов в комплексах.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М. А. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33- 60123 мол\_а\_дк) и Совета по науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

1. Cavallo G. et al. The halogen bond //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 4. – С. 2478-2601.

**Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства**

**Кендин М.П., Цымбаренко Д.М.**

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

*E-mail: [mr.kendin@mail.ru](mailto:mr.kendin@mail.ru)*

В настоящее время в литературе большое внимание уделяется координационным соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ). Одним из классов координационных соединений РЗЭ являются алифатические карбоксилаты. Ранее было показано, что эти соединения являются удобными прекурсорами для нанесения тонких пленок оксидов РЗЭ из раствора, а также могут быть использованы в дизайне координационных полимеров. Однако наиболее полные структурные данные имеются только для ацетатов и пивалатов РЗЭ. Поэтому цель данной работы — исследование состава, термического поведения и структуры пропионатов РЗЭ и их разнолигандных комплексов с полиаминами, а также установление зависимости этих характеристик от радиуса центрального иона.

В рамках работы для всех РЗЭ (кроме Sc, Ce и Pm) были синтезированы сольваты общего состава  $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$  ( $x = 0-2$ ;  $y = 0-0.25$ ) посредством растворения карбонатов РЗЭ в водном растворе пропионовой кислоты (HProp). Для данных сольватов методами РФА, ИК-спектроскопии и ТГА в воздушной атмосфере был определен состав и изучено термическое поведение.

Для всех лантанидов в ряду Sm–Ho доказано существование структуры  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_3]_2 \cdot 0.5\text{HProp}$ , ранее описанной только для Dy. Посредством полнопрофильного уточнения порошковых рентгенограмм определены параметры решетки выделенных соединений. Также показано, что пропионаты Y, Er–Lu выделяются из раствора в виде моногидратов. В литературе описаны два структурных типа  $\text{LnProp}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\alpha$ -фаза (Y) и  $\beta$ -фаза (Yb и Lu). Методом РФА доказано существование  $\alpha$ -фазы для Yb и  $\beta$ -фазы для Y и Tm.

Безводные пропионаты РЗЭ были синтезированы методом термической сушки соответствующих сольватов. Для дальнейшего изучения структуры безводных пропионатов предполагается выращивание монокристаллов сольвотермальным методом.

Полученные безводные пропионаты иттрия и тулия были успешно использованы для синтеза комплексов с диэтилентриамином (DETA). Получены монокристаллы, с которых будет выполнен РСА. Полученные комплексы легко гидролизуются на воздухе, что позволяет их использовать в качестве прекурсоров для нанесения тонких пленок оксидов.



## Синтез, характеристика комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами и изучение их люминесцентных свойств

Коваленко А.Д.

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

E-mail: [adk1094@yandex.ru](mailto:adk1094@yandex.ru)

Материалы на основе соединений лантанидов вызывают огромный интерес благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам. Перспективными материалами для биовизуализации и OLED являются координационные соединения (КС) лантанидов, в работе предложены КС лантанидов с полидентатными основаниями Шиффа (рис.1). Целью работы является исследование синтеза, строения и люминесцентных свойств КС лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами.

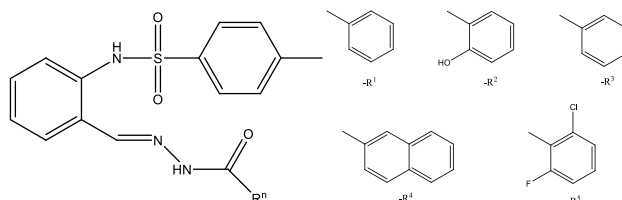
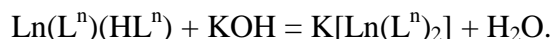
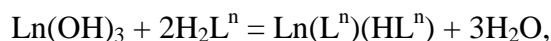
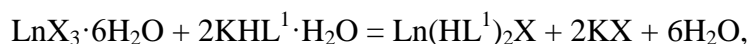


Рисунок 1. Органические лиганды ( $H_2L^n$ ).

Комплексы  $K[Ln(L^n)_2]$  ( $n=1, 4$ ),  $Ln(L^n)(HL^n)$  ( $n=1-4$ ) и  $Ln(HL^1)_2X$  ( $X = Cl, NO_3$ ) были синтезированы в соответствии с уравнениями реакций:



Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все комплексы мономерны, а строение фрагмента  $[Ln(H_xL^n)_2]^{(2x-1)+}$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) и координационное окружение иона лантанида не зависит от заместителя ( $-R^n$ ) и заряда лиганда.

Комплексы европия  $Eu(HL^1)_2Cl$ ,  $Eu(L^1)(HL^1)$ ,  $Eu(L^2)(HL^2)$  демонстрируют сильную зависимость интенсивности ионной люминесценции от температуры, объясняющуюся температурно-активированным процессом переноса энергии с  $^5D_0$  уровня иона  $Eu^{3+}$  на вышележащий триплетный уровень лиганда.

Комплексы иттербия демонстрируют высокую клеточную проницаемость, низкую токсичность и высокую интенсивность ИК люминесценции, квантовые выходы которой достигают 1.4%. Эффективность электролюминесценции комплексов  $K[Yb(L^n)_2]$  ( $n=1, 4$ ) в OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $K[Yb(L^n)_2]$ /TPBi/LiF/Al, достигает 385 mkWt/Wt, что является одним из рекордных значений.



## **Синтез коллоидных квазидвумерных наноллистов CdTe**

**Козина Л.Д.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [lara.kozina2013@yandex.ru](mailto:lara.kozina2013@yandex.ru)*

Создание полупроводниковых нанокристаллов имеет большое значение в развитии оптоэлектроники, биологических сенсоров, катализа и визуализации. У данных материалов наблюдается проявление квантово-размерного эффекта, поэтому варьирование таких параметров как размер, форма и состав приводит к появлению материалов с разнообразными оптическими и электронными характеристиками.

В научных публикациях приведены данные по созданию квазидвумерных нанокристаллов на основе CdTe. Преимуществом данных материалов является строго контролируемая толщина наноллистов на атомарном уровне, а также возможность получения частиц с латеральной шириной порядка нескольких сот нанометров. Полупроводниковые наночастицы с данными характеристиками успешно применяются в оптоэлектронных устройствах [1]. Поэтому разработка методов роста наноллистов с максимальной латеральной шириной является актуальной задачей.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe проводили в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1 в интервале температур от 180 до 210°C. В качестве катионного прекурсора использовали ацетат кадмия, анионным прекурсором являлся триоктилфосфина теллурид. Характеризация полученных образцов проводилась с помощью методов оптической спектроскопии поглощения на приборе Varian Cary 50, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA.

В ходе работы была получена серия образцов наночастиц, синтезированных при различных условиях. Было исследовано влияние температуры, времени роста, длительности добавления прекурсора на морфологию и оптические свойства квазидвумерных нанокристаллов. Результатом исследований является создание методики синтеза наноллистов CdTe одной популяции с толщиной 1,94 нм и имеющих экситонную полосу при 500 нм в спектре поглощения. Согласно результатам ПЭМ, полученные образцы представляют наноллисты с размерами порядка 230-450 нм.

## **Литература**

[1] Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., Xu X., Dubertret B. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films // Chem. Mater. 2013. № 25C. 2455–2462

## Оптические и люминесцентные свойства составов в тройной системе CsI-CuI-AgI

*Колесников Е.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук  
о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [efimkolesnikov12@gmail.com](mailto:efimkolesnikov12@gmail.com)*

В настоящее время активно разрабатываются различные типы фотовольтаических ячеек, в число которых входят перовскитные солнечные ячейки, в них роль светопоглощающего компонента играют сложные иодиды. Однако существенным недостатком большинства перовскитных составов является склонность к разрушению из-за окисления, воздействия ультрафиолетового излучения и других причин. Практический потенциал могут иметь соединения со структурой, отличной от перовскита, однако имеющих небольшие значения запрещенной зоны (1,2-2 эВ). Объектом исследования в данной работе были выбраны двойные иодиды в тройной системе CsI-CuI-AgI. Согласно литературным сведениям, данные составы являются потенциальной заменой свинецсодержащих двойных иодидов, обладающих низкой термической стабильностью.

Целью работы являлось изучение оптических и люминесцентных свойств соединений  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ ,  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$ , а также изучение фазовых равновесий и областей гомогенности в бинарной системе  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ - $\text{CsAg}_2\text{I}_3$ . Были получены спектры оптического поглощения и люминесцентных спектров составов в бинарной системе  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ - $\text{CsAg}_2\text{I}_3$ , а также найдены значения времени жизни неравновесных носителей заряда ( $\tau$ ) индивидуальных соединений и твердых растворов в системе CsI-CuI-AgI.

Синтез соединений в тройной системе CsI-CuI-AgI осуществлялся твердофазным ампульным методом синтеза при пониженном давлении по реакции:  $(1+y)\text{CsI}+x\text{CuI}+(2-x)\text{AgI} \rightarrow \text{Cs}_{1+y}\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{I}_{3+y}$ . Анализ свойств полученных составов проводился с помощью методов рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии. Размер ОКР по данным РФА для образца  $\text{CsCuAgI}_3$  составил 43,6 нм.

Изучение оптических характеристик полученных соединений показало, что значение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) у большинства образцов составляет около 3 эВ, однако для состава  $\text{CsCuAgI}_3$   $E_g$  составляет около 2 эВ, что перспективно для его применения в роли светопоглощающего компонента. Анализ времени жизни  $\tau$  для полученных образцов составил более 0,5 мкс, что превышает характеристики для наиболее распространенных составов светопоглощающих перовскитоподобных иодидов.

## **Структура и морфология наночастиц диоксида ванадия, полученных методом гидротермального восстановления**

**Корнилова А.В.**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: [Nastufka@mail.ru](mailto:Nastufka@mail.ru)*

Диоксид ванадия обладает фазовым переходом полупроводник-металл, сопровождающимся резкими обратимыми изменениями электрофизических и оптических свойств [1]. По сравнению с другими веществами, обладающими аналогичными фазовыми переходами, в диоксиде ванадия он происходит при температуре близкой к комнатной, что делает  $\text{VO}_2$  перспективным для применения в микроэлектронике. Также  $\text{VO}_2$  как вещество, обладающее слоистой структурой и высокой энергоёмкостью, представляет интерес в качестве материала для различных областей электронной техники [2,3].

Диоксид ванадия – бинарное соединение с различными полиморфными модификациями, среди которых множество стабильных и метастабильных. Взаимные переходы между данными состояниями с учётом условий проведения синтезов отражены в настоящем докладе. Также в представленной работе произведена оценка влияния различных факторов (давления, времени, соотношения восстановителя к окислителю) на фазовый состав и морфологию частиц диоксида ванадия, получаемых гидротермальным восстановлением. Исследования показали, что оптимальными условиями синтеза  $\text{VO}_2$   $\text{M}_1$  являются: соотношение восстановителя к окислителю как 4:1, температура 200°C, pH среды от 1,5 до 2, давление 0,3 кбар, длительность 8 часов. При изменении данных параметров (уменьшении давления и длительности) были получены  $\text{VO}_2$  R и B. С целью проверки чистоты соединений проводился рентгено-фазовый анализ. Морфология частиц  $\text{VO}_2$  устанавливалась на сканирующем электронном микроскопе. Для исследования влияния питающей среды на состав продуктов выполнялась диагностика методом ИК-спектроскопии.

### **Литература**

1. J.-S. Ke S.-F. Weng M.-C. Wu C.-S. Lee // Nanopart Res 2013 15, 1632.
2. A. Bobrovsky, V. Shibaev, G. Elyashevitch // Colloid and Polymer Science 2015, 293, 5, 1545–1551.
3. S. Lee, I. N. Ivanov, J. K. Keum. Epitaxial stabilization and phase instability of  $\text{VO}_2$  polymorphs (2016).

## **$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ - новый электродный материал ТОТЭ?**

***Котова А.И.***

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

*E-mail: [kotovaai2015@yandex.ru](mailto:kotovaai2015@yandex.ru)*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками электроэнергии благодаря высокой эффективности преобразования топлива и экологичности. В настоящее время одна из основных задач в области развития ТОТЭ - снижение их рабочей температуры. Достижение этой цели возможно при использовании новых электродных материалов. Соединения со структурой флюорита могут представлять большой интерес в качестве электродных материалов среднетемпературных ТОТЭ (рабочий интервал температур 773-1073К) благодаря высокой кислород-ионной проводимости, существенно снижающей поляризационные потери на электродах.

Целью настоящей работы являлось исследование высокотемпературных свойств флюоритоподобного молибдата  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , а именно высокотемпературной электропроводности при варьируемом парциальном давлении кислорода (включая атмосферу  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ), термического расширения в восстановительных условиях, химической устойчивости по отношению к материалам стандартных электролитов ТОТЭ – YSZ и GDC, а также электродных характеристик.

Установлено, что электропроводность, измеренная четырехконтактным методом в интервале 373-1173К (при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе от  $10^{-3}$  до 0,21 атм), возрастает от  $\sim 10^{-7}$  до  $\sim 10^{-2}$  См/см и практически не зависит от давления кислорода; в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  электропроводность возрастает от 0,1 до 1,2 См/см. Исследование химической стабильности  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  по отношению к твердым электролитам показало отсутствие взаимодействия с GDC при 1273К и YSZ при 1223К. Величина поляризационного сопротивления, измеренная методом импедансной спектроскопии в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , составила  $\sim 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  в интервале 873 – 1173К, что значительно ниже показателей, известных в литературе на сегодняшний день. Совокупность этих свойств указывает на перспективность молибдата празеодима в качестве анодного материала твердооксидного топливного элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-13-10327).

**Новые растворимые люминесцентные материалы на основе комплексов  
лантанидов с гетероароматическими кислотами**

**Кошелев Д.С.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [dan\\_kosh@mail.ru](mailto:dan_kosh@mail.ru)*

Координационные соединения (далее КС) лантанидов перспективны для использования в качестве люминофоров в таких областях как биовизуализация и OLED (Organic Light-Emitting Diode) из-за своих уникальных люминесцентных свойств. Наличие высокого квантового выхода является общим требованием к люминесцентному материалу, однако для биовизуализации необходима также высокая растворимость в биоинертных растворителях, высокое поглощение органического лиганда и нетоксичность, а для OLED – высокая подвижность носителей заряда. Исходя из анализа литературных данных [1] мы предположили, что КС лантанидов с анионами бензофуран-2-карбоновая (H(bfc)), бензоксазол-2-карбоновая (H(boz)), бензотиазол-2-карбоновая (H(btz)) и 1-нафтотиазол-2-карбоновая (H(nty)) кислот будут обладать необходимыми характеристиками. Таким образом, целью настоящей работы стал синтез КС лантанидов с анионами вышеперечисленных кислот и их тестирование в качестве люминесцентных материалов.

Из всех описанных в литературе были выбраны, апробированы и улучшены методики синтеза выбранных гетероароматических кислот. Также, поскольку кислоты H(boz) и H(btz) имеют склонность к декарбоксилированию в водном растворе, их выделяли в виде солей. Соответственно, для получения КС лантанидов в растворе были использованы реакции нейтрализации и обмена.

Все КС европия оказались хорошо растворимы в органических растворителях и достаточно растворимы в воде (вплоть до 2 г/л), а также обладают значительным поглощением из-за высокого поглощения кислот (до  $\epsilon=15000$  л/(моль•см)), анионы которых эффективно сенсibilизируют люминесценцию европия. Это позволило успешно применить их в биовизуализации [2] и OLED. Проведенные исследования показали, что полученные КС не обладают токсичностью и обладают подвижностью носителей заряда.

**Литература**

[1] Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов. // Коорд Хим., 2016. 42(10) С. 640-656.

[2] Utochnikova, V.V., Koshelev, D.S. Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging. // Opt. Mat., 2017, 74, 191–196.

**Структура и квантово-химические расчеты солей на основе магнитоактивного комплекса  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{-trien})]^+$  с нитрат и йодид анионами**

***Крапивин В.Б.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физико-химический факультет, Москва, Россия*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [krapivin-vb@mail.ru](mailto:krapivin-vb@mail.ru)*

Координационные комплексы переходных металлов с  $d^4-d^7$  электронной конфигурацией могут демонстрировать спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием различных внешних факторов: облучение светом, изменение давления, температуры и т.д. При этом происходят значительные изменения структуры и свойств комплекса. Благодаря возможности напрямую управлять свойствами, такие соединения находят применение в создании новых молекулярных материалов, датчиков и устройств. Наиболее изучены гексадентатные ( $\text{N}_4\text{O}_2$ ) магнитоактивные комплексы  $\text{Fe}(\text{III})$  saltrien-типа, получаемые конденсацией триэтилентетрамина с R-замещенным салицилальдегидом.

В данной работе впервые получены соли  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]\text{I}$  (**2**), где  $\text{L} = \text{3-OMe-Sal}_2\text{-trien}$ . Установлены структуры (**1**) при 120K, 293K и (**2**) при 100K, 293K. Исследования магнитных свойств методом гамма-резонансной спектроскопии (ГРС) в температурном диапазоне 5-305K показали, что комплексы полностью находятся в низкоспиновом (НС) состоянии ( $S=1/2$ ). Выполнены квантово-химические расчеты по оптимизации геометрий в низко- и высокоспиновых (ВС) состояниях катиона  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]^+$ , а также структурных фрагментов  $\text{NO}_3^- \cdots [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]^+ \cdots \text{I}^-$  (**2**) в программном пакете Gaussian 09. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии противоионов на структуру катиона. Согласно выполненным расчетам, рентгеноструктурным и ГРС данным геометрия катиона в **1** соотносится со спиновым состоянием, а в **2** катион, находясь в НС состоянии, имеет геометрию ВС.

Выражаю благодарность за помощь в постановке и проведении работы научному руководителю с.н.с. ИПХФ РАН к.х.н. Спицыной Н.Г., за сотрудничество студенту 5-го курса ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова Благову М.А. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0026 и Программы №1 Президиума РАН. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и вычислительного центра ИПХФ РАН.

## Синтез и определение кристаллической структуры гексавольфрамата кобальта



*Кретова Е.А., Пойманова Е. Ю.*

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, Украина*

*E-mail: [l.kretova.don@gmail.com](mailto:l.kretova.don@gmail.com)*

Установлены условия образования, и впервые выделен кристаллический гексавольфрамат кобальта  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]$  в водно-диметилсульфоксидном (40%v/v) растворителе. В процессе синтеза необходимо использовать подкисленный до кислотности  $Z = 1.60$  раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  с содержанием ДМСО 40 об. %. Для установления состава, строения и свойств синтезированного образца использовали химический анализ, ИК- и рамановскую спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализы.

Центросимметричный анион  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  в структуре построен из шести искаженных октаэдров  $\text{WO}_6$ , имеющих общую вершину, при этом каждый октаэдр  $\text{WO}_6$  имеет 4 общих ребра с соседними октаэдрами (рис. 1, а,б).

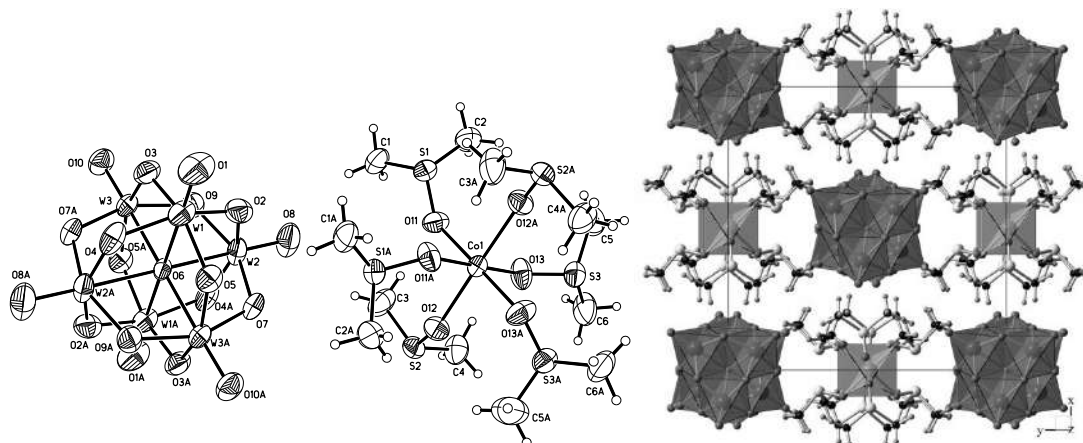


Рис. 1 Шаро-стержневая (а) и полиэдрическая (б) модель структуры  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ .

Равномерный контраст поверхности образца, который регистрируется в режиме обратно рассеянных электронов, указывает на его однофазность.

Полученная соль является единственным продуктом синтеза и отвечает составу  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ , что было подтверждено результатами РСМА, проведенного на разных участках образца.



## Новый оксонитрат кадмия – висмута $\text{CdBiO}_2\text{NO}_3$ : синтез, структура и свойства

Кузнецова П.Л.

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

E-mail: [pooollyooon@gmail.com](mailto:pooollyooon@gmail.com)

Оксогалогениды висмута со слоистыми структурами в последнее время активно исследуются в связи с наличием у них фотокаталитических свойств [1]. Определенный интерес вызывают и структурно родственные им оксонитраты, которые перспективны как исходные вещества для низкотемпературных керамических синтезов [2] и ловушки для радиоактивных галогенид-ионов ( $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{131}\text{I}^-$  [3]). В отличие от оксогалогенидов, семейство оксонитратов исследовано выборочно, и на основании структурных аналогий можно предположить существование других представителей.

Новый оксонитрат  $\text{CdBiO}_2\text{NO}_3$  был получен в три этапа: 1) взаимодействие  $\text{CdO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в мольном соотношении 0.9:1 при  $600^\circ\text{C}$ ; 2) медленное нагревание полученной лигатуры с тетрагидратом нитрата кадмия до  $350^\circ\text{C}$  (суммарное соотношение  $\text{Cd}:\text{Bi} = 1:1$ ); 3) отжиг полученного полупродукта в алуновом тигле, запаянном в вакуумированную кварцевую ампулу, при  $450^\circ\text{C}$  с несколькими промежуточными перетираниями. Необходимость такого достаточно сложного протокола синтеза вызвана тем, что температура полного обезвоживания  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  очень близка к температуре разложения безводного нитрата кадмия. Полученный  $\text{CdBiO}_2\text{NO}_3$  представляет собой негигроскопичный белый порошок (отсутствие воды подтверждается данными ИК-спектроскопии). Как и  $\text{CaBiO}_2\text{NO}_3$ , он кристаллизуется в тетрагональной симметрии в пространственной группе  $I4/mmm$  ( $a = 3.9476(1)\text{\AA}$ ,  $c = 14.2396(2)\text{\AA}$ ,  $V = 221.91(1)\text{\AA}^3$ ). Кристаллическая структура уточнена по Ритвельду до  $R_B = 1.22\%$ ; она отличается от структур  $\text{CaBiO}_2\text{NO}_3$  и  $\text{PbBiO}_2\text{NO}_3$  в деталях расположения нитрат-анионов между металл-кислородными глетоподобными слоями  $[\text{BiMO}_2]^+$  ( $M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ).

По данным термопрограммируемого РФА,  $\text{CdBiO}_2\text{NO}_3$  начинает разлагаться выше  $\approx 470^\circ\text{C}$  с образованием смеси двойных оксидов  $\text{Cd} - \text{Bi}$ . Попытки получения  $\text{CdLaO}_2\text{NO}_3$ , аналогичного  $\text{PbLaO}_2\text{NO}_3$ , оказались неудачными.

### Литература

- [1] Li J, Yu H., Zhang L., *Nanoscale* 2014, **6**, 8473-8488.
- [2] Gibson K., Ziegler P., Meyer H.-J., *Supercond. Sci. Tech.* 2004, **17**, 786-790.
- [3] Kodama H., Kabay N., *Solid State Ionics* 2001, **141–142**, 603–607.



## **Коррозия углеродистой и низколегированной стали нефтепромысловых трубопроводов**

**Кукушкина Т.С.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [posilayko@mail.ru](mailto:posilayko@mail.ru)*

Изучение зависимости коррозионно-электрохимического поведения трубных сталей от параметров микроструктуры, которые определяются режимами термической обработки (ТО), является актуальной задачей. Выявление таких зависимостей позволит определить оптимальный регламент режимов ТО при производстве труб нефтяного ассортимента, обеспечивающий повышение коррозионных характеристик, при сохранении требуемого уровня механических свойств.

Целью эксперимента является формирование на исходных образцах углеродистых и низколегированных сталей структур различного типа, за счет режимов ТО, с последующим определением коррозионно-электрохимических характеристик.

Для проведения эксперимента были выбраны трубные стали 13ХФА и 20-КСХ.

В результате проведенного эксперимента получены образцы стали 13ХФА с различными типами структуры, разными долями фаз и дисперсностью, обусловленными различием в особенностях ТО, в частности, в температуре нагрева под закалку. Первая группа образцов имеет мелкодисперсную ферритную структуру с карбидными выделениями по границам зерен феррита (мартенсит), вторая – характеризуется наличием ферритных участков и бейнитных колоний. По фазовому составу сплавы не различаются, во всех случаях они состоят из феррита и цементита.

Для определения коррозионных характеристик исследуемых образцов низколегированной трубной стали использовались электрохимические методы, а именно потенциостатическая и потенциодинамическая выдержки.

Результаты проведенных испытаний стали 20-КСХ свидетельствуют о том, что образцы, в структуре которых присутствуют бейнитные участки, имеют более высокую коррозионную стойкость, по сравнению с образцами, где феррито-перлитная полосчатость была сформирована в результате ТО.

Образцы стали 13ХФА с феррито-мартенситной структурой имеют более высокую коррозионную устойчивость, чем с мартенситной структурой.

Проведение электрохимических испытаний позволило выявить различия в коррозионной активности данных структур и определить наиболее оптимальную структуру, с точки зрения коррозионной стойкости.

## Поиск и направленный синтез халькогенидов железа $\text{Fe}_2\text{Se}_x\text{Te}_{(3-x)}\text{O}_9$

**Курашкина А.А., Ахоров А.Ю.**

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

*E-mail: [annak180299@yandex.ru](mailto:annak180299@yandex.ru)*

В настоящее время объектами интенсивного экспериментального и теоретического изучения являются соединения с магнитными структурами низкой размерности. Особенностью низкоразмерных магнетиков является наличие богатого спектра квантовых эффектов, приводящих к возникновению необычных магнитных свойств.

Перспективным классом для поиска соединений, проявляющих свойства низкоразмерных магнетиков, является класс халькогенидов  $3d$  переходных металлов, в частности, железа. Такие соединения, благодаря наличию группировок со стереохимически активной парой электронов, проявляют тенденцию к образованию кристаллических структур с пустотами, что может повысить вероятность формирования цепочек, лестниц или слоёв, построенных из катионов металлов.

На настоящий момент в литературе описано не так много селенитов и теллуридов железа. Известно о существовании фаз  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , которые имеют одинаковый стехиометрический состав, но обладают различной кристаллической структурой. Частичная замена селенитных группировок на теллуритные может привести к образованию новых фаз, позволит проследить закономерности изменения структурного каркаса при замене атома халькогена. Изменение химического состава и кристаллической структуры соединений может повлечь за собой изменение магнитного поведения подсистемы из ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Целью данной работы является поиск и направленный синтез смешанных селенит-теллуридов состава  $\text{Fe}_2\text{Se}_x\text{Te}_{(3-x)}\text{O}_9$  ( $x = 1,5; 2; 2,4; 2,5; 2,6; 2,7; 2,75$ ) с использованием методов газотранспортных реакций и ампульного синтеза. Методом ГТР получена фаза  $\text{Fe}_2\text{Se}_{2,5}\text{Te}_{0,5}\text{O}_9$  в виде монокристаллов, для неё установлены структурные характеристики. Осуществлён направленный синтез соединения данного состава в виде поликристаллического образца с использованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{SeO}_2$  в качестве прекурсоров. Все операции по взятию навесок осуществлялись в сухом боксе, продуваемом аргоном. Более подробно результаты экспериментов обсуждаются в докладе.

Авторы выражают благодарность научным руководителям Бердоносову П.С. и Долгих В.А. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии).

*Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты 16-03-00463, 17-03-01168*

**Гетероядерные трифторацетатные комплексы на основе кислого  
трифторацетата цинка**

**Курзина Е.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [katya.kurzina@yandex.ru](mailto:katya.kurzina@yandex.ru)*

Впервые получен ряд твердых растворов на основе кислого трифторацетата цинка состава  $[\text{ZnZn}_{1-x}\text{M}_x(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ , где  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ . ( $x [0;1]$ ). В структуре присутствует два кристаллографически независимых атома металла, один из которых находится в октаэдрическом окружении, другой – в тетраэдрическом. В соответствии с теорией кристаллического поля атомы  $\text{M}$  находятся в октаэдрическом окружении, а атомы  $\text{Zn}$  в тетраэдрическом. Атомы металлов связаны между собой тремя и одной мостиковыми трифторацетатными группами в бесконечные цепи. Окружение атомов  $\text{M}$  дополняется до октаэдрического двумя молекулами ТФАН. Существование рядов твердых растворов доказано совокупностью методов ААС и РСА монокристаллов, выращенных из растворов с различной концентрацией металлов. Из растворов с мольным соотношением металлов 1:1 выделены твердые растворы следующих составов:  $[\text{ZnCo}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ ,  $[\text{ZnZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ ,  $[\text{ZnZn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ .

Для определения области гомогенности твердого раствора с марганцем получен кислый трифторацетат марганца (II) Структура определена методом РСА. Показано, что данный комплекс изотипен кислому трифторацетату железа(II)  $[\text{Fe}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_4]_n$ . В кристаллической структуре  $[\text{Mn}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_4]_n$  содержатся атомы металла в октаэдрическом окружении, связанные попарно двумя бидентатными трифторацетатными группами. Окружение атомов металла дополняется до октаэдрического двумя молекулами  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Твердые растворы на основе кислого трифторацетата цинка изучены методом ДТА. Термическое разложение полученных твердых растворов  $[\text{ZnCo}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ ,  $[\text{ZnZn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$  и  $[\text{ZnZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$  приводит к образованию фаз сложных фторидов состава  $\text{ZnM}_x\text{F}_{2+2x}$ , где  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ .

**Влияние моно- и биметаллических кластеров  $\text{PtO}_x/\text{PdO}_y$  на сенсорные свойства нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  при детектировании CO**

**Кутуков П.С.**

*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [spamflame@mail.ru](mailto:spamflame@mail.ru)*

Нанокристаллический диоксид олова широко используется в качестве рабочего материала полупроводниковых газовых сенсоров, что обусловлено его чувствительностью к состоянию поверхности и уникальными адсорбционными свойствами последней. Для увеличения чувствительности и селективности материала применяют модифицирование благородными металлами. Интерес к биметаллическим нанокompозитам на основе  $\text{SnO}_2$  обусловлен ожиданием синергетического эффекта.

В настоящей работе проведён синтез нанокристаллического диоксида олова методами химического осаждения из раствора и пиролиза в пламени. Фазовый состав полученного материала был подтверждён методом рентгеновской дифракции; была определена его удельная площадь поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота. На основе полученных образцов методом пропитки были синтезированы монометаллические нанокompозиты  $\text{SnO}_2/\text{Pt}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Pd}$  (1 wt.% M) и биметаллический нанокompозит  $\text{SnO}_2/\text{PtPd}$  (0.5 wt.% Pd + 0.5 wt.% Pt). В качестве прекурсоров металлов использовались их ацетилацетонаты. Распределение модификаторов по поверхности образцов было исследовано методами ПЭМ ВР и ЛРСА с построением карт распределения элементов. Степени окисления модификаторов были определены методом РФЭС, было установлено, что образцы содержат частично окисленные кластеры  $\text{PtO}_x$  и  $\text{PdO}_y$ . Хемосорбция кислорода на поверхности образцов и влияние модификаторов на способность к восстановлению оксида водородом были изучены методом ТПВ- $\text{H}_2$ . Относительное содержание гидроксильных групп и адсорбированной воды на поверхности образцов были определены методом ИКСФП.

Сенсорные свойства полученных нанокompозитов по отношению с 6,7 ppm CO в сухом и влажном воздухе были изучены методом *in situ* измерения электропроводности. Были рассчитаны и сопоставлены величины сенсорного сигнала биметаллических и монометаллических образцов. Было выявлено существенное отличие в характере изменения проводимости образцов, содержащих платину – инверсия сенсорного сигнала. На основе имеющихся экспериментальных данных было сделано предположение о природе данного эффекта.

**Модифицирование оптических свойств стекла одновременным введением  
нескольких микрокомпонентов**

*Ларионов В. И., Андреев М.Н.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [larionov.vlad1999@yandex.ru](mailto:larionov.vlad1999@yandex.ru)*

Целью данной работы стало получение стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (в дальнейшем - NCS) с эффектом дихроизма. В качестве прототипа нами было выбрано стекло кубка Ликурга, имеющего различную окраску в проходящем и отраженном свете. Основываясь на данных о составе стекла кубка Ликурга, был рассчитан состав шихты и проведен синтез. Шихта была составлена из оксида кремния, карбонатов натрия и кальция, оксида железа (III), оксида олова (IV), фосфата кальция, золотохлористоводородной кислоты и нитрата серебра. Отношение масс Ag/Au в шихте составляет 3,67. По результатам ICP-MS отношение масс Ag/Au составляет 11,8. Состав полученного стекла отличается от рассчитанного, однако при вторичной термообработке полученное нами стекло идентично историческому прототипу. Это говорит о том, что данные свойства не привязаны к узкому составу исторического стекла. Системы данного рода имеют сложную микроструктуру, состоящую из наночастиц металлов и отдельных включений второй стеклофазы, из которых со временем выделяется кристобалит. Известно, что фазовое разделение стекла системы NCS приводит к увеличению прочности.

С целью проверки участия различных микродобавок в создании эффекта дихроизма был проведен синтез стекол с аналогичным составом по макрокомпонентам, в которых отсутствовала одна из добавок. Синтезированы образцы основного состава (1), и основного состава без фосфата кальция (2), без оксида железа (3), без золота, без серебра (4). Шихту помещали в алундовый тигель и варили в течение 4 часов при  $1500^\circ\text{C}$ . Затем стекло выливали на стальной лист и отжигали при  $500^\circ\text{C}$ . На данной стадии синтезированные образцы были прозрачными и зеленого цвета. Только образец 1 обладает дихроизмом после повторной термической обработки в течение 1 часа при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

Полученное исследование показало, что эффект дихроизма в NCS стекле удастся достичь только при одновременном введении всех микрокомпонентов, содержащихся в исходном стекле кубка Ликурга.

**Синтез гидридов на основе интерметаллических соединений  $RNi_{1-x}Si_x$   
( $R=Dy, Gd$ ;  $x=0.05, 0.02$ )**

*Лебедева Л.М.*

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

*E-mail: [lll-lebedeva@mail.ru](mailto:lll-lebedeva@mail.ru)*

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) содержат значительное количество водорода и являются перспективными материалами для его безопасного хранения, а также обладают новыми физико-химическими и магнитными свойствами.

В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом соединений  $RNi_{1-x}Si_x$  ( $R = Dy, Gd$ ,  $x=0.02, 0.05$ ). Эти соединения были получены на основе соединений  $RSi$  и  $RNi$  ( $R=P3M$ ) со структурным типом  $CrB$  и  $FeB$  [1]. Из литературы известно, что соединения  $RSi$  и  $RNi$  ( $R=P3M$ ) обладают уникальными магнитными свойствами [2]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что исследованные нами соединения  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ ,  $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$  также кристаллизуются в структурных типах  $CrB$  и  $FeB$ .

Проведенное исследование показало, что соединения  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ ,  $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$  реагируют с водородом при давлении до 100 атм. и образуют гидридные фазы, содержащие около 3.0-3.5 H/ИМС водорода. По данным РФА у полученных гидридных фаз в зависимости от условий синтеза происходит полное или частичное изменение структурного типа с  $CrB$  на  $FeB$ . Для соединений  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ ,  $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$  и гидридных фаз на их основе проведено исследование магнитных свойств.

**Литература**

- [1] Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Rodriguez-Carvajal J. Magnetic Phase Diagrams of the  $CrB$ - and  $FeB$ -type  $HoSi$  Compounds // J. Magnetism and Magnetic Mat. 2011. V. 323. P. 2592-2607.
- [2] Лякишев, Н. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М., 1997.

**Гидротермальный синтез и электрохимические свойства фосфатов  $KVOPO_4$ ,  $KVPO_4F$  в качестве катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов**

**Лучинин Н. Д.**

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

*E-mail: [nluchinin@gmail.com](mailto:nluchinin@gmail.com)*

В качестве новых перспективных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов выделяют класс оксофосфатов ванадия (IV) состава  $AVOPO_4$  ( $A = Li, Na, K$ ) и фторидофосфатов ванадия  $AVPO_4F$  ( $A = Li, Na, K$ ) [1]. Гидротермальный синтез традиционно считается одним из наиболее удобных, и легко масштабируемых методов получения данных материалов.

Цель работы – гидротермальный синтез фосфатов  $KVOPO_4$  и  $KVPO_4F$ , исследование их электрохимических свойств в качестве катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

$KVOPO_4$  и  $KVPO_4F$  были получены гидротермальным методом синтеза в одну стадию. По данным локального рентгеноспектрального анализа определено элементное соотношение  $K:V:P = 1:1:1$  в пределах погрешностей метода. Морфология материалов изучена методом растровой электронной микроскопии: в обоих случаях порошки представляют собой отдельные монокристаллы размером от 1 до 3 мкм.

Согласно данным рентгеновской дифракции полученные образцы  $KVOPO_4$ ,  $KVPO_4F$  изоструктурны  $KTiOPO_4$  и однофазны. Уточненные параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным [2, 3].

Измерения электрохимических свойств материалов  $KVOPO_4/C$ ,  $KVPO_4F/C$  проводили методом циклической вольтамперометрии. Показано, что материалы обладают обратимой электрохимической активностью в диапазоне потенциалов 2.5 – 4.6 В отн.  $Li/Li^+$ .

**Литература**

- [1] He G.; Huq A.; Kan W. H.; Manthiram A. *Chem. Mater.* **28** (2016) 1503–1512.
- [2] Fedotov S. S., Khasanova N. R., Samarin A. S., Drozhzhin O. A., Batuk D., Karakulina O. M., Hadermann J., Abakumov A. M., and Antipov E. V., K<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Type (Li,K)VPO<sub>4</sub>F: A Novel 4V Cathode Material for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016.
- [3] Kuniko Chihara, Akihiro Katogi, Kei Kubota and Shinichi Komaba,  $KVPO_4F$  and  $KVOPO_4$  toward 4 volt-class potassium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2017,53, 5208-5211 (2017).



## Кристаллическая структура и свойства твёрдых растворов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

**Макарова А.Э., Базуева М.В.**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России*

*Б.Н. Ельцина, институт естественных наук и математики, департамент «Химический факультет», Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [annymakarova23@gmail.com](mailto:annymakarova23@gmail.com)*

Целью данной работы является определение кристаллической структуры, изучение кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств твердых растворов  $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ .

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно данным РФА, сложные оксиды  $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  на воздухе  $x=0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ;  $x=0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.7$ ;  $x=0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.6$ ;  $x=0.4$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ;  $x=0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.25$ ;  $0.6 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$  являются однофазными и кристаллизуются в кубической ячейке пр. гр. *Pm3m*. Установлено, что увеличение концентрации празеодима приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. Содержание кобальта влияет на величину параметра *a* несущественным образом.

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) твердых растворов  $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры на воздухе. Для определения абсолютного значения кислородного дефицита применяли методы йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что увеличение концентрации ионов Pr и Fe в образцах приводит к увеличению содержания кислорода. Обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается вблизи 400°C, а индекс кислородного дефицита увеличивается с ростом температуры.

Электротранспортные свойства сложных оксидов изучали с помощью 4-х контактного метода в широком интервале температур на воздухе. Максимальное значение общей электропроводности для сложных оксидов  $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  достигается при температуре около 400°C. Коэффициент термо-ЭДС положителен во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественном дырочном типе проводимости.

*Автор выражает благодарность Волковой Н.Е. за помощь в выполнении работы.*



## Изучение условий синтеза и особенностей кристаллической структуры



*Макарова С.А.*

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,*

*химический факультет, Донецк, Украина*

*E-mail: [dani1.zhuk.96@mail.ru](mailto:dani1.zhuk.96@mail.ru)*

Соединения со структурой апатита привлекают внимание исследователей, благодаря своим уникальным свойствам прикладного характера. Среди таковых, в первую очередь, следует отметить способность к изоморфным замещениям в катионной и анионной подрешетке, что обуславливает получение модифицированных составов, которые приобретают важные для практического использования характеристики.

Способность апатитов к образованию устойчивых твердых растворов при вхождении в его структуру различных примесей позволяет предвидеть технологическую полезность их в качестве возможного кристаллического материала для захоронения радиоактивных отходов. Кроме того, известно, что соединения со структурой апатита разного состава, допированные РЗЭ, могут быть использованы, например, в качестве сорбентов, твердых электролитов, катализаторов, люминофоров, лазерных материалов и во многих других случаях. Путем варьирования наименований и количеств заместителей можно регулировать свойства конечных материалов. В частности, путем частичного замещения в структуре апатита ионов двухвалентных элементов на ионы РЗЭ и других элементов получают люминесцентные и лазерные материалы.

В данной работе синтезированы твердые растворы состава  $\text{Pb}_{8-x}\text{La}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$  (где  $x = 0 \div 1,0$ ), уточнена их кристаллическая структура и определены электрофизические свойства. На основании литературных данных, а также экспериментальным путем был выбран метод получения исследуемых составов. Синтез проводили полукерамическим методом.

Фазовый состав контролировали методом РФА. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni фильтра. С помощью измерения импеданса получили зависимость электрической проводимости твердых растворов  $\text{Pb}_{8-x}\text{La}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$  от температуры. Все измерения проводили на измерителе LCR Meter DE-5000 на переменном токе при частотах 100 Гц, 1000 Гц, 10 кГц, 100 кГц.

## Синтез и изучение физических свойств смешанных пниктидов $\text{BaNi}_2\text{P}_2$ - $\text{BaMn}_2\text{P}_2$

*Максимова А. И., Алексеев И. С.*

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

*E-mail: [anita.maksutova@gmail.com](mailto:anita.maksutova@gmail.com)*

Среди разнообразных сверхпроводников особую группу составляют так называемые нетрадиционные сверхпроводники (unconventional superconductors, USC), включающие сверхпроводники на основе пниктидов и халькогенидов железа (Fe-СП). Для понимания природы возникновения сверхпроводимости в USC большой интерес представляет исследование соединений-аналогов Fe-СП, в которых атомы Fe замещены другими 3d-элементами. В нашей работе стояла задача синтезировать ряд монокристаллических фосфидов, а именно,  $\text{BaNi}_2\text{P}_2$ ,  $\text{BaMn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_2\text{P}_2$ , изоструктурных представителям Fe-СП семейства 122, для изучения их электронного строения методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Для синтеза был применен метод роста кристаллов из раствора в жидком олове. Реагенты в мольном соотношении  $\text{Ba} : \text{Ni} : \text{Sn} = 1,3:2:2,3:16$ ,  $\text{Ba} : \text{Mn} : \text{Sn} = 14:4:11:265$  помещали в алуноводный тигель и запаивали в кварцевую вакуумированную ампулу, которую затем нагревали в печи. После стадии медленного охлаждения и выдерживания при  $700^\circ\text{C}$ , оловянный флюс отделяли от образовавшихся монокристаллов с помощью центрифугирования, остатки флюса отмывали раствором  $\text{HCl}$ .

Образование монокристаллов  $\text{BaNi}_2\text{P}_2$  и  $\text{BaMn}_2\text{P}_2$  в виде тонких мягких пластин с металлическим блеском было подтверждено методами рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. В качестве побочных продуктов были обнаружены мелкие пластинчатые кристаллы фосфида олова  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , а также монокристаллы  $\text{MnP}$  и ранее неизвестной фазы  $\text{Ba}_2\text{Mn}_4\text{P}_3$ . Следует отметить, что монокристаллы  $\text{BaNi}_2\text{P}_2$  с линейными размерами до 2 мм были получены впервые. Изучение полученных монокристаллов методом ARPES показало, что образцы имеют достаточно высокое качество: наблюдаемое уширение полос меньше, чем в аналогичных соединениях с мышьяком, дисперсии видны в большом диапазоне, наблюдаются электронные зоны железа и фосфора.

## Кристаллическая структура двойных солей меди и аммония и хлоруксусных кислот

Медовик М.Г.

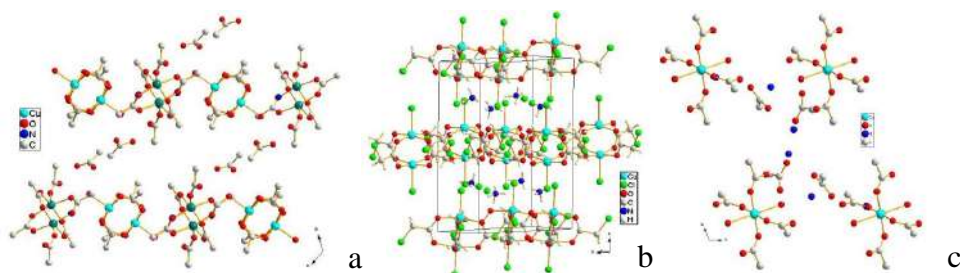
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [mariya\\_medovik@mail.ru](mailto:mariya_medovik@mail.ru)

На данный момент двойные карбоксилаты изучены мало. В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию двойных солей хлорацетатов меди и аммония. При кристаллизации из водного раствора, содержащего монохлорацетат или трихлорацетат–анионы с добавлением и без добавления хлорид иона и катионы меди(II) и аммония, образуются бирюзовые кристаллы соединений **I - III**.

Методом рентгеноструктурного анализа по монокристаллу определены структуры этих соединений:  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6][\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_2\text{ClCOOH})_2$  (**I**) кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C 2/c$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 22,522(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,429(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 28,201(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123,44(0)^\circ$ ,  $V = 4997,3(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R = 0,0685$ . (рис.1a).  $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  (**II**) кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P 2_1/c$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 9,0496(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,0795(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,212(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,59(1)^\circ$ ,  $V = 1241,7(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0,0382$  (рис.1b).  $(\text{NH}_4)_6[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CCl}_3\text{COO})_4$  (**III**) кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой  $P \bar{1}$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 10,542(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,542(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,286(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107,41(2)^\circ$ ,  $\beta = 110,75(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101,66(2)^\circ$ ,  $V = 1471,14(25) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 10$ ,  $R = 0,096$ . (рис.1c).

Усиление силы кислоты при увеличении числа атомов хлора в углеводородном радикале приводит к разрушению устойчивого димерного фрагмента и образованию моноядерного состава  $[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Менее ионная связь Cu-O (карбоксилат-анион) стабилизирует димерный структурный фрагмент состава  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_4]\text{L}_2$ . Устойчивость этого фрагмента подтверждается тем, что наличие в системе дополнительного лиганда  $\text{L} = \text{CH}_2\text{ClCOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{Cl}^-$  не разрушает его. В случае трихлорацетата меди и аммония присутствие дополнительного лиганда –  $\text{Cl}^-$  приводит к образованию анионов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ .

Рисунок 1. Фрагменты кристаллической структуры соединений: **I**-a, **II**-b, **III**-c.

Состав пара над  $\text{LuI}_3$  и  $\text{TbI}_3$ 

Мухеев Е.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: [mikheew.zhenya2011@gmail.com](mailto:mikheew.zhenya2011@gmail.com)

В работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования сублимации трийодидов лутеция и тербия.

Работа была выполнена на секторном магнитном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных измерений.

В интервале температур 720-950 К в масс-спектре ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 40 эВ) были зарегистрированы ионы  $\text{Ln}^+$ ,  $\text{LnI}^+$ ,  $\text{LnI}_2^+$ ,  $\text{LnI}_3^+$ ,  $\text{Ln}_2\text{I}_5^+$ , а при повышенных температурах также  $\text{Ln}_3\text{I}_8^+$ . Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектре приведены в таблице 1. Анализ кривых эффективности ионизации и температурных зависимостей ионных токов позволяет заключить, что ионы с одним атомом лантаноида образуются из мономерных молекул, а ионы  $\text{Ln}_2\text{I}_5^+$  - из димерных молекул. Масс-спектр не меняется со временем, указывая на отсутствие разложения препарата.

Таблица 1. Относительные интенсивности ионных токов в режиме ионизации электронами

Соединение	T, K	$\text{Ln}^+$	$\text{LnI}^+$	$\text{LnI}_2^+$	$\text{LnI}_3^+$	$\text{Ln}_2\text{I}_5^+$
$\text{LuI}_3$	870	24	20	84	100	9
$\text{TbI}_3$	850	41	21	100	59	4

В режиме термоионной эмиссии в интервале температур 760-950 К ( $\text{TbI}_3$ ) и 790-970 К ( $\text{LuI}_3$ ) в масс-спектре обнаружены ионы  $\Gamma^-$ ,  $\text{LnI}_4^-$ ,  $\text{Ln}_2\text{I}_7^-$ , а также  $\text{Ln}_3\text{I}_{10}^-$ . Относительные интенсивности в масс-спектре приведены в таблице 2. В обоих случаях доминирующим ионом является ион  $\text{LnI}_4^-$ , а доля олигомерных ионов практически одинакова.

Таблица 2. Относительные интенсивности ионных токов в режиме термоионной эмиссии

Соединение	T, K	$\Gamma^-$	$\text{LnI}_4^-$	$\text{Ln}_2\text{I}_7^-$	$\text{Ln}_3\text{I}_{10}^-$
$\text{LuI}_3$	970	0,081	100	0,795	0,012
$\text{TbI}_3$	950	0,006	100	1,10	0,019

Изученные объекты располагаются во второй части лантанидного ряда и характеризуются большими степенями олигомеризации насыщенного пара по сравнению с трийодидами лантана, церия и празеодима.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания (проект № 4.3232.2017/4.6).

**Разработка методик синтеза селенитов со структурами минералов, в которых возможно образование низкоразмерной магнитной подсистемы**

**Муртазоев А.Ф.**

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

*E-mail: [alisher@inorg.chem.msu.ru](mailto:alisher@inorg.chem.msu.ru)*

В настоящее время объектами интенсивного изучения являются соединения с магнитными структурами низкой размерности. В структурах таких соединений ионы, обладающие собственным магнитным моментом, формируют отдельные группировки, цепочки, лестницы или слои. Такие магнитные подсистемы способны проявлять необычные магнитные свойства.

Селенитная группировка  $\text{SeO}_3^{2-}$  из-за стереохимически активной пары электронов обладает пирамидальной формой. Такие пары имеют тенденцию к объединению между собой, в результате чего часто наблюдается образование полостей, каналов или слоев. Предполагается, что если в такую структуру ввести магнитные катионы 3d металла, то можно ожидать образование магнитной подрешетки с пониженной размерностью.

С точки зрения теоретических представлений, наиболее подходящим 3d катионом является  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$   $S = 1/2$ ). Анализ литературы показывает, что описано достаточно много структур минералов – селенитов меди различного состава – для которых магнитное поведение не охарактеризовано, а структурные данные позволяют ожидать спин-спин взаимодействия между  $\text{Cu}^{2+}$  катионами.

Целью нашей работы является разработка методик синтеза соединений со структурами известных минералов и изучение их магнитных характеристик. В качестве объектов исследования нами были выбраны  $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$  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,  $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  две формы минерала георгбокеита,  $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$  никсоболевит,  $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{NaCu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_3$  ильинскит.

В настоящий момент нами подбираются условия получения указанных веществ в условиях твердофазного синтеза из смесей оксидов и хлоридов. Нами получен образец состава  $\text{KCu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ , рентгенограмма которого соответствует искомой структуре. Этот в настоящий момент изучается методом мюонной спектроскопии. Результаты РФА показывают, что фаза состава  $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$  образуется в условиях твердофазного синтеза.

**Влияние органических красителей на сенсорные свойства нанокристаллических  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  под воздействием излучения видимого диапазона**

***Насриддинов А.Ф.***

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

*E-mail: [naf\\_1994@mail.ru](mailto:naf_1994@mail.ru)*

В настоящее время ведутся исследования, конечной целью которых является создание миниатюрных сенсоров и «электронных носов» с низким энергопотреблением и высоким быстродействием, способных определять концентрацию токсичных и взрывоопасных газов. Принцип действия сенсоров резистивного типа основан на том, что обратимая хемосорбция газов на их поверхности сопровождается обратимым изменением проводимости полупроводникового слоя. Однако реакции «твёрдое-газ» протекают на поверхности полупроводниковых оксидов при температурах 250-500°C, которые необходимы для повышения концентрации свободных носителей заряда, активации химических реакций на поверхности и десорбции продуктов реакции. Альтернативой термическому нагреву может выступать воздействие света. Однако широкозонные оксиды металлов прозрачны в видимом диапазоне спектра. Роль сенситизаторов видимого диапазона излучения заключается в смещении диапазона оптической чувствительности полупроводниковых оксидов в сторону больших длин волн.

В данной работе роль сенситизаторов играют органические красители, которые поглощают видимый свет за счёт смещения электронной плотности от акцепторной части молекулы к донорной через сопряжённую систему  $\pi$ -электронов. Возбуждённый светом краситель может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника n-типа через акцепторную часть молекулы.

Нанокристаллические полупроводники  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  были получены методом осаждения из раствора. В качестве сенситизаторов использованы гетероциклические комплексы рутения (II), которые поглощают свет как в УФ, так и видимом диапазоне.

Для образцов чистого и модифицированного  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  были исследованы сенсорные свойства по отношению к  $\text{NO}_2$  при комнатной температуре, в условиях периодической подсветки синим ( $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм), зеленым ( $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм) и красным ( $\lambda_{\text{max}} = 630$  нм) светом. Установлено, что  $\text{SnO}_2$  не проявляет фоточувствительность и сенсорные свойства в условиях измерений. Модифицированные образцы  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре проявляют фоточувствительность в видимом диапазоне и воспроизводимый сенсорный сигнал по отношению к  $\text{NO}_2$  с концентрацией в пределах 0.25 - 2 ppm.

**Люминесцентные свойства новых фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MgRE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$   
( $\text{RE} = \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) со структурой витлокита**

**Никифоров И.В.**

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

*E-mail: [niva.nli@yandex.com](mailto:niva.nli@yandex.com)*

Соединения со структурой материала витлокита и материалы на их основе, обладающие разнообразием строения и свойств, имеют широкий диапазон областей применения в современных системах энергоэффективного освещения [3]. Как известно, трехвалентные ионы европия ( $\text{Eu}^{3+}$ ) действуют как одни из самых распространенных активаторов для редкоземельных элементов (РЗЭ), допированных в различных матрицах. Ион  $\text{Eu}^{3+}$  имеет чистое эмиссионное излучение в красной области видимого спектра. Еще один важным экономическим преимуществом является то, что  $\text{Eu}^{3+}$  может возбуждаться доступным ближним УФ или синим диодами [1]. Совместное легирование может изменять люминесцентные свойства материалов. Некоторые со-допанты, такие как  $\text{Sm}^{3+}$ , благоприятно влияют на люминесцентную эффективность  $\text{Eu}^{3+}$  [2].

В работе был синтезирован ряд твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MgRE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) методом твердофазного синтеза. На спектре фотолюминесценции присутствуют характерные линии, принадлежащие внутрицентровым 4f-4f переходам катиона европия. При введении допирующего катиона  $\text{Eu}^{3+}$  возрастает интенсивность перехода  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$  при 615 нм. А также показано, что с увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается рост интегральной интенсивности. Установлено, что повышение концентрации люминесцентного иона возможно до предельной величины, соответствующей  $x = 0.75$ . Дальнейшее увеличение люминесцентных центров ведет к концентрационному тушению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-3502.2018.5).

**Литература**

- [1] Garcia C., Oliva J., Garcia-Lobato M., Martínez A., Ochoa-Valiente R. Red-emitting  $\text{SrGe}_4\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  phosphors obtained by combustion synthesis // *Ceram.Int.* 2017. 43. P. 12876–12881.
- [2] Li L., Leng Z., Hydrothermal Synthesis of  $\text{SrMoO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  Phosphors and Their Enhanced Luminescent Properties Through Energy Transfer // *J. Electron. Mater.* 2014. 43. P. 2588–2596.
- [3] Nakajima T., Tsuchiya T., Plant Habitat-Conscious White Light Emission of  $\text{Dy}^{3+}$  in Whitlockite-like Phosphates: Reduced Photosynthesis and Inhibition of Bloom Impediment // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015. V. 7 (38), P. 21398–21407.



## Электрохимические свойства анодных материалов $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$

**Никифорова П.А.**

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [mikevazovski23@gmail.com](mailto:mikevazovski23@gmail.com)*

Титанат лития-цинка ( $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ) в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [1]. Основными его недостатками являются низкие величины коэффициента диффузии ионов лития и электронной проводимости. Создание композитов с углеродом позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве [2]. Целью данной работы являлось нанесение на  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  углеродного покрытия с использованием поливинилиденфторида в качестве фторсодержащего источника углерода, и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

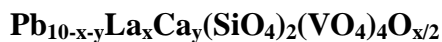
Проведено исследование влияния температуры обработки, а также концентрации поливинилиденфторида на формирование анодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  и его электрохимические характеристики в составе литий-ионного аккумулятора. Полученные нанокompозиты  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$  охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что изменение температуры отжига и введение углеродного прекурсора позволяют варьировать размер частиц титаната лития-цинка. При использовании поливинилиденфторида в качестве источника углерода происходит частичное фторирование поверхности  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , а также формирование высокопроводящего углеродного покрытия. При низких температурах финального отжига, как и при использовании высоких концентраций поливинилиденфторида, наряду с целевой фазой титаната лития-цинка происходит формирование оксида титана со структурой рутила. Увеличение электронной проводимости межзеренных контактов приводит к улучшению зарядно-разрядных характеристик электродных материалов. Так, при циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В наиболее высокими значениями электрохимической емкости (228 мАч/г) характеризуются анодные образцы  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ , отожженные при 800°C в присутствии 5% поливинилиденфторида, что значительно превышает электрохимическую емкость чистого титаната лития-цинка (180 мАч/г), полученного в аналогичных условиях.

### Литература

- [1] Zh. Hong, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, K. Wei // *Electrochem. Commun.* **2010**, 12,720
- [2] Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б., // *Диффузия атомов и ионов в твердых телах.* **2005**.



## Влияние содержания кальция на замещение свинца лантаном в твердых растворах



*Николенко В.В., Дидоренко Е.Г., Плавшук Е.В.*

*ГОУВПО Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк*

*E-mail: [inorg.chem@yandex.ru](mailto:inorg.chem@yandex.ru)*

Внимание исследователей к проблеме изоморфного замещения обусловлено тем, что большинство современных неорганических материалов используются в виде не индивидуальных соединений, а изоморфных смесей. Введение изоморфных примесей в химические соединения является одним из методов создания новых функциональных материалов с необходимыми физико-химическими свойствами.

Целью данной работы является изучение влияния содержания кальция на изоморфное замещение свинца лантаном по схеме  $2\text{Pb}^{2+} + \text{V}_z \rightarrow 2\text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$  (где  $\text{V}_z$  – вакансия) в кристаллической структуре твердых растворов  $\text{Pb}_{10-y}\text{Ca}_y(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$ . Образование последних происходит при замещении свинца кальцием в ванадато-силикате  $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$  со структурой апатита.

Твердые растворы  $\text{Pb}_{10-x-y}\text{La}_x\text{Ca}_y(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $2 \leq y \leq 4$ ) получали по методике твердофазного синтеза при конечной температуре прокаливания 850 °С. Исследование образцов проводилось методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Измерение электрофизических свойств некоторых твердых растворов проводили на таблетках диаметром 0.8 см при нагревании образцов от 300 °С до 700 ° при постоянном и переменном токе на различных частотах.

Согласно данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии образование однофазных твердых растворов  $\text{Pb}_{10-x-y}\text{La}_x\text{Ca}_y(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$  происходит в области до  $x=0.6$  ( $y=2$ );  $0.8$  ( $y=3$ ) и  $1.0$  ( $y=4$ ). В ванадато-силикате свинца  $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$  замещение свинца лантаном по указанной выше схеме не протекает, что связано с наличием у ионов  $\text{Pb}^{2+}$  стереохимически-активных  $6s^2$ -пар электронов, которые препятствуют вхождению в каналы структуры апатита ионов  $\text{O}^{2-}$ , необходимых для компенсации зарядов. С возрастанием содержания кальция в твердом растворе, уменьшается число стереохимически-активных электронных пар, поэтому замещение свинца лантаном протекает в более широкой области. Увеличение содержания лантана в кристаллической структуре твердого раствора сопровождается уменьшением параметра  $a$  и возрастанием параметра  $c$  элементарной гексагональной ячейки.

Установлена зависимость удельной проводимости полученных твердых растворов от состава, рассчитана энергия активации проводимости для каждого образца.

## Синтез и изучение свойств гидрида интерметаллического соединения



*Опруненко А.Ю.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [oprunenکو\\_anastasiya@mail.ru](mailto:oprunenکو_anastasiya@mail.ru)*

Соединения титана и циркония с переходными металлами с общей формулой  $\text{AB}_2$  с гексагональной структурой фазы Лавеса C14 являются перспективными материалами для стационарного и мобильного хранения водорода, в компрессорах, в металлгидридных аккумуляторах водорода. В большинстве работ, посвященных исследованию взаимодействия этих сплавов с водородом, измерения проводили методом построения P-C-T изотерм и термодинамические характеристики реакции водорода с исследуемыми интерметаллическими соединениями (ИМС) рассчитывались на основе уравнения Вант-Гоффа.

Целью данной работы является синтез интерметаллического соединения  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}$ , его гидрида  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{H}_x$  и изучение термодинамики процессов сорбции и десорбции водорода калориметрическими методами.

В данной работе ИМС  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}$  было приготовлено сплавлением в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере чистого аргона из чистых металлов, взятых в стехиометрических количествах. Затем сплав отжигали в запаянной кварцевой ампуле при температуре 800°C в течение 240 часов. Рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр Thermo ARL X'TRA, Cu K $\alpha$ -излучение) исходного образца показал, что  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}$  является однофазным ИМС, имеющим гексагональную структуру фазы Лавеса C14 ( $\text{MgZn}_2$ ), параметры элементарной ячейки  $a=4.917(3)\text{\AA}$ ,  $c=8.49(3)\text{\AA}$ ,  $V=177,76\text{\AA}^3$ . Согласно проведенным измерениям образец  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}$  поглотил водород с образованием гидридной фазы состава  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{H}_3$  при температуре 22°C и давлении водорода 50 атм.

Схема калориметрической установки и методика выполнения измерений приведены в работе [1]. Были получены зависимости P-C и  $\Delta H$ -C для реакции абсорбции и десорбции водорода при 60°C.

## Литература

- [1] E.Yu.Anikina, V.N.Verbetsky. J. Alloys Compd, 2002, V.330-332, pp.45-7.

**Диэлектрические и нелинейно-оптические свойства  
твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$**

***Потаенко М.А.***

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

*E-mail: [m.potaenko@gmail.com](mailto:m.potaenko@gmail.com)*

Сложные фосфаты и ванадаты со структурой минерала витлокита являются перспективными соединениями для получения многофункциональных материалов с сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, а в ряде случаев и люминесцентными свойствами [1]. Эта структура позволяет вводить различные одновалентные, двухвалентные и трехвалентные катионы, и различные анионы в кристаллическую решетку, заменяя исходные ионы кальция и фосфора в модельной структуре  $\beta$ -модификации ортофосфата кальция [2]. Такие замены приводят к изменению свойств получаемых соединений. Таким образом, существует необходимость в исследовании зависимости физико-химических свойств подобных соединений от их состава и структуры. В рамках работы методом твердофазного синтеза получены твердые растворы состава  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  ( $x = 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9$ ) в виде мелкодисперсных порошков. Методом рентгенофазового анализа показано, что при введении катионов стронция происходит изменение параметров элементарной ячейки и наблюдается образование пальмиеритоподобной фазы совместно с витлокитоподобной. Методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проведены исследования на мелкодисперсных порошкообразных образцах с размером кристаллических частиц около 3 мкм. Увеличение количества катионов стронция приводит к уменьшению величины сигнала ГВГ и уменьшению температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. При исследовании диэлектрических свойств для всех исследованных составов на зависимостях наблюдаются характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода аномалии в виде максимума  $\varepsilon(T)$  и предшествующего ему по температуре максимума  $\text{tg}\delta(T)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00720 А.

**Литература**

1. Calvo C., Gopal R. The crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry. // American Mineralogist. 1975. V. 60. P. 120 – 133.
2. Лазорьяк Б. И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами. // Успехи химии. 1996. № 64. Т. 4. С. 307 – 325.

## **Влияние никеля на сенсорные свойства $\text{Co}_3\text{O}_4$ во влажном воздухе**

**Приходько К.Я.**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [k.prikhodko@live.ru](mailto:k.prikhodko@live.ru)*

Полупроводниковые оксиды р-типа проводимости, к числу которых относится  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , представляют интерес в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров резистивного типа, так как они характеризуются высокой концентрацией хемисорбированного кислорода и каталитической активностью в реакциях окисления. Главным недостатком, ограничивающим применение оксидов р-типа, является высокое электрическое сопротивление. Введение никеля в структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  способно уменьшить сопротивление материала и сделать более перспективным его использование для газовых сенсоров.

Синтез образцов проводили совместным осаждением оксалатов кобальта и никеля из растворов нитратов при добавлении к ним раствора оксалата аммония. Температуру отжига ( $300^\circ\text{C}$ ) выбрали на основе результатов термогравиметрии с масс-спектральным исследованием выделяющихся газов (TG-MS). Была получена серия кобальтитов  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , где  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ .

Содержание никеля и кобальта определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Фазовый состав и микроструктура образцов были изучены при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Удельные площади поверхностей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (BET). Состав поверхности был изучен методом ИК спектроскопии.

В наибольшей степени введение никеля оказывает влияние на электрофизические свойства  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Так, для образца  $x=0.1$  сопротивление в сухом воздухе меньше в 30 раз. Сенсорные свойства были измерены по отношению к СО для концентраций 10 и 20 ppm при относительной влажности 0 и 30% в диапазоне температур 80-250 °С. Величину сигнала рассчитывали по формуле  $S=(R_g-R_a)/R_a$ . При детектировании СО в сухом воздухе (r.h.=0%) зависимость сенсорного сигнала от содержания никеля имеет немонотонный характер. Максимальны сигнал  $S=2.2$  наблюдается у образца  $x=0.1$  при  $T=150^\circ\text{C}$ . Увеличение влажности до 30% r.h. приводит к некоторому снижению величины сенсорного сигнала ( $S=1.3$ ) и увеличению температуры, соответствующей максимальному сигналу, до  $180^\circ\text{C}$ . При этом вид зависимости сенсорного сигнала от содержания никеля в образцах сохраняется.

## Зондовое мессбауэровское исследование структурного фазового перехода

 $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  в семействе двойных манганитов  $SrCu_xMn_{7-x}O_{12}$ 

Радаев А.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [radan98@mail.ru](mailto:radan98@mail.ru)

Интерес к манганитам  $AMn_7O_{12}$  со структурой двойного перовскита  $AB_3C_4O_{12}$  связан с проявляемыми ими мультиферроэлектрическими свойствами, эффектом колоссального магнетосопротивления, а также разнообразием типов магнитного упорядочения. В одной подрешётке они содержат разновалентные катионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , между которыми возможен быстрый электронный обмен, что является причиной *зарядового упорядочения* и соответствующего фазового перехода из кубической структуры в ромбоэдрическую. Ранее для манганита  $CaMn_7O_{12}$  было показано, что введение катионов  $Cu^{2+}$  в подрешетку *B* приводит к появлению конкурирующих обменных магнитных взаимодействий, при этом неколлинеарная антиферромагнитная структура манганита кальция становится коллинеарной ферримагнитной.

В настоящей работе мессбауэровская спектроскопия на ядрах примесных атомов  $^{57}Fe$  была впервые применена для исследования фазовых переходов в системе  $SrCu_xMn_{7-x}O_{12}$ , изоструктурной манганиту кальция. Серию допированных зондовыми атомами  $^{57}Fe$  образцов  $SrCu_xMn_{6.92-x}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ) синтезировали в условиях высоких давлений и температур (6 ГПа, 1573 К). Мессбауэровские спектры образцов были измерены в широком диапазоне температур, включающем точки зарядового ( $T_{CO}$ ) и магнитного ( $T_N$ ) упорядочений. При  $T < T_{CO}$  спектры всех образцов представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, соответствующих стабилизации зондовых катионов  $^{57}Fe^{3+}$  в позициях как  $Mn^{3+}$ , так и  $Mn^{4+}$ . Кристаллохимическая идентификация этих парциальных спектров была подтверждена результатами полуэмпирических расчётов параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах  $^{57}Fe$ . В температурном диапазоне, соответствующем кубической фазе ( $T > T_{CO}$ ), в спектрах наблюдается только одна компонента, относящаяся к атомам  $^{57}Fe$  в октаэдрической подрешетке, где все катионные позиции эквивалентны. Методами мессбауэровской спектроскопии для всех образцов были определены области температур  $\Delta T_{CO}$ , в которых сосуществуют и претерпевают взаимные превращения ромбоэдрическая и кубическая фазы. Показано, что увеличение содержания меди приводит к уменьшению значения температуры  $T_{CO}$  и расширению температурного интервала  $\Delta T_{CO}$  сосуществования  $R\bar{3}$  и  $Im\bar{3}$  структурных форм манганитов.

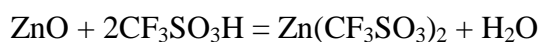
## Синтез и исследование трифлатов цинка, никеля и галлия

**Рябов М.А.**

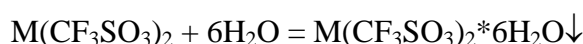
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [maximryabov97@mail.ru](mailto:maximryabov97@mail.ru)*

Трифлаты цинка и никеля получены при взаимодействии основного карбоната никеля и оксида цинка с водным раствором трифторметансульфоновой кислоты.



При концентрировании растворов получены гексагидраты солей, что подтверждено РФА.



Соль цинка – бесцветные кристаллы, а никеля – насыщенного светло-зеленого цвета. Полученные однофазные образцы также исследованы методами ИК-спектроскопии (НПВО) и термическим анализом с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения. Гексагидраты трифлатов Zn и Ni изоструктурны, что приводит к совпадению рентгенограмм, а также ИК-спектров.

Выдерживание кристаллов  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  над осушителем ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) привело к частичной потере воды и образованию соединения желтого цвета. На основании данных термического анализа нами сделано предположение, что состав этого соединения  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Взаимодействие  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты привело к образованию бледно-желтого безводного соединения  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .

Разложение  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  протекает в несколько стадий. При 80°C происходит отщепление воды с образованием безводной соли. Дальнейшее разложение при 460°C приводит к образованию фторида Ni.

Металлический Ga не растворяется в водном растворе трифторметансульфоновой кислоты. Для растворения Ga в систему добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ga прореагировал при нагревании, и при охлаждении раствора были получены светло-голубые пластинчатые кристаллы. Полученное соединение исследовали РФА, ТА и ИК-спектроскопией.

## **Синтез, кристаллическая структура и электрохимические свойства $\text{RbVPO}_4\text{F}$ со структурой калий-титанил фосфата**

**Самарин А. Ш.**

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

*E-mail: [samarinchem@gmail.com](mailto:samarinchem@gmail.com)*

Фторидофосфаты  $\text{AVPO}_4\text{F}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) представляют собой перспективный класс катодных материалов для нового поколения металл-ионных аккумуляторов.

Целью данной работы являлся синтез фторидофосфата  $\text{RbVPO}_4\text{F}$ , исследование его кристаллической структуры и электрохимических свойств.

Образцы  $\text{RbVPO}_4\text{F}$  получены путем двухстадийного твердофазного синтеза с привлечением метода сублимационной сушки. С помощью РФА установлено, что полученные образцы являются однофазными. Уточнение кристаллической структуры  $\text{RbVPO}_4\text{F}$  методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) подтвердило изоструктурность нового соединения КТФ (пр. группа  $\text{Pna}2_1$ ,  $a = 12.9954(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.5113(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5688(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 894.30(3) \text{ \AA}^3$ ). Химический состав образцов подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-ЛРСА). Морфология частиц материалов изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изучены электрохимические свойства  $\text{RbVPO}_4\text{F}$ : впервые показано наличие обратимой де/интеркаляции ионов рубидия, получены значения коэффициентов диффузии ( $(0.3-1.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ), значения которых сопоставимы со значениями полученными для  $\text{K}^+$  в  $\text{KVPO}_4\text{F}$  со структурой КТФ. Величины энергетических барьеров диффузии рассчитаны с помощью теории функционала плотности (DFT-NEB, density functional theory nudged elastic bands) - для направления с элементарной ячейки указанная выше величина составляет  $\sim 0.2 \text{ эВ}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### **Литература**

1. Fedotov, S. S., Khasanova N. R., Samarin A. Sh. et al.  $\text{AVPO}_4\text{F}$  ( $A = \text{Li}, \text{K}$ ): a 4 V cathode material for high-power rechargeable batteries // Chemistry of Materials V. 28 (2016) P. 411-415.



## **Экстракция редкоземельных элементов иттриевой подгруппы**

**Самиева Д.А.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет химической технологии, Москва, Россия*

*E-mail: [twins-in94@mail.ru](mailto:twins-in94@mail.ru)*

Масштабы потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) с каждым годом увеличиваются. Причем отмечается спрос на тяжелые лантаноиды иттриевой подгруппы. Их дефицит объясняется относительно малым содержанием в минеральном сырье и трудностью выделения из групповых концентратов по сравнению с элементами цериевой подгруппы. Среди наиболее эффективных методов разделения смесей РЗЭ следует отметить жидкостную экстракцию. В данной работе исследовалась система  $\text{Lu}^{3+}$  – Суанех 923 –  $\text{NH}_4\text{NCS}$ .

В качестве экстрагента был выбран Суанех 923, представляющий собой смесь фосфиновых оксидов. Для его разбавления применяли уайт-спирит либо м-ксилол.

Экстракцию РЗЭ проводили из хлоридных, нитратных и роданидных. растворов.

В качестве РЗЭ иттриевой подгруппы исследовался лютеций, приготовленный растворением  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в соответствующих кислотах. Также раствор хлорида лютеция применялся для исследований в роданидной системе, где  $\text{NH}_4\text{NCS}$  использовался в качестве высаливателя. Концентрация металла контролировалась комплексометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым. Время установления равновесия в перечисленных системах было определено экспериментально и составило не более 3 минут.

Экстракцию лютеция проводили 1М раствором Суанех 923. Обнаружено, что без высаливателя хлоридная система не пригодна для извлечения лютеция, так как металл экстрагируется в крайне малых количествах. В присутствии роданида аммония коэффициенты распределения резко увеличиваются, экстракция лютеция возрастает. Однако обратный процесс – реэкстракция лютеция водой и слабыми растворами соляной кислоты практически не идет, что объяснилось присутствием в экстрагенте примесей органических кислот. Реэкстракцию удалось осуществить только концентрированными растворами  $\text{HCl}$ , однако ее применение приводит к разрушению роданидных комплексов в составе Суанех.

Наиболее эффективными для экстракционного извлечения лютеция являются нитратные растворы. Получены коэффициенты распределения аналогичные экспериментам с применением высаливателя  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Реэкстракция легко осуществляется растворами  $\text{HNO}_3$  и без разрушения состава экстрагента.

*Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0138 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57916X0138.*



**Квантовохимическое моделирование твердых растворов на основе галлата и  
алюмината лантана, допированных железом**

**Сапова М. Д.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [maria\\_sapova@mail.ru](mailto:maria_sapova@mail.ru)*

На сегодняшний день перовскиты вызывают большой интерес исследователей и предоставляют широкий спектр возможностей их применения в качестве эффективных материалов для твердооксидных топливных элементов, аккумуляторов и сенсоров. Допирование железом в случае галлата, в отличие от алюмината, приводит к образованию кластеров железа. При этом причины наблюдаемых различий до конца не установлены [1].

Целью данной работы является квантовохимическое моделирование твердых растворов для объяснения различий в свойствах допированных галлата и алюмината. Моделирование производилось с использованием программного пакета CRYSTAL14 в рамках приближения КО ЛКАО. Наше исследование показало, что наилучшее описание свойств объемных кристаллов достигается при использовании гибридного функционала PBE0 с уменьшенным вкладом (9%) обмена по Хартри-Фоку. Для изучения твердых растворов различного состава строились расширенные ячейки, в которых все возможные конфигурации разбивались на симметрично неэквивалентные классы. Для представителя каждого класса производился расчет геометрии, энергии и электронных свойств при различных вариантах спиновой поляризации, а также оценивался его статистический вес.

В ходе исследования были выполнены расчеты матриц  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  в трех фазах ( $Pbnm$ ,  $R-3c$  и  $Pm-3m$ ), а также твердых растворов на их основе. Были найдены наиболее вероятные структуры твердых растворов и описаны их свойства для различных составов и фазовых состояний. Установлено, что спиновая поляризация электронных состояний Fe по-разному проявляется в алюминатах и галлатах.

Автор выражает благодарность Вычислительному центру СПбГУ.

**Литература**

[1] Fedortsov A.I., Korolev D.A., Chezhina N.V. State of atoms and interatomic interactions in complex perovskite-like oxides: XXXVI. Magnetic susceptibility of  $\text{LaFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{Fe}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_3$  solid solutions // Russ. J. General Chem., 2016, Vol. 86, № 9, pp. 1983–1986.

**Синтез однодоменных частиц  $(\text{SrCa})\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $x = 4, 4.5, 5, 5.5, 6$**

**Слепцова А. Е., Горбачев Е. А., Козлякова Е. С., Гориунов Б. П., Трусов Л. А.**

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

*E-mail: [sleptsovaanastasia@gmail.com](mailto:sleptsovaanastasia@gmail.com)*

До сих пор единственным ферритом с коэрцитивной силой более 20 кЭ являлась фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но из-за сложного метода синтеза она не находит промышленного использования. Альтернативой данному соединению могут стать гексаферриты М-типа, легированные алюминием. Однако, получение гексаферритов с высоким содержанием алюминия ( $x > 2$ ), требует проведение синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к росту полидоменных частиц и падению коэрцитивной силы. Таким образом, до недавнего времени не было получено гексаферритов с  $H_C$  выше даже 13 кЭ [1].

В данной работе на основе цитратно-нитратного процесса был разработан простой метод [2] получения высококоэрцитивных гексаферритов стронция состава  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $x = 0 - 6$ .

При сжигании цитратного расплава происходит образование пористого полупродукта. Наличие пустот в прекурсорке существенно ограничивает диффузию вещества, что позволяет получать субмикронные частицы гексаферрита даже при относительно высоких для данного материала температурах (вплоть до  $1400^\circ\text{C}$ ). Следствием высокотемпературного отжига является формирование низкодефектных частиц однородных по химическому составу, что предвосхищает высокие магнитные характеристики материала.

Согласно магнитным измерениям увеличение содержания алюминия  $x$  с 0 до 5.5 приводит к падению  $M_S$  с 67 до 2.5 эме/г, при этом  $H_C$  возрастает с 5 до 36 кЭ, соответственно. Для образца с  $x = 6$  дальнейшего роста  $H_C$  не наблюдается. Ориентирование образца  $x = 5.5$  в поле 6.5 Тл приводит к дальнейшему росту  $H_C$  до 41 кЭ. Наряду с высокими коэрцитивными силами образцы с  $x = 4, 4.5, 5, 5.5$  демонстрируют поглощение электромагнитного излучения в субтерагерцовом диапазоне частот (160 – 250 ГГц) за счет явления природного ферромагнитного резонанса.

Анализ кристаллической структуры и магнитных гистерезисов показал, что внедрение кальция приводит к дополнительному росту коэрцитивной силы за счет усиления спин-орбитального взаимодействия в случае  $\text{Fe}^{3+}$  в тригонально-бипирамидальном окружении.

**Литература**

- [1] P. E. Kazin, L. A. Trusov, et al., J. Phys. Conf. Ser., 2010, 200.
- [2] L. A. Trusov, A.E. Sleptsova, et al., Chem. Commun., 2018, 54, 479-482.

## Синтез дифторхлорацетата серебра и его взаимодействие с фуллереном C<sub>60</sub>

*Согомонян К.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sogkarina@gmail.com](mailto:sogkarina@gmail.com)*

На сегодняшний день интенсивно ведётся поиск и исследование свойств производных фуллерена, перспективных для органической электроники, для чего к фуллереновой сфере присоединяются различные донорные и акцепторные фрагменты. Среди электроноакцепторных фрагментов наибольший интерес вызывают галогенсодержащие группы.

Одним из основных методов введения галогенсодержащих групп на фуллереновый каркас являются реакции взаимодействия с галогенацетатами различных металлов. В зависимости от катиона металла и условий реакции, данные процессы могут приводить как к образованию дигалогенметиленовых, так и тригалогенметильных производных. [1,2]

На данный момент в литературе отсутствуют сведения о реакциях дифторхлорацетата серебра с фуллеренами. В связи с этим, целью настоящей работы является синтез дифторхлорацетата серебра и изучение возможности его взаимодействия с фуллереном C<sub>60</sub> в различных условиях.

Впервые был синтезирован дифторхлорацетат серебра, который был спектрально охарактеризован методами ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C, а анализ образца монокристалла методом РСА позволил установить структуру полученного соединения и показал, что продукт является несольватной солью, структура содержит в себе димеры, и относится к слоистому типу. Термолиз полученного образца дифторхлорацетата в смеси с фуллереном в различных условиях не привёл к ожидаемым продуктам присоединения дифторметиленового фрагмента. При этом в смеси неожиданно был обнаружен в значительном количестве продукт присоединения трифторметильной группы к фуллерену, что открывает путь к синтезу фуллереновых производных с нечётным числом CF<sub>3</sub>-групп.

1. Apenova M.G., Akhmetov V. a., Belov N.M., и др. Chem. - An Asian J. 2014. Т. 9, № 3. С. 915–923.
2. Pimenova A.S., Kozlov A. a, Goryunkov A. a, и др. JOUR Dalton Trans. 2007. Т. 60, № 45. С. 5322–5328.

**Исследование каталитических свойств продукта автоклавного термолиза  
тетрахлороплатината (II) тетраамминпалладия (II)**

**Старикова Ю.В., Абросимова Е.А.**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика  
С.П. Королева», г. Самара, Российская Федерация*

*E-mail: [yulya.1946@mail.ru](mailto:yulya.1946@mail.ru)*

Перспективными соединениями-предшественниками различных функциональных материалов являются двойные комплексные соли (ДКС), которые содержат в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла. Двойные комплексные соли используют для получения высокодисперсных металлических систем и основное применение находят как катализаторы различных процессов, магнитные, оптические материалы и др.

Цель работы состояла в изучении продукта реакций двойного комплекса тетрахлороплатинат (II) тетраамминпалладия (II), протекающего в водных растворах при повышенных температурах (автоклавные условия).

В ходе работы реакцией обмена соответствующего комплекса синтезировали тетрахлороплатинат (II) калия и хлорид тетраамминпалладия (II).

Разложение синтезированного комплекса  $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$  проводили в автоклавах в водных растворах, из которых предварительно удаляли растворенный кислород, при температуре 190°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов.

Элементный состав частиц определили методом EDX анализа. Частицы представляют собой металлические Pt и Pd, распределение которых в разных точках поверхности неравномерно. Общий спектр показывает, что содержание Pt в 2 раза больше Pd. Тогда как по данным ОЭС-ИСП металлы восстанавливаются полностью. Данный факт можно объяснить послойным восстановлением металлов.

Исходный комплекс и продукты его разложения были идентифицированы методами растрово-электронной микроскопии с EDX анализом, ИК-спектроскопии, оптико-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой. Также оценили растворимость данной комплексной соли.

**Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с  
лигандами N,N'O,O'- типа методами ЯМР и ИК**

**Старостин Л.Ю.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [nok.dru@gmail.com](mailto:nok.dru@gmail.com)*

Основной проблемой обращения с отработанным ядерным топливом и замыкания ядерного топливного цикла является образование долгоживущих высокорadioактивных отходов (ВАО). Для уменьшения уровня загрязнения требуется эффективное и селективное отделение минорных актиноидов и лантаноидов от ВАО. Для решения этой задачи были предложены новые экстрагенты - производные диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, способные образовывать комплексы с f-элементами. Цель данной работы состояла в исследовании структур модельных комплексов лантаноидов с этими лигандами комплексов кристалле и в растворе. Для исследования комплексов в твердом виде применялся метод ИК-спектроскопии, для исследования комплексов в растворе в ацетонитриле использована мультіядерная ЯМР-спектроскопия.

В качестве заместителей в бензольное кольцо использовались метильная, этильная, CO<sub>2</sub>Me, фтор и NO<sub>2</sub> группы. Были измерены ИК спектры для серии комплексов ионов лантаноидов, а также ПМР, 2D COSY и NOESY-спектры лигандов и комплексов с ионами европия, самария и лантана.

По данным ИК-спектроскопии можно наблюдать смещение амидных полос в комплексах в область меньших волновых чисел в среднем на 25 см<sup>-1</sup> относительно лигандов, для некоторых комплексов наблюдается расщепление полос поглощения. Полосы валентных колебаний C=N пиридинового кольца в комплексах смещены в область меньших волновых чисел на 17-25 см<sup>-1</sup>, а полосы валентных колебаний C=C фенильных колец – на 1-2 см<sup>-1</sup>. Положение характеристических полос поглощения комплексов слабо зависит от природы и положения заместителей.

В ПМР-спектрах комплексов европия наблюдается уширение пиков и смещение сигналов протонов пиридиновой и N-этильной групп. При замещении орто-положения фенильной группы наблюдается асимметрия протонов N-этильной группы в случае комплексов самария и лантана и протонов N-этильной и N-ароматической групп в случае комплексов европия. Это объясняется действием двух факторов: затруднением вращения соответствующих групп с одновременным выходом иона металла из плоскости пиридиновых колец.

## Низкотемпературный синтез $\text{BiVO}_3$ со структурой типа перовскита

*Суржикова Я.И.*

*Южный федеральный университет,  
химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: [yasur098@yandex.ru](mailto:yasur098@yandex.ru)*

$\text{BiVO}_3$  относится к мультиферроидным материалам, в которых могут одновременно присутствовать такие физические свойства, как сегнетоэлектричество, ферромагнетизм, сегнетоэластичность и пьезоэлектрический эффект. В промышленности известны твердофазные синтезы  $\text{BiVO}_3$ , которые основаны на взаимодействии оксида висмута и оксида ванадия (III). Во влажном химическом синтезе используется вместо оксида нитрат висмута, однако и в этом случае имеются трудности в проведении процесса: необходимы бескислородная атмосфера и значительное повышение температуры (около 2000 °C). Поэтому в настоящее время актуальным является поиск соединений, обеспечивающих более низкую энергию активации процесса по сравнению со стандартной методикой [1].

В настоящей работе разработана методика получения перовскита  $\text{BiVO}_3$ , основанная на гомогенизированном гетерогенном взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)]$  (мелкодисперсный порошок) с  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (раствор). Синтез прост в подготовке и проведении, включает в себя стадии взаимодействия раствора оксалата аммония с порошком оксида ванадия (V) при нагревании до 70 °C, взаимодействия полученного высушенного в сушильном шкафу при 95°C комплексного соединения ванадия (IV) в виде чешуйчатых кристаллов с раствором нитрата висмута, прокаливания полученного соединения при температуре 120 °C с целью удаления гидратированной воды и прочих летучих компонентов (аммиак) до образования тонкого пленочного покрытия.

Точная концентрация оксалата аммония определялась методом окислительно-восстановительного титрования. Температура разложения комплексного соединения (296 °C) и степень окисления ванадия (+4, поскольку по результатам расчета образовывался  $\text{VO}_2$ ) в нем были подтверждены методом дифференциального термического анализа (ДТА). Структура и состав полученного соединения  $\text{BiVO}_3$  были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Результаты электронной микроскопии показали, что размер частиц соединения составляет порядка 0,1-0,5 мкм.

### Литература

[1] Кукушкин В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., 1990.

## Кластерные комплексы рения с триазолами

**Тани В.Ю.**

*Новосибирский государственный университет,*

*факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [lerka@ngs.ru](mailto:lerka@ngs.ru)*

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ , где Q = S, Se, L = терминальный лиганд представляют большой интерес, благодаря своим перспективным во многих областях физико-химическим свойствам (рентгеноконтрастность, люминесценция, окислительно-восстановительные свойства). Известно множество примеров таких кластерных комплексов с различными лигандами, как неорганической, так и органической природы. Однако в настоящее время известно не так много водорастворимых кластерных комплексов рения. Одни из таких соединений – кластерные комплексы, содержащие 1H-бензотриазол в качестве лиганда [1]. В связи с этим, было выдвинуто предположение, что комплексы с простыми триазолами (1,2,3-триазол (1,2,3-trzH) и 1,2,4-триазол (1,2,4-trzH)) тоже должны быть растворимы в воде.

В настоящей работе были изучены реакции взаимодействия гидроксидных кластерных комплексов рения  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]$  и  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$  с органическими лигандами - триазолами. Реакции проводили в расплаве лигандов в запаянных ампулах при температуре 200°C.

В ходе данного исследования были получены анионные кластерные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(1,2,3\text{-trz})_6]^{4-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(1,2,4\text{-trz})_6]^{4-}$ . Было показано, что они легко растворяются в воде и во многих органических растворителях. С помощью ряда физико-химических методов было подтверждено, что произошло замещение всех шести терминальных лигандов на органические лиганды (ЯМР-, ИК-спектроскопии, элементный анализ, масс-спектрометрия и др.). Также соединения с 1,2,3-триазолом были характеризованы рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при поддержке «Гранта президента Российской Федерации (МК 180.2017.3)» и РФФИ (18-33-00025).

## Литература

- [1] Michael A. Shestopalov et al. // Inorganic Chemistry. 2014, Vol. 53, 9006-9013.



**Синтез и исследование комплексов осмия(IV):  $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsX}_5(\text{dmsO})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$**

**Терёшина Т.А.**

*РУДН, кафедра неорганической химии, Москва, Россия*

*E-mail: [tereshina\\_ta@pfur.ru](mailto:tereshina_ta@pfur.ru)*

Интерес к диметилсульфоксидным комплексам металлов платиновой группы определяется перспективой их использования в качестве: (а) гомогенных катализаторов; (б) прекурсоров более сложных соединений; (в) биологически активных веществ.

В настоящее время синтезированы галогенодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II), (III) и (IV), только они представляют такое разнообразие в степенях окисления центрального атома. Несмотря на большой объем проведенных исследований, в данной области остаются «белые пятна». В связи с чем, актуальность поставленной в работе цели – синтез комплексов осмия(IV)  $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsX}_5(\text{dmsO})]$ , ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), изучение их строения и свойств, является очевидной.

Известно, что замещение галогенид-ионов в  $[\text{OsX}_6]^{2-}$  на молекулу ДМСО происходит ступенчато. Нами разработана методика синтеза, включающая предварительный перевод  $[\text{OsX}_6]^{2-}$  -ионов в более лабильные формы  $[\text{OsX}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$  и их взаимодействие с ДМСО, приводящее к образованию и выделению в твердую фазу  $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsX}_5(\text{dmsO})]$ .

Полученные соединения исследованы комплексом физико-химических методов: хим. анализ; ИК (НПВО и ДИК); ЭСП; РСА и РФА (синхротронная станция «БЕЛОК», НИЦ «Курчатовский институт»); ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и HSQC); термогравиметрический анализ.

Полученные соединения **1** и **2** однофазные. Оба комплекса во внешней сфере содержат катион  $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ , что подтверждается ИК спектрами, в которых присутствуют широкие полосы поглощения валентных колебаний с максимумами при 722 и 724  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Анионами являются  $[\text{OsX}_5(\text{dmsO})]^-$ , координация молекул ДМСО к металлу осуществляется через атом кислорода, что подтверждается данными ИК спектров: полосы  $\nu(\text{SO})$   $\text{dmsO-O}$  при 878 и 890  $\text{cm}^{-1}$ , а также ЭСП, которые по форме и положению полос аналогичны ЭСП комплексов  $[\text{OsX}_5\text{L}]^-$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) с координированными через кислород лигандами. По данным ПМР в  $\text{DMSO-d}_6$  в спектрах наблюдаются сигналы метильных протонов: при 2.54 м.д. свободного ДМСО, и сигналы при 3.87 (**1**) и 3.49 (**2**) м.д., отнесённые к  $\text{dmsO-O}$ . В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  также наблюдаются сигналы как свободного ДМСО при 40.43 м.д., так и сигналы, отнесённые к  $\text{dmsO-O}$  при 87.8 м.д. (**1**) и 93.2 (**2**) м.д.

РФА показал, совпадение дифрактограмм монокристалла и порошка для **1**, а для соединения **2** РФА совпал с дифрактограммой порошка и рассчитанной для монокристалла известной ранее полиморфной модификации.



**Синтез, строение и электрохимические свойства  
кластерных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_2(4,4'\text{-bpy})_4]$**

**Улантиков А.А.**

*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия*

*НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [ulananton@mail.ru](mailto:ulananton@mail.ru)*

Химия октаэдрических кластерных комплексов рения со смешанными терминальными лигандами активно исследуется в последние годы [1]. Как правило, координация в качестве терминальных лигандов N-донорных гетероциклических органических молекул, позволяет получить кластерные комплексы, проявляющие многоступенчатые окислительно-восстановительные переходы в узком окне потенциала [2].

В данной работе проводились синтез и исследование физико-химических свойств кластерных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_2(4,4'\text{-bpy})_4]$ , где Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I. Единичные примеры кластерных соединений такого типа были известны ранее, однако их свойства изучены слабо, из-за трудностей синтеза и низкой растворимости. Мы показали, что полный ряд соединений  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_2(4,4'\text{-bpy})_4]$ , где Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I может быть получен с высокими выходами с помощью реакции  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_6]$  с расплавом 4,4'-bpy. Все эти соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами, включая рентгеноструктурный анализ (РСА). Было показано, что данные соединения растворимы в N-метилпирролидоне, ДМСО, ДМФА, что позволило исследовать их люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства в растворе. Эти кластерные соединения обладают яркой эмиссией в красной области спектра. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показано, что все полученные кластерные соединения проявляют многоступенчатое лиганд-центрированное восстановление. При этом на графиках ЦВА не зарегистрировано обратимое окисление, которое характерно для кластерных комплексов с ядром  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ .

**Литература**

[1] Леднева А.Ю. Кристаллическая структура комплексов транс- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2\text{L}_4]$ , где L - пиридин или 4-метилпиридин // Журн. структур. Химии, 2012, № 1, С. 132-137,

[2] Yoshimura T. Emission and Metal- and Ligand-Centered-Redox Characteristics of the Hexarhenium(III) Clusters trans- and cis- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$ , Where L Is a Pyridine Derivative or Pyrazine // Inorg. Chem., 2000, № 39, С. 1765 – 1772.

**Новый метод синтеза мезопористых оксидов  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2\text{-SiO}_2$  с использованием бета-циклодекстрина**

**Фатула Е.Р., Меньшиков М.А.**

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

*E-mail: [uji-f@yandex.ru](mailto:uji-f@yandex.ru)*

Система  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$  интересна тем, что сочетает в себе свойства как сложного оксида церия и циркония, проявляющего высокую активность в окислительно-восстановительном катализе, так и большую величину поверхности оксида кремния. Однако существующие методики синтеза данной системы оксидов довольно трудоёмки. В настоящей работе для синтеза этой сложной оксидной системы впервые предложено использовать циклодекстрины.

В работе изучали влияние различных параметров синтеза на свойства  $\text{SiO}_2$ . Показано, что при обработке геля 30 %-ым раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  для удаления бета-циклодекстрина величина площади поверхности образующегося  $\text{SiO}_2$  увеличивается (до  $640 \text{ м}^2/\text{г}$ ), однако размер пор при этом значительно уменьшается, что отрицательно может повлиять на их каталитические свойства. Количество воды, вводимой при получении гелей, также влияет на величину поверхности: на примере серии образцов было показано, что площадь поверхности возрастает (от  $375 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $550 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при уменьшении содержания воды в реакционной смеси.

В работе также исследовалось влияние различных параметров синтеза на свойства системы  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ . По результатам изучения влияния природы исходных веществ на свойства образцов  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2\text{-SiO}_2$  можно сделать следующие выводы: образец, полученный введением солей на стадии гелеобразования из нитрата церия и нитрата циркониила, имеет наиболее резкий характер разложения. При замене одного из нитратов на хлорид разложение протекает уже в более спокойном режиме и наблюдается увеличение конечной температуры разложения. При использовании двух хлоридов вместо нитратов температура разложения ещё больше увеличивается. Получаемые образцы являются рентгеноаморфными, однако в образцах, полученных с использованием хотя бы одного хлорида металла, кристалличность образующейся системы несколько выше, но размер закристаллизованных доменов достаточно мал ( $2 - 5 \text{ нм}$ ). Для образца, полученного из двух нитратов, наблюдается наиболее однородное распределение элементов по поверхности, что, возможно, объясняется тем, что в этом случае разложение протекает в узком температурном интервале.

## Структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов общего состава



*Халмирзаева Д.У., Волкова Н.Е.*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
институт естественных наук и математики, департамент «Химический факультет»,  
Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [Khalmirzaeva.d@yandex.ru](mailto:Khalmirzaeva.d@yandex.ru)*

Изучение перовскитоподобных соединений типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}$  = редкоземельный элемент,  $\text{M}$  = щелочноземельный элемент,  $\text{Me}$  = 3d металл) является одним из перспективных направлений современной химии. Вещества с подобной структурой обладают уникальным набором физико–химических свойств. Синтез материалов проводился по глицерин – нитратной технологии на воздухе с промежуточными перетираниями. Заключительный отжиг проводили при 1100°C с последующей закалкой на комнатную температуру. Параметры элементарных ячеек определялись с использованием программного пакета «CelRef 4.0». Уточнение профилей дифрактограмм проводилось методом полнопрофильного анализ Ритвелда в программном пакете «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (при  $x = 0.1-0.3$ ) образуются в интервале составов  $0 \leq y \leq 1$ , оксиды  $\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  существуют при  $y < 0.5$  и  $y < 0.7$ . В ряду  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (при  $y = 0.4; 0.7$ ) все сложные оксиды являются однофазными в диапазоне составов  $0.1 \leq x \leq 0.3$ . Рентгенограммы образцов с высоким содержанием кобальта  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4; y = 0.1$ ) были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пр. гр.  $I4/mmm$ . Профили оксидов с большим содержанием железа были описаны в рамках кубической ячейки пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ . Методом полнопрофильного анализа Ритвелда были определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов для всех однофазных образцов. С ростом концентрации ионов стронция и железа в образцах увеличиваются параметры элементарной ячейки. Структура образца с составом  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  была подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для оксидов состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (при  $x = 0.1, 0.3$ ) и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (при  $y = 0.3, 0.6$ ) была изучена кислородная нестехиометрия при комнатной температуре. Методом высокотемпературной термогравиметрии были получены зависимости содержания кислорода в сложных оксидах  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  в интервале 25 - 1100°C на воздухе. Для обоих образцов обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре выше 350°C.

## Зависимость люминесцентных свойств иона тербия в присутствии таниновой кислоты от pH раствора и температуры

*Хохлова А.Р.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт Химии, Саратов, Россия*

E-mail: [khokhlovaar@gmail.com](mailto:khokhlovaar@gmail.com)

Комплексные соединения лантаноидов, благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам, обусловленных переходами f-электронов, получили широкое распространение в современной электронике, фотонике, хемо- и биосенсорике. В данной работе рассматривалась серия растворов TbCl<sub>3</sub> с таниновой кислотой (1:1 моль) и изучалась зависимость их люминесценции от pH и термической обработки.

После термической обработки обнаружен незначительный гипсохромный сдвиг максимума испускания и изменение формы полосы, что может свидетельствовать об образовании в растворе кластеров углеродных наночастиц. Однако, поскольку на спектре отсутствуют характеристические полосы Tb<sup>3+</sup>, это говорит о том, что в растворе не происходит эффективного связывания образующихся углеродных точек и молекулярных продуктов термического разложения таниновой кислоты с атомом-комплексобразователем.

Таблица 1. Параметры спектров исследуемых растворов при различных pH

pH	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$A_{\text{max}}$ , а. е.	pH	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$A_{\text{max}}$ , а. е.
1,33	408	140	6,20	419	133
1,87	414	122	7,09	433	243
2,50	402	76	8,03	443	685
3,12	455	8	9,32	440	548
4,08	406	366	11,2	442	140
5,05	418	145			

В растворе с pH 4,08 наблюдается появление широкой полосы испускания с максимумом 406 нм, которая может соответствовать комплексу Tb с таниновой кислотой (Таблица 1). При уменьшении кислотности до pH 8,03 происходит bathochromный сдвиг максимума поглощения на 37 нм (до 443 нм), что может также свидетельствовать более эффективным связыванием иона Tb<sup>3+</sup> с таниновой кислотой. Интенсивность данного пика убывает с увеличением щелочности среды, при этом максимум смещается в коротковолновую область спектра, что говорит о частичном распаде комплекса Tb и переходе его в гидроксокомплекс. Наиболее эффективное связывание тербия, вероятно, происходит в растворах с pH 4,08 и 8,03. Для того, чтобы точно установить, в каком виде Tb<sup>3+</sup> присутствует в этом соединении, планируется провести дополнительные исследования (ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР).

**Поверхностно-модифицированные фториды тербия-европия, демонстрирующие температурную зависимость люминесценции в физиологическом диапазоне температур**

**Целых Л.О.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [lyuba.tselih@mail.ru](mailto:lyuba.tselih@mail.ru)*

Разработка люминесцентных нанотермометров является одной из важных отраслей в развитии биомедицинских исследований, поскольку обеспечивает возможность бесконтактного высокоточного измерения температуры внутри тканей живых организмов. Немаловажное значение люминесцентная биовизуализация и термометрия имеют в развитии методов диагностики и терапии раковых заболеваний, поэтому актуальным на сегодняшний день является создание новых материалов с линейной зависимостью регистрируемого сигнала от температуры в физиологическом диапазоне температур (35-45°C).

Подходящими кандидатами на роль молекулярного термометра являются поверхностно-модифицированные фториды тербия-европия, которые обладают необходимыми оптическими свойствами, высокой фотостабильностью и не являются цитотоксичными.

Цель работы заключается в исследовании влияния лиганда на интенсивность люминесценции, а также влияние лиганда и соотношения металлов на температурную чувствительность на основе наночастиц биметаллических фторидов тербия-европия поверхностно модифицированных органическими лигандами  $L@Tb_xEu_{1-x}F_3$  ( $x = 0.0005, 0.001, 0.004$  и  $0.01$ ), а также подборе метода синтеза наночастиц. В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- ( $bz^-$ ) и терефталат-анионы ( $tph^{2-}$ ).

Нами была подобрана оптимальная методика синтеза, которая позволяет получить наночастицы биметаллических фторидов тербия-европия. Изучение люминесцентных свойств немодифицированных и модифицированных фторидов показали, что лиганд практически не влияет на соотношение полос люминесценции и не участвует в процессах, зависящих от температуры. Однако поверхностное модифицирование оказывает сильное влияние на яркость люминесценции. Температурная зависимость является линейной как в области низких температур (77-293 K), так и в физиологическом диапазоне (305-320 K). Максимальная температурная чувствительность, полученная для  $tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$  равняется  $0.5\% K^{-1}$ , и при температуре 40 °C составляет  $0.4\% K^{-1}$ , это соединение демонстрирует нетоксичность и клеточную проницаемость, и проявляет ионную люминесценцию ионов тербия и европия в клетках, что позволяет рекомендовать его как клеточный термометр.

**Катионный комплекс  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{-trien})]^+$  с анионом  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ : синтез, структура, свойства**

**Чайкин Д.С.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*физико-химический факультет, Москва, Россия*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [dmitriy\\_chaikin@mail.ru](mailto:dmitriy_chaikin@mail.ru)*

Большой интерес в последние десятилетия вызывают полифункциональные соединения, которые сочетают в себе управляемые спин-переменные (СКО) состояния и другие физические свойства, такие как электрическая проводимость, магнитные пространственные сетки, нелинейные оптические свойства и ряд других. Свойства данных материалов открывают широкие возможности их применения в современной технике, стремящейся к миниатюризации компонент. Катионные комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа *saltrien* типа, показывают выраженный СКО-переход. С целью получения соединений с необычными магнитными свойствами в нашей работе впервые использован  $[\text{Fe}^{3+}(\text{tdas})_2]^-$  (*tdas*=1,2,5-тиадиазоло-3,4-дитиолат) в качестве аниона в сочетании с катионом  $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{-trien})]^+$ .

В ходе выполнения работы была синтезирована соль  $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{-trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**1**), подобраны условия синтеза монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Кристаллы **1** имеют центросимметричную триклинную симметрию (пространственная группа  $P\bar{1}$ ), параметры кристаллической структуры **1** при 150K составляют:  $a=9.6258(6)\text{\AA}$ ,  $b=10.8905(9)\text{\AA}$ ,  $c=17.4922(9)\text{\AA}$ ,  $\alpha=74.752(6)^\circ$ ,  $\beta=75.013(5)^\circ$ ,  $\gamma=77.091(6)^\circ$ ,  $V=1685.1(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ . Структура соли слоистая, слои анионов  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$  чередуются со слоями катионов  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal})_2\text{trien}]^+$  вдоль  $c$  направления, в кристаллическую структуру также входит молекула ацетонитрила. Анионный слой состоит из центросимметричных димеров  $\{[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2\}^{2-}$  с короткими расстояниями  $\text{Fe} \cdots \text{S}$  2,468 Å, атом железа имеет при этом квадратно-пирамидальное окружение из атомов серы. Изучены магнитные, проводящие, ИК-спектральные свойства.

Выражаю благодарность за помощь в постановке и проведении работы ст. н. с. ИПХФ РАН, к.х.н. Спицыной Н.Г. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0026 и Программы №1 Президиума РАН. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП ИПХФ РАН.

Синтез новых слоистых соединений висмута со структурой  $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ 

Черноухов И.В.

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

E-mail: [chernoukhovivan@yandex.ru](mailto:chernoukhovivan@yandex.ru)

Вi-содержащие слоистые перовскиты обладают важными прикладными свойствами: сегнетоэлектричество, суперионная оксидная проводимость и др. Одним из наиболее перспективных семейств являются фазы Ауривиллиуса, однако возможности ее дальнейшего развития практически исчерпаны. Эта проблема решается сейчас за счет конструирования структур срастания с оксогалогенидами висмута (фазами Силлена), что приводит к ухудшению и свойств, и термической устойчивости. Альтернативным, ранее не исследованным решением является создание гибридов фаз Ауривиллиуса с оксидными семействами, в частности, фазами Диона-Джекобсона. В настоящей работе поиск таких соединений проводили на основе структур вторых членов гомологических рядов  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{AB}_2\text{O}_7$  и  $\text{MAB}_2\text{O}_7$ , соответственно. Общая формула  $\text{MBi}_2\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_{16}$  иллюстрируется найденным нами новым соединением  $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ . Цель текущего этапа состояла в дальнейшем развитии этого семейства путем исследования различных возможностей замещения в его структуре.

Исследовали замещения катионов  $\text{Bi}^{+3}$  в позиции *A* на схожие по радиусу  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  позиций катионов  $\text{Ti}^{+4}$  на  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$  с сохранением общей стехиометрии по кислороду. Также рассмотрено замещение  $\text{Cs}^+$  на  $\text{Rb}^+$ . Все соединения были синтезированы в условиях, близких к таковым при синтезе фаз Диона-Джекобсона. Были получены соединения  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ),  $\text{CsBi}_3\text{Me}^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ),  $\text{CsBi}_2\text{Me}^{\text{III}}\text{PbNb}_4\text{O}_{16}$  ( $\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Pr}$ ). Попытки введения  $\text{Fe}^{+3}$  в позицию  $\text{Ti}^{+4}$  не увенчались успехом. Соединения рубидия термически существенно менее устойчивы, для их получения необходима дальнейшая оптимизация синтетического протокола.

Структура срастания  $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$  аналогично «строительным блокам»  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  является нецентросимметричной, но замена  $\text{Bi}^{3+}$  в позициях *A* на некоторые катионы приводит к восстановлению архетипной симметрии. Для соединения  $\text{CsBi}_2\text{LaBaNb}_4\text{O}_{16}$  была уточнена структура методом Ритвельда ( $I4/mmm$ ,  $a = 3.91759(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 48.0515(4) \text{ \AA}$ ,  $R_f = 0.057$ ,  $R_p = 0.010$ ,  $\chi^2 = 3.41$ ). Исследования методом генерации второй гармоники показали большую перспективность данных соединений в качестве высокотемпературных пьезоэлектриков, ввиду химической стабильности и возможности циклического использования.



**Получение новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов  
состава  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$**

**Черных И.Н.**

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

*E-mail: [ivanodino@mail.ru](mailto:ivanodino@mail.ru)*

В настоящей работе были исследованы твердые растворы  $(\text{LiFeO}_2)_{1-x}(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{0.667x}$ , которые являются перспективными электродными материалами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Электрохимическая активность подобных твердых растворов может быть обусловлена не только обратимым окислением иона переходного металла, что является основой современных катодных материалов, но и окислением кислородной подрешетки при высоких потенциалах. Емкость таких материалов в два раза превосходит емкость современных коммерческих катодных материалов [1]. Эти соединения кристаллизуются в структурном типе NaCl, и в зависимости от состава их структура варьируется от кубической (Fm-3m) до слоистой (C2/m).

В работе были отработаны методы синтеза твердых растворов составов  $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ , с наибольшим содержанием лития, которое соответствует количеству электронов, участвующих в обратимых реакциях, и определяет емкость материала. Синтез соединений проводили твердофазным способом и с привлечением методов мягкой химии. Условия синтеза были оптимизированы для получения однофазных образцов с подходящей морфологией: температура синтеза  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  составила  $700^\circ\text{C}$ , а для  $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  -  $900^\circ\text{C}$ . Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Дифрактограммы  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  были проиндексированы в пространственной группе Fm-3m с параметрами элементарной ячейки  $4.162(1) \text{ \AA}$  и  $4.152(15) \text{ \AA}$ , соответственно. Для ряда образцов были проведены электрохимические измерения методом гальваностатического циклирования. Было показано, что для  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  удельная емкость на первом цикле составляет  $328 \text{ мАч/г}$  и соответствует обратимой де/интеркаляции  $1.1 \text{ Li}$ .

**Литература**

[1] John B. Goodenough, Kyu-Sung Park The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective // Journal of the American Chemical Society 2013. С. 1167-1176.



## Зондовое мессбауэровское исследование манганита $\text{ScMnO}_3$

*Шандалова С.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [louasti123@gmail.com](mailto:louasti123@gmail.com)*

Манганиты состава  $\text{RMnO}_3$ , где  $R$  – редкоземельный элемент, представляют научный интерес как с практической точки зрения, так и с фундаментальной. Для оксидов, содержащих катионы РЗЭ больших размеров (La – Dy), характерна орторомбическая перовскитная структура, в то время как манганиты с небольшими катионами  $R$  (Sc, Y, Ho – Lu) имеют гексагональную решетку. Многие из данных манганитов проявляют мультиферроэлектрические свойства, что делает их перспективными материалами для возможного практического применения. Существенное влияние на особенности магнитной и кристаллической структуры  $\text{RMnO}_3$  оказывает размер катиона  $R$ , поэтому манганиты скандия и индия выделяются из ряда родственных им оксидов (Ho – Lu), в частности, имеют аномально высокие температуры Нееля.

Ниже  $T_N \approx 129$  К манганит  $\text{ScMnO}_3$ , как и большинство  $\text{RMnO}_3$ , является антиферромагнетиком: в “треугольниках” из катионов марганца магнитные моменты направлены под углом  $120^\circ$  друг к другу. Однако ниже  $T \approx 58$  К происходит переориентация магнитных моментов в гексагональной плоскости.

В настоящей работе зондовая мессбауэровская спектроскопия впервые применялась для изучения кристаллографической и магнитной структур  $\text{ScMnO}_3$ . В качестве объектов исследования были синтезированы допированные зондовыми атомами  $^{57}\text{Fe}$  образцы  $\text{ScMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0043, 0.0075, 0.01, 0.015, 0.03$ ). При  $T = 300$  К мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию нескольких квадрупольных дублетов. Проведенные полуэмпирические расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП), возникающего на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , подтвердили, что наблюдаемые подспектры соответствуют стабилизации зондов  $^{57}\text{Fe}$  как в позициях марганца – треугольных бипирамидах, так и в позициях скандия (от 10 до 30 % от общего количества  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ). Распределение примесных катионов железа в структуре  $\text{ScMnO}_3$  зависит от их концентрации.

Анализ спектров, измеренных в магнитоупорядоченной области температур ( $T < T_N$ ), также показал наличие нескольких компонент. Основная компонента представляла собой хорошо разрешенный зеемановский секстет, в то время как компоненты, отнесенные к катионам железа в позициях скандия, представляют собой сильно “размытую” структуру, связанную с особенностями локальной магнитной структуры таких ионов железа.

**Трифторацетатные комплексы 3d-металлов как катализаторы полимеризации с раскрытием циклосилоксанов**

**Шикуть Н.Л.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>, Дроздов Ф.В.<sup>2</sup>, Демченко Н.В.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2</sup>**

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nshikut@yandex.ru](mailto:nshikut@yandex.ru)

2. Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

Впервые в качестве катализаторов катионной полимеризации с раскрытием октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) использованы синтезированные в ходе работы трифторацетатные комплексы Co, Ni, Zn различных структурных типов: тетрагидраты трифторацетатов ( $M(TFA)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $M=Co, Ni, Zn$ ) (стр. тип **I**, моноядерные комплексы), трехъядерные кислые трифторацетаты ( $[M_3(TFA)_6(HTFA)_6](HTFA)$ ,  $M=Co, Ni$ ) (**II**, трехъядерные линейные комплексы), трехъядерные фторо(трифторацетато)металлаты натрия ( $Na[M_3(\mu_3-F)(TFA)_6(HTFA)_3]$ ,  $M=Co, Ni$ ) (**III**, трехъядерные ионные комплексы), гетерополиядерные трифторацетаты цинка с замещением Zn/Co, Zn/Ni ( $[Zn_{2-x}M_x(TFA)_4(HTFA)_2]$ ,  $M=Co, Ni$ ) (**IV**, комплексы с линейной полимерной структурой), а также оксотрифторацетаты кобальта и цинка ( $M_4(\mu_4-O)(TFA)_6$ ,  $M=Co, Zn$ ) (**V**, тетраядерные комплексы).

Исследовано влияние природы центрального атома, его координационного окружения, ионности комплекса и геометрического строения на полимеризацию  $D_4$ . Предложены два возможных пути активации катионной полимеризации: бренстедовский и льюисовский. Доказано преимущественное протекание процесса по льюисовскому механизму.

Установлено образование высокомолекулярных продуктов под действием как склонных к гидролизу комплексов (**II-V**), так и устойчивых (**I**). Показано, что молекулярно-массовые характеристики ММХ продуктов полимеризации возрастают в ряду Co-Ni-Zn, что подтверждает льюисовскую активность комплексов.

Для ионных комплексов (**III**), за счет образования оксониевых интермедиатов наблюдается большая конверсия  $D_4$  по сравнению с неионными комплексами (**I-V**).

Для полиядерных комплексов (**IV**) получены низкие значения ММХ при высокой конверсии  $D_4$ . Вероятно, образующийся полидиметилсилоксан формирует гауссовы клубки, блокирующие активные центры полимеризации на жесткоцепных цепях комплекса.

Для (**V**) характерны увеличение дентатности комплекса и высокая доступность атомов-комплексобразователей. Это приводит к получению ПДМС с высокими ММХ и высокой конверсией исходного циклосилоксана. По совокупности результатов, комплексы (**V**) – перспективный катализатор катионной полимеризации циклосилоксанов.

## Каркасные структуры на основе кобальта, допированные органическими молекулами

**Шинкарь К.В.**

*Университет ИТМО, Международная лаборатория «Растворная химия передовых материалов и технологий», Санкт-Петербург, Российская Федерация*

*E-mail: [shinkar@scamt.ru](mailto:shinkar@scamt.ru)*

В настоящее время гибридные наноструктуры активно применяются в катализе, в качестве основы для сенсоров и биотопливных ячеек. Иммобилизация органических молекул на носителях с большой удельной поверхностью открывает новые возможности для получения уникальных функциональных материалов. Перспективными носителями для иммобилизации органических структур являются металлические матрицы, обладающие развитой поверхностью, но количество работ, посвященных данной тематике довольно невелико, что связано с трудностью практической реализации таких систем [1].

В данной работе была впервые описана методика иммобилизации органических молекул на примере метиленового синего путем восстановления соли кобальта боргидридом натрия в водной среде в мягких, биосовместимых условиях. Изменения условий синтеза позволяют варьировать физико-химические свойства материала и степень допирования. Подбор оптимальных условий синтеза позволил получить каркасные конструкции со значениями удельной поверхности до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , и средним диаметром пор 5 нм, при этом каркасные конструкции состояли из наночастиц диаметром до 70 нм. Иммобилизация модельного соединения — метиленового синего, показало, что возможно создавать композиты со степенью допирования до 10 % масс. Полученные результаты могут стать основой для разработки каталитических покрытий, биоактивных материалов и новых видов биосенсоров.

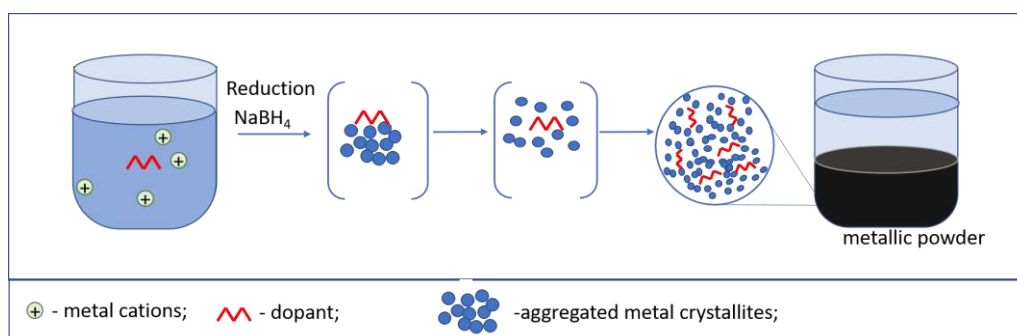


Рис. 1. Схема синтеза иммобилизации органических молекул

1. Ben-Knaz R., Avnir D. Bioactive enzyme–metal composites: the entrapment of acid phosphatase within gold and silver //Biomaterials. – 2009. – Т. 30. – №. 7. – С. 1263-1267.

**Влияние условий синтеза и перекристаллизации на кристаллическую структуру  
ацетилацетоната марганца(III)**

**Эшмаков Р.С.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [rudzil@yandex.ru](mailto:rudzil@yandex.ru)*

Ацетилацетонат марганца(III) ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ) - важный прекурсор для получения полупроводниковых материалов [3]. Для управления их свойствами важны особенности структуры  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , влияние на которую условий синтеза освещено в литературе недостаточно. В настоящей работе изучено влияние метода синтеза и особенностей перекристаллизации на структуру и морфологию кристаллов  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ . Вещество получали двумя способами: сопорционированием  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Mn(VII)}$  [2], восстановлением  $\text{Mn(VII)}$  ацетилацетоном [1]. Рентгенофазовый анализ, выполненный на приборе ДРОН-4-07 ( $2\theta=10-50^\circ$ ,  $\Delta\theta=0.1^\circ$ ,  $\text{Cu-K}\alpha$ ), показал различие между выделенными продуктами реакций.

Для уточнения влияния условий перекристаллизации на структуру вещества, полученного по первому методу, была проведена перекристаллизация из трех типов растворителей:  $\text{CHCl}_3$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_6$  + петролейный эфир (II),  $\text{CHCl}_3$  + петр. эф. (III). Рентгенограммы кристаллов показала соответствие их  $\beta$ -модификации. Однако при хранении вещества, кристаллизованного способом I, наблюдали разрушение кристаллов, что отражалось на рентгенограмме. ИК-спектры в KBr (ИК-спектрометр Perkin Elmer Frontier FT-IR) для продуктов перекристаллизаций I-III оказались идентичными. Спектры твердого вещества, полученного при перекристаллизации способом I и его раствора в хлороформе также практически идентичны.

Таким образом, на структуру ацетилацетоната марганца(III) влияние оказывают как условия синтеза, так и перекристаллизации, что выявлено методом рентгенофазового анализа.

**Литература**

1. Bhattacharjee, M. N., Direct Synthesis of Tris(acetylacetonato)manganese(III) // J. of the Chemical Soc. 1982, issue 3, p. 669.
2. Charles, R. G., Acetylacetonatomanganese(III) // Inorg. Synth. 1963, vol.7 p.183.
3. Clavel, G. Manganese-Doped Zirconia Nanocrystals // European Journal of Inorganic Chemistry. 2008, vol. 2008, issue 6, p. 863-868.

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ

## Жюри:

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

Секретарь: Худолеева Владислава Юрьевна

д.х.н. проф. Кузнецов А.Н. к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

к.х.н., доц. Васильев Р.Б., к.х.н., доц. Истомин С.Я.,

к.х.н., с.н.с. Миронов А.В., к.х.н., м.н.с. Петухов Д.И.,

к.х.н., ст. преп. Федорова А.А., к.х.н., м.н.с. Цымбаренко Д.М.

## Высокотемпературная электропроводность новых $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Mg,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ перовскитов

*Абдуллаев М.М.*

*Московский государственный университет имени 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 электричество. Они считаются экологически безопасными и обладают высокой эффективностью. В последнее время симметричные ТОТЭ (СТОТЭ), где анод и катод имеют одинаковый химический состав, получили повышенный интерес из-за того, что такая симметричная конфигурация может существенно упростить процесс производства ТОТЭ [1,2].

В настоящей работе обсуждаются высокотемпературная электропроводность новых перовскитов  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5+x}(\text{Mg,Mg})_{0.5-x}\text{O}_{3-\delta}$ , которые были измерены в воздухе и  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при 300-900 °C. Все образцы демонстрируют электрическую проводимость ниже 10 См/см при 900 °C на воздухе. Наибольшая электропроводность наблюдается для образца  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  её электропроводность составляет 6,1 См/см при 900°C. Было обнаружено, что электропроводность увеличивается с увеличением содержания Ca (растет концентрация носителей заряда – дырок,  $\text{Fe}^{+4}$ ) и Fe. Температурная зависимость электропроводности данных перовскитов может быть удовлетворительно описана моделью переноса поляронов малого радиуса, которая является наиболее подходящей моделью для объяснения транспортных свойств перовскитов, содержащих катионы 3d-металлов, таких как Cr-Cu, в переменной степени окисления. В восстановительной атмосфере электропроводность  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  во всем температурном диапазоне ниже, чем на воздухе. Данный состав демонстрирует максимум электропроводности при 800 °C с величиной проводимости  $\sigma=3.5$  С/см. Следует отметить, что электропроводность  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при 900 °C составляет  $\sigma=1.9$  С/см и, таким образом, его можно рассматривать в качестве перспективного электродного материала для симметричных ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10327).

**Твердофазное восстановление титаномагнетитового концентрата месторождения  
Гремяха-Вырмес**

***Атмаджиди А.С.***

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии  
наук, лаборатория №1 проблем металлургии комплексных руд им. академика И.П. Бардина,  
Москва, Россия*

*E-mail: alexandra\_0492@mail.ru*

Титаномагнетиты представляют собой комплексное сырье с высоким содержанием ценных компонентов: железа (35-65%), ванадия (0,5-1,5%) и титана (2-14%) [1]. На сегодняшний день переработка титаномагнетитовых концентратов осуществляется по двух способам: доменному (Россия, Китай) и с применением электроплавки (ЮАР). Доменный способ применим только для низкотитанистых титаномагнетитов. В случае использования титаномагнетитовых концентратов с содержанием диоксида титана более 4% применим способ электроплавки с предварительным восстановлением. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов железа и ванадия, в то время как титан не извлекается. В связи с этим разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и искусственного рутила, пригодного для получения пигментного  $TiO_2$  является актуальной. Для этого предлагается применять метод прямого получения железа, позволяющий значительно улучшить экономические показатели процесса. В данной работе было изучено твердофазное восстановление титаномагнетитового концентрата с получением металла в гранулированном виде и титанованадиевого шлака. Показано влияние температуры и состава шихты на характер разделения шлаковой и металлической фаз, распределение ванадия между металлом и шлаком, микроструктуры шлаков различного состава, и проведена оценка их пригодности для дальнейшей переработки с извлечением ванадия и титана. Полученный гранулированный металл (1,92% C,  $V_2O_5$  0,28%) представляет собой товарный продукт и может быть переработан в конвертерах для получения качественной стали. Шлак содержит около 40%  $TiO_2$  и 2,7%  $V_2O_5$ , что позволяет использовать его для дальнейшей переработки с последовательным извлечением ванадия известково-сернокислотным способом и титана путем выщелачивания.

**Литература**

[1] Резниченко, В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986.

**Нековалентные взаимодействия в ассоциатах нитрозогуанидинатных комплексов  
никеля(II) с донорами галогенных связей**

*Бикбаева З. М.*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: bicbaevazarina@yandex.ru*

Галогенные связи – один из активно изучаемых в последние годы типов нековалентных взаимодействий, которые, наряду с водородными связями, металлофильными взаимодействиями и  $\pi$ -стекингом, успешно используются в кристаллохимическом дизайне. Научным коллективом разработан метод синтеза нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II), которые были использованы в качестве оснований Льюиса при образовании ассоциатов с донорами галогенных связей [1]. Были сокристаллизованы три нитрозогуанидинатных комплекса  $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{NN}(\text{O})\}_2]$  ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2, (\text{CH}_2)_5, \text{Me/Ph}$ ) с классическими донорами галогенных связей, такими как полифторполиидбензолы, молекулярный йод и тетраидэтилен. В опубликованной работе [2] описан синтез двух аддуктов  $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{NN}(\text{O})\}_2]$  с  $\text{I}_2$  и 1,3,5-трифтортриидбензолом. Наряду с ожидаемыми галогенными связями в аддукте с молекулярным йодом были обнаружены связи с металлом  $\text{Ni}^{\text{II}} \cdots \text{I}-\text{I}$ , которые можно интерпретировать как семикоординационные связи, нековалентный аналог координационных связей. При варьировании донора галогенной связи и заместителя  $\text{R}_2$  в комплексе никеля(II) наблюдается образование аддуктов, содержащих галогенные связи. Нитрозогуанидинатные комплексы переходных металлов, в частности никеля, ранее не исследовались в качестве оснований Льюиса при образовании галогенных связей и иных типов межмолекулярных контактов. Данная работа может открыть путь к созданию металлоорганических каркасных структур нового типа на основе координационных соединений никеля(II) с галогенными связями.

**Литература**

- [1] Bikbaeva, Z. M.; Novikov, A. S.; Suslonov, V. V.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Metal-mediated reactions between dialkylcyanamides and acetamidoxime generate unusual (nitrosoguanidinate)nickel(II) complexes // Dalton Transactions. 2017, №46(30). p. 10090-10101.
- [2] Bikbaeva, Z. M.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y., Electrophilic–nucleophilic dualism of nickel(II) toward  $\text{Ni} \cdots \text{I}$  noncovalent interactions: semicoordination of iodine centers via electron belt and halogen bonding via  $\sigma$ -hole // Inorganic Chemistry. 2017, №56(21). p. 13562-13578.



**Комплексообразование 1-гидроксиэтан-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) и железом(III) в водных растворах**

**Богатырев О.В.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт имени*

*А.М.Бутлерова, г. Казань, Россия*

*E-mail: olbogatyrev@gmail.com*

Интерес к прочным парамагнитным комплексам в настоящее время вызван возможностью их использования в качестве контрастных реагентов (КР) в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. В основе последнего лежит способность некоторых реагентов, содержащих парамагнитные ионы ( $Mn^{II}$  и  $Fe^{III}$ ), существенно снижать времена ядерной магнитной релаксации протонов молекул воды ( $T_1$  и  $T_2$ ), тем самым резко повышая информативность МРТ.

Методами рН-потенциометрии и математического моделирования было установлено, что гетероядерные комплексы существенно более прочные, чем их гомоядерные аналоги [2]. Гетероядерные комплексы в данной системе являются, как биядерными, так и трехядерными. По всей видимости, основой для гетеробиядерных комплексов служат биядерные формы марганца(II) [2], три из них попарно совпадают даже по степени депротонизации лиганда ( $Mn_2H_3L_2^-$ ,  $Mn_2H_2L_2^{2-}$ ,  $Mn_2HL_2^{3-}$  и  $FeMnH_3L_2^0$ ,  $FeMnH_2L_2^-$ ,  $FeMnHL_2^{2-}$ ). При моделировании введения раствора в организм человека (при  $C_{Fe^{III}} \approx C_{Mn^{II}} \approx C_{HEDP} \approx 2 \cdot 10^{-2}$  М, pH=7,4 и 1000-кратном разбавлении) было выявлено, что сосуществуют комплексы  $MnH_3L_2^{3-}$  (39%),  $FeMnH_3L_2^0$  (31%),  $Fe_2MnHL_3^{3-}$  (30%). Образование остальных комплексов в условиях тысячекратного разбавления не наблюдается, а концентрация «свободных» катионов железа(III) и марганца(II) не превышает ПДК для питьевой воды. При этом среднее значение коэффициента релаксационной эффективности  $KPЭ_2$  достаточно велико для контрастного реагента и составляет около  $2000 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ л}$ .

[1] Амиров Р.Р., Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. Новое знание, Казань, 2005.

[2] Богатырев О.В., Ямалтдинова А.Ф., Комплексообразование 1-гидрокси-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) в водном растворе // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 1. – С. 44–54.

**Гибридные материалы на основе гиперразветвленных полимеров с ионами и наночастицами металлов для биомедицинского применения**

***Бондарь О.В., Медведева О.И., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А., Кутырева М.П.***

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

*E-mail: bondar\_olga\_rus@mail.ru*

Одной из задач современной химии является синтез биологически активных веществ с заданными свойствами. Для создания подобных веществ подходят гибридные материалы. В нашем исследовании в качестве матрицы был использован гиперразветвленный полиэфирополиол третьей генерации.

С целью получения гибридных материалов применен метод последовательной функционализации полимера сначала фрагментами акриловой и пропановой кислот, затем ионами кобальта, никеля и меди, а также наночастицами меди. Состав и строение полученных поликислот изучены методами ИК, ЯМР спектроскопии, рН-потенциометрического титрования, с последующим моделированием сложных равновесий по программе SAGAFit. Методом АСМ изучена морфология полученных металлокомплексов. Методом спектрофотометрии оценены состав и устойчивость комплексных форм в системах ион металла : лиганд в растворе. Выявлена большая устойчивость полиэфирокарбоксилатов меди по сравнению с поликарбоксилатами кобальта и никеля того же состава, что согласуется с литературными данными. Функционализация полимерной платформы наночастицами металлов проведена на примере наночастиц меди методом химического восстановления. В качестве восстановителей использованы гидразин гидрат (ГГ) и тетрагидроборат (ТГБ) натрия. Методами анализа траектории движения наночастиц и спектрофотометрии показано, что при восстановлении металлокомплексов меди для полиэфирополипропионата образуется 2 типа частиц металлической меди и оксида меди с  $d_h=110$  и  $250$  нм, в то время как при восстановлении ТГБ гидродинамический диаметр наночастиц меди и оксида меди находится в диапазоне от  $50$  до  $200$  нм. Оценена фунгицидная активность металлокомплексов и наночастиц меди к патогенным штаммам рода Кандида, Аспергилус, Триходерма, Трихофитон, Пенициллум. Установлено, что комплексы  $Cu(II)$  и наночастицы меди обладают активностью преимущественно к грибам рода Candida. В то время как НЧ меди на основе металлокомплексов проявляют большую активность к грибам рода Aspergillus и Penicillium.

## **Переработка золошлаковых отходов угольных электростанций соляной кислотой**

**Валеев Д.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
лаборатория №1 проблем металлургии комплексных руд им. академика И.П. Бардина,  
Москва, Россия  
E-mail: dmvalееv@yandex.ru*

Ежегодно в России сжигается более 123 млн. т. твердого топлива, при этом образуется ~ 25 млн. т золошлаковых отходов (ЗШО), на переработку поступает только 2 млн. т. в год [1]. В золе содержится до 30 % оксида алюминия, что делает этот вид сырья самым перспективным в качестве альтернативы бокситам при производстве глинозема, основного материала для получения металлического алюминия. Алюминий в золе находится в виде минерала муллита, который плохо растворим в соляной кислоте при атмосферном давлении. В данном исследовании впервые был использован автоклавный процесс для выщелачивания ЗШО соляной кислотой. В качестве исходного сырья была использована зола ТЭЦ-4 г. Омск, РФ. Объем ЗШО на шламохранилище вблизи электростанции составляет ~37 млн. т. Ежегодный прирост составляет ~230 тыс. тонн.

В работе было изучено предварительное обогащение золы и дальнейшая гидрометаллургическая обработка немагнитной фракции. Обогащение включало в себя магнитную сепарацию ЗШО для отделения магнетитового концентрата в отдельный продукт. Содержание магнетита в магнитной фракции увеличилось с 5% до 20%. В немагнитной фракции содержанием магнетита не превышало 1%. Флотационным способом удаляли углерод (недожог). В качестве собирателя использовали керосин марки КО-25, вспенивателем выступал метилизобутилкарбинол. Был определен оптимальный расход собирателя, что позволило выделить концентрат с содержанием углерода ~30%.

При выщелачивании немагнитной фракции ЗШО соляной кислотой в автоклавных условиях было изучено влияние температуры, концентрации HCl, соотношения Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения алюминия в раствор. При оптимальных параметрах показатель степени извлечения алюминия в раствор превысил 90%.

## **Литература**

[1] Делицын, Л.М., Власова А.С., Меленьтьев Г.Б., Рябов Ю.В. Угольная зола: отходы или сырьё? // Редкие земли. 2015. №2 (5) С. 126-135.

## Синтез и исследование волокон $\text{ZnO@Co}_3\text{O}_4$ для газовых сенсоров

**Владимирова С.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

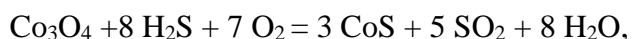
*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vladimirova.lagytina@gmail.com*

Для контроля концентрации токсичных и ядовитых веществ в окружающей среде, мониторинга воздуха на промышленных предприятиях широко применяются полупроводниковые газовые сенсоры. В качестве чувствительного материала хорошо себя зарекомендовали оксиды n-типа проводимости  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и другие. Тем не менее, использование этих материалов для детектирования газов во влажном воздухе ограничено из-за сильного уменьшения величины сигнала. В связи с этим актуальным является поиск чувствительных материалов, устойчивых к воздействию влаги. Интерес представляет создание гетероструктур с p-n переходом, которые помимо чувствительности во влажном воздухе также могут обладать и селективностью. В данной работе были исследованы сенсорные свойства волокон на основе  $\text{ZnO}$  с добавлением  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $n_{\text{Co}}/n_{\text{Co}}+n_{\text{Zn}} = 4\div 23\%$ ) по отношению к  $\text{NO}$  (4 ppm),  $\text{NO}_2$  (1 ppm), 20 ppm  $\text{NH}_3$ , 20 ppm  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (1 ppm) в условиях различной влажности воздуха (r.h. = 0 и 60%) в температурном диапазоне 80-250°C.

Волокна получали из полимерных растворов соответствующих ацетатов методом электроспиннинга. Навески  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяли в одинаковых объемах 2-метоксиэтанола и изопропанола, а затем к полученной смеси при непрерывном перемешивании добавляли поливинилпирролидон. Формирование нитей происходило при значении напряжения 10-11 кВ и скорости подачи раствора 1 мл/ч, расстояние между концом иглы и коллектором составляло 12-13 см. Необходимую температуру разложения определяли методом термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота по модели БЭТ. Исследование микроструктуры образцов проведено методом высокоугловой кольцевой темнопольной просвечивающей электронной микроскопии.

Введение кобальта приводит к уменьшению величины сенсорного сигнала в сухом воздухе по отношению ко всем газам, кроме сероводорода. Это может быть обусловлено образованием  $\text{CoS}$ , обладающим металлическим типом проводимости:



Впервые обнаружено, что Co-содержащие образцы демонстрируют увеличение сенсорного сигнала по отношению к  $\text{NO}_2$  с ростом влажности воздуха.

## **О фазовых равновесиях в водно-этанольных растворах хлорида натрия**

**Галлямова О.А.**

*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,*

*Уфа, Россия*

*E-mail: gall.oksana@mail.ru*

В мировой литературе имеются сведения о растворимости хлорида натрия в воде и в водно-органических растворах. Однако нет экспериментального обоснования фазовых равновесий в данных растворах, отсутствует диаграмма состояния данной системы, в связи с этим в настоящей работе изучены фазовые равновесия хлорида натрия в водно-этанольных растворах.

Хлорид натрия в водных растворах как сильный электролит практически нацело диссоциирует с образованием гидратированных ионов. В водно-этанольных растворах на равновесные состояния NaCl оказывают влияние, прежде всего, такие факторы, как растворимость и степень электролитической диссоциации соли в зависимости от полярности среды, которые изменяются при варьировании содержания спирта в растворе.

Добавки спирта также влияют и на равновесия кристаллов соли с насыщенным раствором. Кристаллооптический анализ показал, что при добавлении этанола к водному насыщенному раствору сульфата натрия кристаллы Гл (Галит) NaCl начинают растворяться и вместо них образуется новая твердая фаза. Соотношение кристаллов и аморфной фазы меняется при варьировании концентрации спирта в растворе.

Результаты кристаллооптического анализа позволяют сделать следующее заключение. Для водного насыщенного раствора хлорида натрия характерно равновесие ионы $\leftrightarrow$ кристалл (I). В водно-этанольных растворах это равновесие, вероятнее всего, дополняется равновесием молекулярного хлорида натрия в виде осадка с ионами в растворе, т.е. молекулы $\leftrightarrow$ ионы $\leftrightarrow$ кристалл (II). На равновесие (II) существенное влияние оказывает соотношение концентраций воды и спирта, точнее изменение диэлектрической проницаемости (полярности) раствора. В сильнополярном растворителе (воде) равновесие (II) смещается вправо и поэтому из насыщенного водного раствора сульфата натрия образуются кристаллы галита. Если к насыщенному водному раствору, в котором соль находится в виде ионов, добавить этанол, то равновесие (II) смещается в сторону образования молекулярной формы NaCl. Поэтому при высокой концентрации спирта из раствора выпадают аморфные кристаллы. При соизмеримых концентрациях воды и спирта из раствора параллельно высаживаются и кристаллы, и аморфная форма NaCl.

На основе полученных данных построена диаграмма состояния хлорида натрия в водно-спиртовых растворах.

**Синтез и исследование наночастиц  $YVO_4:Nd^{3+}$  для люминесцентной термометрии**

**Гольева Е. В.<sup>1,2</sup>, Колесников И. Е.<sup>3</sup>**

*1 – Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Институт металлургии, машиностроение и транспорта, Санкт-Петербург, Россия*

*2 – Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия*

*3 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: lenysik\_net@mail.ru*

Актуальной задачей современного материаловедения является поиск и создание новых функциональных материалов для различных отраслей науки и техники. Так, например, для медицины и биологии требуются эффективные методы ранней диагностики, а также терапии раковых и других заболеваний. Перспективным методом для решения указанной проблемы является люминесцентная нанотермометрия, как принципиально новый способ измерения локальной температуры в клетках и тканях. Люминесцентная нанотермометрия изучает зависимость между температурой и люминесцентными характеристиками. Она делится на несколько типов в зависимости от того, какой параметр люминесценции используется для привязки к температурной шкале. Наиболее востребована в качестве такого параметра относительная интенсивность люминесценции, поскольку она не требует дополнительных эталонных измерений и не зависит от количества люминофора и мощности источника возбуждающего излучения.

На сегодняшний день известно большое количество люминесцентных наносистем для использования в качестве неинвазивных тепловых датчиков. К ним относятся квантовые точки, полимерные наночастицы, флуоресцентные белки, металлические наночастицы и наночастицы, легированные редкоземельными элементами. Однако их применение для исследований *in vivo* ограничено из-за отсутствия эффективной проникающей способности в биологических тканях. Такое ограничение можно преодолеть в том случае, если линии возбуждения и излучения люминесцентных наночастиц будут находиться в одном из «биологических окон» тканей, т.е. в спектральной области, где рассеяние и поглощение ткани сведены к минимуму. Перспективным материалом, удовлетворяющим вышеуказанному требованию, являются неорганические наночастицы, легированные ионами неодима.

Целью настоящего исследования являлся синтез и исследование наночастиц  $YVO_4:Nd^{3+}$  3 ат.%. В качестве метода синтеза использовался модифицированный метод Печини, разработанный нашей научной группой. Люминесцентные свойства были исследованы с помощью анализа спектров возбуждения и люминесценции. В результате проведенных исследований были синтезированы нанотермометры  $YVO_4:Nd^{3+}$  3 ат.%, исследованы их свойства, в том числе люминесцентные, а также рассчитана температурная чувствительность. Изучение спектра возбуждения выявило, что наночастицы  $YVO_4:Nd^{3+}$  3 ат.% могут эффективно возбуждаться длиной волны 808 нм, лежащей в первом «биологическом окне».

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 17-72-10055).

## Особенности электрокристаллизации металлов из водноорганических электролитов

**А.С. Гончарова<sup>1</sup>, О.В. Скрябина<sup>2</sup>, Ю.А. Касумов<sup>2</sup>, Э.Е. Левин<sup>1</sup>, В.С. Столяров<sup>2</sup>,**

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

*<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН*

*<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

*E-mail: goncharoAS@gmail.com*

Микроэлектроника и связанные с ней области предъявляют высокие требования к используемым в ней материалам, что приводит к интенсивному развитию современных технологий. Метод темплатного электроосаждения позволяет получать широкий спектр металлических одномерных наноструктур: от нанонитей чистых металлов, до различных сплавов. Целью данной работы является получение нитевидных наноструктур Bi из водноорганических электролитов с контролируемыми размерами и структурными характеристиками и изучение их транспортных свойств.

Нанонити Bi получали методом темплатного электроосаждения. В качестве пористых матриц выступали пленки анодного оксида алюминия, сформированные в 0,3 М растворе  $(\text{COOH})_2$  при напряжениях 40 и 120 В. Электрохимическое осаждение Bi проводили из электролитов, содержащих 0,1 – 0,4 моль/л  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в смеси этиленгликоля с водой (7:3 по объему), при потенциале -0,2 В отн. висмутового электрода сравнения в том же растворе. Электролит деаэрировали аргоном. Контроль реального омического сопротивления проводили классическим методом кратковременного разрыва цепи в ходе регистрации ЦВА с анализом кривой релаксации потенциала (Current Interrupt). Полученные данные по значениям сопротивления хорошо согласуются с теми, что были получены уже ранее: от 400 до 200 Ом для 0.1 и 0.4 М растворов соответственно. Кроме того, из данных циклической вольтамперометрии и потенциостатического электроосаждения для электролита с концентрацией 0,4 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  прикладываемому потенциалу -0,2 В отвечает потенциал -0,020 В.

На основе полученных нанонитей были сформированы SNS-структуры с помощью электронной литографии, где S – тонкоплёночный контакт из Nb, а N – единичная Bi нанонить. Температурные зависимости сопротивления для Nb/Bi/Nb-структур в диапазоне 300-1,2 К показали полупроводниковый характер проводимости в полученных нанонитях. В изученных образцах вплоть до 1,2 К переход в сверхпроводящее состояние не наблюдался.

## **Нанокристаллические композиты SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: синтез и сенсорные свойства**

*Гулевич Д. Г.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: gulevich8d7@gmail.com*

SnO<sub>2</sub> – широкозонный полупроводник n-типа проводимости, применяющийся для определения CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, паров органических веществ и т.д. Диоксид олова характеризуется химической стабильностью и высокой концентрацией адсорбционных центров на поверхности, что является особо значимым для формирования сенсорного сигнала. Среди недостатков сенсора на основе SnO<sub>2</sub> можно выделить снижение чувствительности и стабильности работы при повышенных значениях относительной влажности воздуха (RH) из-за конкурентной сорбции молекул воды на активных центрах оксида. Решением проблемы может стать использование пассивных газовых фильтров на основе гидрофобных материалов. В данной работе получены нанокристаллические композиты на основе SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/цеолит, сочетающие в себе сенсорные свойства полупроводникового оксида с гидрофобными свойствами SiO<sub>2</sub> и деалюминизированного цеолита. В работе исследованы композиты трех типов: (1) гомогенизированные смеси SnO<sub>2</sub>/цеолит BEA, (2) нанокompозиты SnO<sub>2</sub>/цеолит BEA, в которых компоненты связаны между собой через силоксановые мостики, и (3) композиты SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, синтезированные гидротермальным способом. Диоксид олова во всех случаях был получен методом аммиачного осаждения раствора α-оловянной кислоты из H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>. Образцы со структурой (1) были синтезированы из спиртовой суспензии, содержащей гель α-оловянной кислоты и цеолит со структурой BEA. Дополнительно была осуществлена модификация нанокompозитов Pd и Pt. При синтезе нанокompозитов типа (2) цеолит со структурой BEA связывали с поверхностью SnO<sub>2</sub> через силоксановые связи, образованные в ходе гидролиза TEOS. При гидротермальном способе синтеза (3) реакцию проводили между β-оловянной кислотой и гидролизированным TEOS при температуре 135 °C в течение суток. Сенсорные свойства полученных образцов исследовали по отношению к CO в диапазоне концентраций 2 – 100 ppm, значениях RH = 1, 4, 20 и 65%, при температурах 25 – 300 °C. При сравнении сенсорных свойств структур типа (1) SnO<sub>2</sub>/BEA, SnO<sub>2</sub>/BEA/Pt и SnO<sub>2</sub>/BEA/Pd обнаружено, что введение модификаторов увеличивает сенсорный сигнал по отношению CO при комнатной температуре измерений. При анализе сенсорных свойств образцов типа (2), установлено, что полученные материалы имеют сенсорный сигнал при значениях RH = 1, 4 и 20% и температурах выше 100°C.



**Координационные полимеры на основе транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты:  
строение, структурная динамика и свойства**

*Демаков П.А.*

*Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева, Новосибирск, Россия  
Новосибирский Государственный Университет, Факультет Естественных наук,  
Новосибирск, Россия  
E-mail: demakov@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры 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].

Нами синтезирован ряд координационных полимеров на основе транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты ( $H_2chdc$ ), установлена их структура, охарактеризованы термическая стабильность и сорбционные свойства. Полученные соединения и аддукты на их основе исследованы широким набором физико-химических методов, включая ЭПР, спектроскопию диффузного отражения и твердотельной люминесценции.

МОКП  $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ , топологически эквивалентный хорошо известному терефталатному каркасу  $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$  [2], является перманентно пористым с высокой удельной площадью поверхности  $705 \text{ м}^2/\text{г}$  и демонстрирует обратимое дыхание при обмене гостевых молекул и сорбции газов. Обнаружена высокая селективность сорбции этим каркасом паров бензола по отношению к циклогексану, что является интересным результатом в контексте до конца не разрешенной проблемы их разделения.

Работа поддержана Российским научным фондом (Проект № 14-23-00013) и Федеральным агентством научных организаций РФ.

**Литература**

- [1] Niekel 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.  
[2] Dybtsev D. N., Chun H., Kim K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Т. 116. № 38 С. 5143-5146.

## **Электроосаждение меди на углеродное волокно в нестационарных режимах**

**Дикун М. П.<sup>1</sup>, Мурыгин С.Р.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., Саратов, Россия*

<sup>2</sup>*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., Энгельс, Россия*  
*Mariapavlovna93@yandex.ru*

В гальваническом производстве на различных стадиях образуется большое количество разнообразных металлосодержащих отходов. Некоторые из них, например отработанные растворы травления медных сплавов, содержат до 20-30 г/л солей меди, что является экономической предпосылкой для получения из них меди электролизом [1].

Существующая практика нейтрализации медьсодержащих растворов заключается в их реагентной обработке и разбавлении до норм предельно-допустимых концентраций. Медь и другие металлы при этом безвозвратно теряются.

Целью работы явилось получение меди из отработанных травильных растворов в виде осадка на углеродных волокнах импульсным электролизом.

Одной из задач исследования явилась разработка условий для получения исходного раствора для электролиза с учетом химического состава отработанного травильного раствора. Потенциодинамические кривые на платиновом электроде в исходном отработанном растворе показали, что начиная сразу от стационарного потенциала плотность тока резко возрастает, при этом наблюдается активное разложение азотной кислоты с выделением NO<sub>2</sub>, в связи с этим раствор не может быть подвергнут сразу электролизу. Проводилась частичная нейтрализация исходного раствора до значений pH, не достигающих pH гидратообразования. После нейтрализации проводился импульсный электролиз на различных катодах, в т.ч. на углеродном волокне; был выбран оптимальный режим импульсного электролиза, позволяющий получить максимальный выход по току меди. Полученные таким способом металлизированные углеродные волокна были использованы для получения композиционного материала с приемлемой электропроводностью и высокими физико-механическими свойствами. Композиционный материал был испытан в качестве материала анода для систем катодной защиты и показал высокие эксплуатационные свойства.

### **Литература**

[1] Даценко, В.В. Регенерация травильных растворов гальванических производств // Экология производства. 2014. №1. С. 63-67.

# Биядерный комплекс платины(II) с мостиковым 4,6-диметилпиримидин-2-тионом: синтез, структура, фото и электролюминесценция

Доронина Е.П., Каткова С.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elizaveta.doronina@spbu.ru

Органические светоизлучающие диоды (Organic Light-Emitting Diode, OLED) новые энергоемкие и долговечные источники видимого излучения. Использование металлоорганических соединений в OLED позволяет существенно повысить внутреннюю квантовую эффективность таких устройств, поэтому задача поиска и исследования новых металлоорганических люминесцентных материалов является актуальной.

В рамках направленного молекулярного дизайна новых люминесцентных материалов в работе синтезирован биядерный комплекс платины(II) [ $\{Pt(ppu)(\mu-C_6H_7N_2S-\kappa N,S)\}_2$ ] (**2**) ( $ppu = (2\text{-фенилпиридин-}C^2,N)$ ) с депротонированным 4,6-диметилпиримидин-2-тионом в качестве мостикового лиганда.

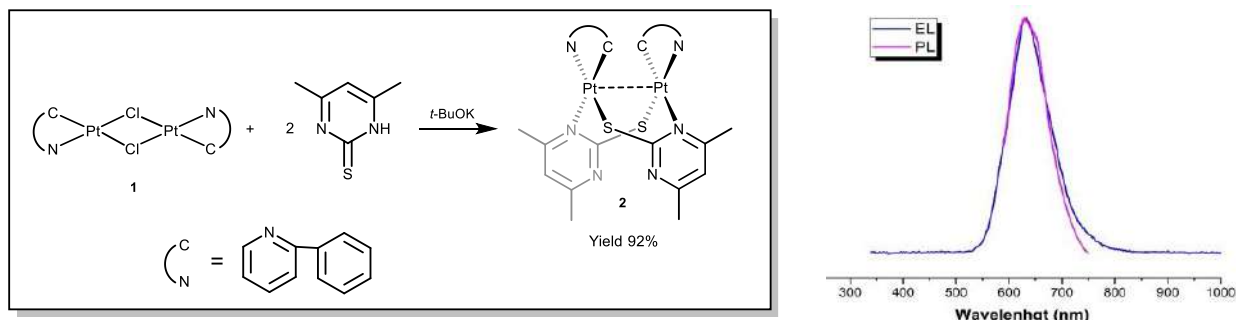


Схема синтеза биядерного комплекса платины(II) **2** (справа) и нормированный спектр электролюминесценции (EL) и фотолуминесценции в твердой фазе (PL) (слева).

Соединение имеет биядерную структуру с расстоянием  $Pt \cdots Pt$  2.8246(10) Å, и за счет процесса переноса заряда металл-металл-лиганд ( $^3MMLCT$ ) проявляет интенсивную красную люминесценцию ( $\lambda_{max}$  697 нм в растворе  $CH_2Cl_2$  и 649 нм твердой фазе при RT). Комплекс **2** использован для формирования эмиссионных слоев в OLED-устройстве ( $\lambda_{max}$  635 нм, яркость 115 кд/м<sup>2</sup> и эффективностью тока 2,45 кд/А).

Авторы выражают благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М. А., а также ресурсным центрам Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-73-10130).

## **Синтез нового композитного сорбента на основе соединений железа**

***Егоров В.В.***

*Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт новых материалов и технологий, г. Екатеринбург, Россия*

*E-mail: yegorov\_87@mail.ru*

В работе были изучены соединения железа, в качестве активного вещества, способного поглощать ионы фтора. Известно о применении акаганеита в качестве вещества поглощающего фторид ионы.

Проведен ряд опытов по получению акаганеита выдержкой раствора хлорида железа при температуре 85 °С. Полученное вещество показало емкость по фтору до 2 мг/г сухой массы при равновесной концентрации фторид ионов 10 мг/дм<sup>3</sup>. Частицы полученного вещества имеют продолговатую форму, их длину составляет около 100 нм, диаметр 30-40 нм.

С одной стороны размер частиц обуславливает выраженные сорбционные свойства материала. С другой стороны, материал с трудом поддается фильтрации, что ограничивает возможности его применения.

Для устранения этого недостатка нами была рассмотрена возможность создания композитного сорбента на основе соединений железа. Для этого готовили раствор сульфата железа, концентрацией 0,15 М, вводили хлорид натрия до концентрации 0,1 М. После чего загружали навеску глинозема марки Г-00, из расчета Ж:Т=10:1. В результате получен материал, представляющий собой частицы глинозема, покрытые ярозитом ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ).

Содержание железа в полученном композитном сорбенте составляет 4,1-4,4 %.

Максимальная емкость композитного сорбента по фтору составила 0,79 мг/г.

Было определено влияние состава раствора на химическую устойчивость и механическую прочность покрытия. Для этого раствор железа готовили из хлорида железа (III), сульфат ион вводили добавками сульфата натрия. При концентрации сульфата натрия в растворе до 10 г/л прочного покрытия не образуется, формируются преимущественно кристаллы акаганеита, при концентрации сульфата натрия от 20 до 100 г/л формируется прочная пленка ярозита. Механическая прочность покрытия максимальна при концентрации сульфата натрия 50-100 г/л.

## 3D печать алмазных изделий методом химического осаждения из газовой фазы

*Ерёмин С.А.*

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия

*E-mail: [serega21\\_93@mail.ru](mailto:serega21_93@mail.ru)*

На сегодняшний день одним из бурно развивающихся направлений в материаловедении являются аддитивные технологии [1]. 3D печать изделий осуществляется с использованием различных материалов: пластик, резина, керамика, металлы, сплавы, однако, на сегодняшний день отсутствует технология, которая позволила бы печатать алмазные изделия, но попытки создания такой технологии предпринимаются, так например, в патенте [2], отображены основные идеи такой технологии. Идея заключается в использовании порошка поли(гидрокарбина), который при нагреве лазером переходит в алмаз и алмазоподобное состояние. Однако данный подход не позволит получать прочные алмазные изделия, так как при таком подходе будет отсутствовать когезионная прочность, так же вопрос чистоты готовой продукции остаётся открытым.

Сегодня существуют различные методы получения алмаза и изделий из него. Методом, позволяющим получать наиболее чистый алмазный продукт, является химическое осаждения из газовой фазы с использование СВЧ энергии для генерации плазменного разряда.

Идея аддитивного формирования с использованием метода химического осаждения из газовой фазы заключается в совмещении процесса нанесения алмазного порошка заданной толщины, по контуру будущего изделия и последующим процессом химического осаждения алмаза из газовой фазы. Чередование процесса нанесения алмазного порошка и процесса химического осаждения алмаза из газовой фазы, проводят до момента получения готового изделия.

Предложенный способ аддитивного формирования алмазных изделий, может быть использован для производства пассивных электронных компонентов, в горнорудной промышленности, в атомной промышленности и др..

## Литература

1. Eysers D.R., Potter A.T. Industrial Additive Manufacturing: A manufacturing systems perspective // Computers in Industry. 2017 V.92. P.208-218.
2. <http://appft.uspto.gov/netacgi/nphParser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsrchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=%2220160214272%22.PG01&OS=DN/20160214272&RS=DN/20160214272> (Патент США)

## Расчеты октаэдровых двумерных карборанов

Зайцев С.А.

Южный федеральный университет Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: stas.zaicev911@yandex.ru

В рамках квантово-химических исследований были проведены расчеты двумерных структур на основе бора и углерода, а также атомов хлора или фтора в качестве заместителя при апикальном атоме углерода. В каждой структуре в основе базиса решетки содержится

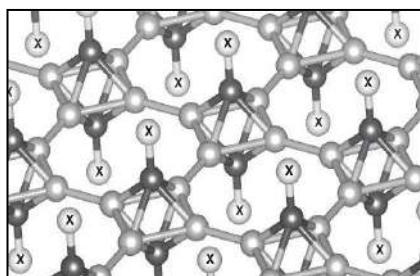
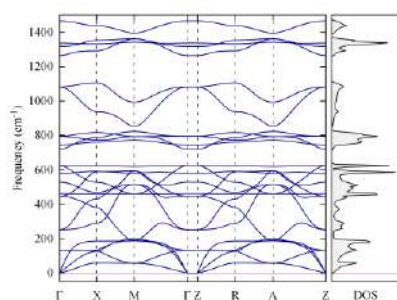


Рисунок 1. Структурный фрагмент систем  $C_2B_4X_2$  (где X: H, F, Cl)

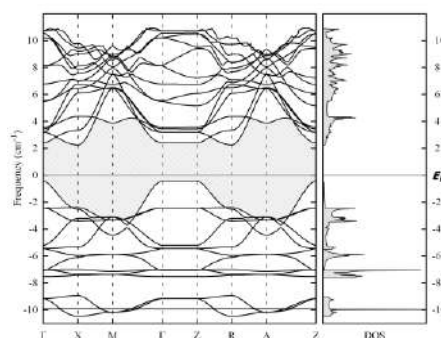
октаэдр  $C_2B_4F_2$  или  $C_2B_4Cl_2$  (рис.1). Расчеты проводились с использованием программного пакета The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Для создания фононных спектров использовалась программа Phonopy.

Фононные спектры показали динамическую стабильность всех указанных структур (рис. 2а, 3а). Все системы относятся к широкозонным полупроводникам. Ширина запрещенной зоны 2.70 эВ для  $C_2B_4F_2$  (рис. 2б) и 2.54

эВ для  $C_2B_4Cl_2$  (рис. 3б).

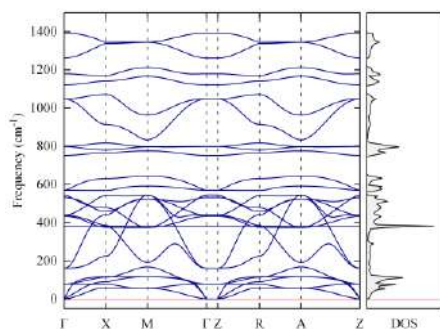


(а)

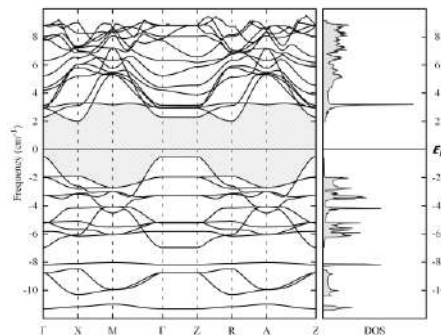


(б)

Рисунок 2. Фононный спектр (а) и электронная зонная структура (б) для системы с октаэдрами  $C_2B_4F_2$



(а)



(б)

Рисунок 3. Фононный спектр (а) и электронная зонная структура (б) для системы с октаэдрами  $C_2B_4Cl_2$ .

## Влияние замещений ванадия на марганец на электрохимические свойства катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Захаркин М.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский Государственный Университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: maksim.zakharkin@skolkovotech.ru

В настоящее время в области хранения энергии электросетей активно предпринимаются попытки внедрения технологии натрий-ионных аккумуляторов [1], которые продолжают привлекать всё большее внимание исследователей благодаря возможности превзойти характеристики литий-ионных аккумуляторов. Помимо этого, широкая распространённость натрия в природе и отсутствие необходимости использования дорогих медных токосъёмников позволяет снизить стоимость аккумуляторов.

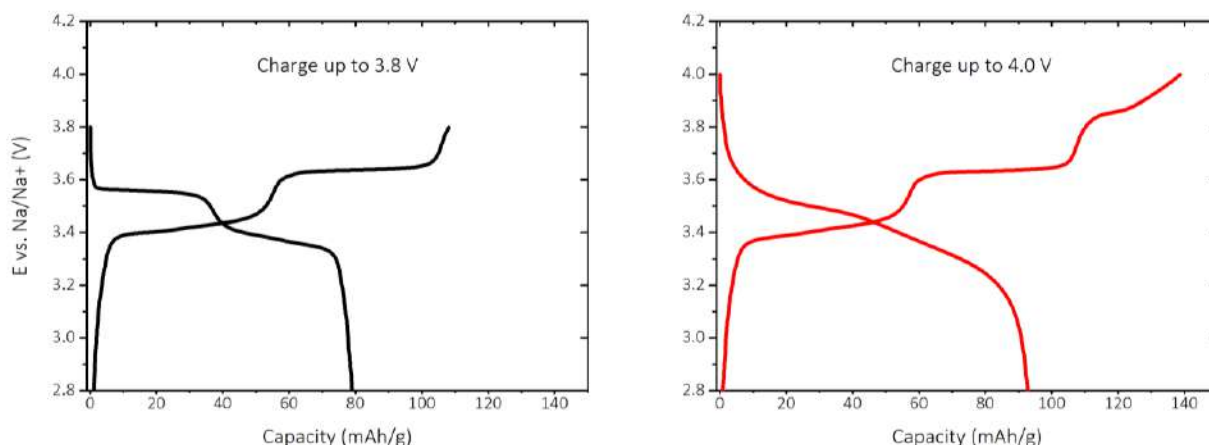


Рис. 1 Гальваностатический заряд-разряд  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  на скорости C/10

Одним из перспективных катодных материалов является  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON, демонстрирующий обратимую ёмкость 110 мАч/г на высоких токах заряда и разряда в течение десятков тысяч циклов с малой потерей ёмкости [2], а также двухфазное плато на 3.4 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , соответствующее редокс-переходу  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ . В данной работе  $\text{V}^{3+}$  был замещён на  $\text{Mn}^{2+}$ , что привело к появлению дополнительных высоковольтных плато на заряде и изменению режима работы материала с двухфазного на однофазный механизм.

### Литература

1. Deng, J. *et al.* Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization // *Advanced Energy Mater.* 2017, 1701428
2. Saravanan, K. *et al.* The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for Sodium Ion Batteries // *Advanced Energy Mater.* 2013, 3, 444–450

## **Синтез и каталитические свойства нанокompозита CuI-PPy**

**Конаков А. О.**

*МГУ имени М. В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия*

*ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: artjom7777@gmail.com*

Одной из сфер применения PPy композитов является катализ. Система Cu<sup>+</sup>/PPy является малоизученной, однако, соединения одновалентной меди, нанесенные на носитель, применяются, например, для дегидрогалогенирования алканов [1]. Система Cu<sup>+</sup>/PPy, используемая в качестве катализатора, обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными. Во первых, данный композит сохраняет каталитическую активность от цикла к циклу, во вторых, повышает преимущественно выход монохлорпроизводных, что является очень важным для технологического процесса. Тем не менее, данных по этой системе крайне мало [2].

Целью этой работы было изучение возможности получения каталитически активных нанокompозитов CuI-PPy коллоидным способом. Получение нанокompозитов проводили из модельных растворов, содержащих CuSO<sub>4</sub>, KI и пиррол при ультразвуковой обработке в течении 4 часов при 50°C. В результате синтеза был получен порошок черного цвета. По данным СЭМ порошок представляет собой гетерогенную систему, состоящую из полипиррольных глобул размером в среднем 250 нм и кристаллических образований размером порядка 0,5-1 мкм. Методом XRD показано, что CuI в образце имеет кристаллическую решетку ГЦК-типа, соответствующую маршиту. Проведение реакции дегидрогалогенирования декана в присутствии этилового спирта в трех циклах каталитического эксперимента с одним и тем же образцом катализатора показывает сохранение каталитической активности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е. В. Золотухиной.

### **Литература**

1. Smirnov V. V., Levitskii M. M., Tarkhanova I. G., Nevskaya S. M., Golubeva E. N. Catalytic Activity of Polymetalorganosiloxanes Supported on Silica in the Metathesis of a C-Cl Bond. // Kin. Cat. 2001. Т- 42. - №. 4. – С. 506-510.
2. Золотухина Е. В., Воротынцев М. А., Безверхий И., Тарханова И. Г. Новый метод синтеза композиционных материалов для гидрогалогенирования CCl<sub>4</sub> // Российский конгресс «Роскатализ», 3-7 октября 2011, Москва, сборник тезисов Т. 2. С. 140.



## **Синтез и исследование квантовых точек CdSe, легированных фторидом серебра**

***Котин П. А.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kotin-pa@mail.ru*

Коллоидные квантовые точки представляют собой целый класс наноразмерных полупроводниковых материалов, заслуживающих особого внимания ввиду уникальных физических свойств. Среди наиболее востребованных являются их люминесцентные свойства, которые сильно зависят от размера нанокристаллов, их формы и состава (наличия примесей) в результате легирования.

В настоящее время учеными по всему миру проводятся интенсивные исследования в области легирования квантовых точек. Легирование существенно расширяет возможности по модификации свойств. Ранее уже было показано влияние серебра как примеси и галогенид-ионов на стадию роста и свойства полученных квантовых точек CdSe. При этом учеными не затрагивался вопрос влияния фторид ионов.

Галогениды серебра уже исследовались нами ранее в качестве прекуроров примеси, однако фторид серебра заслуживает особого внимания ввиду особенностей в получении коллоидных наночастиц. В работе был сконструирован и опробован специальный тефлоновый реактор для синтеза легированных AgF квантовых точек CdSe и исследована их структура, размер и оптические свойства.

## Поиск и синтез сложных халькогенидов и халькогенит-галогенидов 3d-металлов

*Кузнецова Е.С.*

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

*E-mail: e.kuznetsova@inorg.chem.msu.ru*

Важной задачей современной науки является установление взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами соединений. В последнее время всё большее внимание уделяется области, посвящённой магнитным системам низкой размерности. Актуальность исследований в данной сфере обусловлена перспективой использования материалов на основе низкоразмерных магнетиков в электронике, например, для отвода тепла в электронных устройствах. Важной задачей является поиск таких соединений, расширение класса с сохранением принципиальных особенностей структуры и впоследствии изучение физических свойств объектов.

В качестве объектов исследования хорошо подходят сложные селенит-галогениды 3d-металлов, в частности, меди, железа и хрома. Такие соединения, благодаря наличию в составе группировок со стереохимически активной парой электронов, проявляют тенденцию к образованию кристаллических структур с пустотами, что может повысить вероятность формирования магнитных подсистем низкой размерности. Галогенид-анионы, как правило, проявляющие низкие координационные числа, выступают в таких соединениях в качестве так называемых «спейсеров», или распорок, т.е. усиливают эффект от неподелённых электронных пар.

В настоящей работе рассматриваются методы синтеза, особенности кристаллической структуры и магнитное поведение соединений  $\text{Cu}_3\text{M}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) со структурой минерала францисита,  $\text{KCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$  со структурой минерала ильинскита, а также новых сложных халькогенит-галогенидов железа (III). Обсуждаются сходства и различия в мотивах кристаллической структуры и магнитном поведении рассматриваемых фаз.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Захарову К.В., Маркиной М.М., Волковой О.С., Зверевой Е.А., Васильеву А.Н.; Оленеву А.В. (ООО «Синус Тета»); Цирлину А.А. (Experimental Physics VI, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Institute of Physics, University of Augsburg, Germany); Верченко В.Ю., Бердоносову П.С., Долгих В.А. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии).

*Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты 16-03-00463, 17-03-01168*

**Синтез нанодисперсных ап-конверсионных люминофоров  $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,18}\text{Re}_{0,02}\text{F}_4$   
(Re = Ho, Er, Tm) путем осаждения из водно-спиртовых растворов**

*Линник Д.С.*

*Донецкий национальный университет, г. Донецк*

*Linnikus\_911@mail.ru*

Ап-конверсионные люминофоры представляют собой системы, способные передавать низкоэнергетическое излучение из ИК-области в более высокоэнергетическое излучение в видимой или ближней УФ-области спектра. Люминофоры на основе  $\text{NaYF}_4$  являются более перспективными материалами по сравнению с квантовыми точками на основе селенидов кадмия не только из-за их низкой токсичности, но и более высокими квантовыми выходами ап-конверсионной люминесценции. Большинство работ по синтезу данного типа люминесцентных наноматериалов реализованы на основе термическом разложения трифторацетатов в высококипящих органических растворителях, что в значительной степени осложняет синтез и очистку готового материала.

Работа посвящена синтезу нанопорошков люминесцентных материалов состава  $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,18}\text{Re}_{0,02}\text{F}_4$  (Re = Ho, Er, Tm) путем осаждения из водных и водно-спиртовых растворов хлоридов РЗЭ фторидами натрия и аммония. Осаждение вели как путем капельного добавления раствора РЗЭ в раствор фторида натрия, так и путем быстрого смешивания растворов для достижения мгновенной нуклеации частиц и предотвращения их дальнейшего роста. В качестве соразтворителя хлоридов РЗЭ использовали глицерин и этиленгликоль. Изучено влияние введения спирта в раствор прекурсора на фазовый и элементный состав продукта, а также на морфологию наночастиц как в присутствии ПАВ (ОК, Igepal CO-520), так и без них. Установлено, что синтезируемые люминофоры представляют собой однофазные системы кубической фазы. Размер синтезируемых частиц составляет от 30 до 100 нм в зависимости от условий синтеза. Введение ПАВ привело к увеличению размера частиц. Нейтроноактивационным методом изучено отклонение от стехиометрии пары Yb-Re. КАРС-микроскопией изучены люминесцентные свойства полученных материалов. Установлено, что лучший выход ап-конверсионной люминесценции наблюдается в системах пары Yb-Tm, полученного осаждением из водно-глицеринового раствора 5-ти кратным избытком фторида натрия.

## Новые интерметаллические соединения в системе Re-Ga-Ge

*Лиханов М.С., Халания Р.А., Верченко В.Ю.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*likhanov@inorg.chem.msu.ru*

Соединения, образованные между собой металлами *d* и *p*-блоков, являются объектом большого научного интереса в современной химии и физики интерметаллидов. Особенности их электронной структуры обуславливают полярность химической связи, не характерную для большинства интерметаллидов. Это в свою очередь, приводит к богатству проявляемых физических свойств, зачастую определяемых раскрытием энергетической щели на уровне Ферми и переходом в полупроводниковое состояние при условии реализации необходимой концентрации валентных электронов (КВЭ). В отличие от молекулярных соединений, способ подсчета электронов для многих интерметаллических фаз остается в значительной степени загадкой. Для некоторых классов эти правила приобретают общий характер, как, например, правило «18-*n*» для фаз Новотного. Применение таких эмпирических подходов в поиске новых соединений, способных потенциально обладать необычными для простых сплавов свойствами, позволило нам получить, по меньшей мере, три новых фазы в изначально казавшейся очень простой системе Re-Ga-Ge.

Имеющиеся в литературе [1] сведения о существовании фазы состава  $\text{ReGa}_3$ , кристаллизующейся в структурном типе  $\text{IrIn}_3$ , причем, только в условиях высокого давления, не соответствуют правилу концентрации валентных электронов для данного семейства, так как КВЭ, равная 16, лежит вне диапазона стабильности класса (КВЭ = 17-18). Мы поставили задачу стабилизировать данную фазу путем сочетания галлия и германия в *p*-подрешетке, что привело к получению практически не обладающей областью гомогенности фазы состава  $\text{ReGa}_2\text{Ge}$  со структурой  $\text{IrIn}_3$  и с КВЭ, равной 17. Увеличением содержания германия до состава  $\text{ReGaGe}_2$  с КВЭ равной 18 была получена новая фаза с уникальным кристаллическим строением. Кроме того, нами идентифицировано соединение примерного состава  $\text{ReGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ , по-видимому, не подчиняющееся правилам валентных электронов из-за большого количества связей Re-Re в его кристаллической структуре. В работе будут подробно рассмотрены детали кристаллического строения, электронной структуры и свойств новых соединений.

1. Popova S.V., Fomicheva L.N. New phases in Re-Ga and Os-Ga systems, obtained at high pressure // Inorg. Mater. 1982. V. 18, p. 205-208.

## Изучение процесса гидролиза с гексафторплатинатами калия

**Малин А. В.**

*Томский Политехнический Университет,*

*Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия*

*E-mail: avmalin.work@gmail.com*

Переработка вторичного сырья, источником которого является развивающейся производство радио–коммуникационных и компьютерных технологий, и на данный момент носит крайне актуальный характер ввиду сохранения природных ресурсов, и интереса к снижению затрат на извлечение ценных компонентов. Ввиду сложности разделения элементов комплексно присутствующих в вторичном сырье, появляются новые технологические варианты переработки [2]. Одной из перспективных технологий переработки техногенных отходов является применение галогенфторидов, так и тетрафтороброматов щелочных металлов [3]. Целью данной работы является получение фторплатинатов калия и изучение процесса гидролиза полученных продуктов.

Фторплатинаты калия были получены взаимодействием металлического металла платиновой группы с тетрафтороброматом калия в запаянных никелевых ампулах в инертной атмосфере без доступа кислорода. Реактивы брались в соответствии с стехиометрическим соотношением, при выдерживании  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении 6- часов, и последующим постепенным охлаждением. Посредством рентгеноструктурного анализа порошков полученных продуктов были подтверждены состав и чистота продуктов реакции.

Полученные фторплатинаты калия, были подвержены гидролизу, с последующим рассмотрением структуры продуктов гидролиза. Согласно [1], ионы вида  $\text{MeF}_6^{n-}$ , (где  $n$  от 1 до 2) не будут диссоциировать в водных средах, однако фторплатинаты осмия, рутения и палладия были растворены в воде, и в процессе выпаривания образовали новые структуры, о чем говорит изменение цвета порошков, а так же полученные паттерны рентгеноструктурного анализа.

## Литература

- 1 Джолли У.Л. (ред.). Синтезы неорганических соединений. Том 2 Издательство "Мир" 441стр. 1967 г.
- 2 Лолейт С. И., «Разработка экологически чистых технологий комплексного извлечения благородных и цветных металлов из электронного лома», автореферат 2010 г.
- 3 Ivlev S. Tetrafluorobromates for Urban Mining of Noble Metals: A Case Study on Iridium Metal // European Journal of Inorganic Chemistry 2013.

## Нековалентные взаимодействия в диаминокарбеновых комплексах палладия(II)

Михердов А. С.

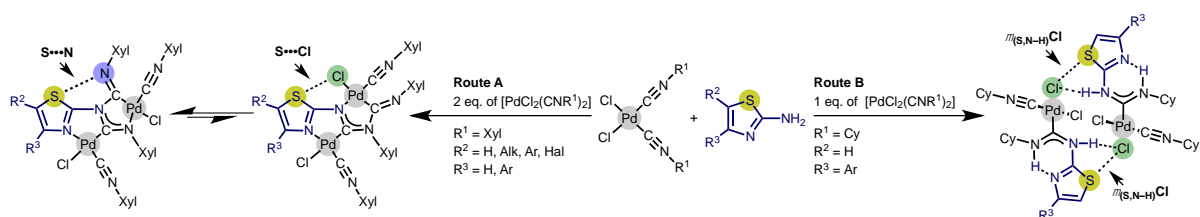
Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asm93@yandex.ru

В последние десятилетия нековалентные взаимодействия привлекают все больше внимания, благодаря их повсеместному использованию в самых различных областях, таких как биохимия, кристаллохимический дизайн, супрамолекулярная химия, катализ и т.д. Одним из видов таких взаимодействий являются халькогенные связи (ХС). Это явление основано на взаимодействии локального положительного потенциала на атоме халькогена (S, Se, Te) с различными основаниями Льюиса. На данный момент хорошо изучена способность ХС контролировать молекулярную и супрамолекулярную структуру органических соединений, в то время как в литературе почти нет примеров влияния ХС на структуру и свойства металлоорганических соединений.

Нами было изучено влияние ХС на структуру и свойства диаминокарбеновых комплексов Pd<sup>II</sup>, образованных металлопромотируемым сочетанием к изоцианиднов с 2-аминотиазолами. Варьирование природы заместителей в изоцианидном и тиазольном фрагментах приводит к образованию комплексов различной структуры, в которых реализуются различные типы ХС (Схема 1)[1,2]. Работа проведена при поддержке РНФ (14-43-00017П).

Схема 1. Взаимодействие изоцианидных комплексов Pd<sup>II</sup> с 2-аминотиазолами.

## Литература

1. Mikherdov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.; Boyarskiy, V. P.; Boyarskaya, I. A.; Dar'in, D. V.; Starova, G. L.; Kukushkin, V. Yu.; Difference in Energy between Two Distinct Types of Chalcogen Bonds Drives Regioisomerization of Binuclear (Diaminocarbene)Pd<sup>II</sup> Complexes // Journal of American Chemical Society. 2016, №138(42), p. 14129-14137.
2. Mikherdov, A. S.; Novikov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Boyarskiy, V. P.; Starova, G. L.; Ivanov, A. Yu.; Kukushkin, V. Yu.; Halides Held by Bifurcated Chalcogen–Hydrogen Bonds. Effect of  $\mu_{(S,N-H)}Cl$  Contacts on Dimerization of Cl(carbene)Pd<sup>II</sup> Species // Inorganic Chemistry. 2018, №57; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00190.

## **Влияние механической активации на скорость выщелачивания отвального медного шлака в растворе серной кислоты**

**Мусанпирова Л. А.**

*Факультет химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

*E-mail: lyazzat.mussapyrova@gmail.com*

Отвальные медные шлаки (ОМШ) рассматриваются как ценный ресурс для извлечения цветных металлов, прежде всего, цинка и меди [1]. Перспективными для переработки указанного материала представляются гидрометаллургические методы, в частности, обработка водным раствором серной кислоты. Особенности минералогического состава ОМШ, состоящих, главным образом, из фаялита ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), определяют их низкую скорость выщелачивания в названном реагенте при комнатной температуре.

Для интенсификации процесса выщелачивания ОМШ Балхашского медеплавильного завода (Центральный Казахстан) использована механическая активация (МА) методом тонкого измельчения в планетарной мельнице *Fritsch Pulverisette 5*. Навеска шлака массой 10 г помещалась в стальной цилиндр вместе с со стальными шарами общей массой 250 г; МА проводилась в течение 20 мин при скорости вращения 400 об/мин.

Образцы исходного и МА шлака подвергались выщелачиванию в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ж:Т = 4:1) при  $t = 25 \pm 3$  °С. Обнаружено, что из МА шлака около 90% Fe, Zn и Cu перешло в раствор в течение 45 мин выщелачивания, тогда как степень перехода в раствор указанных компонентов из исходного образца не превышала 17-20% за 90 мин. Указанный эффект может быть частично объяснен аморфизацией образца при МА, о чем свидетельствует резкое (на 75-90%) снижение интенсивности рефлексов фаялита и магнетита на рентгенограмме МА шлака в сравнении с исходным образцом. Дальнейшие исследования направлены на установление возможности разложения фаялита на оксиды кремния и железа при МА; данная гипотеза была выдвинута авторами [2].

### **Литература**

1. Piatak, N. M., Parsons, M. B., & Seal, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 236-266.
2. Martirosyan, V. H., & Sasuntsyan, M. E. (2016). The Role of Preliminary Mechanical Activation in the Process of Obtaining Powder-Like Ferrosilicium from Metallurgical Slags. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 6(02), 11.

## Константа диссоциации сульфатов щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ )

Набиев А.А.

*Бакирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,*

*Естественно-географический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: Azamjon.94@inbox.ru*

Кондуктометрическим методом показано снижение степени электролитической диссоциации сульфатов щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) с увеличением доли этанола в водно-спиртовом растворе. Установлено, что константа диссоциации сульфатов щелочных металлов понижается с ростом концентрации спирта в растворе. Общеизвестно, что степень электролитической диссоциации электролитов в растворе зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Вода и этанол сильно различаются диэлектрической проницаемостью. Поэтому при варьировании содержания спирта в смеси с водой возможно получение растворителей с различной диэлектрической проницаемостью, оказывающих влияние на равновесное состояние соли в растворе.

Физико-химические свойства сульфатов щелочных металлов в водно-этанольных растворах представлены в виде данных о растворимости соли [1], а электролитическая диссоциация солей практически не изучена. В связи с этим в настоящей работе изучены закономерности электролитической диссоциации сульфатов щелочных металлов в водно-этанольных растворах. Ранее нами было изучено закономерности электролитической диссоциации сульфата натрия в водно-этанольных растворах [2].

Зависимость молярной электропроводности водных растворов сульфатов щелочных металлов как сильного электролита от концентрации соли описывается известным уравнением Кольрауша. При содержании в растворе спирта от 10 до 60 % объемных сульфатов щелочных металлов проявляются как электролитами средней силы. В растворах с высоким содержанием этанола зависимость молярной электропроводности от начальной концентрации сульфатов щелочных металлов описывается с коэффициентом корреляции  $0,99 \div 1,00$  уравнением

$$4\lambda^3 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]^2_0 = K_{\text{дис}} \cdot \lambda^3 - K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0 \cdot \lambda,$$

где  $K_{\text{дис}}$  – константа диссоциации;  $\lambda$  и  $\lambda_0$  – молярная электропроводность раствора с определенной концентрацией соли и предельная молярная электропроводность.

### Литература

1. Справочник по растворимости. Т.1. Бинарные системы. Кн.1. М.-Л.: Изд. Академии наук СССР. 1961. 960 с.
2. Борисов И.М., Набиев А.А., Мухамедьянова А.А., Солиев Л., Тошов А.Ф., Мусоджонов Дж.М. Электролитическая диссоциация сульфата натрия в водно-этанольных растворах. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2017. – Т. 60. Вып. 6. – С. 59-64



**Синтез двойных перовскитов  $\text{Ba}_2\text{YMO}_6$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) в виде тонких пленок и пленочных композитов с высокотемпературным сверхпроводником  $\text{YBaCuO}$**

*Нигаард Р.Р., Кауль А.Р., Данилевич И.Р.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: rnygaard@mail.ru*

Оксидные фазы состава  $\text{Ba}_2\text{YMO}_6$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ), кристаллизующиеся в структуре перовскита с удвоенным параметром элементарной ячейки (двойные перовскиты) вызывают интерес в связи с возможностью использования их в качестве буферных слоев и искусственных центров пиннинга (ИЦП) при получении эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников редкоземельного ряда  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Принципиально важным является вопрос морфологии образующихся ИЦП (нанокolonны или округлые наночастицы), формирующих ландшафт пиннинга. Морфология ИЦП в свою очередь сильно зависит от способа получения пленочных композитов. Эти соображения обосновывают интерес к получению тонких пленок двойных перовскитов методом MOCVD

Методом MOCVD на установке с вертикальным горячестеночным реактором и импульсной подачей порошка прекурсоров в испаритель были получены тонкие ориентированные пленки двойных перовскитов  $\text{Ba}_2\text{YMO}_6$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ), а также их тонкопленочные нанокомпозиты с высокотемпературным сверхпроводником  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты  $\text{Y}(\text{thd}^1)_3$  и  $\text{Cu}(\text{thd})_2$ , аддукт  $\text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot \text{tgm}^2$  и смешанно-лигандные комплексы  $\text{Nb}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{thd}$ ,  $\text{Ta}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{thd}$ . Рост пленок двойных перовскитов проводили в интервале температур 890-950°C, нанокомпозитов – 830-850°C, и  $p\text{O}_2$  5,2 и 2 мбар, соответственно. Состав и структуру пленок исследовали методом РСМА, рентгеновской дифракции ( $\theta$ -2 $\theta$ - и  $\phi$ -сканирование) и ПЭМ. Полевые зависимости критической плотности тока нанокомпозитов измеряли на системе PPMS 9 при 4,2-77К.

Было показано, что введение 2.5% мол.  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$  в матрицу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  ведет к увеличению силы пиннинга на 10.6%, а дальнейшее увеличение концентрации включения ведет к ее резкому снижению. Также было показано, что при частичном замещении Nb на Ta на 20.43% при общей концентрации включения 5% мол. сила пиннинга увеличивается на 19.72%, достигая своего максимального значения.

<sup>1</sup> 2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5

<sup>2</sup> тетраэтилен-гликоль-диметилловый эфир

**Кристаллизация гибридных перовскитов из апротонных растворителей:  
неожиданные интермедиаты и где они обитают**

***Петров А.А., Фатеев С.А., Тарасов А.Б.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: basolon @gmail.com*

Гибридные органо-неорганические перовскиты  $ABX_3$  ( $A = CH_3NH_3^+$ ,  $CH(NH_2)_2^+$ ;  $B = Pb, Sn$ ;  $X = I, Br, Cl$ ) положили начало развитию нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных элементов, эффективность которых с момента создания первых прототипов в 2009 году возросла с 3,8% до 22,7% в 2017 году.

Несмотря на то, что плёнки перовскита, как правило, получают из апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и гамма-бутиролактона (ГБЛ), в литературе до сих пор не проведено систематическое исследование процессов кристаллизации гибридных перовскитов из данных растворителей.

В данной работе нами был исследован процесс кристаллизации перовскита из двух растворителей: ДМФА и ГБЛ. Было обнаружено, что при удалении растворителя из растворов, содержащих прекурсоры перовскита  $PbI_2$  и  $MAI$  в ДМФА, кристаллизуется три типа кристаллосольватов:  $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$ ,  $(MA)_2(DMF)_2Pb_2I_6$  и  $(MA)_3(DMF)PbI_5$  в зависимости от соотношения прекурсоров, а образующийся при их разложении перовскит наследует морфологию предшествующей фазы [1].

Впервые подтверждено существование кристаллосольватов, образующихся при кристаллизации перовскита из ГБЛ, расшифрована структура трёх таких соединений. Было открыто два интермедиата, состоящих из кластерных анионов  $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$ . Установлено влияние соотношения  $MAI/PbI_2$  в растворе ГБЛ на тип образующихся кристаллических фаз.

Таким образом, в работе проведено исследование процесса кристаллизации перовскита из ДМФА и ГБЛ, установлена кристаллическая структура интермедиатов, образующихся при кристаллизации раствора. Определено влияние координирующей способности растворителя и соотношения прекурсоров на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на свойства итоговых плёнок перовскита.

**Литература**

[1] Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between  $CH_3NH_3PbI_3$  Morphology and Precursor's Stoichiometry // Journal of Physical Chemistry. 2017, 121, pp. 20739-20743.

## Полупроводниковые оксиды для газовых сенсоров раннего обнаружения пожаров

**Платонов В.Б.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: agnes1992@yandex.ru*

Раннее обнаружение пожаров, возникающих в результате короткого замыкания в электрических цепях, является исключительно важной задачей. В связи с тем, что электрические системы широко распространены, а электрические цепи обычно скрыты, традиционные системы пожарной сигнализации, включающие детекторы тепла, дыма, и пламени, оказываются малоэффективными.

В данной работе нановолокна полупроводниковых оксидов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , полученные методом электроформирования (ЭФ), опробованы в качестве чувствительных материалов для детектирования продуктов пиролиза ПВХ в условиях, симулирующих тление при возникновении короткого замыкания в электрических цепях. Методом термического анализа с масс-спектральным определением газообразных продуктов установлено, что при пиролизе ПВХ в температурном интервале 200 – 400 °C, соответствующем стадии невидимого дыма, основным компонентом образующейся газовой смеси является HCl.

Нановолокна получены методом ЭФ из растворов солей в полимере. В качестве исходных веществ использованы  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В результате отжига полимерных волокон при 550 °C были получены порошки нанокристаллических оксидов, сохраняющих волокнистую структуру. Для проведения сенсорных измерений из полученных порошков формировали толстые пленки на микроэлектронном чипе с платиновыми нагревателем и контактами.

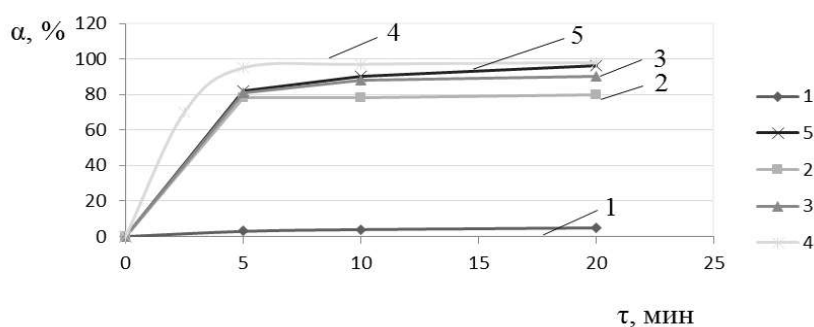
Для эксперимента, симулирующего тление ПВХ, был изготовлен герметичный стеклянный бокс объемом 100 литров. Навеску ПВХ помещали на алюминиевую фольгу, которую располагали на плите, разогретой до  $T_n = 100, 200$  и  $300^\circ\text{C}$ . При  $T_n = 200^\circ\text{C}$  сопротивление всех образцов уменьшается и затем воспроизводимо возрастает в атмосфере чистого воздуха. Важно отметить, что такая температура нагрева ПВХ отвечает стадии невидимого дыма. Таким образом, становится возможным обнаружение самой ранней стадии пожара, вызываемого коротким замыканием в электрических цепях. Наиболее чувствительным материалом является триоксид вольфрама.

## Электрофлотационное извлечение высокодисперсного диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) из водных растворов электролитов

Савельев Д.С.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия  
e-mail: savelevdd@gmail.com

В статье исследовано электрофлотационное извлечение высокодисперсных частиц TiO<sub>2</sub> и Ti(OH)<sub>4</sub>. Установлено, что в водных растворах электролитов при pH=2-12 электрофлотация TiO<sub>2</sub> протекает не эффективно, степень извлечения 10-15%. В присутствии ПАВ-25-30%, в присутствии коагулянта Fe<sup>+3</sup>- 90-95%. Электрофлотация Ti(OH)<sub>4</sub> протекает эффективно, степень извлечения при pH=3 достигает 99%, время электрофлотации 5-10 минут, энергозатраты – 0,5кВ·ч/м<sup>3</sup> раствора. При добавлении ПАВ степень извлечения достигает 98-99% при pH=2-3 и 80-90% при pH=8-9. Остаточная концентрация Ti(OH)<sub>4</sub> 0,5 мг/л. На рисунке 1 представлены экспериментальные результаты.



Проведенные исследования электрофлотационного извлечения высокодисперсных частиц TiO<sub>2</sub> показали, что процесс протекания с низкой эффективностью из-за малого размера дисперсной фазы <1мкм, с другой стороны для Ti(OH)<sub>4</sub> наблюдается обратный эффект, что связано со структурой осадка. Любые факторы, приводящие к укрупнению дисперсной фазы, флокулянты, ПАВ, коагулянты, сорбция ионов электролита приводят к интенсификации и повышению эффективности. В оптимальных условиях степень извлечения TiO<sub>2</sub> и Ti(OH)<sub>4</sub> достигает 99%, время электрофлотации 5-10 минут, энергозатраты – 0,5кВ·ч/м<sup>3</sup> раствора.

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.

**Синтез, оптические и структурные свойства квазидвумерных гетероструктур  
CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS**

**Саиджонов Б. М.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: Bedil\_saidjonov@mail.ru*

В настоящее время коллоидные квазидвумерные наночастицы халькогенидов кадмия привлекают большой интерес с точки зрения, как фундаментальных исследований, так и практического применения, что связано с их уникальными оптическими и электронными свойствами. Квазидвумерные наночастицы халькогенидов кадмия характеризуются большим сечением поглощения, узкими полосами фотолюминесценции и коротким временем жизни носителей заряда, что делает их идеальными материалами для получения светоизлучающих элементов и лазеров. Одним из основных недостатков квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия является недостижимость непрерывного изменения положения полос фотолюминесценции и поглощения. Путем варьирования состава наночастиц можно получить как твердые растворы, так и различные гетероструктуры. Гетероструктуры на основе однофазных квазидвумерных наночастиц вызывают возрастающий интерес благодаря возможности варьирования пространственного распределения носителей заряда в них, что позволяет гибко модифицировать электронных и оптических свойств получаемых наночастиц.

В данной работе приведены синтез, оптические и структурные свойства квазидвумерных наночастиц CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS. Гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS были получены коллоидным методом послойного осаждения материала оболочки на основе квазидвумерных наночастиц CdSe. Было показано, что полученные гетероструктуры представляют собой практически правильные прямоугольники со средними латеральными размерами 50 на 170 нм. Методами рентгеновской и электронной дифракции было показано эпитаксиальный рост материала оболочки. Методами низкочастотной ИК спектроскопии и спектроскопии КР было установлено, что полученные образцы являются гетероструктурами типа ядро-оболочка и отсутствуют неоднородности по составу на межфазной границе гетероструктур. Методами спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции было показано красный сдвиг экситонных полос поглощения и фотолюминесценции в диапазоне от 530 до 630 нм. Независимо от состава и толщины оболочки полученных образцов полная ширина на полувысоте полос фотолюминесценции составляет примерно 18-19 нм.

## Структура и морфология пленок PbS, полученных химическим осаждением из цитратно-аммиачной реакционной смеси

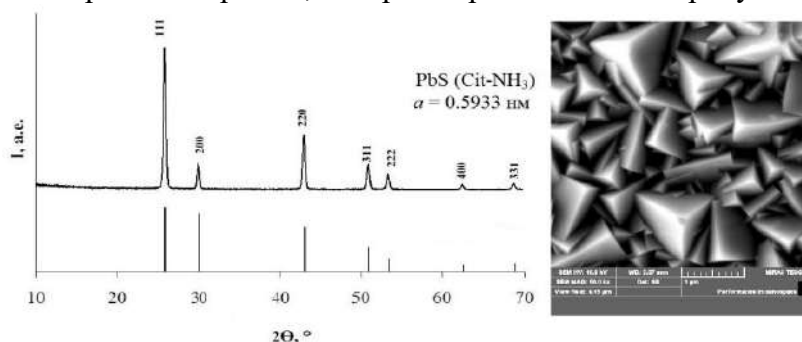
*Сарыева Р.Х.*

*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*e-mail: Ragneta@rambler.ru*

Достойное место в ряду узкозонных полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$  занимает тонкопленочный PbS, используемый для регистрации видимого и инфракрасного излучения в диапазоне 0.4-3.0 мкм. Наиболее распространенные области применения сульфида свинца – транзисторы, ИК-детекторы, датчики контроля влажности, температуры и выбросов токсичных газов, биосенсоры, а также в качестве материала для создания преобразователей солнечной энергии. Поэтому исследовательские группы проявляют больший интерес к разработке и изучению этого материала. Хорошо известно, что метод химического осаждения (CBD) является наиболее удобным и часто используемым для выращивания тонких пленок PbS.

Пленку сульфида свинца получали из водного раствора ацетата свинца и тиокарбамида в присутствии цитрата натрия, выполняющего роль комплексообразующего, а также водного раствора аммиака обеспечивающего щелочную среду ( $pH=12.2$ ). В течение полуторачасового химического осаждения на предварительно обезжиренной ситалловой подложке при температуре 353 К получена пленка PbS толщиной ~600 нм с хорошей адгезией, микроизображение и рентгенограмма, которого представлены на рисунке.



Как видно из рисунка, пленка PbS представляет плотный поликристаллический слой, состоящий из кристаллитов кубического габитуса с четко выраженной огранкой размером 300-500 нм.

На рентгенограмме синтезированной пленки присутствуют дифракционные отражения только одной фазы – кубического сульфида свинца со структурой  $B1$ . Следует заметить, что основной максимум интенсивности рентгеновского спектра от пленки PbS приходится на угол  $2\theta = 25.9^\circ$ , следовательно, можно сделать вывод о том, что рост кристаллитов происходит преимущественно в плоскости, которой соответствует рефлекс (111) кубической фазы сульфида свинца.

## Разложение титансодержащего сырья фторидом аммония

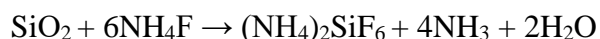
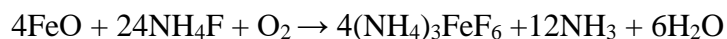
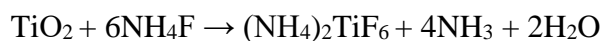
*Смороков А.А., Закроев С.О.*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

*Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия*

*E-mail: wolfraum@yandex.ru*

Титан является одним из самых распространенных элементов на Земле, находясь на 10-м месте по распространённости в природе. Содержание в земной коре - 0,57 % по массе [1]. Диоксид титана является основным рыночным продуктом титановой индустрии. При этом существующие технологии переработки, как с применением хлора, так и серной кислоты накладывают определенные ограничения на исходное сырье и утилизацию отходов. Использование фторсодержащих соединений позволяет разлагать различные титансодержащие минералы с получением. Так фторид аммония уже при относительно низких температурах (120-240 °С) находится в расплавленном состоянии, что увеличивает его реакционную способность. В результате взаимодействия упорного титансодержащего сырья – металлургических титановых шлаков - с фторидом аммония образуются следующие соединения:



Процесс проводился в обогреваемой вращающейся печи непрерывного действия. Исследования проводились в интервале температур от 180 °С до 230 °С. Степень реагирования компонентов с фторидом аммония отслеживалась только для кремния, железа и титана, ввиду их значительного содержания в исходном сырье и возможностью получения полезной продукции. Согласно полученным исследованиям, максимальная степень реагирования титана составляет 94 %, для кремния – 99 %, для железа - 92 % при температуре 210 °С. На основании полученных данных можно судить об эффективности фторида аммония как реагента для разложения упорных металлургических титановых шлаков, что открывает перспективу производства диоксида титана как из легко разлагаемых, так и из упорного сырья с применение относительно низких температур.

## Литература

1. Riley J.P., Skirrow G. Chemical Oceanography V. 1, 1965.

**Полукогерентные слоистые соединения  $(\text{LnS})_{1+x}\text{NbS}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$ ): синтез,  
характеризация и реальная структура**

***Сотников А.В., Кучумов Б.М.***

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

*E-mail: alevs@inbox.ru*

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке функциональных материалов, эффективных в качестве преобразователей природного и техногенного тепла в электрическую энергию [1]. Известно, что эффективность термоэлектриков описывается выражением добротности материала  $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$ , которое связано с тремя параметрами: коэффициентом Зеебека ( $S$ ), электропроводностью ( $\sigma$ ) и теплопроводностью ( $\kappa$ ) [2]. Однако представленное уравнение не отражает требований к реальной структуре материала, которая непосредственно связана с такими важными параметрами как: концентрация носителей зарядов ( $n$ ), эффективная масса ( $m^*$ ) и подвижность носителей заряда ( $\mu$ ), а также длина свободного пробега фононов ( $\lambda_{\text{ph}}$ ) и электронов/дырок ( $\lambda_{\text{e/p}}$ ).

В данной работе представлены результаты исследования полукогерентных слоистых соединений составов  $(\text{LnS})_{1+x}\text{NbS}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$ ;  $x=0.20, 0.22$ ), которые являются перспективными в качестве рабочих элементов для термоэлектрических устройств. Полученные вещества охарактеризованы набором физико-химических методов: РФА, EXAFS, HRTEM, SEM, ИК-, КР-спектроскопии. КР-спектроскопия показала, что в соединении  $(\text{GdS})_{1.2}\text{NbS}_2$  вклад низкочастотных акустических колебаний ( $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ ) увеличивается по сравнению с аналогичными полосами в  $(\text{DyS})_{1.22}\text{NbS}_2$ , что коррелирует с увеличением коэффициента теплопроводности вдоль направления слоев. Установлены особенности дальнего и ближнего порядков, дефектности и деформации решетки, проведены оценки пористости образцов и удельной площади границ кристаллитов.

**Литература**

1. G.J. Snyder, E.S. Toberer. Complex thermoelectric materials. Nature materials. 2008, №7. p. 105-114.
2. L.D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. Energy and environmental science. 2014, №6. p. 251-268.



## Синтез, электрохимические свойства и фазовые превращения при (де)интеркаляции лития в катодных материалах с общей формулой $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})\text{PO}_4$

Суманов В.Д.

<sup>1</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: wertuals@mail.ru

Фазовые превращения, происходящие при (де)интеркаляции щелочного металла (например, лития или натрия) имеют определяющее влияние на электрохимические свойства катодных материалов металл-ионных батарей. Одним из наиболее изученных примеров в этой области является хорошо известный катодный материал  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина[1]: вследствие термодинамических особенностей при (де)интеркаляции лития происходит фазовый переход с образованием обогащенной и обедненной литием фаз, вследствие чего (де)интеркаляция лития происходит медленнее, чем в материалах с однофазным механизмом извлечения/внедрения лития при прочих равных условиях. Известно, что кинетические факторы могут влиять на фазовые трансформации, например, в малых частицах  $\text{LiFePO}_4$  (<30 нм) наблюдается преимущественно однофазный механизм с образованием твердого раствора  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ [2]. Так, катионное разупорядочение в M2 позиции (позиция d-металла в структуре оливина) снижает возможность формирования новой (обогащенной или обедненной литием) фазы и способствует таким образом увеличению общего вклада однофазного механизма в процесс (де)интеркаляции лития.

В докладе будет проведено подробное обсуждение методики синтеза, электрохимических свойств полученных материалов, а также фазовых превращений в процессе (де)интеркаляции лития в оливинах с общей формулой  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})\text{PO}_4$ .

### Литература

- [1] A. K. Padhi; K. S. Nanjundaswamy; J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 1188.
- [2] R. Malik, F. Zhou and G. Ceder, Nat. Mater., 10 (2011), 587.
- [3] O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson, E. V. Antipov, Electrochim. Acta, 191 (2016), 149.

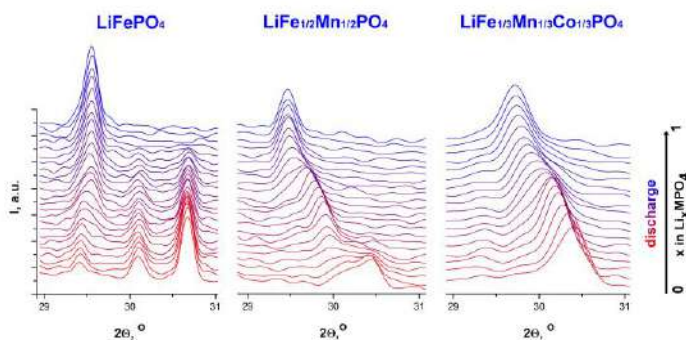


Рисунок 1 Фрагмент дифрактограммы: трансформация пика 211/020 в процессе внедрения лития (разряд) в  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$

## Легирование оксида цинка элементами пятой группы

**Тайбарей Н.О.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический*

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: renoa@inbox.ru*

В настоящей работе предложены новые способы легирования поликристаллического ZnO элементами V группы (P, Sb) для получения полупроводниковых материалов на основе оксида цинка, обладающих как n-, так и p-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, что, однако, требует получения p-n перехода на ZnO. Ранее теоретическими методами [1] был рассчитан комплекс дефектов (As, Sb) $P_{Zn}-2V_{Zn}$ , ответственный за проводимость p-типа 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 была предложена методика отжига образцов в запаянных ампулах, с помощью которой были получены две серии образцов, легированных сурьмой и фосфором в различных концентрациях. Измерения эффекта Холла позволили определить тип проводимости и концентрацию носителя в зависимости от легирующей примеси. В образцах оксида цинка, легированных сурьмой в высокой концентрации, наблюдается p-тип проводимости с концентрацией носителей до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для остальных образцов наблюдался n-тип проводимости с концентрацией носителей в диапазоне от  $9 \cdot 10^{17}$  до  $9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Была изучена температурная зависимость проводимости образцов, полученные результаты являются характерными для полупроводников с высокой концентрацией носителей [3].

1. Limpijumnong S., et al. Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic- or antimony-doped p-type zinc oxide // Phys. Rev. Lett., 2004. 92. 155504-1–155504-3.
2. Johansen K.M., et al. H passivation of Li on Zn-site in ZnO: positron annihilation spectroscopy and secondary ion mass spectrometry // Phys. Rev. B, 2011. 84. 115203-1–115203-5.
3. Das A.K., et al., Studies on temperature dependent semiconductor to metal transitions in ZnO thin films sparsely doped with Al // Journal of Applied Physics, 2012. 112. 103706.

## Сегнетоэлектрические свойства ванадатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$

*Титков В.В., Дорбаков Н.Г.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vlatitkov@yandex.ru*

Семейство витлокитоподобных соединений ванадата кальция расширено путем синтеза новых твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Полученные соединения исследованы методом РФА, проведены измерения нелинейно-оптических, диэлектрических свойств, определены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов,  $T_c$ .

Для однофазных составов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$  наблюдается значительный эффект ГВГ. Интенсивность сигнала ГВГ постепенно уменьшается с повышением температуры. Исчезновение сигналов ГВГ в  $\text{Ca}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$  при температурах  $T_c$  соответствует переходу из нецентросимметричной фазы в центросимметричную.

Кривые  $\varepsilon(T)$  демонстрируют характерный максимум в интервале температур от 923 до 1044 К. Температурное положение этой аномалии на кривых  $\varepsilon(T)$  не зависит от влияния частоты, зависит только от состава образца. Величина максимума  $\varepsilon(T)$  уменьшается с увеличением частоты, а его температура не изменяется и совпадает с температурой исчезновения сигнала ГВГ при нагревании. Этот факт наряду с наличием аномалий на кривых  $\text{tg } \delta(T)$  в интервале температур от 880 до 1030 К позволил классифицировать фазовое превращение как сегнетоэлектрический фазовый переход.

При увеличении содержания бария наблюдается снижение температуры фазового перехода с 1044 К ( $x = 0$ ) [1] до 923 К ( $x = 0.5$ ). В твердых растворах  $\text{Ca}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$  рост  $x$  сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. В соответствии с механизмом фазового перехода порядок-беспорядок, при убывающих стерических затруднениях в связи с увеличением объема элементарной ячейки перестройка структуры при фазовом переходе происходит при более низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-13- 10340.

## Литература

1. Lazoryak B.I., Belik A.A., Stefanovich S.Yu., Morozov V.A., Malakho A.P., Baryshnikova O.V., Leonidov I.A., Leonidova O.N. Ferroelectric–Ionic Conductor Phase Transitions in Optical Nonlinear  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  Vanadates // Doklady Physical Chemistry 2002. V. 384. №. 4-6. P. 144–148.

**Синтез и строение комплексов платины  $[(C_2H_5)_4N][PtCl_5(deso-S)]$ ,  
 $[(C_6H_5)_4P][PtCl_6] \cdot CH_3CN$**

*А. Р. Ткачёва*

*Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия*

*E-mail: alyonatkachyova@gmail.com*

Нами изучены реакции хлоридов тетрафенилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1) в растворе ацетонитрила с добавлением диэтилсульфоксида (deso), установлено строение полученных соединений:  $[(C_2H_5)_4N][PtCl_5(deso-S)]$  (**1**),  $[(C_6H_5)_4P][PtCl_6] \cdot CH_3CN$  (**2**).

Реакция хлорида тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в присутствии диэтилсульфоксида в ацетонитриле в мольном соотношении реагентов 1:1:2 сопровождается лигандным обменом в анионе  $[PtCl_6]^{2-}$  с замещением одного из атомов хлора на молекулу S-координированного диэтилсульфоксида.

Взаимодействие хлорида тетрафенилфосфония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в аналогичных условиях, приводит к образованию оранжевых кристаллов сольвата **2**.

Выходы комплексов близки к теоретическим, температура плавления составляет 151 °C (**1**), 178 °C (**2**).

По данным РСА, кристалл комплекса **1** состоит из тетраэдрических катионов тетраэтиламмония (значения углов CNC (108.1(2)°–111.5(2)°) как и расстояния N–C (1.515(4)–1.517(4) Å) незначительно отличаются между собой) и октаэдрических анионов  $[PtCl_5(deso-S)]^-$  (*транс*-углы SPtCl 176.23(3)°, ClPtCl 177.12(3)°, 178.45(3)°, расстояния Pt–S 2.3424(12) Å и Pt–Cl 2.3219(12)–2.3459(12) Å). Углы OSC и CSC координированного диэтилсульфоксидного лиганда 107.26(17)°, 109.93(16)°, 104.14(16)°. Длины связей S–C 1.789(3), 1.792(3) Å.

В кристалле сольвата **2** в тетраэдрических катионах тетрафенилфосфония углы CPC мало отличаются между собой (107.1(3)°–113.2(3)°), как и расстояния P–C (1.785(6)–1.805(6) Å). В центросимметричных октаэдрических анионах  $[PtCl_6]^{2-}$  *транс*-углы ClPtCl равны ClPtCl 180.0°. Длины связей Pt–Cl в анионах  $[PtCl_6]^{2-}$  (2.308(2)–2.327(3) Å).

## **Синтез $\text{PbTiO}_3$ в контролируемой атмосфере водяного пара**

**Толстунов М. И.**

*Южный Федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: miftol@yandex.ru*

В настоящее время широко используются пьезопреобразователи на основе титаната свинца. Процесс изготовления этих материалов связан с проблемой испарения оксида свинца при высоких температурах синтеза [1], как следствие нарушение стехиометрии и загрязнение воздуха рабочей зоны. На сегодняшний момент существует несколько способов уменьшения потери оксида свинца. Одним из способов является уменьшение температуры синтеза и спекания данных материалов за счет применения активных прекурсоров или использование контролируемой атмосферы [2].

В нашей работе мы сравниваем процесс синтеза в контролируемой атмосфере водяного пара с традиционным методом синтеза. В качестве модельного материалы выбран титанат свинца. Твердые растворы на основе  $\text{PbTiO}_3$  широко применяются в качестве материалов пьезопреобразователей. В качестве исходных реагентов использовались  $\text{PbO}$  (ч) и  $\text{TiO}_2$  (осч). Гомогенизированную стехиометрическую смесь подвергали термическому воздействию с последующим определением фазового состава.

В процессе фазового анализа установлено, что в атмосфере водяного пара при  $600^\circ\text{C}$  в течении часа основная фаза титаната свинца является полностью сформированной, примесные рефлексы практически не обнаруживаются, в отличие от материала, синтезированного традиционным способом. При температуре синтеза  $400^\circ\text{C}$  в течении часа в атмосфере водяного пара наблюдается появление искомой перовскитной фазы. Таким образом использование водяного пара в процессе синтезе твердых растворов на основе титаната свинца позволяет снижать температуры синтеза, и как следствие уменьшение загрязнения воздуха рабочей зоны и снижение энергетических затрат на производство пьезопреобразователей.

### **Литература**

1. Казенас Е.К., Чижилов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. С. 108-117.
2. Nesterov A. A., Tolstunov M. I. and Panich E. A. Use of Chelate Complexes of Lead (II) in Technologies on Synthesis of Ultradisperse Powders of Phases with the Perovskite-type Structure // International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications"(PHENMA 2017) V. 1. №1. – p. 165-166

## Исследование химико-минералогического состава магнийсодержащего материала

**Усольцева И.О.**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, Россия*

*E-mail: cura57@yandex.ru*

Целью данной работы было проведение лабораторных испытаний по исследованию влияния термической обработки серпентинитовой руды на структурный и химический состав.

Перед проведением исследований был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходной пробы, который показал, что образец содержит: магнетит – 9,5 %, брусит – 7,9 %, хризотил-асбест – 80,5 %, хлорит – 2,1 %.

Для определения влияния различных температур на образец был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА).

В соответствии с результатами ДТА для термообработки были выбраны следующие температуры: 720 °С, 850 °С, 1000 °С.

РФА прокаленных образцов показал содержание в образцах форстерита (71-79 %), который образуется в результате фазового перехода хризотил-асбеста.

Таблица 1 – Минералогический состав образцов:

№ п/п	Минерал	Содержание (%), при температуре		
		720 °С	850 °С	1000 °С
1	Форстерит	78,7	79,5	71,1
2	Гематит	7,8	7,1	9,9
3	Диопсид	2,8	5,2	–
4	Периклаз	8,0	6,3	–
5	Энстатит	1,4	1,9	17,9
6	Флогопит	1,3	–	–
7	Магнетит	–	–	1,1

При термической обработке в интервале от 720 °С до 1000 °С происходит разложение исходной группы минералов с образованием форстерита, гематита, диопсида, периклаза; при достижении 1000° С образуется магнетит.

**Расплавы полииодидов метиламмония:  
физические свойства, фазовые равновесия, реакционная способность**

**Фатеев С.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: saflal@yandex.ru*

Недавно было обнаружено, что смешение иодида метиламмония (MAI) и кристаллического йода при комнатной температуре приводит к образованию расплавов полииодидов состава MAI<sub>x</sub> [1].

В настоящей работе было показано, что образующиеся расплавы представляет собой ионные жидкости. Исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ЯМР показали, что жидкости MAI-xI<sub>2</sub> содержат катионы (MA<sup>+</sup>), трийодид-анионы (I<sub>3</sub><sup>-</sup>), а также сольватирующий йод. Причём структура I<sub>3</sub><sup>-</sup> значительно искажена за счёт взаимодействия с катионом. Обнаружено, что расплавы MAI<sub>x</sub> имеют необычно высокую проводимость (>60 мСм/см) при комнатной температуре, превосходящую аналогичную для всех известных жидких полииодидов. Изучена температурная и концентрационная зависимость проводимости расплавов MAI<sub>x</sub> от содержания I<sub>2</sub> на постоянном токе.

Методами ДСК и визуального термического анализа в диапазоне -60 – 70°C подтверждено наличие глубоких эвтектик для системы MAI-xI<sub>2</sub>, выявлена склонность к переохлаждению и образованию стеклообразных фаз при понижении температуры. Анализ полученных термограмм свидетельствует об образовании твёрдых полииодидов состава MAI<sub>3</sub>, MAI<sub>4</sub> и выше, которые также идентифицируются методом РФА. Рентгеноструктурным анализом определена структура полииодида состава (MA)<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, содержащего нестабильный анион [I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. На основе полученных данных построена фазовая диаграмма системы MAI-I<sub>2</sub>.

Также были изучены химические свойства полииодидов MAI<sub>x</sub>. Определена зависимость константы образования полииодидов и давления паров I<sub>2</sub> над расплавом от состава. Это способствовало развитию недавно предложенного метода [1] использования расплавов AI<sub>x</sub> для получения плёнок гибридных перовскитов APbI<sub>3</sub>, применяемых в качестве светопоглощающих слоёв для солнечных ячеек с эффективностью более 10%.

**Литература**

[1] Said Kazaoui et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, Photonics and Optoelectronics, February 27, 2018, Rennes, France

## Тройные фазы Лавеса в системах Co-Mn-Ta и Co-Re-Ta при 1200 К

**Федораев И. И.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ioann.romei@yandex.ru*

Кобальтовые сплавы находят применение в качестве высокотемпературных и магнитных материалов. Фазы Лавеса, которые используются в качестве накопителей водорода и катализаторов, однако ввиду своей хрупкости снижают жаропрочные свойства сплавов. Поэтому поиск и синтез новых фаз Лавеса имеет важное значение при создании новых материалов. В связи с этим целью настоящей работы является поиск тройных фаз Лавеса в системах Co-Mn-Ta и Co-Re-Ta при 1200 К.

Для синтеза тройных фаз Лавеса в системах Co-Mn-Ta и Co-Re-Ta при 1200 К был получен ряд сплавов, исходными материалами для которых были кобальт (99,99 мас. %), тантал (99,8 мас. %), марганец (99,8 мас. %) и рений (99,8 мас. %). Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом, а затем их отжигали в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К в течение 500 часов. Сплавы исследовали методом электронной растровой микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре EMPYREAN (PANalytical, the Netherlands) (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , никелевый фильтр, линейный детектор X'Celerator). Для идентификации фаз и расчета кристаллографических параметров использовали программное обеспечение FullProf.

В результате проведенных исследований в системе Co-Mn-Ta при 1200 К в однофазных сплавах состава  $\text{Co}_{70,7}\text{Mn}_{5,3}\text{Ta}_{23,9}$  и  $\text{Co}_{69,8}\text{Mn}_{8,3}\text{Ta}_{21,9}$  обнаружена тройная фаза Лавеса со структурным типом  $\text{MgNi}_2$  (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ , № 194). В системе Co-Re-Ta аналогичная тройная фаза обнаружена при исследовании однофазных сплавов состава  $\text{Co}_{68,4}\text{Re}_{7,0}\text{Ta}_{24,6}$  и  $\text{Co}_{66,6}\text{Re}_{9,7}\text{Ta}_{23,7}$ .

### Литература

Федораев И.И., Гусалова М.И., Керимов Э.Ю., Чернышев В.В., Слюсаренко Е.М. Кристаллическая структура тройных фаз Лавеса в системах Co-Mn-Nb, Co-Mn-Ta, Co-Re-Nb и Co-Re-Ta // Изв. Акад. наук. Сер. химическая, 2017, № 11, С. 2009 – 2014.



## **Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>: от кристаллической структуры к физическим свойствам**

**Халания Р.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*khalaniya@inorg.chem.msu.ru*

Система Fe-Ge является одной из самых богатых бинарных интерметаллидных систем по количеству промежуточных соединений и разнообразию их физических свойств. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию соединений в данной системе, соединение Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> является малоизученным. В литературе представлено только определение его кристаллической структуры [1], выполненное с низкой точностью. В данной в работе переопределена кристаллическая структура соединения Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>, и исследованы его магнитные свойства в температурном интервале 2-400 К.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла, полученного с помощью газофазного химического транспорта, показал, что Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> кристаллизуется в собственном структурном типе (*C*2/*m*, *Z* = 4, *a* = 9.9606(4) Å, *b* = 7.8115(3) Å, *c* = 7.8071(3) Å, β = 109.741(1) °). Его кристаллическую структуру можно представить как чередование слоев двух типов: слоев в виде лент из связанных тригональных одно- и двухшапочных призм GeFe<sub>7/8</sub> и слоев изолированных искаженных октаэдров Fe<sub>2</sub>Ge<sub>6</sub>. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристалла Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> показало наличие двух фазовых переходов антиферромагнитного типа при 110 К и 330 К. Особенности синтеза Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>, сравнение его кристаллической структуры и физических свойств с другими соединениями в системе Fe-Ge, а также обсуждение причин, лежащих в таком магнитном поведении соединения, будут представлены в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-13-01033.*

### **Литература**

1. Malaman B., Philippe M.J., Roques B., Courtois A., Protas J. Structures cristallines des phases Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> et Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1974. V. 30. №9. PP. 2081–2087.

## **Биметаллические соединения лантанидов для люминесцентной термометрии**

***Худолеева В.Ю.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: vladislava.kh@list.ru*

Поиск новых люминесцентных материалов является важной и актуальной задачей из-за возможности применения их в качестве меток для люминесцентной биовизуализации. Кроме того, наличие сенсорных свойств позволяет проводить не только медицинскую диагностику, но и терапию, в том числе и гипертермию 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.

Благодаря таким уникальным оптическим свойствам, как длительные времена жизни возбужденного состояния и большой стоксов сдвиг, соединения лантанидов являются одним из перспективных классов материалов для создания биометок с сенсорными свойствами. Измерение температуры с использованием таких соединений может быть основано на температурной зависимости различных свойств, например, спектра люминесценции. 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. Однако, полученные на данный момент чувствительности таких термометров составляют около 3-5% °C<sup>-1</sup> 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  $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$  и координационные соединения  $Eu_xTb_{1-x}(L)_3(H_2O)_2$  ( $x=0.01\dots0.1$ ). В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- ( $bz^-$ ), феноксибензоат- ( $probz^-$ ) и терефталат-анионы ( $^{1/2}tph^{2-}$ ). Особенности температурной зависимости люминесцентных свойств данных соединений будут обсуждены в докладе.

## Материалы на основе $\text{LaCoO}_3$ для газовых сенсоров

**Чумакова В.Т.**

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

*E-mail: valentina.chum@yandex.ru*

В настоящее время в качестве газовых сенсоров интерес привлекают сложные оксиды со структурой типа перовскита. Их преимущество состоит в возможности частичного замещения в катионных позициях, что позволяет регулировать состав, структуру и свойства.

Цель работы - получение нанокристаллических образцов на основе  $\text{LaCoO}_3$  и его твердых растворов, а также исследование их электрофизических и сенсорных свойств.

Объекты исследования синтезировали золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали нитраты  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в качестве комплексообразователя – этилендиамин. В случае  $\text{LaCoO}_3$  варьировали температуру и время отжига для получения образцов с разной микроструктурой. Также синтезировали образцы с частичным замещением катионов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  и  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x=0,05; 0,1$ ). Средний размер частиц - 18-27 нм. Площадь однофазных образцов достигает 5-16 м<sup>2</sup>/г.

По результатам рентгенофазового анализа образцы  $\text{LaCoO}_3$  после отжига при температурах 500-550°C были рентгеноаморфными. Образцы, отожженные при 600°C, были однофазными и соответствовали целевой фазе типа ромбоэдрически искаженного перовскита. С увеличением времени отжига размер частиц  $\text{LaCoO}_3$  увеличивался. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа степени катионного замещения образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  и  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x=0,05; 0,1$ ) соответствовали предполагаемым формулам.

Электрофизические свойства образцов были изучены в интервале температур 50-500°C. Сопротивления полученных образцов составили порядка 10<sup>6</sup> Ом при 50°C. На температурных зависимостях удельного сопротивления для всех образцов при 275°C присутствует излом, связанный с переходом в высокотемпературную модификацию. В случае образцов  $\text{LaCoO}_3$  с увеличением времени отжига сопротивление уменьшается. Сопротивление замещенных образцов превышает сопротивление  $\text{LaCoO}_3$ .

Сенсорные свойства были измерены на микроэлектронных чипах по отношению к CO и NH<sub>3</sub> в диапазоне концентраций 5-50 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 в случае CO и при 150°C в случае NH<sub>3</sub>. При температурах выше 250°C сенсорный сигнал отсутствует, что связано со структурными особенностями полиморфных модификаций. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость сенсорного сигнала от концентрации газов.

## Нанокристаллический WO<sub>3</sub> как сенсорный материал для детектирования оксидов азота

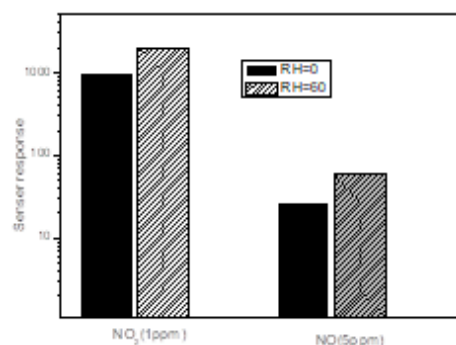
Ян Л.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: yanglitsh@yandex.ru

Оксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) широко используется как материал для газовых сенсоров для обнаружения H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S благодаря своей стабильности и электрофизическим свойствам. Согласно литературным данным WO<sub>3</sub> обладает преимущественной чувствительностью к оксидам азота. В настоящей работе систематически исследовано влияние температуры отжига на состав, параметры микроструктуры и сенсорные свойства WO<sub>3</sub> к по отношению к NO<sub>2</sub> и NO в сухом и влажном воздухе (r.h. = 0 – 99%).



Нанокристаллический WO<sub>3</sub> синтезировали путём смешения раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>21</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O и раствора азотной кислоты при 80°C. Осажденный гидрогель H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> высушивали и отжигали при температурах: 300, 450, 600, 800°C. По данным рентгеновской дифракции все образцы содержат моноклинную фазу WO<sub>3</sub>. С увеличением температуры отжига возрастает размер области когерентного рассеяния (ОКР) и уменьшается удельная площадь поверхности материалов. По данным РФЭС, в нанокристаллах WO<sub>3</sub> часть катионов вольфрама присутствует в пониженных степенях окисления, и с увеличением температуры отжига их доля уменьшается. Исследование сенсорных свойств полученных образцов проведено методом in situ изменения электропроводности. Измерения проводили при ступенчатом изменении температуры в диапазоне 25-300°C и влажности в диапазоне 0-99%. В сухом воздухе максимальный сенсорный сигнал по отношению к NO<sub>2</sub> и NO наблюдается при температуре измерений 100 и 150 °C, соответственно. Наибольшей чувствительностью обладает WO<sub>3</sub> отожженный при T = 600 °C. С увеличением влажности в пределах 0-79% r.h. сенсорные сигналы WO<sub>3</sub> возрастают, но снижаются при дальнейшем повышении r.h. до 99%.

## **Electrochemical properties of $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries**

***Normakhmedov O.O.***

*Physical Technical Institute named afther S.U. Umarov, Academy of science of the*

*Republic of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan*

*E-mail: normahmedov\_1993@mail.ru*

Li-ion batteries occupy a leading place among power sources for modern portable devices, and their characteristics substantially depend on the properties of electrode materials. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  could be one of the most important cathode materials for Li-ion batteries due to its many advantages, such as low cost, safety, and low toxicity [1]. However, the basic lacks of these materials are the dissolution of  $\text{Mn}^{3+}$  ion, phase transformation in high-voltage region, and Jahn-Teller distortion at the end of discharge. One of the decisions of this problem is cation doping for the 16d  $\text{Mn}^{3+}$  which is an effective method for improving the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Because of the smaller ion radius or the stronger bond energy, Li, Co, and Ni have been used to substitute the  $\text{Mn}^{3+}$  of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  to restrain the Jahn-Teller effect [2].

Cathodes were made by casting a slurry of 90 % weight active material oxide, 5 % conductive additive, and 5 % PVDF binder in N-methyl-2-pyrrolidone solvent onto an Al foil substrate. The cast laminates were dried in vacuum at 70 °C for 8 h.

According to cyclic voltammogram of the calcined powder at a scan rate of 0.1 mV/s two anodic peaks at 4.07 and 4.18 V (vs. Li/Li+) and the corresponding two cathodic peaks at 3.92 and 4.07 V (vs. Li/Li+) are ascribed to the lithium extraction and insertion processes, respectively.

According to galvanostatic charge/discharge of the calcined powders showing a two-staged lithium insertion / deinsertion behavior, consistent with the cyclic voltametry result.

For the charge-discharge range 3.0-4.5 V, the discharge capacity of the doped spinel  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$  was ~118 mAh/g.

The electrochemical impedance spectra confirm that the Co and Ni-doped samples have smaller charge-transfer resistances.

It was established that the capacity retention of Co and Ni-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  can be enhanced because the substitution of  $\text{Co}^{3+}$  for  $\text{Mn}^{3+}$  can stabilize the spinel structure by stronger Co–O bonding strength during electrochemical cycling.

### **References**

- [1] Wu NN, Yang DJ, Liu JH, Tian WH. *Electrochim Acta*. 2012. 62:91
- [2] Liu J., Sun Z., Xie J., Chen H., Wu N., Wu B. Study of electrochemical performances of multi-doped spinel  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Co}_{0.075}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_4$  at 4.3 and 5 V. *Ionics*. 2013. 19:1867–1874.

## **Composites rGO-SnO<sub>2</sub>, rGO-WO<sub>3</sub> for NO<sub>2</sub> detection at room temperature**

**Wang X.**

*Laboratory of Chemistry and Physics of Semiconductor and Sensor Materials, MSU*

*School of Microelectronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, PR China*

*E-mail: wxy9103@mail.dlut.edu.cn*

The metal oxide (MOx) modified 2-dimensional reduced graphene oxide nanoscaled composites have been widely reported for their lower resistances and excellent gas-sensitive properties at room temperature, while the systematic research in chemistry of gas-sensitive composites haven't been established comprehensively. In this work, composites rGO-SnO<sub>2</sub> and rGO-WO<sub>3</sub> were synthesized by hydrothermal methods, along with related samples of metal oxide and thermally reduced composites. The morphology, functional groups and oxygen species on the surface of nanomaterials were analyzed by SEM, XPS, FT-IR etc. Sensitivity of rGO-SnO<sub>2</sub> and rGO-WO<sub>3</sub> to low concentration NO<sub>2</sub> with fast response and recovery at room temperature was demonstrated. The abrupt change of conductivity and response type from *p*-type to *n*-type was observed following the heat-treatment of the composite at above 100 °C. The *n*-type composites had better response to NO<sub>2</sub> at room temperature. It's due to lower content of molecular water on the surface of materials and oxygen functional groups of graphene oxide favorable for NO<sub>2</sub> adsorption mechanism. In conclusion, electron-conductive *n*-type rGO-based composites with *p*-*n* junctions perform better for NO<sub>2</sub> at room temperature.

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Жюри:

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

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

д.х.н., проф. Вацадзе С.З., д.х.н., доц. Аверина Е.Б.,  
д.х.н., в.н.с. Аверин А.Д., д.х.н., в.н.с. Ивченко П.В.,  
д.х.н., в.н.с. Нечаев М.С., к.х.н., доц. Антипин Р.Л.,  
в.н.с., к.х.н. Латышев Г.В., с.н.с., к.х.н. Сазонов П.К.,  
с.н.с., к.х.н. Седенкова К.Н., м.н.с., к.х.н. Левицкий О.А.

# Синтез ахиральных и хиральных пептидно-нуклеиновые кислоты (пнк), тиминсодержащих мономеров, полученный из L-аланина и глицина

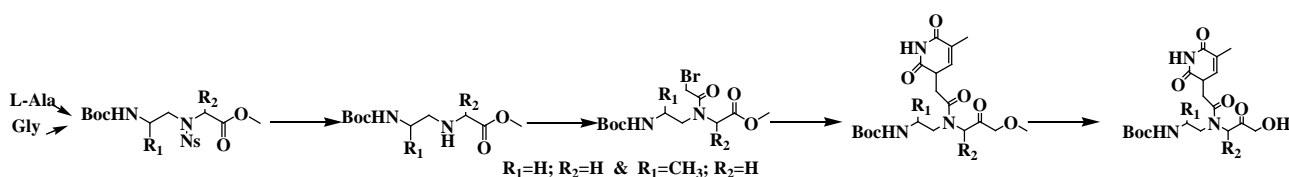
*Абдельбаки А.С., Кириллова Ю.Г.*

*Московский технологический университет, институт тонких химических технологий*

*им.М.В.Ломоносова, Москва 119571, Россия,*

*E-mail: ahmed.abdelbaki@yandex.com*

Аналоги нуклеиновых кислот, их миметики (ДНК и РНК), сохраняют способность к комплементарному связыванию, но при этом проявляют большую селективность, сродство к комплементарным цепям и способность распознавать белки, такие как генные репрессоры или факторы транскрипции. В настоящее время пептидно-нуклеиновые кислоты стали перспективной альтернативой природным нуклеиновым кислотам ДНК и РНК, впервые ПНК были описаны группой Нильсена в 1991 году [1]. Они привлекли внимание своими физико-химическими и биологическими свойствами. Было показано, что модификация остова нуклеиновых кислот путем замены фосфодиэфирных остатков на заряженные структурные фрагменты может повышать их устойчивость к клеточным ферментам, способствовать эффективному прохождению через клеточные мембраны и повышать аффинность связывания с комплементарными участками нуклеиновых кислот. Основная задача нашего исследования заключалась в оптимизации методов получения ахиральных и хиральных мономеров ПНК на основе L-аланина и глицина и наработка их в препаративных количествах, достаточных для дальнейшей олигомеризации.



В нашей работе синтез псевдопептидного остова мы проводили с использованием реакции Мицунобу, так как этот способ дает наибольшие выходы и лучшую оптическую чистоту по сравнению с восстановительным аминированием [2].

**Выводы.** Разработана и оптимизирована универсальная схема синтеза мономеров ПНК, что открывает возможность продолжения исследований с целью получения олигомеров ПНК и дальнейшего изучения их биологического действия.

## Литература

1. Nielsen, P. E., Egholm, M., Berg, R. H. and Buchardt, O. Science. 1991. 254. 1497.
2. Corradini, R., Sforza, S., Tedeschi, T., Totsingan, F., Manicardi, A., Marchelli, R. Current Topics in Medicinal Chemistry. 2011. 11. 1535-1554.



# Границы применимости медь-катализируемой реакции S-арилирования для получения производных 2-тиогидантоина, обладающих противораковой активностью

*Аверочкин Г.М., Соколов А.И., Выговский А.А*

*МГУ, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, Москва,*

*Российская Федерация*

*glebaver@gmail.com*

Основываясь на результатах молекулярного докинга, синтезирован ряд новых S-арил-2-тиоксоимидазолин-4-онов. Разработаны методы селективного S-арилирования 5-арилиден-2-тиоксоимидазолидин-4-онов с помощью ароматических борных кислот или ароматических иодидов (Схема 1).

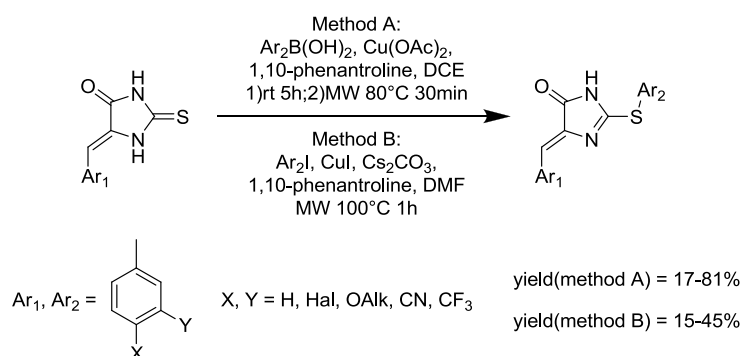


Схема 1: методы получения S-арил-2-тиоксоимидазолин-4-онов

У метода **A** есть недостатки: не все замещенные ароматические фрагменты доступны в виде борных кислот, а также для борных кислот с акцепторными заместителями в ароматическом кольце наблюдаются пониженные выходы. Чтобы решить эту проблему, была разработана процедура S-арилирования с использованием ароматических галогенидов – метод **B**. Известно, что ранее для S-арилирования 8-меркаптоаденина использовались ароматические иодиды<sup>1</sup>. Подобные реакции для производных 2-тиогидантоинов ранее не описаны.

С помощью двух методов, синтезировано более 30 соединений. Структуры всех соединений подтверждены с помощью ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК, масс-спектрометрии высокого разрешения, РСА. Для всех соединений определено значение IC<sub>50</sub> методами MTT и MTS.

Выявлены соединения-лидеры, результаты которых свидетельствуют об ингибировании андрогенового рецептора.

Литература:

1: Huazhong He, Laura Llauger, Neal Rosen, Gabriela Chiosis. J. Org. Chem., 2004, 69 (9), Pages 3230–3232

Работа проведена при поддержке РФФ 17-74-10065 и УМНИК №8981ГУ/2015.

**Комплексы элементов 14 группы на основе тридентатных лигандов N,N,N-типа: синтез, структура, реакционная активность.**

*Агаева М.У.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в Баку, химический факультет, Баку, Азербайджан.*

*E-mail: milaneagayeva@gmail.com*

Одним из перспективных направлений в химии металлоорганических соединений является изучение производных двухвалентных элементов 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb). Данные “тяжелые карбены” могут положить начало для синтеза разнообразных металлоорганических соединений и интермедиатов, таких как комплексы с переходными металлами, соединения с кратными связями металл–углерод и металл–гетероатом, малые металлоциклы, радикалы и ионы [1]. Продолжающиеся и сегодня исследования показали, что для выделения этих соединений в мономерном виде, электронноненасыщенные центры должны быть кинетически стабилизированы объемными заместителями, связанными с атомом элемента. Кроме того, низковалентные производные элементов 14 группы могут быть стабилизированы термодинамически за счет донирования на вакантную *p* орбиталь дополнительной электронной плотности [2].

В настоящее время в металлорганической и координационной химии основное внимание уделяется дизайну лигандного окружения атома металла. Варьирование структуры лигандов позволяет фиксировать необходимый тип геометрии координационного полиэдра атома металла, что в свою очередь находит применение в синтезе новых катализаторов и создании супрамолекулярных ансамблей. Целью данной работы является синтез комплексов элементов 14 группы на основе тридентатных лигандов N,N,N-типа с донорными группами у атомов азота (непосредственно связанных с атомом элемента), исследование полученных комплексов различными физико-химическими методами (мультиядерная спектроскопия ЯМР, элементный анализ), а также изучение полимеризационной активности синтезированных соединений в процессе полимеризации с раскрытием циклациклических сложных эфиров.

**Список литературы**

1. L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez D.P. The Transition-Metal Chemistry of Amidinosilylenes, -Germylenes and -Stannylenes. // Coord. Chem. Rev. 2015. (300). С. 1–28.
2. Dickschat J. V. [и др.]. Sterically demanding and chiral N,N'-disubstituted N-heterocyclic germylenes and stannylenes // Dalton Trans. 2010. (39). С. 11516–11518.

## Реакция (3+2)-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов к иминам:

### Новая стратегия синтеза спирооксиндол-3,2'-пирролидинов

Акаев А.А.

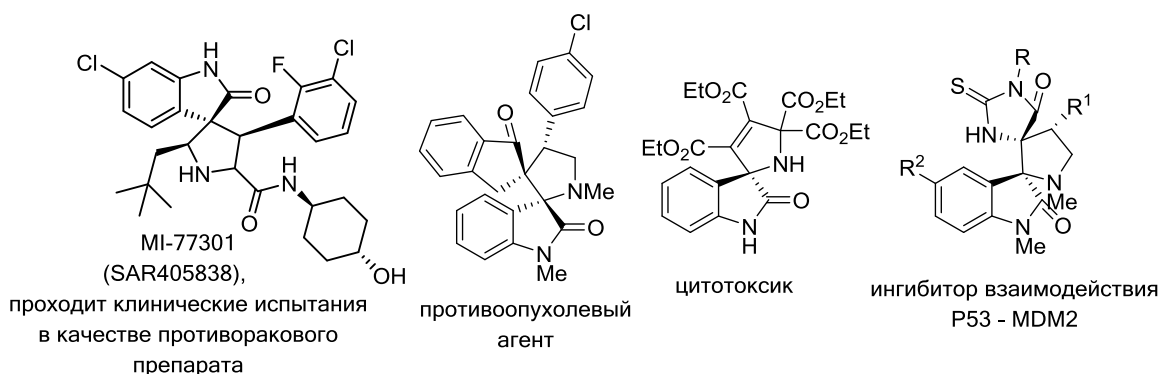
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

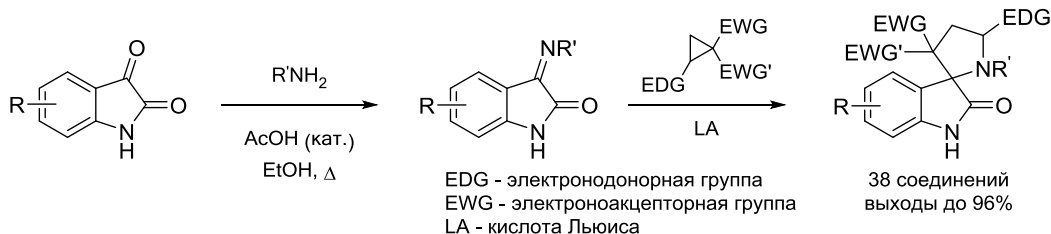
E-mail: aikai93@mail.ru

Спирооксиндольный структурный фрагмент широко распространен среди соединений, проявляющих различную биологическую активность. Некоторые из них в настоящее время проходят стадию клинических испытаний в качестве противораковых препаратов [1,2].

#### А. Синтетические биологически активные спиропирролидинооксиндолы



#### В. Стратегия данной работы



В данной работе мы предлагаем новый синтетический подход к спирооксиндол-3,2'-пирролидинам, основанный на реакции (3+2)-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов к оксиндолсодержащим иминам. Данная реакция позволяет синтезировать целевые соединения спирооксиндольного ряда с высокими выходами (до 96%) и диастереоселективностью. Было показано, что ряд полученных соединений проявляет высокую цитотоксичность по отношению к клеточным линиям PC3 и LNCaP ( $IC_{50} < 10$  мкМ).

#### 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00594).

## Study of the reactions of alpha-( $R^3$ -ethynyl) substituted tetrahydroisoquinolines with terminal alkynes in trifluoroethanol and hexafluoroisopropanol

*Alexandrova E.V., Kobzev M.S., Konsago S.W.*

*Student*

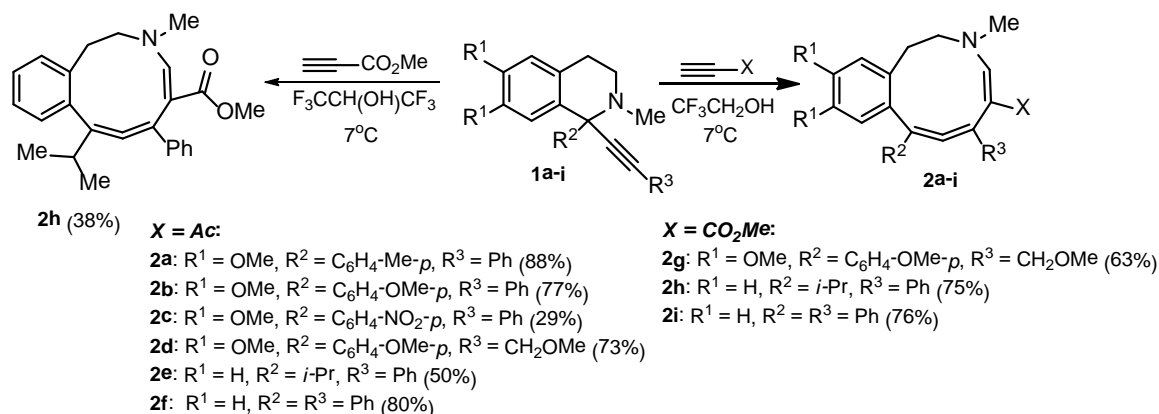
*Peoples' Friendship University of Russia, Faculty of Science, Moscow, Russia*

*E-mail: elena-aleksandrova-00-lena@mail.ru*

Currently, researching in the field of azacyclic allene systems is very interesting for chemists, as these compounds are rare. The stability of cyclic allenes is increased by the size of the cycle, and the presence of nitrogen in the ring makes them closer to the natural alkaloids. *Salviamiltamide*, isolated by the plant *Lamiaceae*, has an azecine ring in its structure [1].

There are only a few examples in the literature of the synthesis of cyclic allenes with different heteroatoms in the cycle [2-4], this fact makes our study more valuable. Allenes **2** were synthesized in proton fluorinated solvents at +7 °C from alpha-( $R^3$ -ethynyl) substituted tetrahydroisoquinolines **1** and alkynes activated by electron-withdrawing groups.

The reactions proceeded rather fast (0,25-24 hours). When the reaction applied in trifluoroethanol, the azacyclic allenes **2** were obtained in high yields, with the exception of the *para*-nitrophenyl compound, and it was accompanied by significant gum formation. Replacement of the solvent by hexafluoroisopropanol led to the formation of a multicomponent mixture. From this mixture, benzazecine with an allene fragment of **2h** was isolated by column chromatography with a small yield of 38%.



*Mass- and IR-spectra were recorded by the equipment from the CCU PCI PFUR.*

*The publication was prepared with the support of the "RUDN University Program 5-100" and by the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 18-33-00526, 17-53-540001).*

### References

- Choi, J.S.; Kang, H.S.; Jung, H.A.; Jung, J.H.; Kang, S.S. *Fitoterapia* **2001**, 72, 30.
- Perscheid, M.; Schollmeyer, D.; Nubbemeyer, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5250.
- Sashida, H.; Tsuchiya, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, 34, 3644.
- Voskressensky, L.G.; Titov, A.A.; Dzhankaziev, M.S.; Borisova, T.N.; Kobzev, M.S.; Dorovatovskii, P.V.; Khrustalev, V.N.; Aksenov, A.V.; Varlamov, A.V. *New J. Chem.*, **2017**, 41, 1902-1904.

## Синтез 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов путем суперэлектрофильной активации сопряженных енинонов

*Александрова М. И., Лозовский С.В.*

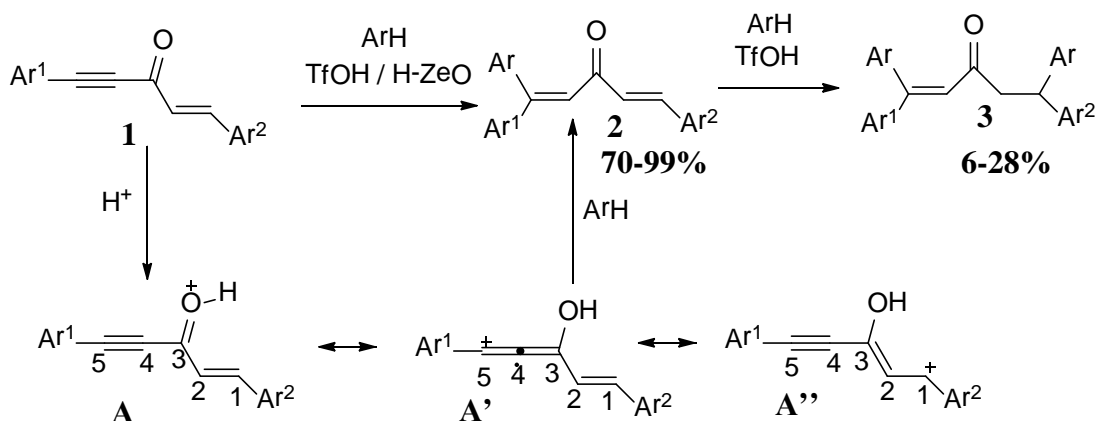
*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: majya-aleksandrova@yandex.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к реакциям органических веществ, протекающих под действием суперкислот Брёнстеда. Это вызвано тем, что в среде суперкислот можно проводить реакции, которые невозможно выполнить под действием иных реагентов или без использования металлокомплексных катализаторов.

В данной работе были исследованы реакции кросс-сопряженных 1,5-диарилпент-4-ен-1-ин-3-онов с различными аренами под действием трифторметансульфоновой кислоты ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) или кислотного цеолита CBV-720. В этих превращениях сначала происходит гидроарилирование ацетиленовой связи субстратов **1** через промежуточное образование катиона **A**, что дает 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-оны **2** с высокими выходами. Катион **A** можно представить в виде резонансных структур **A'** и **A''**. В этой частице три электрофильных центра на атомах углерода  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , однако реакция идет селективно по атому  $\text{C}^5$ . При использовании цеолита CBV-720 реакция останавливалась на стадии образования веществ **2**. В некоторых случаях в  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  получались только 1,1,5,5-тетраарилпент-1-ен-3-оны **3**, и остановить реакцию на стадии соединений **2** не удалось.



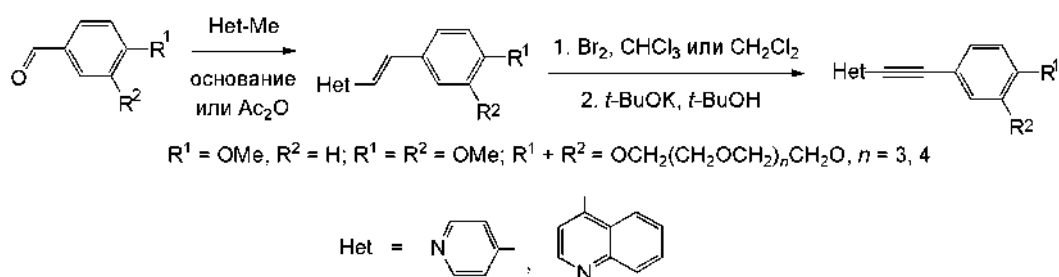
## Синтез краунсодержащих непредельных соединений и их комплексообразование с кавитандами и катионами металлов

Александрова Н. А.

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация

E-mail: 11aha11@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 –  $\beta$ -циклодекстринами, кукурбит[7]урилом и катионами металлов исследовали методами электронной и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии в водно-органических смесях. Были изучены спектральные свойства и определена устойчивость образующихся комплексов. Для комплексов включения типа «гость–хозяин» с кавитандами установлено псевдоротацанное строение [3].

### Литература

1. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Н. А. Александрова, С. П. Громов *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 РНФ (проект № 14-13-00076), РФФИ (проект № 18-03-00214) и Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

## Использование ОксиПАВ-АП в синтезе производных 1,8-нафтиридина

*Алексеева Анастасия Юрьевна*

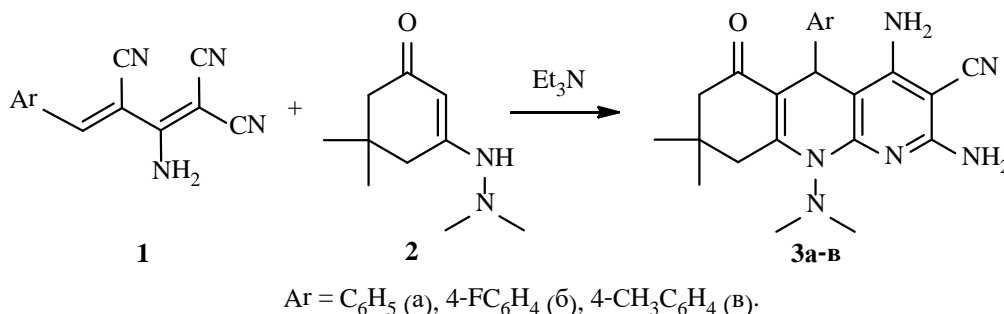
*ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»,*

*химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия*

*E-mail: [alekseeva.chem@mail.ru](mailto:alekseeva.chem@mail.ru)*

Функционально замещенные 1,8-нафтиридины и их аннелированные производные являются важными составляющими природных соединений и проявляют широкий спектр биологической активности. Наиболее распространенный подход к синтезу 1,8-нафтиридинов из нециклических предшественников основан на многокомпонентной реакции карбонильного соединения, димера малонитрила и аминокислоты [1-3]. Также в качестве исходных соединений можно использовать предварительно полученные илиденпроизводные димера малонитрила.

В продолжение данной работы синтез N-замещенных 5-арил-2,4-диамино-6-оксо-5,6,7,8,9,10-гексагидробензо[*b*][1,8]нафтиридин-3-карбонитрилов нами был осуществлен в водном растворе поверхностно-активного вещества, алкиламилопропиламинооксида (ОксиПАВ-АП). Выходы соединений **3а-в** достигают 70%.



*Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2141.2016.4.*

### Литература

1. Sun F., Zhu F., Shao X., Li Z. One-pot, three-component synthesis of 1,8-naphthyridine derivatives from heterocyclic ketene amins, malononitrile dimer, and aryl aldehydes // Synlett. 2015, Vol. 26(16). 2306–2312.
2. Shaabani A., Hooshmand S.E., Tabatabaei A.T. Synthesis of fully substituted naphthyridines: a novel domino four-component reaction in a deep eutectic solvent system based on choline chloride/urea // Tetrahedron Lett. 2016, 57(3), 351–353.
3. Alekseeva A.Yu., Bardasov I.N., Mikhailov D.L., Ershov O.V. Synthesis of fused derivatives of 1,8-naphthyridine // Russ. J. Org. Chem. 2017, Vol. 53(8). p. 1243–1248.

## Свободнорадикальные превращения фруктозо-1,6-бисфосфата в водных растворах

*Антонович Е.Н., Непочелович П.С.*

*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

*E-mail: lena-antonovich@mail.ru*

Углеводы подвергаются метаболическим превращениям преимущественно в виде сложных эфиров фосфорной кислоты. Можно предположить, что, наряду с ферментативными процессами, трансформацию фосфорсодержащих биологически значимых углеводов инициируют свободные радикалы, приводя к образованию карбонильных и дикарбонильных соединений. Последние участвуют в развитии негативных процессов и патологий в организме человека [1], что обуславливает важность изучения закономерностей их образования. Объектом исследования был выбран один из метаболитов глюкозы — фруктозо-1,6-бисфосфат (Ф-1,6-БФ).

Свободнорадикальные процессы в водных растворах Ф-1,6-БФ инициировали действием ионизирующего излучения ( $\gamma$ -излучение) и химических реагентов ( $t\text{-BuOOH/Fe}^{2+}$ ). Для изучения реакций в присутствии кислорода и бескислородной среде растворы насыщали, соответственно, кислородом или аргоном высокой степени очистки в течение 30—45 минут. Анализ продуктов превращений Ф-1,6-БФ осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс- и УФ-детекторами после предварительной дериватизации образцов и реагентно-спектрофотометрическим методом на диодноматричном спектрофотометре.

Установлены основные конечные продукты свободнорадикальных превращений Ф-1,6-БФ, образование которых происходит под действием  $\bullet\text{OH}$  и  $\bullet\text{OR}$  радикалов. Показано, что в данных условиях наиболее эффективно протекает дефосфорилирование исходных молекул. Среди продуктов гомолитической деструкции Ф-1,6-БФ обнаружены также карбонильные и дикарбонильные соединения (глиоксаль и метилглиоксаль). В присутствии кислорода не наблюдалось накопление дикарбонильных продуктов, а выход неорганического фосфата снижался в два раза по сравнению с деаэрированными растворами. Предложены механизмы образования продуктов превращений Ф-1,6-БФ. Полученные данные рекомендуются учитывать при оценке патофизиологических свободнорадикальных процессов с участием метаболитов глюкозы.

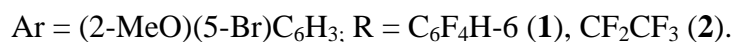
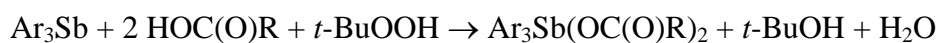
## Литература

[1] Давыдов В.В. Карбонильный стресс как неспецифический фактор патогенеза // Журнал НАМН Украины. 2014. Т.20. №1. С. 25–34.



**Synthesis and structure of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony dicarboxylates*****Artem'eva E. V.****Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education**“South Ural State University (NRU)”, Chelyabinsk, Russia.**katriona-art@yandex.ru*

It has been found that the reactions of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic and pentafluoropropionic acids in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in diethyl ether at molar ratio of the reactants 1:2:1, leads to the formation of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony dicarboxylates [(2-MeO)(5-Br)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>:



The actual reaction yields are close to quantitative ones, the melting point is 224 °C (**1**), 189 °C (**2**).

According to X-ray diffraction analysis data, antimony atoms in molecules **1**, **2** have trigonal-bipyramidal coordination with oxygen atoms of carboxyl groups in axial positions. The axial angles OSbO are equal to 177.5(2)° (**1**), 174.4(1)° (**2**). The angles between the axial and equatorial bonds OSbC vary in the intervals 84.0(3)°–93.5(3)° (**1**), 85.4(2)°–100.2(2)° (**2**). The sums of the valence angles CSbC in the equatorial plane for compounds **1**, **2** are practically equal to 360°, antimony atoms deviate from the equatorial plane by 0.043 Å (**1**) and 0.045 Å (**2**).

The mean values of Sb–C bond lengths are 2.117(8) Å (**1**) and 2.101(5) Å (**2**). The Sb–O bonds are 2.108(6), 2.117(6) Å (**1**) and 2.113(4), 2.129(4) Å (**2**). Carboxylate ligands exhibit an anisobidentate binding mode; distances Sb⋯O=C are equal to 3.032(7), 3.200(8) Å (**1**) and 3.158(6), 3.171(5) Å (**2**). Carboxylate ligands have *trans* orientation towards the SbC<sub>3</sub> fragment. The angles between carboxyl group planes are 53.13° (**1**) and 44.44° (**2**).

There are contacts Sb⋯OMe; distances Sb⋯O are 3.148(6)–3.204(7) Å (**1**), 3.101(4)–3.172(4) Å (**2**), which is much less than the sum of the van der Waals radii of antimony and oxygen atoms (3.7 Å).

Structural organization in crystals is due to C–H⋯ $\pi$  interactions and weak hydrogen bonds C–F⋯H–C.

# Синтез и исследование спектральных свойств окта-(2-нафтил)-замещенного 2,3-нафталоцианината цинка

*Аствацатуров Дмитрий Александрович*

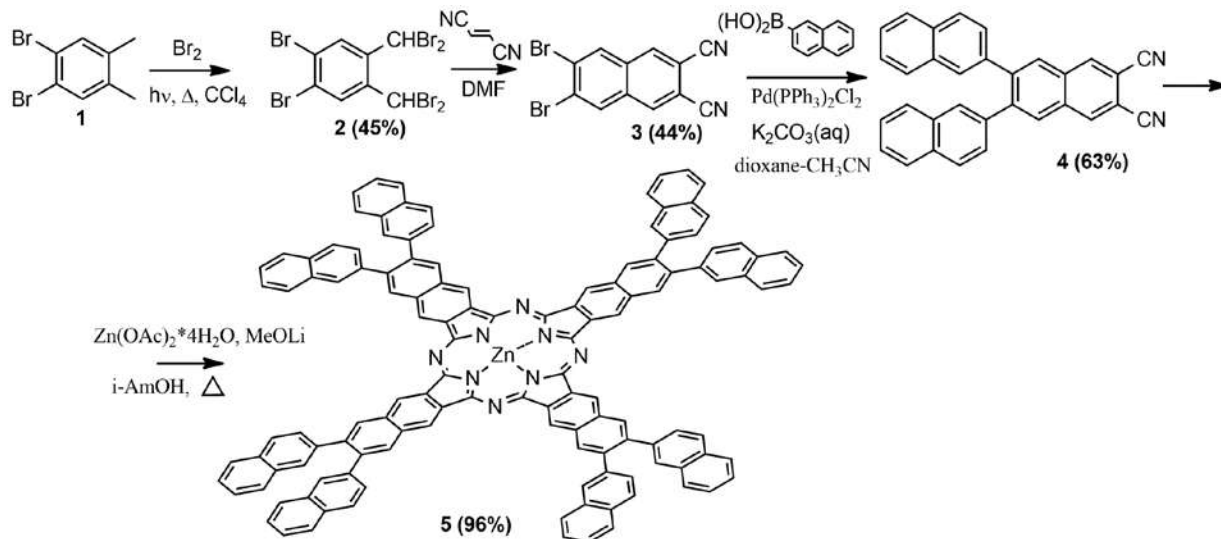
*Студент III курса*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ASTVaaaa@yandex.ru](mailto:ASTVaaaa@yandex.ru)*

2,3-Нафталоцианины являются производными фталоцианинов, обладающими расширенной  $\pi$ -системой и интенсивно поглощающими в ближнем ИК-диапазоне. Для изучения влияния расширения  $\pi$ -системы заместителей на свойства нафталоцианинов осуществлен синтез неопisanного ранее 6,7-ди(2-нафтил)-2,3-дицианонафталиина и (2-нафтил)-замещенного нафталоцианинового комплекса. В качестве исходного соединения выбран 4,5-дибром-*o*-ксилол **1**, которое подвергали радикальному бромированию на свету. Полученное соединение **2** вводили в реакцию Дильса-Альдера с фумаронитрилом. Затем 6,7-дибром-2,3-дицианонафталин **3** вводили в реакцию Сузуки с 2-нафтилборной кислотой. В качестве катализатора использовали  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Темплатным методом на основе замещенного 2,3-дициано-нафталиина **4** получен комплекс **5** с выходом 96%.



Выбор цинка в качестве иона-комплексобразователя обусловлен возможностью дальнейшего удаления металла и получения нафталоцианинового лиганда – исходного соединения в синтезе комплексов сэндвичевого строения. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF. Для нитрила **4** зарегистрированы двумерные спектры  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC с целью полного отнесения сигналов. Обнаружено, что целевой комплекс **5** обладает максимумом поглощения при 789 нм, что на 12 нм bathochrome, чем у фенил-замещенных аналогов.

**Дизайн амфифильных аминоклицидов, содержащих фрагменты гераниола, и  
изучение их мембранотропных свойств**

**Ахмедов А.А., Шурник Д.Н.**

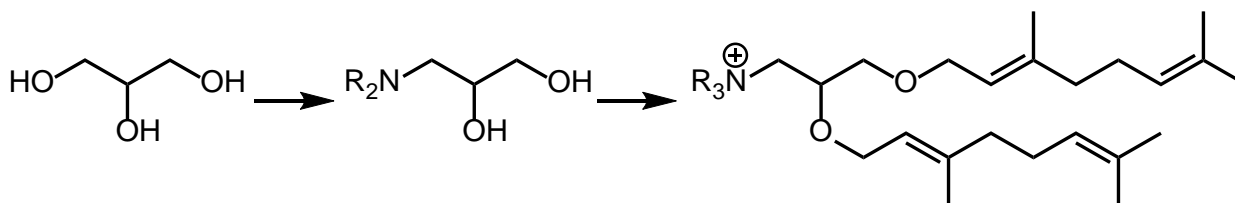
*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: naive2294@gmail.com*

Эффективной моделью внутриклеточного транспорта лекарственных препаратов является закрепление физиологически активных молекул на поверхности клеточной мембраны с последующим втягиванием их внутрь посредством эндоцитоза. Такое закрепление возможно реализовать с помощью мембранного якоря, конструирование которого представляет интерес для создания новых «умных» материалов, способных выступать в качестве агентов адресной доставки лекарственных препаратов, биомиметиков и биосенсоров нового поколения.

Наличие подходящего липофильного остатка и гидрофильного фрагмента, увеличивающего водорастворимость, делает амфифильные соединения прекрасными кандидатами на роль «мембранных якорей». Использование природного гераниола, в качестве липофильной компоненты повышает биосовместимость конечных соединений с клеточной мембраной. Интерес представляет установление влияния различных полярных групп на способность взаимодействия с мембраной, а также изучение способности таких структур к встраиванию в модельные биомембраны

Целью исследования является синтез и изучение свойств амфифильных триглицеридов, содержащих фрагменты гераниола и амино (или аммониевую) группу.



Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов – ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК спектроскопией, масс-спектрометрией, индивидуальность подтверждена ТСХ, а состав – элементным анализом. Способность полученных соединений связываться с модельной биомембраной предварительно была изучена методом турбидиметрического титрования и измерением ζ-потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00315 А).

## **Синтез нового трифениламинсодержащего люминофора**

***Балакирев Дмитрий Олегович***

*Аспирант*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской  
академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: balakirev@ispm.ru*

В последнее время  $\pi$ -сопряженные органические светоизлучающие материалы привлекают все больше внимания как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Ряд работ посвящен практическому применению люминофоров в биологических системах визуализации<sup>[1]</sup>, сенсорах<sup>[2]</sup>, OLED<sup>[3]</sup> и т.д. Прогресс в этой области связан прежде всего с разработкой новых органических полупроводниковых материалов, которые сочетают высокую подвижность носителей заряда и высокий квантовый выход люминесценции с высокой стабильностью и растворимостью. Зачастую на практике разработка и получение подобных материалов, удовлетворяющих всем этим требованиям, осложняется ввиду того, что сильные межмолекулярные взаимодействия, позволяющие эффективно осуществлять перенос заряда, в основном сопровождаются значительными эффектами тушения люминесценции.

В ходе данной работы был синтезирован новый люминофор на основе центрального бензотиadiaзолового блока, сопряженного с двумя тиофен-трифениламинными фрагментами. Анализ оптических свойств полученного люминофора позволил установить высокий квантовый выход.

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Президента РФ (МК-933.2017.3).  
Работа выполнена в рамках ведущей научной школы НШ-5698.2018.3

### **Литература**

1. Picot A, D'Aleo A, Grichine A, Andraud C, et al. 2008 J. Am. Chem. Soc.130:1532–3.
2. Lochner, C. M., Khan, Y., Pierre, A., & Arias, A. C. 2014 Nature communications, 5, 5745.
3. Chen, Yi, et al. 2017 ACS applied materials & interfaces 9.16: 14112–14119.

# Новый метод создания 4-арилиден-1*H*-имидазол-5(4*H*)-онов с использованием производных азидоуксусной кислоты

*Балеева Н.С.*

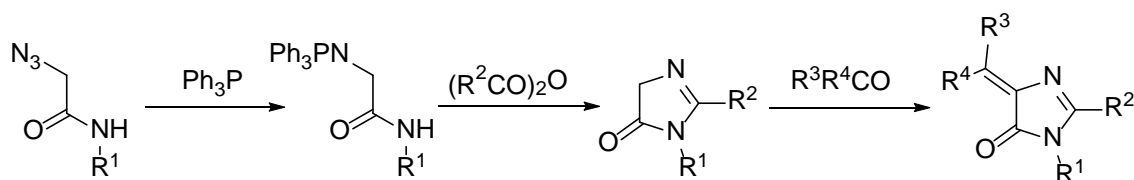
*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (ИБХ), Москва, Россия*

*E-mail: nsbaleeva@gmail.com*

Производные 4-арилиден-1*H*-имидазол-5(4*H*)-онов давно привлекают исследователей. Интерес к ним особенно возрос в связи с открытием флуоресцентных белков, хромофор которых имеет аналогичную структуру, а также благодаря созданию ряда флуоресцентных и флуорогенных красителей на его основе.

В настоящее время в литературе представлено большое количество примеров создания подобных соединений, однако методы их синтеза отличаются рядом недостатков. Например использование труднодоступных исходных соединений, агрессивные условия проведения реакций и невысокие выходы на всех стадиях синтеза. И практически все подходы ограничены малым разнообразием вводимых заместителей и не могут использоваться в роли комбинаторных подходов. В тоже время создание библиотек соединений является важной задачей в скрининге, направленной на поиск новых флуорогенов.

В настоящей работе мы демонстрируем удобный метод синтеза, который позволяет не только получать производные 4-арилиден-1*H*-имидазол-5(4*H*)-онов, но и вводить в их структуру самые разные заместители по всем положениям имидазольного цикла. В качестве исходных соединений используются доступные производные азидоуксусной кислоты, из которых с высокими выходами могут быть легко получены стабильные фосфазены. «Насыщенные» имидазолы, которые получают на следующей стадии, могут быть сразу использованы в конденсации с карбонильной компонентой без выделения.



Таким образом, предложенный нами подход открывает возможность создания большого круга недоступных ранее производных 4-арилиден-1*H*-имидазол-5(4*H*)-онов, которые могут быть использованы как флуоресцентные и флуорогенные красители.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00075\_мол\_а.*

## Получение аналогов бактериальных сидерофоров по реакции Кастаньоли-Кушмана

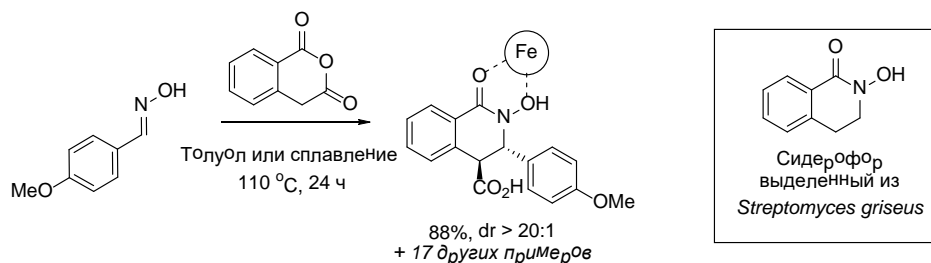
Банных А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

bannykh.anton.v@gmail.com

Сидерофоры являются обширным классом биологически-активных веществ, которые участвуют в связывании абиогенного железа и его транспорте в клетки бактерий, растений, а так же грибов. Одним из наиболее изученных типов сидерофоров являются гидроксамовые кислоты. Полученные в работе циклические гидроксамовые кислоты являются новыми структурными аналогами бактериального сидерофора, найденного и выделенного из грамм-положительных бактерий *Streptomyces griseus*. Конъюгаты сидерофоров с антибиотиками являются новейшим инструментом в борьбе с бактериальной резистентностью.



На сегодняшний день известно не так много способов получения циклических гидроксамовых кислот. Новый подход к таким структурам, в частности к N-гидроксиизохинолин-2-онам, был разработан нами в рамках исследования альтернативных субстратов для реакции Кастаньоли-Кушмана (синтеза лактамов из ангидридов дикарбоновых кислот и иминов). В данной работе впервые были использованы оксими альдегидов и кетонов вместо иминов. В ходе исследования были успешно выполнены несколько задач. Во-первых, были изучены условия проведения реакции в зависимости от природы оксима. Во-вторых, был изучен возможный механизм протекания реакции и реакционная способность различных оксимов, а также стереоселективность процесса. В-третьих, было показано сильное связывание с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , рассчитаны константы образования соответствующих комплексов и их стехиометрия. В результате, нами была отработана универсальная, одностадийная, легко масштабируемая методика получения циклических гидроксамовых кислот, не требующая хроматографической очистки. Для 18 примеров были продемонстрированы высокие выходы и стереоселективность. Сильное связывание с ионами железа (III) определяет дальнейшее применение полученных кислот, как комплексонов в стратегии по точечной доставке антибиотиков сквозь клеточную стенку бактерий. Результаты исследования были опубликованы в *Chem.Eur.J.*, **2017**, 23, 17667.

**Изучение стереохимии реакции [1,3]-диполярного циклоприсоединения с перспективой синтеза оптически-чистых препаратов для лечения онкологических заболеваний**

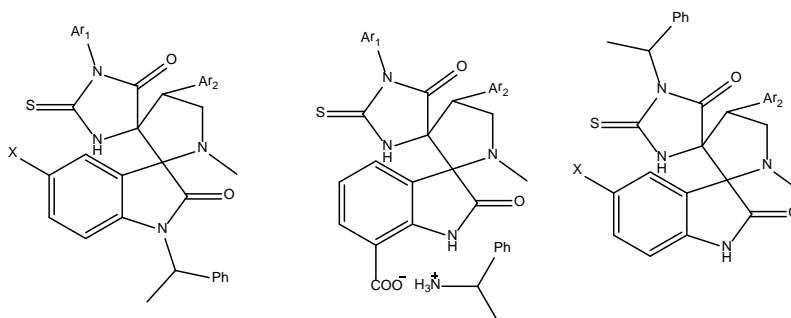
**Барашкин А.А.**

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

*Aleksandr.baraskin@gmail.com*

В настоящее время активно идет работа по поиску новых методов расщепления химических соединений на энантиомеры в крупных масштабах, либо методик по увеличению энантиомерного и диастереомерного избытка. Подобный интерес вызван тем, что активность оптически чистого препарата выше его рацемического аналога[1], к тому же существует юридическая возможность по продлению срока интеллектуальной собственности на соединение за счет повторного патентования одного из энантиомеров.

В данной работе исследованы методы по получению диспироиндолинонов – потенциальных препаратов для терапии рака предстательной железы [2] с дополнительной хиральной меткой в различных положениях молекулы. Были проведено исследование оптической чистоты соединений и изучение влияния различных заместителей на энантиомерный и диастереомерный избыток, сделан вывод о возможности разделения диастереомеров препарата при помощи колоночной хроматографии без использования хиральных фаз.



Литература:

1. Ariens, E. J. Stereochemistry, a basis for sophisticated nonsense in pharmacokinetics and clinical pharmacology // Eur. J. Clin. Pharm. 1985, 26. p. 663-668
2. Ivanenkov, Y.A. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // Bio. Med. Chem. Let. 2015, 25. p. 404-409

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60166.

## Синтез и исследование агонистов рецептора свободных жирных кислот (GPR40), содержащих 1,2,4-тиадиазольный фрагмент

*Бахолдина А.Г.*

*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий М.В.*

*Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: bahushaaa@mail.ru*

Сахарный диабет 2-го типа является одним из самых распространенных заболеваний во всем мире на сегодняшний день. В связи с этим актуальна проблема поиска новых лекарственных препаратов для его лечения. Одним из перспективных подходов для ее решения является активация рецептора свободных жирных кислот 1 (FFA1), ранее известного как GPR40.

Ранее мы сообщали о 1,2,4-тиадиазоле как умеренно сильном агонисте FFA1 [1]. Совсем недавно мы продолжили исследование ядра 1,2,4-тиадиазола в качестве основы для агониста FFA1.

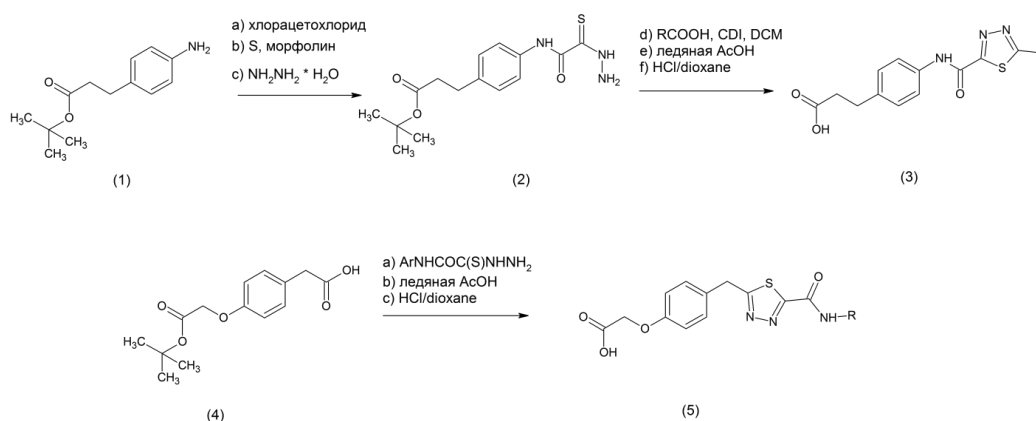


Рис. 1. Общая схема синтеза двух серий соединений **(3)** и **(5)**.

В данной работе были проведены разработка, химический синтез (рис. 1) и биологическая оценка, как агонистов FFA1, двух структурно различных серий соединений на основе 1,2,4-тиадиазола. Одна из серий **(3)** структурно связана с классическим агонистом FFA1 GW9508 и имеет хорошие значения  $EC_{50}$ . Более того, проверка для других рецепторов свободных жирных кислот (FFA2-4) подтвердило, что **(3)** является селективным агонистом FFA1. Другая серия **(5)**, вопреки ожиданиям, оказалась неактивной. Это позволяет сузить границы для дизайна новых агонистов FFA1.

## Литература

1. M. Krasavin, A. Lukin, N. Zhurilo, A. Kovalenko, I. Zahanich, S. Zozulya. J. Enz. Inh. Med. Chem. 31 (2016) 1404-1410.



Синтез флуоресцентных силоксановых красителей на основе DBMBF<sub>2</sub>

Белова А.С.

Студент

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

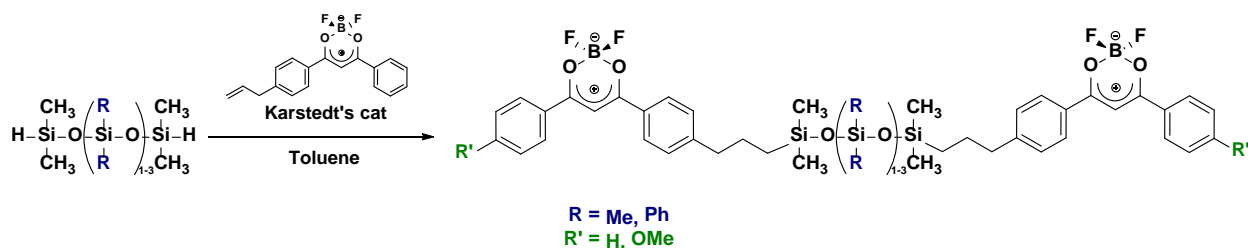
Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: belova.asya@gmail.com

Флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора являются перспективными объектами для создания флуоресцентных материалов на их основе. Интерес к изучению данных соединений связан с тем, что они обладают рядом ценных фотофизических и фотохимических свойств. Известно, что производные DBMBF<sub>2</sub> в растворах склонны к агрегации и образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Такие эксимеры представляет особый интерес для материаловедения, в частности для органической электроники.

Одним из подходов к получению эксимеров является фиксация флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии с возможностью внутримолекулярного межфлуорофорного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Удобными матрицами для фиксации флуорофоров являются линейные и стереорегулярные циклические силоксаны, позволяющие расположить несколько флуорофоров в одной плоскости, способствуя межфлуорофорному  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию и образованию эксимеров в возбужденном состоянии.

В данной работе нами был получен ряд мультихромофорных силоксановых красителей линейного и циклического строения, содержащие в своей структуре различные производные DBMBF<sub>2</sub> (схема 1).

Схема 1. Синтез линейных силоксановых производных DBMBF<sub>2</sub>

Строение полученных соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si ЯМР –, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), а также изучены их фотофизические свойства.

Автор выражает благодарность научному руководителю Кононевичу Ю.Н.

## Синтез производных хромено[3,2-с]пиридинов.

Белоглазкин А.А.

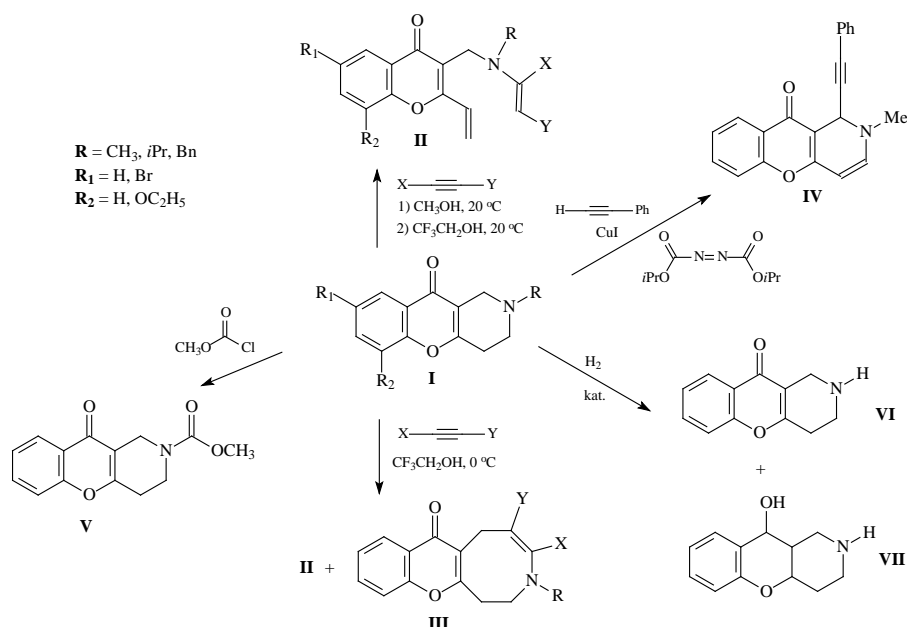
Российской Университет Дружбы Народов,

Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [abeloglazkin@mail.ru](mailto:abeloglazkin@mail.ru)

Ранее было установлено, что реакции N-замещенных хромено[3,2-с]пиридинов с активированными алкинами при комнатной температуре протекают с образованием винилхромонов [1]. В ходе настоящей работы было обнаружено, что взаимодействие хромено[3,2-с]пиридинов **I** с активированными алкинами в трифторэтаноле протекает при пониженной температуре с образованием винилхромонов **II** и хромено[3,2-d]азоцинов **III**.

Исходные хромено[3,2-с]пиридины были получены трехстадийной последовательностью реакций исходя из N-замещенных пиперидонов и салициловых альдегидов. В реакции хромено[3,2-с]пиридина **I** ( $R_1=R_2=H$ ) с фенилацетиленом в присутствии CuI и диазидикарбоксилата образуется алкинилзамещенный тетрагидропиридин **IV**. Взаимодействие хроменопиридина **I** с метилхлорформиатом приводит к уретану **V**, а катилитическое восстановление водородом – к N-незамещенному хромену **VI** и гидроксипроизводному **VII**. Для некоторых полученных соединений была изучена биологическая активность как ингибиторов ацетилхолинэстеразы, бутирилхолинэстеразы и моноаминоксидазы.



Масс- и ИК-спектры регистрировались с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН. Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100»

## Литература

1. L.N. Kulikova, R.S.Borisov, L.G.Voskressensky; Mendelev Communications, 2017, Vol.27, Iss.6, p. 640–641

## Синтез и исследование спектральных свойств октафенилзамещенных фталоцианинатов тербия (III)

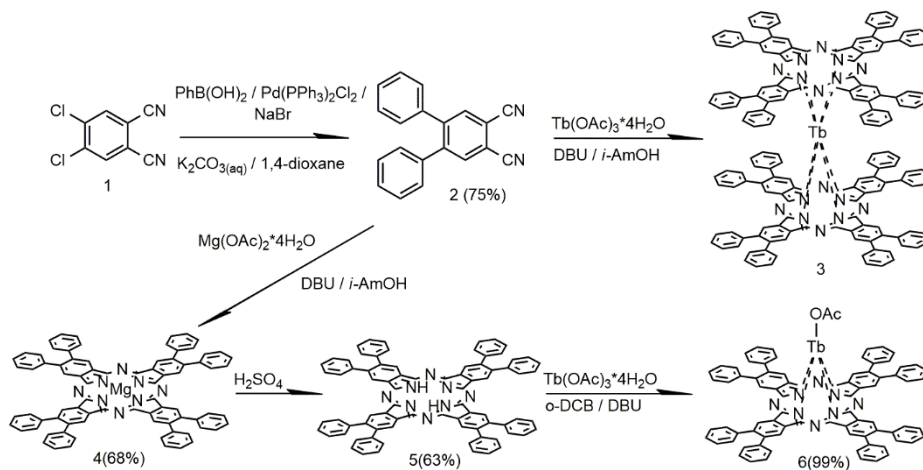
*Белоусов М.С.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mikbelousov99@gmail.com*

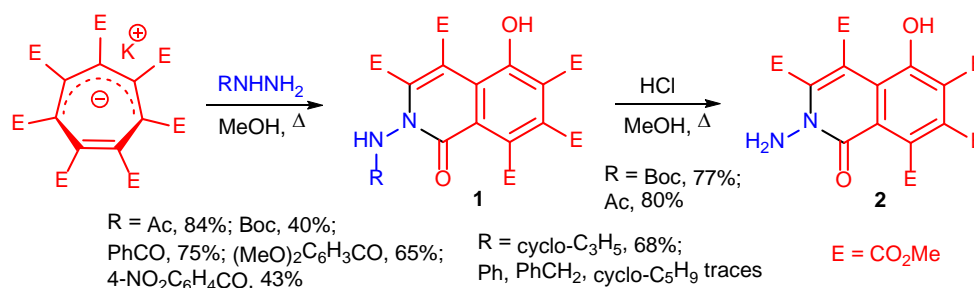
Благодаря наличию подвижного аксиального лиганда фталоцианинаты лантанидов (III) могут быть использованы в качестве исходных соединений при получении комплексов сэндвичевого строения, а также при создании гибридных материалов с наночастицами, нанотрубками. Таким образом на основе данных соединений могут быть получены материалы для органических полупроводниковых материалов, ИК меток, мономолекулярных магнитов. В последнем случае наибольший интерес представляют комплексы тербия. Введение фенильных групп по периферии фталоцианинового макрокольца способствует улучшению растворимости целевых комплексов, а также усилению межмолекулярных взаимодействий за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкинга. Нами предпринята попытка синтеза фенилзамещенного фталоцианината тербия с использованием двух подходов: темплатного метода, исходя из фенилзамещенного фталонитрила, и на основе фталоцианинового лиганда.



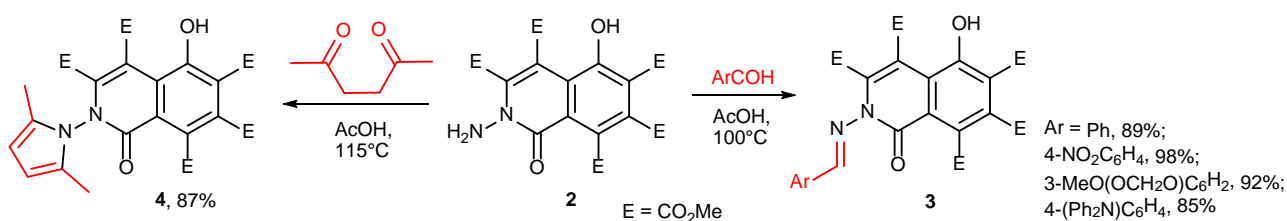
При темплатном синтезе преимущественно образуется комплекс сэндвичевого строения **3**. Это вероятно связано с большим ионным радиусом иона тербия, что увеличивает его склонность к образованию комплексов сэндвичевого строения. По второй методике сначала получен комплекс **4**. Затем при обработке концентрированной серной кислотой из него получен лиганд **5**. При металлизации лиганда в кипящем *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) в присутствии 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU), в качестве основания, был селективно получен монофталоцианинат тербия **6** с количественным выходом. Целевые соединения охарактеризованы методами MALDI TOF, ИК-Фурье и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Новый метод синтеза полизамещённых *N*-аминоизохинолоновБелый А.Ю.,<sup>a</sup> Соколова А. Д.<sup>b</sup><sup>a</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия[duospirit@gmail.com](mailto:duospirit@gmail.com)

Известно, что гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен легко дает стабильный циклогептатриенид калия (ГМЦГ-К), одна из двойных связей которого способна проявлять электрофильный характер [1]. Нами изучено взаимодействие последнего с гидразинами и гидразидами кислот и установлено образование *N*-аминоизохинолонов **1**, что является новым высокоэффективным методом синтеза подобных структур. Особенно легко этот процесс протекает с гидразидами кислот и циклопропилгидразином; при этом ацильные производные **1** при подкислении с хорошими выходами дают сам *N*-аминоизохинолон **2**.



Важной особенностью данных соединений является их способность к флуоресценции при добавлении оснований, причём интенсивность флуоресценции резко возрастает с увеличением pH среды. Наличие свободной амино-группы делает возможной модификацию *N*-аминоизохинолона **2**, что позволяет установить взаимосвязь оптических свойств со структурой получаемых соединений. Так, было успешно реализовано взаимодействие *N*-аминоизохинолона **2** с ароматическими альдегидами, которое приводит к образованию оснований Шиффа **3**, а взаимодействие **2** с 1,4-дикарбонильными соединениями — к образованию производных пиррола **4**.



[1] a) Tomilov Yu. V., Salikov R. F., Okonnishnikova G. P. *Tetrahedron*, **2008**, v 64, p 44.; b) Belyy A. Yu., Levina A. A., Salikoff R. F., Tomilov Yu. V. *Synlett*, **2018**.

## Синтез озонидов из 1,5-дикетонов и пероксида водорода

Белякова Ю.Ю.,<sup>1</sup> Радулов П.С.,<sup>2</sup> Виликотский А.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

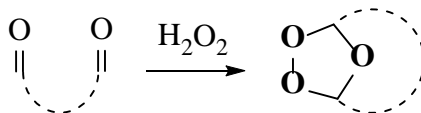
E-mail: beljulka@inbox.ru

Биологическая активность органических пероксидов обычно связана с противомаларийными свойствами Артемизинина и его производных. Однако анализ опубликованных данных показывает, что органические пероксиды проявляют разнообразную биологическую активность, которой все еще уделяется недостаточно внимания. Природные, полусинтетические и синтетические пероксиды проявляют антигельминтные, фунгицидные, противовирусные, противоопухолевые и другие свойства.

Наибольший интерес в области разработки новых лекарственных препаратов представляют озониды, вследствие обнаружения у них широкого спектра биологического действия.

Сборка 1,2,4-триоксоланового (озонидного) цикла осуществляется двумя традиционными способами: озонлизом алкенов и кросс-озонлизом О-алкоксимов с кетонами по методу Грисбаума.

В настоящей работе нам удалось разработать удобный и простой метод синтеза 1,2,4-триоксоланов (озонидов) из 1,5-дикетонов и пероксида водорода. Несмотря на простоту взаимодействия нуклеофила  $\text{H}_2\text{O}_2$  с карбонильным атомом углерода, селективный синтез пероксидов из дикетонов, как правило, представляет собой трудновыполнимую задачу. Причиной этому является образование как сложной смеси пероксидов, так и продуктов их перегруппировок. Нам удалось подобрать ключ к управлению селективностью в реакции пероксидирования 1,5-дикетонов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-10364)

### Литература

1. Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. // J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 55. № 20. – P. 8700–8711.
2. Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D.O, Fleury F., Terent'ev A.O. // Medicinal Chemistry Research. – 2017. – Vol. 26. № 1. – P. 170–179.
3. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Il'ovaisky A.I., Terent'ev A.O. // Molecules. – 2017. – Vol. 22. № 11. – P. 1881.
4. Gomes G.P., Yaremenko I.A., Radulov P.S., Novikov R.A., Chernyshev V.V., Korlyukov A.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56. – P. 4955–4959.

# Исследование взаимодействия гетероатомных фенолов с галогензамещенными бензолами методами квантовой химии

**Болотова У.А., Цивов А.В.**

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия

E-mail: [ulya.akimova.97@mail.ru](mailto:ulya.akimova.97@mail.ru)

Одной из перспективных реакций в органической химии является взаимодействие галогензамещенных бензолов с гетероатомными фенолами. Указанная реакция относится к процессам ароматического нуклеофильного замещения  $S_NAr$  и приводит к формированию диарилловых эфиров - продуктов с двумя ароматическими кольцами, соединенными мостиковым гетероатомом [1].

В данной работе исследуется взаимодействие галогенаренов (хлор- и бромбензола) с фенолом и тиофенолом, в результате чего получают соответствующие диарилловые эфиры. Процесс протекает в щелочной среде с участием карбоната калия, в результате чего фенол и тиофенол подвергаются депротонированию с образованием фенолята калия и тиофенолята калия, которые затем вступают в реакцию с галогензамещенными бензолами. (Схема 1).

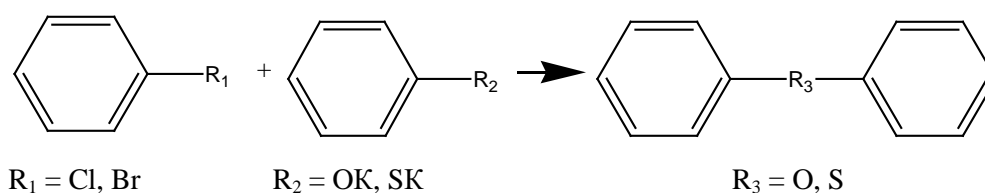


Схема 1.

В ходе работы было выполнено квантово-химическое моделирование формирования образующихся диарилловых эфиров, включающее в себя построение профилей потенциальной энергии системы «исходные реагенты - конечный продукт» и вычисление энергетических барьеров процесса. Расчёты выполнялись в программе MOPAC 2016 с использованием полуэмпирического метода PM7 [2]. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения энергетических барьеров образования диарилловых эфиров, кДж/моль

	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	72,5036	75,5432
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SK	48,8600	47,5423

При сравнении полученных энергетических характеристик было показано, что наименьшее значение энергетического барьера соответствует образованию диариллового эфира при взаимодействии хлорбензола с тиолятом калия. Таким образом, установлена наиболее оптимальная реакционная система для реализации исследуемого процесса.

## Литература:

1. Steven V. Ley and Andrew W. Thomas // Modern Synthetic Methods for Copper-Mediated C(aryl)-O, C(aryl)-N, and C(aryl)-S Bond Formation // 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
2. MOPAC 2016 <http://www.openmopac.net/>

# Синтез мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей и этоксиметилиденмалонитрила

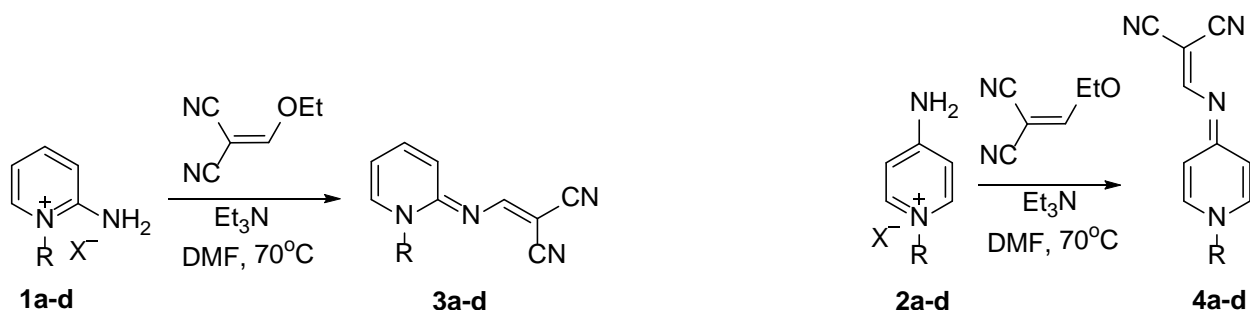
Борисова И.А.<sup>1</sup>, Руденко А.Ю.<sup>1,2</sup>, Зубарев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: [irdbor@gmail.com](mailto:irdbor@gmail.com)

Одним из важных классических направлений фундаментальной органической химии является синтез и исследование свойств новых органических соединений с заданными свойствами. К подобному классу соединений относятся мероцианиновые красители – системы, содержащие в своей структуре акцепторный и донорный фрагменты, соединенные посредством открытой полиеновой цепи [1]. Наибольший интерес представляют D-π-A системы, в структуре которых в качестве донорной компоненты выступает дигидропиридиновый фрагмент, а в качестве акцепторной – фрагмент малонитрила. Ранее нами был продемонстрирован простой и удобный метод синтеза мероцианиновых красителей [2]. В настоящей работе синтезирован ряд мероцианинов **3a-d** и **4a-d**, содержащих гетероатом в полиеновой цепи. Полученные азамероцианиновые красители были исследованы комплексом физико-химических методов.



X=I, R=CH<sub>3</sub> (**1-2a**); X=Br, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**1-2b**); X=Br, R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**1-2c**); X=Br, R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**1-2d**)  
 R=CH<sub>3</sub> (**3-4a**); R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**3-4b**); R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**3-4c**); R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**3-4d**)

- Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства // Успехи химии. 2009, №78(2). с. 151-175.
- Borisova I.A., Zubarev A.A., Rodinovskaya L.A., Shestopalov A.M. Synthesis and physicochemical properties of merocyanine dyes based on dihydropyridine and fragments of cyanoacetic acid derivatives // Arkivoc. 2017, №3. p. 73-86.

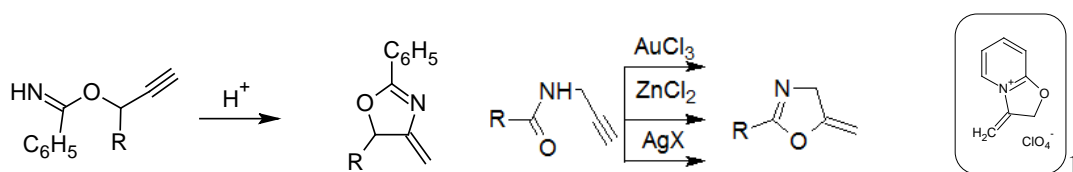
## Галогенициклизация аллилпроизводных пиридона Гуареши с последующим изучением их свойств.

**Боровиков А.А., Коваль Я.И.**

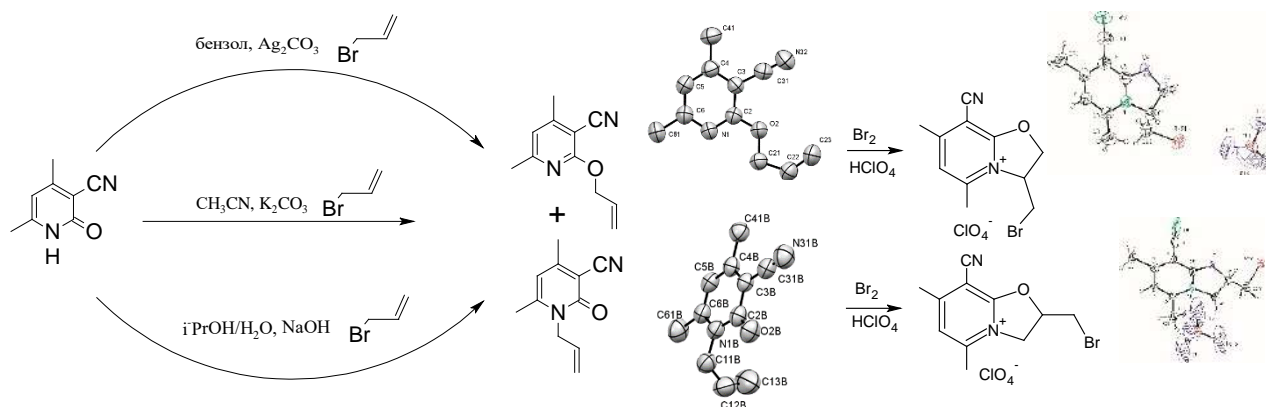
*МГУ имени М.В. Ломоносова, Кафедра органической химии, Москва, Россия*

*aaborovikovmsu@gmail.com*

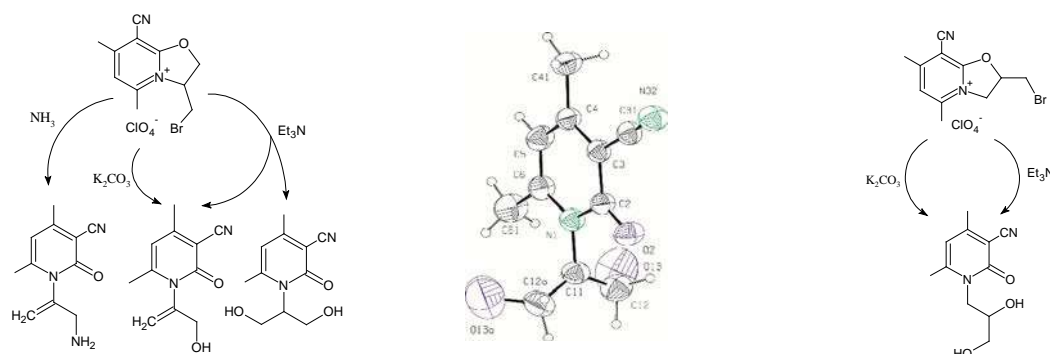
В литературе представлены данные о том, что некоторые алкильные производные оксазолов могут существовать в виде алкилиденных производных. Ранее в нашей лаборатории был осуществлен синтез системы 1, содержащей экзо-метиленовую функцию:



Для изучения влияния различных заместителей на протекание данной реакции, было осуществлено аллилирование пиридона Гуареши с получением О и N-изомеров. Были подобраны условия для селективного получения каждого из изомеров. Далее, каждый из полученных изомеров был подвергнут галогенициклизации с получением следующих бромпроизводных. Результаты подтверждены РСА.



Полученные бромпроизводные были подвергнуты реакции с  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и другими нуклофилами, в частности, с получением следующих производных:





## Пинцерные комплексы палладия функционализированных цистеина и гомоцистеина

Брунова Валентина Владимировна

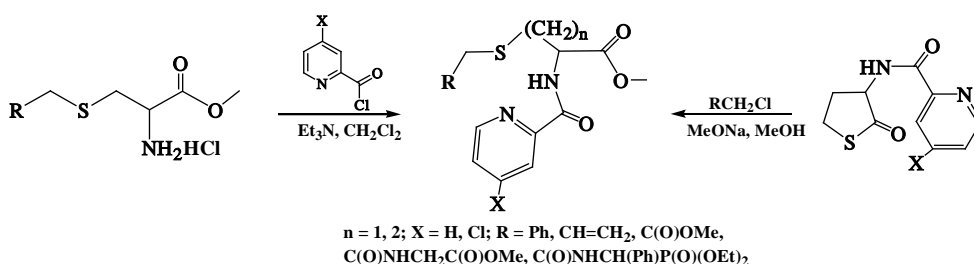
Студент

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

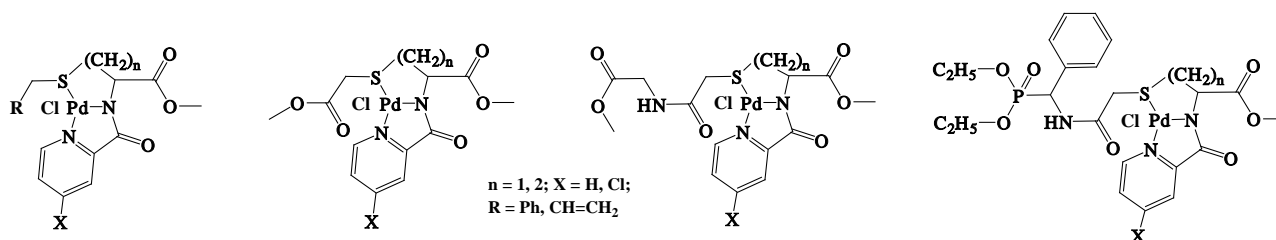
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: ValBru@yandex.ru

Принимая во внимание высокую противораковую активность цисплатина, близость строения и координационных свойств платины и его ближайшего аналога палладия (II), а также стабилизирующий эффект полидентатных хелатирующих лигандов [1], нами была разработана стратегия синтеза новых S,N-функционализированных аминокислот (тридентатных лигандов) на основе цистеина и гомоцистеина. Синтез исходных лигандов осуществляли ацилированием гидрохлоридов эфиров S-замещенного цистеина хлорангидридами пиколиновой кислоты и алкилированием пиколинил-гомоцистеин тиолактонов в присутствии метилата натрия.



Металлокомплексы Pd (II), синтезированные взаимодействием модифицированных аминокислот с  $(PdCl_2(NCPh)_2)$  проявили высокую цитотоксичность *in vitro* на трех линиях раковых клеток (PC3 – рак простаты, HCT116 – рак толстой кишки, MCF7 – рак молочной железы).



## Литература

1. Churusova S. G., Aleksanyan D. V., Rybalkina E. Yu., Brunova V. V., Kozlov V. A. Highly cytotoxic palladium(II) pincer complexes based on picolinylamides functionalized with amino acids bearing ancillary S-donor groups // Inorg. Chem. - 2017. - Vol. 56, № 16. - P. 9834-9850.

## Диарилидониевые соли как арилирующие агенты третичных аминов

Бугаенко Дмитрий Иванович

Аспирант 1 з/о

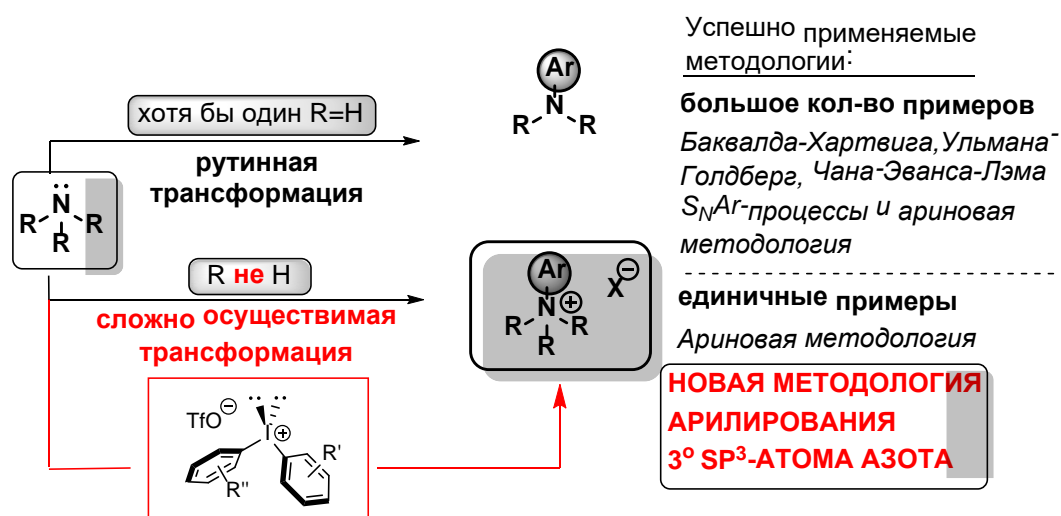
Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Москва, Россия

E-mail: bugad357@yandex.ru

Арилирование первичных и вторичных аминов представляет собой простую и часто используемую в синтетической практике процедуру для получения замещенных анилинов. Вместе с тем, арилирование третичных аминов с целью получения соответствующих четвертичных аммониевых солей – нетривиальная задача. Существует только лишь несколько примеров успешного арилирования третичных аминов, и все они основаны на использовании высоко реакционноспособных дегидробензолов. Хотя эта методология арилирования разнообразных нуклеофильных субстратов привлекает внимание в последнее время, и активно развивается, использование аринов накладывает ряд ограничений на возможность получения желаемого продукта.



Мы изучили возможность использования диарилидониевых солей в качестве электрофильных арилирующих агентов для третичных аминов. Первоначально в качестве модельного субстрата мы использовали 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан. Кроме того, N-арильные соли DABCO привлекательны в качестве строительных блоков для получения 1,4-дизамещенных пиперазинов. Действительно, диарилидониевые соли различного строения, и содержащие заместители различной электронной природы могут служить эффективными арилирующими агентами DABCO и позволяют получить соответствующие N-арилированные соли с высоким выходом.

## N-окисильные радикалы в реакциях окислительного C-O сочетания с пиразолин-5-онами

**Будников А.С., Павельев С.А., Лопатьева Е.Р.**

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

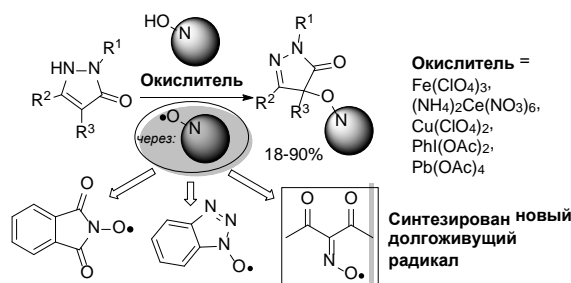
*Студент (специалист)*

*alsbudnikov@gmail.com*

Одним из выдающихся направлений развития методологии органического синтеза является окислительное сочетание, в котором новая связь C-C или C-Гетероатом образуется с отщеплением по одному атому водорода от исходных молекул. Таким образом, исключается необходимость введения специальных функциональных групп, применяемых в традиционных методах сочетания (Hal, OTf, BR<sub>2</sub>, SnR<sub>3</sub>, MgHal, ZnHal, SiR<sub>3</sub>), минимизируется количество стадий и отходов синтеза.

Область применения окислительного сочетания сильно ограничивается трудностями контроля селективности из-за протекания побочных процессов окисления. Особенно остро эта проблема стоит в окислительном C-O сочетании; как правило, оно осуществляется в жестких условиях и требует больших избытков одного из компонентов сочетания для подавления побочных процессов.

В настоящей работе впервые осуществлено селективное окислительное C-O сочетание пиразолонов с различными классами N-гидроксисоединений (N-гидроксиимидами, N-гидроксибензотриазол, оксимы) [1], которое протекает по необычному для C-O сочетания радикальному пути. Синтезирован уникальный долгоживущий стерически незагруженный диацетилиминоокисильный радикал, который был использован для изучения механизма обнаруженного нового типа окислительного C-O сочетания.



Работа ведется при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-10405.

### Литература

1. Igor B. Krylov, Stanislav A. Paveliev, Boris N. Shelimov, Boris V. Lokshin, Irina A. Garbuzova, Viktor A. Tafeenko, Vladimir V. Chernyshev, Alexander S. Budnikov, Gennady I. Nikishin, Alexander O. Terent'ev, *Org. Chem. Front.*, **2017**, 4, 1947-1957.

## Новые производные хиноксалин-2-карбонитрила 1,4-диоксида, подавляющие активность HIF-1 $\alpha$

Буравченко Г.И.<sup>1,2</sup>, Борунов А.М.<sup>2</sup>, Ястребова М.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

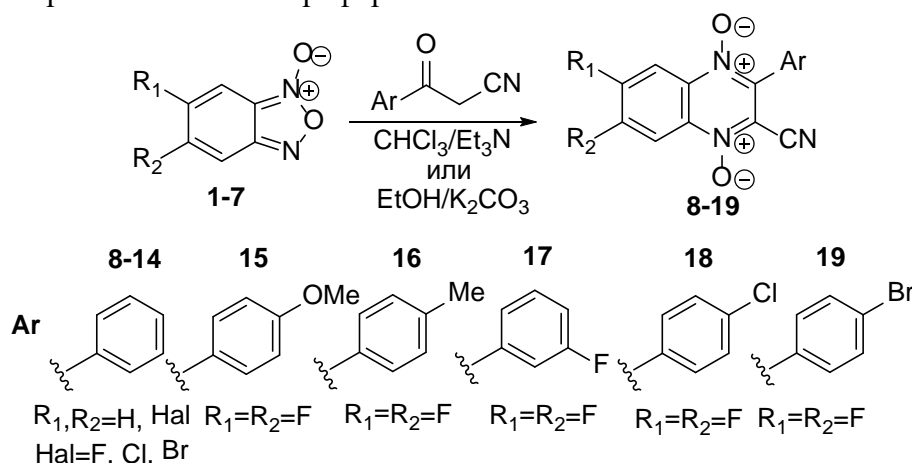
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия

E-mail: buravchenkog@gmail.com

Известно, что некоторые производные хиноксалин-2-карбонитрила 1,4-диоксида обладают селективной цитотоксичностью в условиях гипоксии [1]. Так, высоким противоопухолевым потенциалом, а также активностью в отношении опухолей с МЛУ обладает 6,7-дифтор-3-фенилхиноксалин-2-карбонитрил 1,4-диоксид [2]. Таким образом, с целью поиска новых агентов, способных преодолевать резистентность опухолевых клеток, получена серия 3-арилхиноксалин-2-карбонитрил 1,4-диоксидов и исследованы её биологические свойства.

Производные 3-арил-2-хиноксалинкарбонитрил 1,4-диоксидов **8-19** синтезированы конденсацией соответствующих бензофураксанов **1-7** с ацилацетонитрилами в присутствии оснований [1]. Более высокие выходы (51-87%) целевых соединений достигнуты при использовании триэтиламина в хлороформе.



Исследование цитотоксичности в отношении клеточных линий аденокарцином человека MCF-7 и MDA-MB-231 показали, что большинство полученных производных более активно ингибируют пролиферацию клеток, чем препарат сравнения тирапазамин (TPZ). Выявлено, что 6,7-дигалогенопроизводные 3-фенил-2-хиноксалинкарбонитрил 1,4-диоксида в микромолярных концентрациях ингибируют рост опухолевых клеток, в то время как по гипоксической селективности моногалогенозамещенные производные превосходят их дизамещенные аналоги. Также обнаружено, что заместители в бензольном кольце в положении С-3 хиноксалина не оказывает значительного влияния на активность соединений **15-19**.

### Литература

1. Hu Y. et.al. Synthesis and biological evaluation of 3-aryl-quinoxaline-2-carbonitrile 1,4-di-N-oxide derivatives as hypoxic selective anti-tumor agents. *Molecules* 2012;17: 9683-96.
2. Shchekotikhin A.E. et al. Method for treating a tumor disease and method for selectively inhibiting tumor cells growth using a quinoxaline-1,4-dioxide derivatives. *PCT Int. Appl. WO* 2015167350, 2015.

## Синтез и исследование спектральных свойств *трет*-бутилзамещенного фталоцианина железа(III)

Бурцев И.Д.

Студент 4-го курса

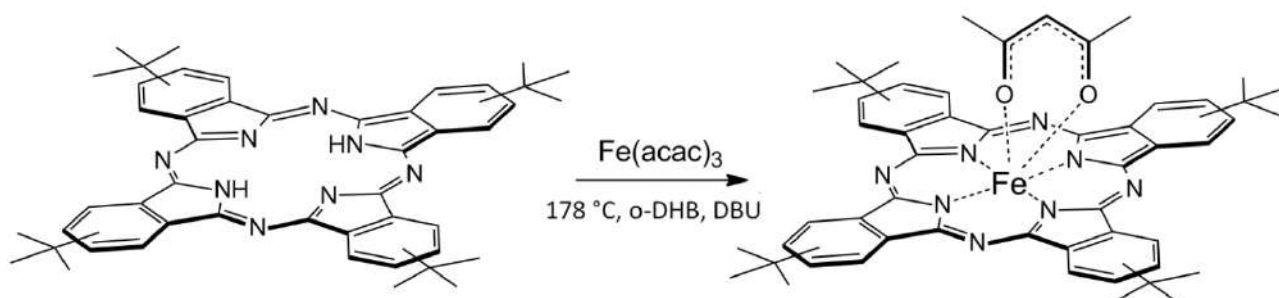
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

e-mail: brownspray@yandex.ru

Фталоцианины привлекают внимание исследователей благодаря широким возможностям модификации структуры, влияющим на их спектральные, полупроводниковые и каталитические свойства.

Объектом исследования был выбран *трет*-бутилзамещенный фталоцианин железа(III). Проведен синтез целевого соединения различными способами [1] (термически и при воздействии микроволнового излучения).



Обнаружено, что при кипячении реакция завершилась в течение 1,5 ч, при воздействии микроволнового излучения время реакции сократилось до 8 мин. (650 W).

Строение полученного комплекса было доказано методами ЯМР, ИК, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии (MALDI-TOF). В электронном спектре наблюдаются характерные для фталоцианинов полосы Core и Q-полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 661$  нм, растворитель - толуол). Проведено кислотно-основное спектрофотометрическое титрование соединения и показана обратимость процесса. Валентное состояние центрального атома железа было доказано методами Мессбауэровской спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. В Мессбауэровском спектре наблюдается значительное квадрупольное расщепление, характерное для атомов железа(III) [2]. В ЭПР спектре раствора соединения в толуоле, зарегистрированном при комнатной температуре, наблюдается сигнал с g-фактором 2.00334, что характерно для фталоцианиновых соединений низкоспинового железа(III) [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197).

## Литература

1. Ivan D. Burtsev, Tatiana V. Dubinina, Yana B. Platonova, Anton D. Kosov, Denis A. Pankratov, Larisa G. Tomilova, Synthesis and spectral properties of iron(III) tetra-tert-butylphthalocyanine complexes, Mendelev Communications, Vol. 27, Issue 5, 2017, P. 466-469
2. J. P. Fitzgerald, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, L. May, G. A. Brewer, Inorganic Chemistry, 1992, 31, 2006.
3. E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, Chemical Physics Letters, 2016, 649, 48.

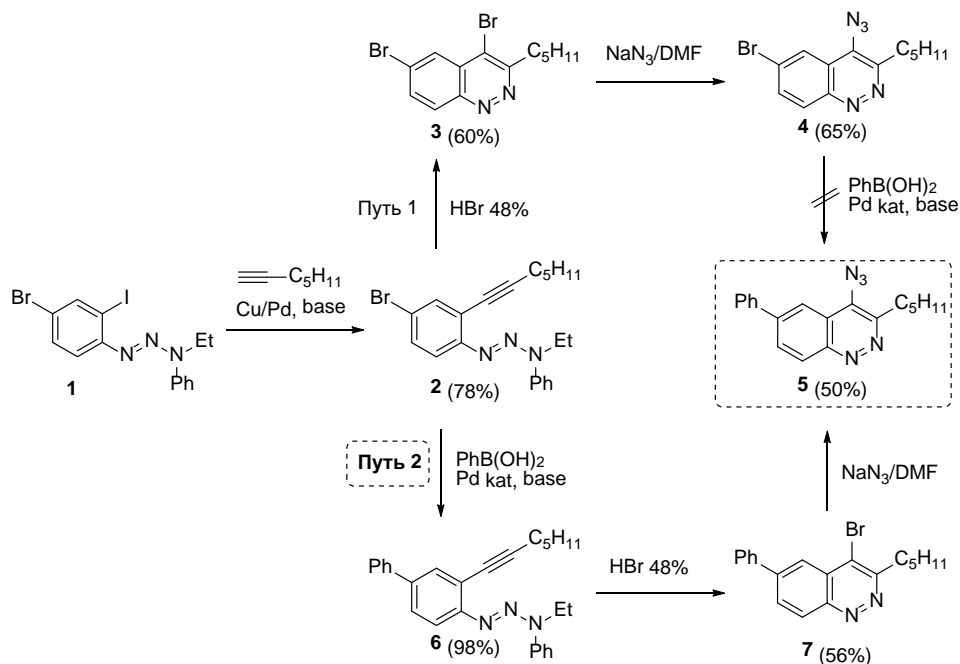
## Подход к синтезу 4-азидо-6-фенилциннолинов

Бухтиярова Н.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

[bukhtiarova.nina@yandex.ru](mailto:bukhtiarova.nina@yandex.ru)

На сегодняшний день большой интерес привлекают гетероциклы, обладающие биологической активностью и проявляющие флуоресцентные свойства [1]. Цель данной работы заключалась в разработке подхода к синтезу арилциннолинов, содержащих азидную группу, как потенциальных биологически активных флуоресцентных меток.



Было предложено два подхода к синтезу целевого соединения – 4-азидо-6-фенилциннолина **5**. Первый путь заключался в циклизации Рихтера 4-бром-2-этинилфенилтриазена **2** с образованием 4,6-дибромциннолина **3**, нуклеофильном замещении атома брома в положении 4 в дибромиде **3** на азидную функцию и реакции Сузуки образующегося азиды **4** с фенилборной кислотой. Было установлено, что последняя стадия пути 1 не протекает в нужном направлении. Путь 2 с измененным порядком химических превращений по сравнению с первым подходом оказался успешным. Так, проведение на первой стадии кросс-сочетания по Сузуки 4-бром-2-этинилфенилтриазена **2** с фенилборной кислотой, последующая циклизация Рихтера 4-фенил-2-этинилтриазена **6** и нуклеофильное замещение атома брома в 4-бром-6-фенилциннолине **7** на  $\text{N}_3$  группу привело к нужному 4-азидо-6-фенилциннолину **5**. Изучается возможность использования разработанного подхода для получения ряда замещенных 4-азидо-6-арилциннолинов.

[1] Held, F. E. *et al. Nat. Commun.* 2017, **8**, 15071.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ (Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества и Образовательный ресурсный центр по направлению химия).

## Замещенные 1,2,4-триазол-3-ил-карбамиды – новые аналоги оснований рибавирина

Быковская М.А., Гребенкина Л.Е.

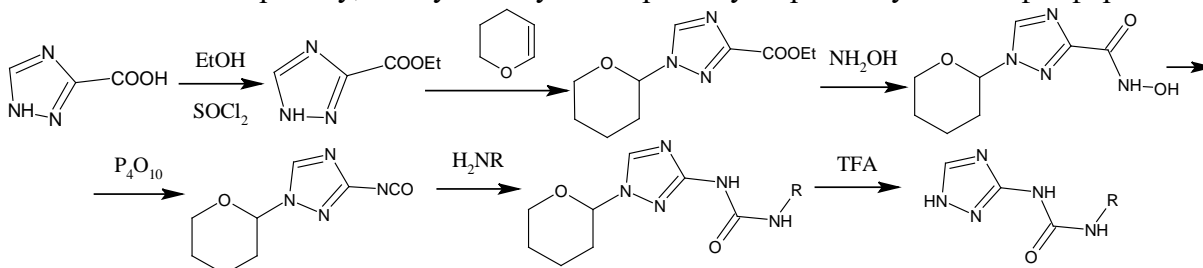
Студент, аспирант

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,  
факультет биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия

E-mail: masha.michukova@mail.ru

Одним из современных подходов к поиску новых терапевтических агентов является рациональное сочетание химического и химико-ферментативного подхода к синтезу биологически активных соединений. Примером такого комбинированного метода является, разработанный в Институте биоорганической химии РАН [3] способ получения синтетического нуклеозида рибавирина. Основой этого метода является реакция трансгликозилирования, катализируемая генно-инженерными нуклеозидфосфорилазами, в ходе которой углеводный остаток переносится с природного нуклеозида на синтетический аналог гетероциклического основания.

Основным недостатком описанного выше подхода является ограниченная субстратная специфичность фермента. Ранее нами была показана субстратная специфичность фермента по отношению к ряду аналогов оснований с 1,2,4-триазол-3-карбоксамидным фрагментом, функционализированным карбоксамидной группой [2]. Кроме того, мы описали, что 3-ациламино-1,2,4-триазолы также являются субстратами для фермента, но они неустойчивы в условиях химического ферментативного синтеза и подвергаются гидролизу [1]. Исходя из этого, можно предположить, что замещенные 1,2,4-триазол-3-ил-карбамиды, являясь более стабильными к гидролизу, смогут выступать в роли субстратов нуклеозидфосфорилаз.



Из литературы известно, что реакции ацилирования и алкилирования 3-амино-1,2,4-триазола идут не по внешней аминогруппе, а по атому азота триазольного кольца. Таким образом получить искомые мочевины взаимодействием аминотриазола с изоцианатами не представляется возможным. Нами было принято решение получить изоцианатную группу в 3-м положении триазольного колца посредством перегруппировки Лоссена, для чего потребовалось введение защитной тетрагидропиранильной группы. Дальнейшей обработкой такого изоцианата замещенными аминами мы планируем получить серию целевых дизамещенных мочевины.

Полученную серию соединений планируется передать в ИБХ РАН для изучения субстратной специфичности нуклеозидфосфорилаз.

Авторы выражают признательность доценту Матвееву А.В. за помощь при проведении настоящего исследования.

## Литература

1. Вестник МИТХТ. 2008, в.3, № 4, с. 58-62.
2. Российский журнал биоорганической химии. 2013, в. 39, № 1, с. 53-71.
3. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2005, v. 39, № 4, pp. 212-215.

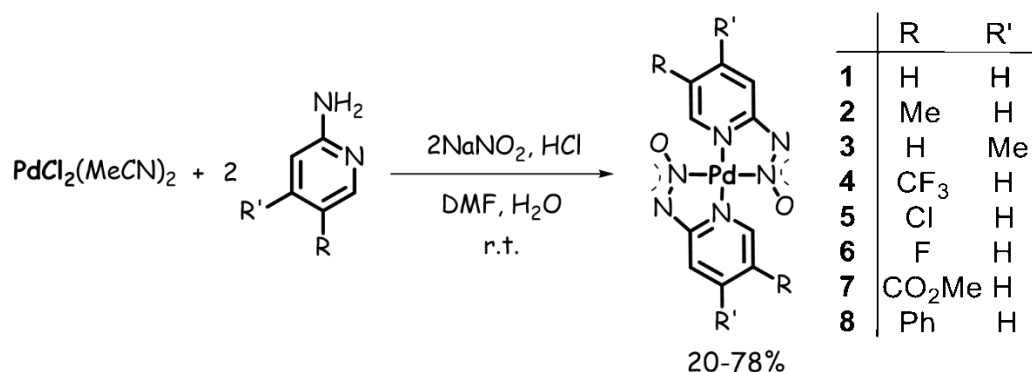
Синтез Pd<sup>II</sup>-стабилизированных диазотатов и оценка их цитотоксичности

Васильева А. А., Михайлов В. Н., Цховребов А. Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

E-mail: [vasilyeva1510@gmail.com](mailto:vasilyeva1510@gmail.com)

Диазотаты обладают низкой стабильностью. Однако их высокая цитотоксичность, реализующаяся через повреждение молекул ДНК оксидом азота [1], делает их привлекательными потенциальными противораковыми агентами. Ранее проведенные исследования выявили, что относительно стабильный пиразин-2-дiazotat натрия (период полураспада 44 мин при pH 7) проявляет значительную активность против ряда видов рака [2]. Низкая стабильность ограничивает количество доступных для синтеза диазотатов. В нашей работе [3] описан “one-pot” синтез Pd<sup>II</sup>-стабилизированных пиридин-2-дiazotатов (схема 1).

Схема 1. Синтез Pd<sup>II</sup>-стабилизированных диазотатов.

Синтезированные комплексы демонстрируют высокую стабильность как в растворе, так и в твердом состоянии, что позволяет провести воспроизводимые тесты на цитотоксичность *in vitro*. Было обнаружено, что некоторые из новых диазотатов, проявляют высокую цитотоксичность на линиях клеток рака яичников.

Работа выполнена при поддержке гранта МК-676.2017.3.

Литература:

1. J. L. Caulfield et al. Nitric Oxide Induced Deamination of Cytosine and Guanine in Deoxynucleosides and Oligonucleotides. J. Biol. Chem. 1998, 273, 12689–12695.
2. J. I. Brodführer et al. In Vitro Cytotoxicity of Pyrazine-2-Diazohydroxide: Specificity for Hypoxic Cells and Effects of Microsomal Coincubation. Invest. New Drugs 1988, 6, 3–9
3. A. G. Tskhovrebov et al. Palladium(II)-Stabilized Pyridine-2-Diazotates: Synthesis, Structural Characterization, and Cytotoxicity Studies. Inorg. Chem. 2018, 57 (3), 930–934



## Синтез циклических аналогов антибиотика Fosmidomicyn

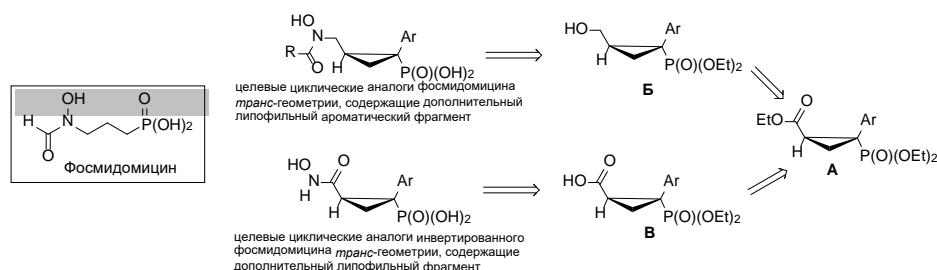
Васильева И.Д., Волкова М.О.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

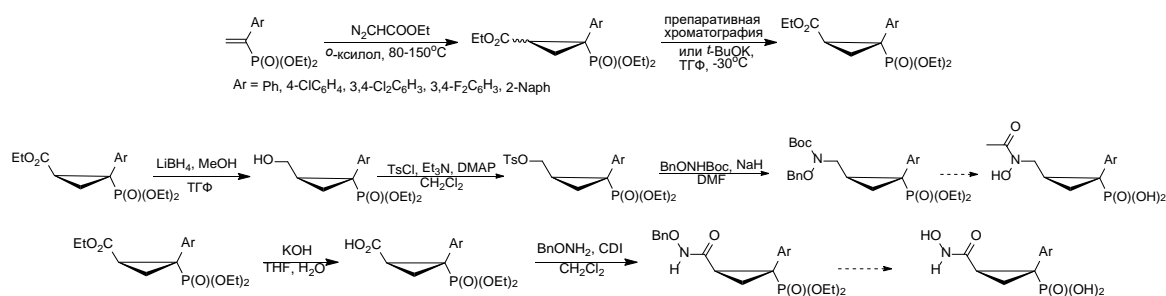
Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: idvasilieva@gmail.com

Работа посвящена синтезу циклопропильных аналогов фосмидомицина *транс*-геометрии, содержащих дополнительный липофильный ароматический фрагмент, а также соответствующих инвертированных аналогов – N-гидроксиамидов 2-арил-2-(дигидроксифосфорил)циклопропанкарбоновой кислоты. Предполагается, что такие модификации молекулы позволят получить препараты с улучшенными фармакокинетическими свойствами.



Мы показали, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения 1-арилзамещенных винилфосфонатов с диазоуксусным эфиром приводит к образованию смеси диастереомеров этил-2-арил-(2-диэтоксифосфорил)циклопропанкарбоксилатов. Индивидуальные *цис*- и *транс*-изомеры могут быть выделены колоночной хроматографией. Мы показали также возможность эпимеризации *цис*-изомера в термодинамически более стабильный *транс*-изомер **A** – ключевой синтон в синтезе целевых молекул. Нами найдены условия селективного восстановления и селективного гидролиза сложноэфирного фрагмента с образованием соединений **B** и **B** соответственно. Предшественники целевых соединений получены из интермедиатов **B** и **B** в несколько стадий с привлечением современных синтетических методов.



## Биспероксидирование стиролов

**О.В. Василькова<sup>1,2</sup>, И.Д. Карпов<sup>1,2</sup>, В.В. Колмогорцева<sup>1</sup>,**

**М.Д. Мышакин<sup>1</sup>**

*Магистрант, магистрант, бакалавр, бакалавр*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

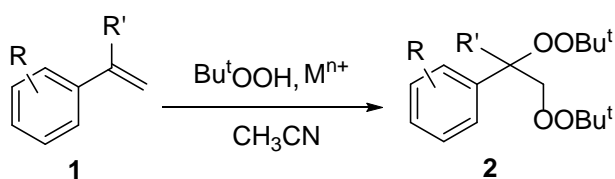
<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: vasilkovaov@yandex.ru*

В 90-х годах прошлого века у органических пероксидов было установлено наличие выраженной антималярийной, антигельминтной и противоопухолевой активностей, в связи с чем к ним возросло внимание специалистов по медицинской химии и фармакологии. Ввиду своей доступности и высокой эффективности органические пероксиды широко используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации в промышленном синтезе полимерных соединений.

Вследствие склонности пероксидов к распаду, высокой чувствительности по отношению к восстановителям, окислителям и ионам металлов переменной валентности, лёгкости протекания большого ряда превращений с распадом О-О связи, поиск общих подходов к получению пероксидов и селективный синтез пероксидов заданного строения являются сложной задачей. Известные способы получения вицинальных биспероксидов основаны на применении дорогих катализаторов или позволяют получать целевой продукт с низким выходом.

Нами было обнаружено, что стиролы с высокой степенью конверсии селективно биспероксидируются под действием ТВНР и ацетата марганца (III) с образованием вицинальных биспероксидов (Схема 1).



**a:** R = H; R' = H; **b:** R = H; R' = Me; **c:** R = 4-Me; R' = H; **d:** R = 3-Me; R' = H; **e:** 4-*i*-Pr; R' = H;  
**f:** R = 4-*t*-Bu; R' = H; **g:** R = 2-OMe; R' = H; **h:** R = 4-OMe; R' = H; **i:** R = 4-Cl; R' = H; **j:** R = 4-*o*Ac; R' = H;  
**k:** R = 4-Cl; R' = H; **l:** R = 4-F; R' = H; **m:** R = 3-Br; R' = H; **n:** R = 2,3,4,5,6-F; R' = H;  
**o:** R = H; R' = Ph; **p:** 2,3-(CH)<sub>4</sub>; R' = H.

Схема 1.

У синтезированных биспероксидов обнаружено наличие ростстимулирующей активности для растений. Применение даже небольшого количества препарата позволяет значительно увеличить всхожесть, длину проростков, корней и общую массу растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-50-00126).

**Комплексы галлия на основе полидентатных лигандов: синтез, изучение  
структуры**

***Вершинина М.В., Карлов С. С.***

*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

*mvvershinina@mail.ru*

Комплексы галлия являются до настоящего времени малоизученными соединениями, однако по результатам немногочисленных исследований являются перспективными инициаторами реакций полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров, так как они демонстрируют ряд привлекательных особенностей, таких как биосовместимость и низкая токсичность [1]. Наиболее эффективными в полимеризации оказываются комплексы на основе полидентатных лигандов. В данных лигандах обычно присутствуют один или несколько гетероатомов (O, S, N) способных к дополнительному донорно-акцепторному взаимодействию с атомом металла, а также несколько пространственно объемных заместителей обеспечивающих кинетическую стабилизацию комплекса [2]. На данный момент основными задачами исследований в области химии соединений галлия является синтез новых органических лигандов, получение комплексов на их основе, установление структуры выделенных комплексов и исследование полимеризационной способности полученных соединений.

1. Dagorne S. et al. Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates //Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – Т. 257. – №. 11-12. – С. 1869-1886.

2. Hild F. et al. Synthesis and Structural Characterization of Various N, O, N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives Compare? //Organometallics. – 2013. – Т. 32. – №. 2. – С. 587-598.

## Противораковые соединения на основе озонидов

Виликотский А.Е.<sup>1,2</sup>, Белякова Ю.Ю.<sup>1</sup>, Радулов П.С.<sup>2</sup>

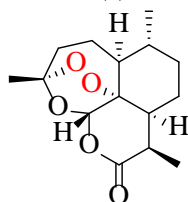
Студент

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

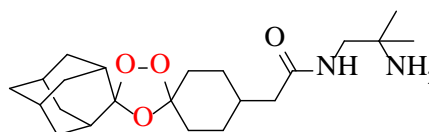
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [vilikotskiy@mail.ru](mailto:vilikotskiy@mail.ru)

Органические пероксиды обладают огромным потенциалом для создания на их основе новых лекарственных препаратов. В 1972 году группа китайских учёных выделила из растения *Artemisia annua* природный пероксид, обладающий высокой противомаларийной активностью. Открытие Артемизинина послужило мощным импульсом в области разработки биологически активных соединений на основе органических пероксидов.



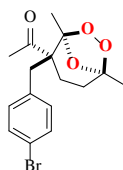
Артемизинин



Артеролан (OZ 277)

Из всего разнообразия циклических органических пероксидов наиболее перспективными классами для создания биологически-активных веществ являются озониды и тетраоксаны, вследствие обнаружения у них высокой антипаразитарной и противоопухолевой активности. Вышедший на фармацевтический рынок в 2012 году противомаларийный препарат последнего поколения- Артеролан, содержит в своем строении озонидный фрагмент.

Ранее в нашей лаборатории был разработан метод синтеза озонидов, без использования озона. Синтезированные в нашей группе озониды обладают высоким цитотоксическим действием и селективностью по отношению к линиям раковых клеток печени HepG2, простаты DU145 и PC3, которые находятся на уровне, а в некоторых случаях и превосходят доксорубин, цисплатин, этопозид, артемизинин и артезунат.



	IC <sub>50</sub> [μM]
DU145	0.3
PC3	2.0

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-10364)

## Литература

1. Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D.O., Fleury F., Terent'ev A.O., Med. Chem. Res., 2017, Vol. 26, № 1, p.170–179.
2. Gomes G.P., Yaremenko I.A., Radulov P.S., Novikov R.A., Chernyshev V.V., Korlyukov A.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O., Angew. Chem. Int. Ed., 2017, Vol. 56, p.4955–4959.

## Асимметрическая реакция Штрекера с перфторалкилированными циклическими имидами

**Вознесенская Н.Г.**

аспирант

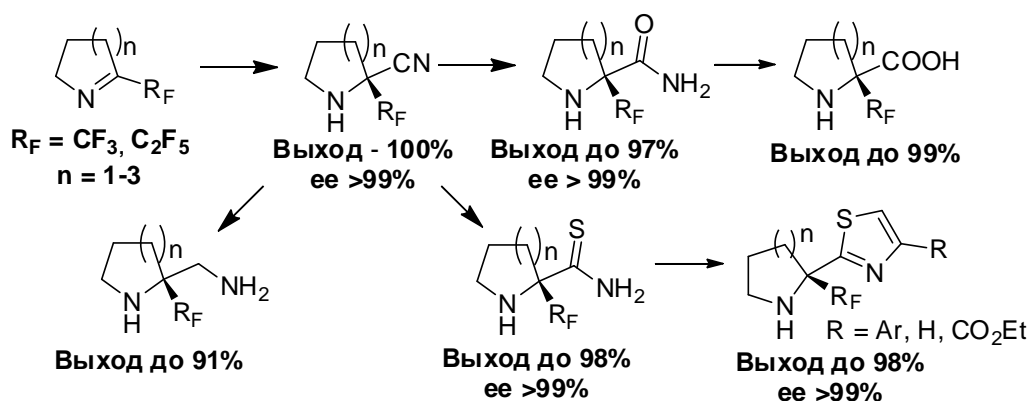
*Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*Ленинские горы дом 1, стр. 3, 119991,*

*e-mail: dveac0@yandex.ru*

Среди ряда производных природных аминокислот фторированные, а особенно полифторалкилированные аминокислоты представляют наибольший интерес. Такие соединения удобно использовать в качестве «билдинг-блоков» (маленьких органических молекул, с помощью которых можно вводить необходимые фрагменты или фрагментные группы) для получения биологически активных молекул. Использование фторного заместителя также перспективно с точки зрения их использования в биологических и медицинских исследованиях на основе ЯМР и ПЭТ.

В нашей лаборатории были разработаны удобные методы синтеза  $\alpha$ -замещенных циклических кетиминов с размером циклов 5, 6 и 7, с фторалкильными заместителями. Полученные кетимины были исследованы в асимметрической реакции Штрекера в присутствии хиральных катализаторов. Нитрилы, полученные в результате гидроцианирования циклических кетиминов, оказались удобными инструментами для получения различных классов соединений. С их помощью мы смогли получить хиральные аминокислоты, диамины, амиды, тиамины и другие соединения с хорошими выходами и энантиоселективностью.



Данная работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ) (номер гранта 16-33-60012 мол\_а\_дк).

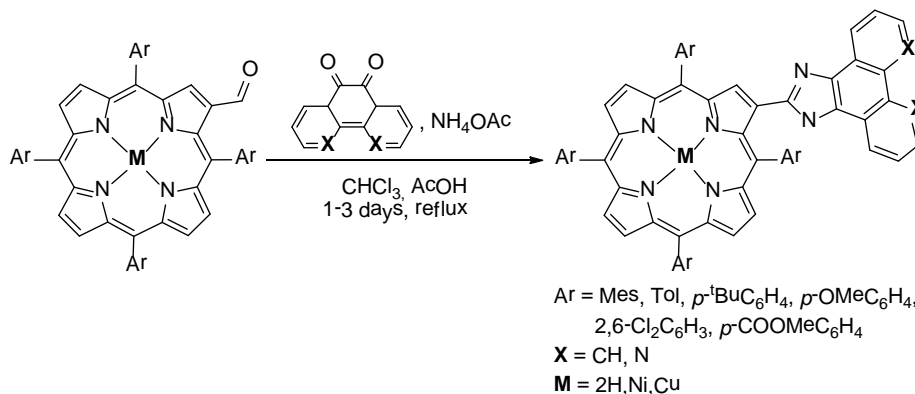
## Универсальный метод синтеза функционализированных

 $\beta$ -имидазолилпорфиринов\*Т.В. Воронова<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: tanyaraven97@gmail.com

Функционализированные порфирины к настоящему времени уже продемонстрировали свою перспективность в различных областях науки - от фотосенсибилизаторов до молекулярных устройств хранения информации. Модификация порфиринового макроцикла путем введения периферийных полиароматических фрагментов позволяет управлять фотофизическими и электрохимическими свойствами получаемых молекул. Актуальной задачей является разработка эффективных подходов к синтезу  $\beta$ -замещенных порфиринов, как моделей природных соединений.

В представленной работе нами изучена реакционная способность  $\beta$ -формил порфиринов в реакции гетероциклической конденсации Дебуса-Радзишевского на примере серии мезо-тетра-арилпорфиринов, содержащих заместители с различными электронными и стерическими характеристиками.



В качестве карбонильных компонентов были использованы фенатрен- и фенантролин-дионы. Было показано, что реакционная способность формильной группы в  $\beta$ -положении порфиринового макроцикла аналогична реакционной способности типичных ароматических альдегидов. Показано, что в зависимости от природы заместителей и функциональных групп разработанный подход позволяет получать целевые  $\beta$ -имидазолилпорфирины с выходами от 35% до 95%.

Автор выражает благодарность научному руководителю Бирину К.П.

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-53-16025).

## Селективное превращение производных 2-тиогидантоинов в имидазолидин-2,4-дионы

**Выговский А.А.**

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

E-mail: vuhovskiy@gmail.com

Одним из подходов к лечению онкологических заболеваний является антиандрогенная терапия, которая имеет возможность избирательного воздействия на клетки опухоли и, как следствие, приводит к снижению пагубного влияния противоопухолевых препаратов на здоровые клетки организма [1]. Особенно интересными представителями класса антиандрогеновых препаратов являются нестероидные антиандрогены, которые не приводят к максимальной андрогенной блокаде. К нестероидным антиандрогенам относятся медицинские препараты энзалутамид (Xtandi) и нилутамид (Anadron) (рис. 1) [2].

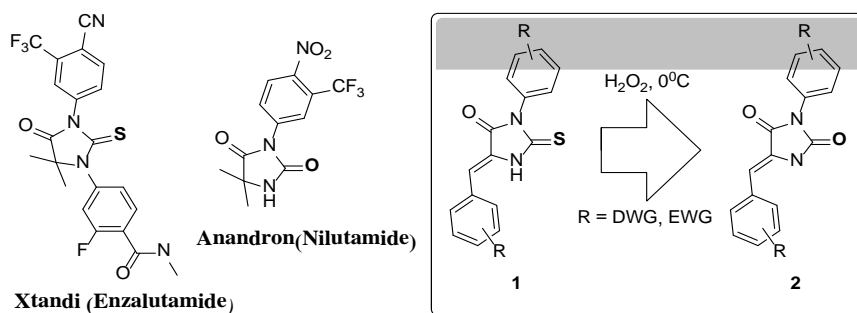


Рисунок 1. Нилутамид (Anadron), Энзалутамид (Xtandi) и объект исследования.

Создание 5-замещенных производных гидантоинов основано на конденсации мочевины или имидазолидин-2,4-дионов с ароматическими альдегидами. Данная реакция протекает с выходами ~50% и затруднительна для широкого спектра альдегидов [3]. Наша исследовательская группа разработала методику селективной замены атома S в синтетически доступных производных тиогидантоинов (1) на атом O с образованием замещенных имидазолидин-2,4-дионов (2) с выходами ~95%. В данной работе были синтезированы 5,3-дизамещенные 2-тиоксоимидазолидин-4-оны и 5-монозамещенные 2-тиоксоимидазолидин-4-оны (1), которые затем селективно превращались в соответствующие кислородные аналоги (2) в присутствии 30% перекиси водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 17-74-10065).

## Литература

- [1] F. Tisato, C. Marzano, M. Porchia, *Med. Res. Rev.* 2010, 30, 708-749.
- [2] Д. Корман, «Мишени и механизмы действия противоопухолевых препаратов», 2014.
- [3] M. Jung, S. Ouk, D. Yoo, *J. Med. Chem.* 2010, 53, 2779–2796.

Синтез  $\gamma$ -карболинов и изохинолинов

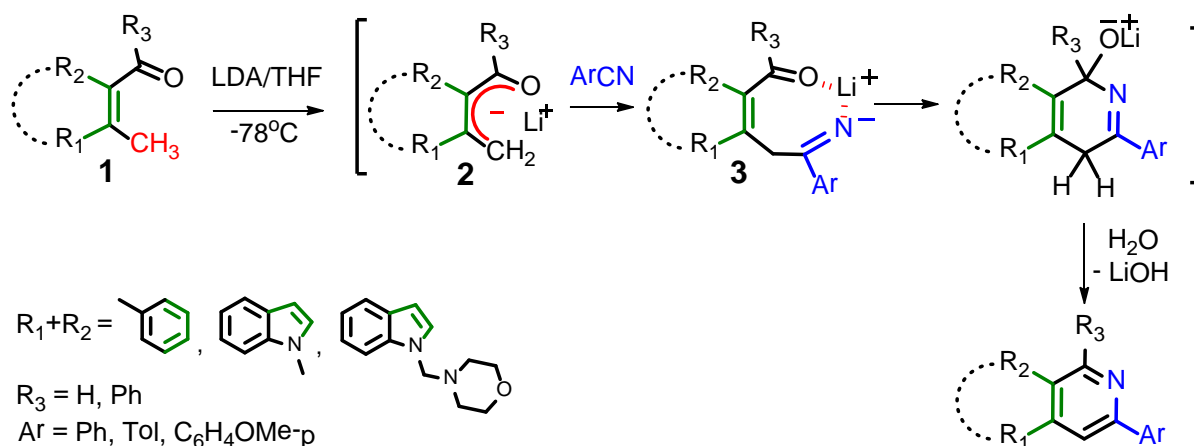
## литий-катализируемой циано-реакцией Дильса-Альдера

Вялых Ю.В.

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

[julia.moscowchenko@yandex.ru](mailto:julia.moscowchenko@yandex.ru)

Нами предложен новый путь аннелирования пиридинового кольца к ароматическим системам. Он представляет собой циано-реакцию Дильса-Альдера, в которой в роли диена выступает енолят **2**, формирующийся при депротонировании метильной группы исходного ароматического соединения **1**, содержащего ацильную группу в вицинальном положении по отношению к метильной, а в роли диенофила – ароматический нитрил. Синтез осуществляется одnoreакторно при последовательной обработке исходного соединения **1** сильным ненуклеофильным основанием – диизопропиламидом лития (LDA), нитрилом и водой.



С целью оптимизации условий реакции варьировались температура и время генерирования енолята **2**. Установлено, что депротонирование при температуре выше  $-78^\circ\text{C}$  недопустимо, а максимальная концентрация енолят-аниона достигается спустя 3 часа взаимодействия исходного соединения **1** с LDA.

DFT-расчеты в базисе B3LYP/6-311++G\*\* для различных систем диен-нитрил показали, что присутствие катиона лития оказывает решающее влияние на энергетику процесса: циклоприсоединение протекает через единственное переходное состояние **3**, которое является мультицентровым и включает в свою структуру атом лития.



Реакция Фишера в синтезе 1*H*-пирроло[3,2-*c*]хинолинов и алкалоида изокриптолепина

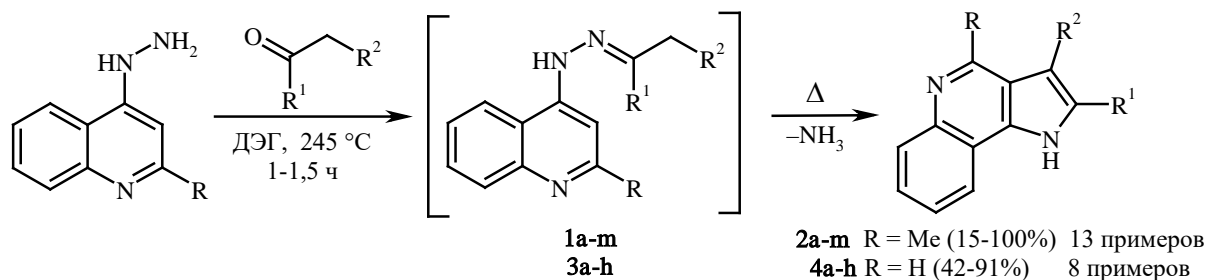
Гасанов Т.Н.,

магистрант 2 г/о

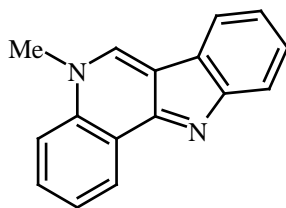
Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку,  
химический факультет, Баку, Азербайджан.

E-mail: tebrizhesenow@gmail.com

Пирроло[3,2-*c*]хинолин и его производные обладают интересными физико-химическими свойствами и широким спектром биологического действия, в частности, он является фармакофорным фрагментом алкалоида изокриптолепина [1], который получен различными методами. Нами предложен простой и эффективный метод синтеза пирроло[3,2-*c*]хинолиновых структур, основанный на реакции Фишера. Нами показано на многочисленных примерах, что реакция Фишера может быть с успехом использована для синтеза 2,3-дизамещённых пирроло[3,2-*c*]хинолинов. В предлагаемых нами условиях (ДЭГ, 245°C 1-1,5 ч) циклизация 2-метил-4-хинолилгидразонов различных карбонильных соединений **1a-m** (в том числе гетероциклических фуранового и тиафенового ряда) приводит к получению соответствующих 2,3,4-тризамещённым пирроло[3,2-*c*]хинолинов **2a-m**, а циклизация 4-хинолилгидразонов кетонов **3a-h**, ранее не использовавшихся в других исследованиях, приводит к соответствующим 2,3-дизамещённым пирроло[3,2-*c*]хинолинам **4a-h** с широким диапазоном выходов.



На основе реакции Фишера нами предложен и реализован оригинальный подход к синтезу алкалоида изокриптолепина, обладающего противораковой и антималярийной активностью [2].



Изокриптолепин

## Список литературы

1. P.T. Parvatkar, P.S. Parameswaran, S.G. Tilve. Isolation, Biological Activities and Synthesis of Indoloquinoline Alkaloids: Cryptolepine, Isocryptolepine and Neocryptolepine. // *Curr. Org. Chem.*, **2011**, 15 (7), 1036-1057.
2. A. Molina, J. J. Vaquero, J.L. Garcia-Navio, J. Alvarez-Builla, B. Pascual-Teresa, F. Gago, M.M. Rodrigo, M. Ballesteros. Synthesis and DNA Binding Properties of  $\gamma$ -Carbolinium Derivatives and Benzologues. // *J. Org. Chem.*, **1996**, 61 (16), 5587-5599.

**Новые комплексы галлия на основе азотсодержащих  
полидентатных лигандов**

**Гасанова Л.Ф.**

*Магистр*

*Филиал Московского Государственного Университета имени  
М.В.Ломоносова в городе Баку, химический факультет, Баку,  
Азербайджан*

[leylahasanova77@gmail.com](mailto:leylahasanova77@gmail.com)

В последнее время большой интерес со стороны ученых приковывает к себе развитие «зеленой химии», в частности синтез биоразлагаемых полимеров. Период полураспада этих полимеров в окружающей среде обычно не превышает нескольких месяцев, что частично решает проблему ее загрязнения. Наиболее часто используемым биоразлагаемым полимером, синтезируемым из возобновляемых источников, является полилактид. Самым эффективным на данный момент методом синтеза полилактида является полимеризация с раскрытием цикла циклического сложного эфира под действием инициатора комплекса металла.[1, 2]

Актуальность исследования именно комплексов галлия связана с одной стороны с малоизученностью по сравнению с аналогами на основе алюминия и индия, с другой стороны с появляющимися данными об активности комплексов галлия в ROP. Ранее описанные результаты позволяют предположить несколько меньшую активность производных галлия по сравнению с аналогичной для производных алюминия [3], однако в ряде случаев эта меньшая активность позволяет получать полимеры с полезными свойствами. В частности, в зависимости от природы инициатора, структуры исходного мономера условий реакции могут быть получены полилактиды с разной стереохимией.

Целью настоящей работы является синтез новых комплексов галлия, исследование данных комплексов различными физико-химическими методами (мультиядерная спектроскопия ЯМР, EI-MS, MALDI-TOF), а также изучение полимеризационной активности синтезированных соединений в процессе полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

**Литература**

1. Kricheldorf H. R., Jonté J. M. The mechanism of cationic polymerization of  $\beta$ -propiolactone and  $\epsilon$ -caprolactone // Makromol. Chemie. 1986. V. 187. P. 771-785.
2. а. Kricheldorf H. R., Dunsing R. Polylactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of L,L-dilactide // Makromol. Chemie. 1986. V. 187. P. 1611-1625; б. Dagorne S., Normand M., Kirillov E., Carpentier J.-F., Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates // Coord. Chem. Rev. 2013. 257. 1869–1886
3. Emig N., Nguyen H., Krautscheid H., Réau R., Cazaux J.-B., Bertrand G. Neutral and Cationic Tetracoordinated Aluminum Complexes Featuring Tridentate Nitrogen Donors: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for the Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide and (D, L)-Lactide // Organometallics. 1998. V. 17. P. 3599-3608.

## Синтез производных бензоксазола внутримолекулярной циклизацией 5-иод-1,2,3-триазолов

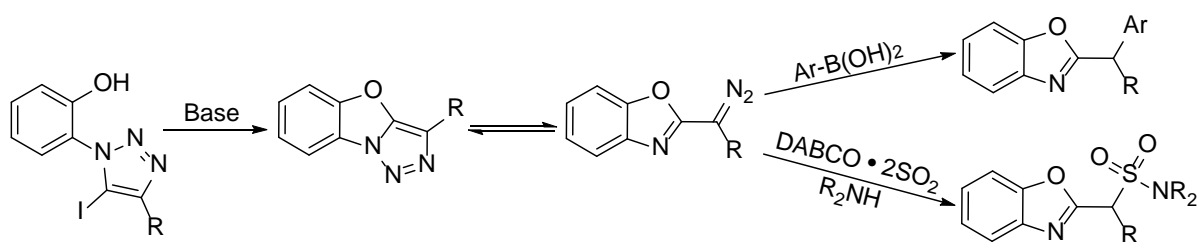
Гевондян А.Г.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

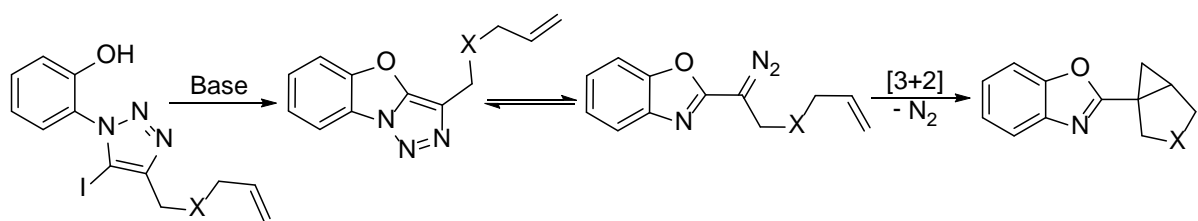
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vit\_arm@mail.ru

Дiazосоединения представляют огромный интерес для органической химии ввиду широкой области применения в синтезе органических соединений. На данный момент известно достаточно большое число источников diaзосоединений, одним из которых являются 1,2,3-триазолы, например, в производных триазолпиридинов [1] и *N*-сульфонилтриазолов [2], способных к таутомеризации с образованием diaзоформы. Нами был предложен новый способ генерации diaзосоединений, основанный на внутримолекулярном нуклеофильном замещении 5-иод-1,2,3-триазолов.



Реакция diaзосоединений, полученных внутримолекулярной циклизацией данных триазолов, с арилборными кислотами позволяет получить ряд 2-( $\alpha$ -арилалкил)бензоксазолов. Аналогичное взаимодействие с комплексом DABCO·2SO<sub>2</sub> в присутствии аминов приводит к образованию сульфамидов, содержащих бензоксазольный фрагмент.



Отдельным направлением перехвата генерируемых diaзосоединений является внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение с последующим элиминированием молекулы азота, ведущее к образованию бициклических структур, содержащих циклопропановый фрагмент.

Список литературы:

1. B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 862–872.
2. P. Anbarasan, D. Yadagiri, S. Rajasekar // *Synthesis*. **2014**, 46, 3004–3023.

## Синтез эфиров 2-карбамоилоксиэтилоксаминовых кислот с потенциальной рострегуляторной активностью

Т.С. Герасимова, А.В. Калистратова\*

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

\*a.kalistratova@inbox.ru

Разработка и создание новых химических средств защиты растений, в частности регуляторов роста растений, является важной совместной задачей органической химии и агробиотехнологии. Большинство регуляторов роста являются фитогормонами или их синтетическими аналогами. Особым классом фитогормонов являются цитокинины. Данные соединения стимулируют цветение и плодоношение у плодовых, сокращают потери урожая, улучшают качество рассады и всхожести семян, повышают устойчивость растений к абиотическим стрессам и болезням.

К регуляторам роста растений антистрессового действия относится карбамат картолин-2. Замена в данной структуре формиатной группы на оксаматную позволяет существенно упростить схему синтеза и исключить использование фосгена. Кроме того наличие дополнительной карбонильной группы может увеличить силу межмолекулярных взаимодействий данных соединений с биомишенями, за счет возможности образования дополнительной водородной связи.

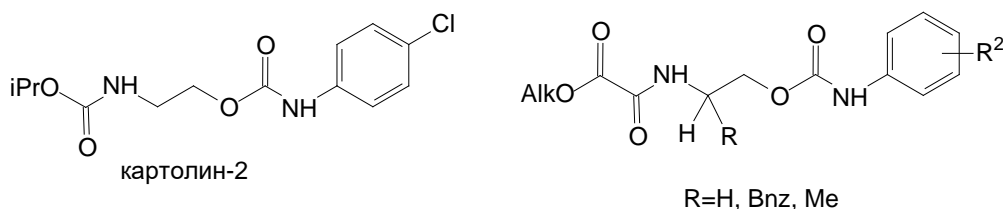


Рисунок 1 – Структурная формула картолина-2 и его оксаматных аналогов

Синтез целевых соединений мы осуществляли по схеме 1, которая позволяет беспрепятственно получать соединения, как на основе аминокэтанола, так и с использованием замещенных аминспиртов, в том числе оптически активных.

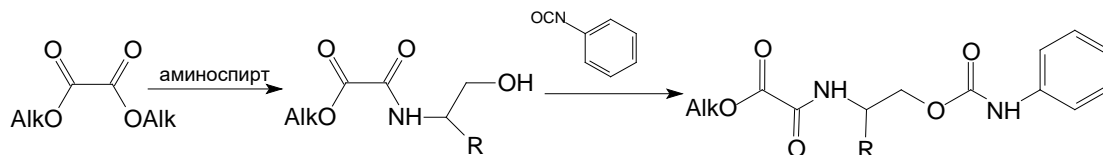


Схема 1 - Схема получения целевых карбаматов, производных щавелевой кислоты.

Некоторые из полученных производных проявили рострегуляторную активность антистрессового типа и синергизм в отношении ряда фитотоксикантов.

**Реакция трифенилсурьмы и трифенилвисмута с ацетилсалициловой кислотой и трет-бутилгидропероксидом**

**Гиричева М.А.**

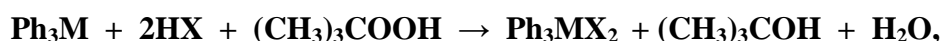
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний*

*Новгород, Россия*

*margir06.05@gmail.com*

Органические производные сурьмы и висмута(V), представляют большой интерес из-за их устойчивости, а также возможности точной настройки как на активность, так и на токсичность соединения варьированием лигандов и органических фрагментов [1,2].

В работе был проведен синтез ацетилсалицилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута. Для синтеза продуктов был использован метод окислительного присоединения, основанный на взаимодействии  $\text{Ph}_3\text{M}$  с трет-бутилгидропероксидом и ацетилсалициловой кислотой в эфире при комнатной температуре [3]:



где  $\text{HX} = 2\text{-AcOC}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (ацетилсалициловая кислота);  $\text{M} = \text{Sb, Bi}$ .

В результате реакции были получены  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AcO-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2$  с  $t_{\text{пл}}=163^\circ\text{C}$  и  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{AcO-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2$  с  $t_{\text{пл}}=161^\circ\text{C}$ . Полученные вещества были перекристаллизованы из хлороформа и петролейного эфира. Строение продуктов подтверждено методами ЯМР и ИК спектроскопии.

Также в работе изучено геометрическое строение синтезированных соединений  $\text{Ph}_3\text{MX}_2$ , для всех структур выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний методом DFT/B3LYP/CEP-31G.

Рассчитанные ИК спектры (распределение потенциальной энергии нормальных колебаний по внутренним колебательным координатам определено с помощью программы Shrink [4]) были сопоставлены с практическими; теоретические значения частот оказались близки к экспериментальным величинам.

**Список литературы:**

1. H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello, T. Gelbrish and M.B. Hursthouse // J. Chem. Soc., Dalton Trans., - 2000. – P. 2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j;
2. A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet, S.M. Da Silva // Molecules, - 2014. – V. 19. – P. 6009-6030; DOI:10.3390/molecules19056009;
3. А.В. Гушин, Н.В. Соколова, М.А. Гиричева, Ю.А. Грачёва // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия», – 2017. – Т. 9. - № 2. – С. 45–49;
4. V.A. Sipachev // J. Mol. Struct., - 2001. – P. 567-568.

## Электронодефицитные 2-азабута-1,3-диены как новые интермедиаты в синтезе $\beta$ -лактамов

Голубев А.А., Сметанин И.А., Агафонова А.В.

Студент (бакалавриат)

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

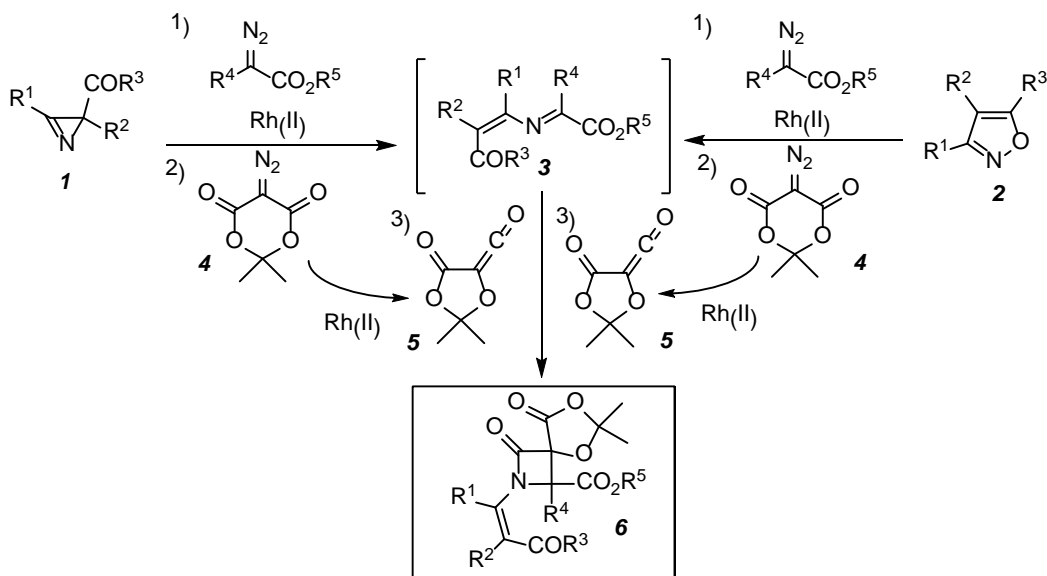
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: argolubev97@yandex.ru

В нашей лаборатории разработан новый метод получения высокофункционализированных  $\beta$ -лактамов из азиринов или изоксазолов через (2+2)-циклоприсоединение по Штаудингеру электронодефицитных 2-азабута-1,3-диеновых интермедиатов. Эта реакция, реализуемая в домино-режиме либо в последовательном режиме, включает реализацию трех стадий:

- 1) карбеноид-медируемое раскрытие азирина/изоксазола в 2-азабута-1,3-диеновое производное **3**;
- 2) генерирование кетена **5** из диазосоединения **4** через перегруппировку Вольфа;
- 3) (2+2)-циклоприсоединение кетена к 2-азабута-1,3-диену **3**.

Возможность использования разных диазосоединений на первых двух стадиях процесса значительно расширяет область применимости реакции. Найдены наиболее эффективные катализаторы для каждого из исследованных диазосоединений и оптимизированы условия реакции. Представленный метод позволяет получать  $\beta$ -лактамы **6** с выходами 30-70%.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-03-00596).

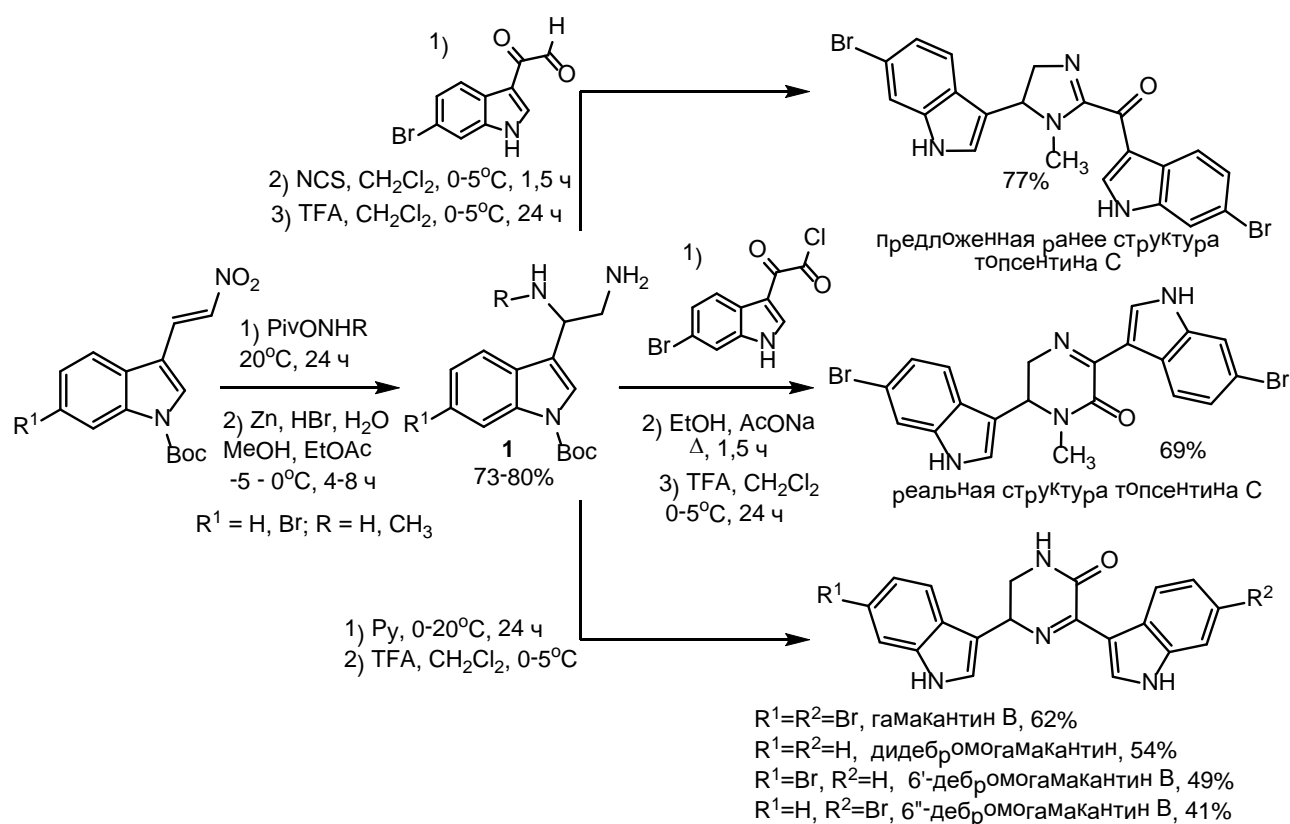
## Разработка общего подхода к синтезу алкалоидов морского происхождения, содержащих (индол-3-ил)этан-1,2-диаминовый фрагмент

**Голубенкова А.С., Белякова С.В.**

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*aleksandra.golubenkova@mail.ru*

Вторичные метаболиты морского происхождения являются объектом пристального внимания исследователей, поскольку среди них могут быть обнаружены новые соединения, обладающие полезной биологической активностью. За последние 30 лет из глубоководных губок была выделена целая серия алкалоидов, имеющих в своей структуре (индол-3-ил)этан-1,2-диаминовый фрагмент.



Нами предложен новый подход к синтезу (индол-3-ил)этан-1,2-диаминов **1**, содержащих защитную группу при индольном атоме азота, включающий мягкое восстановление продуктов присоединения *O*-пивалоилгидроксиламинов к 3-(2-нитровинил)индолам. Разработанный подход был использован нами для установления структуры топсентина С встречным синтезом, а также для получения алкалоидов класса гамакантина В, включая дебромогамакантины, метод синтеза которых ранее не был опубликован.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00190 а)*

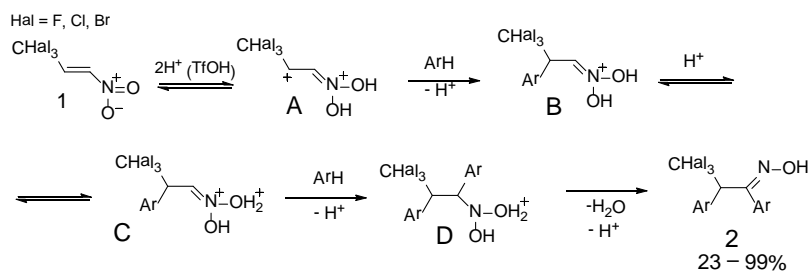
## Электрофильная активация 3,3,3-галоген-1-нитропропенов в трифторметансульфоновой кислоте

Голушко А.А., Санджиева М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

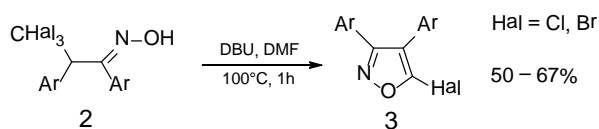
E-mail: golushko.andrew@gmail.com

Нитроалкены являются важными соединениями в органическом синтезе. Реакции нитроалкенов в сильноокислых системах протекают через генерирование O,O-дипротонированных по нитрогруппе форм [1]. Трифторметансульфоновая кислота (TfOH) протонирует 3,3,3-галоген-1-нитропропены **1** с образованием дикатионов **A**. Реакции дикатионов **A** с аренами протекают через промежуточное образование частиц **B**, **C** и **D** с образованием оксимов **2**. Строение некоторых соединений **2** установлено с помощью РСА.



Обнаружено, что некоторые стерически затрудненные оксимы **2** существуют при комнатной температуре в виде атропоизомеров. Их взаимопревращения исследованы методом спектроскопии ЯМР при различных температурах. Установлено стерическое влияние группы CHal<sub>3</sub> на направление присоединения арена.

Из оксимов **2** получены изоксазолы **3**, которые представляют большой интерес вследствие проявляемой такими гетероциклами их биологической активности [2].



[1] A.N. Smirnov, N.A. Aksenov, I.V. Malikova, A.V. Aksenov, *Chem. Het. Comp.* **2014**, 50, 594-618

[2] M.M. Hashem, K.D. Berlin, R.W. Chesnut, N.N. Durham, *J. Med. Chem.* **1976**, 19, 229-239



## Эффективный способ синтеза 1,2,4,5-тетракис(бензимидазол-1-ил)бензола – нового электролюминесцентного материала для OLED

Гопанюк П.Д.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,

Россия, г. Ярославль

E-mail: [polina-gopanyuk@mail.ru](mailto:polina-gopanyuk@mail.ru)

Трис- и тетракис(гетарил)бензолы находят широкое применение при производстве OLED устройств, так как обладают активной фото- и электролюминесценцией [1-2].

С целью расширения структурного разнообразия данных материалов было проведено получение не описанного в литературе 1,2,4,5-тетракис(бензимидазол-1-ил)бензола. В качестве базовой структуры использовали 1,5-дихлор-2,4-динитробензол, в котором, как было установлено ими ранее, возможно замещения всех функциональных групп в ходе реакции  $S_NAr$  при взаимодействии с PhSH. Данный факт объясняется тем, что тиофенильный радикал активирует процесс замещения  $NO_2$ -группы [3]. Бензимидазольные фрагменты в молекуле нитроарена обладают схожим действием [4]. Реакцию проводили при 140°C в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$ . Было проведено исследование по влиянию температуры и времени реакции на протекание реакции  $S_NAr$ . Оказалось, что синтез 1,2,4,5-тетракис(бензимидазол-1-ил)бензола проходил при более низкой температуре (110°C), чем при реакции с тиофенолом (140°C). Выход продукта составил 94%.

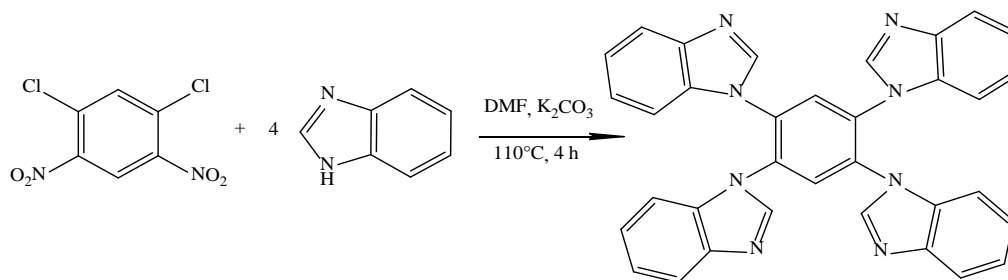


Схема 1. Синтез 1,2,4,5-тетракис(бензимидазол-1-ил)бензола

В дальнейшем планируется изучение люминесцентных свойств нового тетракис(гетарил)бензола и получение на его основе новых OLED с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

### Список литературы:

- [1] Biju S., Xu L.J., Sun C.Z., Chen Z.N. *J. Mater. Chem. C*, **2015**. V.3 (22). P. 5775-5782.
- [2] Kumar S., An C.C., Sahoo S., *J. Mater. Chem. C*. **2017**. V.5 (38). P. 2048-2952
- [3] Beck J.R., Yahner J.A. *J. Org. Chem.* **1978**. V.43 (10). P. 9854-9864.
- [4] Fekner T., Gallucci J., Chan M.K. *Org. Lett.* **2003**. V.5 (25). P. 4795-4798.

**Разработка и синтез новых низкомолекулярных тераностических агентов на основе N-ацетилгалактозамина для направленной доставки в клетки печени**

**Гонко В.В., Чупров А.Д.**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

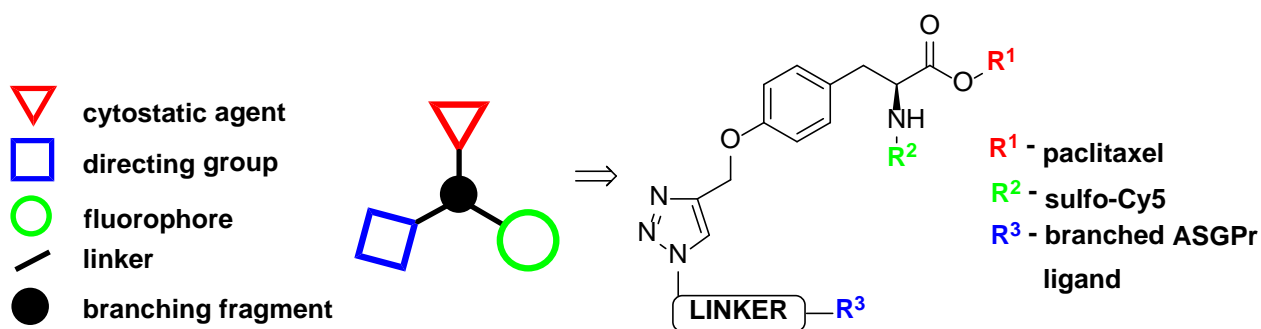
*химический факультет, г. Москва, Россия*

*E-mail: gopko.vlad@gmail.com*

Гепатоцеллюлярная карцинома (рак печени) - заболевание, характеризующееся быстрым течением и низким процентом выживаемости пациентов, в связи с чем ранняя диагностика и направленная терапия является первоочередной задачей при лечении данного заболевания.

Новым перспективным направлением в современной медицинской химии является разработка тераностических агентов – веществ, сочетающих в себе как терапевтические, так и диагностические свойства.

Наличие на поверхности опухолевых клеток печени асиалогликопротеинового рецептора (ASGPr) позволяет осуществлять направленную доставку лекарственных и диагностических средств в пораженные ткани с использованием специфичных лигандов, содержащих остатки N-ацетилгалактозамина [1]. Таким образом, тераностическими агентами, обладающими направленным на гепатоцеллюлярную карциному действием, могут выступать молекулы следующего принципиального строения (схема ниже).



Настоящая работа посвящена синтезу специфичных к клеткам печени тераностических агентов, исследованию их физико-химических и биологических свойств.

**Литература:**

1. D'Souza A.A., Devarajan P.V., *J. Control. Release.*, **2015**, 203, 126.

## Изменение прототропных и флуоресцентных свойств стироловых красителей в комплексах с кукурбитурилами

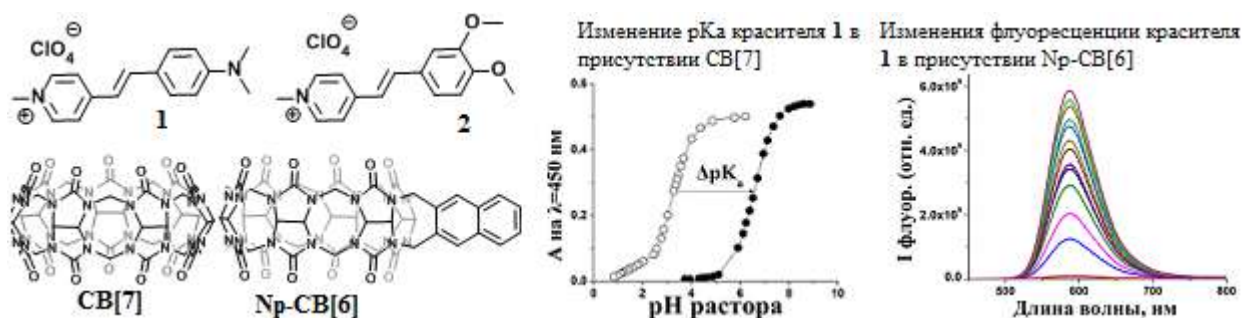
*Грачев Александр Игоревич*

*студент*

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

*E-mail: al.grachev@mail.ru*

Инкапсулирование органических молекул в полость макроциклического хозяина часто сопровождается модификацией химических и физических свойств гостевых молекул. Супрамолекулярная стратегия находит обширное применение в таких областях органической и биоорганической химии, как создание флуоресцентных сенсоров, систем для визуализации биообъектов и адресной доставки лекарств [1]. Среди различных классов синтетических рецепторов особое место занимают кукурбитурилы, которые обладают высоким сродством к катионным молекулам и драматическим влиянием на свойства хромофоров.



Данная работа посвящена изучению комплексообразования стироловых красителей **1** и **2** с кукурбит[7]урилом (CB[7]) и нафтил-кукурбит[6]урилом (Np-CB[6]) в водном и буферном растворах. Проведенное исследование показало, что инкапсуляция вызывает повышение рКа амино-группы красителя **1** ввиду сдвига прототропного равновесия в системе. Кроме того, для красителя **1** наблюдалось значительное увеличение квантового выхода флуоресценции в 11 раз при связывании с кукурбит[7]урилом и 200 раз – с нафтил-кукурбит[6]урилом. Установлено, что на основе комплекса краситель – нафтил-кукурбит[6]урил возможно создание системы с переносом энергии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00423 А.

### Литература

1. Peng H. Q. et al. Biological applications of supramolecular assemblies designed for excitation energy transfer // Chemical reviews. – 2015. – V. 115. – №. 15. – P. 7502-7542.

## Получение агонистов рецептора свободных жирных кислот GPR40, содержащих фрагмент 5,6,7,8-тетрагидро-1,6-нафтиридина

Гришина М.Ю., Бахолдина А.Г.

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

e-mail: [milana.grishina@yandex.ru](mailto:milana.grishina@yandex.ru)

В настоящее время по всему миру стоит остро проблема по созданию препаратов для лечения сахарного диабета II типа (СД II). Одним из многообещающих подходов для ее решения является поиск эффективных агонистов рецептора GPR40.

Известно, что соединения содержащие фрагмент 3-[4-(бензилокси)фенил]пропановой кислоты являются потенциальными агонистами рецептора GPR40, а периферийное окружение данного фармафора сказывается на селективности и константе связывания с рецептором [1]. Ранее нами был предложен метод параллельного синтеза потенциальных агонистов GPR40 на основе процедуры восстановительного аминирования альдегида **4** с аминами различного строения.

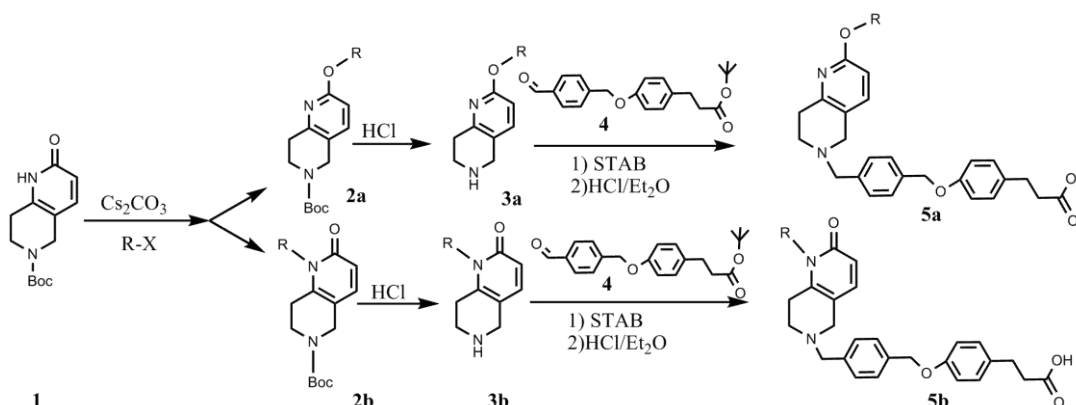


Схема 1: Общая схема синтеза.

Целью данной работы было создание библиотеки соединений содержащих тетрагидронафтиридиновый фрагмент **5a-b**. Гетероциклические амины **3a-b** получали, разделяя хроматографически продукты N- и O- алкилирования исходного билдинг-блока **1** (Схема 1). Дальнейшая процедура восстановительного аминирования и удаления трет-бутильной защитной группы давало целевые кислоты **5a-b**.

### Литература

1. Krasavin M., Lukin A., Bagnyukova D. et all. Polar aromatic periphery increases agonist potency of spirocyclic free fatty acid receptor (GPR40) agonists inspired by LY2881835// European Journal of Medicinal Chemistry – 2017 – V. 127- P. 357-368.

**Синтез нового гетероциклического оксима на основе  
4а,5в,10,12-тетраазаиндено[2,1-в]флуорен-5,11-диона**

**Громова Д.А.**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,*

*Россия, г. Ярославль*

*e-mail: [iveco1996@yandex.ru](mailto:iveco1996@yandex.ru)*

Известно, что азотсодержащие гетероциклические оксимы являются перспективными соединениями для разработки новых лекарственных средств. Они обладают различными фармакологическими свойствами: противомикробными, противосудорожными, антиаритмическими, обезболивающими [1-2].

При этом количество известных гетероциклических соединений, содержащих имидазольные циклы с узловыми атомами азота и оксимную функциональную группу, крайне ограничено. Поэтому нами был разработан эффективный способ синтеза неопisanного в литературе 4а,5в,10,12-тетраазаиндено[2,1-в]флуорен-5,11-диона монооксима (2) (рис. 1), который в дальнейшем предполагается использовать для разработки новых терапевтических препаратов.

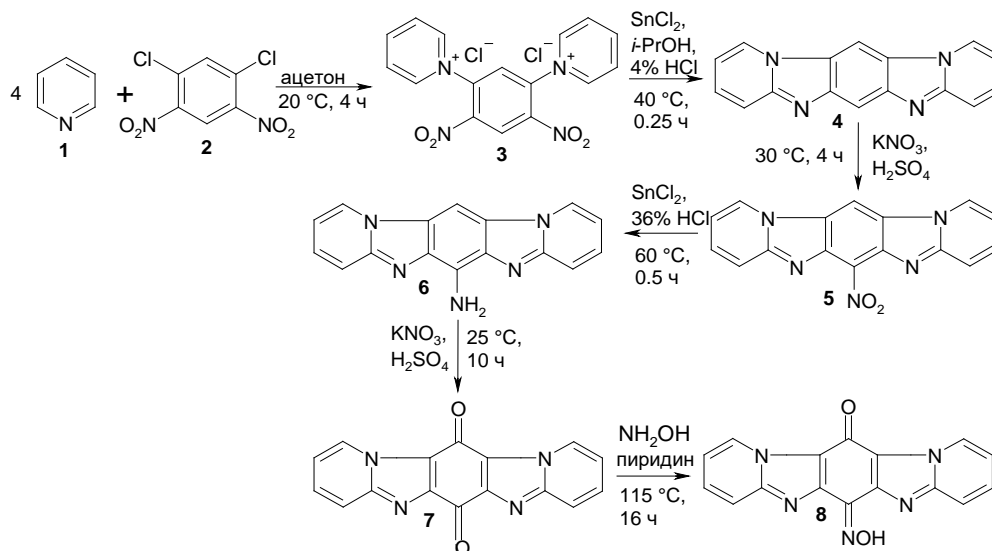


Рис. 1 – Схема синтеза 4а,5в,10,12-тетраазаиндено[2,1-в]флуорен-5,11-диона монооксима

Структура конечного продукта и промежуточных соединений была изучена с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

#### Литература

1. E. Abele. Indole and isatin oximes: synthesis, reactions, and biological activity / E. Abele, R. Abele, O. Dzenitis, E. Lukevics // Chem. Heterocycl. Compd. – 2003. – V. 39(1). – P. 3-35.
2. E. Abele. Recent advances in the chemistry of oximes / E. Abele, E. Lukevics // Org. Prep. Proced. Int. - 2000. – V. 32(3). – P. 235-264.

# Новые цитотоксические агенты на основе координационных соединений меди с производными 2-алкилтио-5-пиридилметил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-онов

Гук Д. А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

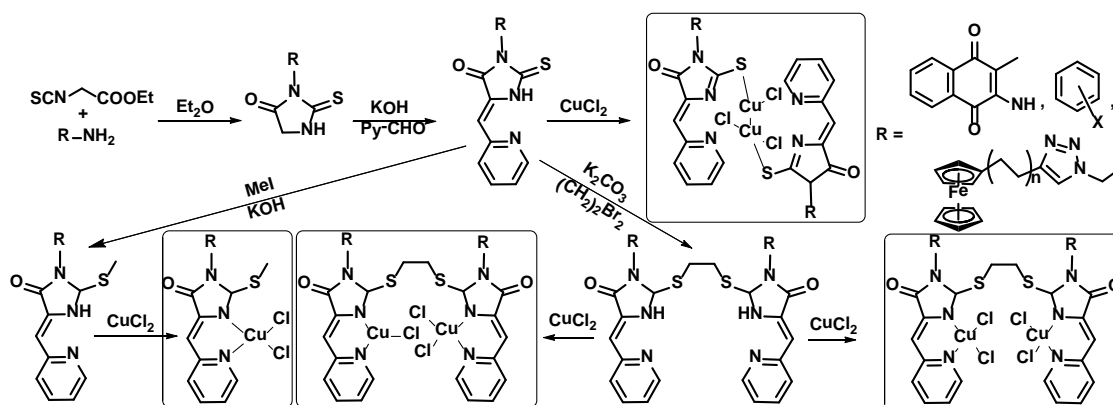
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dmh200949@gmail.com

По данным ВОЗ на 2017 год онкологические заболевания остаются одним из ключевых факторов заболеваемости и смертности в мире[1]. Повышение селективности платиновых препаратов к опухолевым тканям лишь косвенно решает проблему их высокой общей токсичности, приводящей к развитию тяжелых побочных эффектов химиотерапии. Вследствие этого актуальной задачей является поиск новых цитотоксических координационных соединений на основе биогенных металлов, по определению обладающих меньшей общей токсичностью.

Одним из достоинств координационных соединений меди для противоопухолевой терапии является широкий спектр механизмов цитотоксической активности.

В рамках данной работы были синтезированы 4 серии координационных соединений меди на основе 2-тиогидантоинов, содержащих в третьем положении редокс-активные фрагменты ферроцена и менадиона, а также производные *орто*-/*пара*- замещенных анилинов. Полученные координационные соединения способны интеркалировать ДНК и инициировать циклические окислительно-восстановительные процессы в клетках, ведущие к генерации активных форм кислорода.



Для координационных соединений определены потенциалы восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^{1+}$ , а также выявлены зависимости «структура – редокс-потенциал - цитотоксическая активность», позволяющие осуществить выбор соединений-лидеров для дальнейшей модификации и разработки терапевтического агента без проведения биологических испытаний.

## Литература:

1. WHO Cancer, Fact sheet, updated February 2017.

## Реакционная способность гидридных комплексов иридия при взаимодействии с нитрилами и изонитрилами

Гуляева Е.С.

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

E-mail: elenor.kagami@gmail.com

Комплексы переходных металлов на основе пинцетных лигандов являются эффективными катализаторами различных процессов [1]. Координация нитрилов на металле может способствовать как активации связи  $C\equiv N$  для нуклеофильной или электрофильной атаки, так и образованию устойчивого координационного комплекса с незатронутой тройной связью [2]. Для определения влияния пинцетного лиганда на реакционную способность гидридо-хлоридов иридия были изучены взаимодействия  $[(^tBuPCP)IrH(Cl)]$  (1) [3],  $[(^tBuPOCOP)IrH(Cl)]$  (2) и  $[(^tBuPOCOP)(CO_2Et)IrH(Cl)]$  (3, схема 1) с различными нитрилами и изонитрилами. Исследования методами ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии в широком диапазоне температур (290-190 К) позволили экспериментально определить структуру образующихся комплексов и их термодинамические характеристики. Установлено влияние стерических и электронных эффектов пинцетных лигандов на реакционную способность данных соединений.

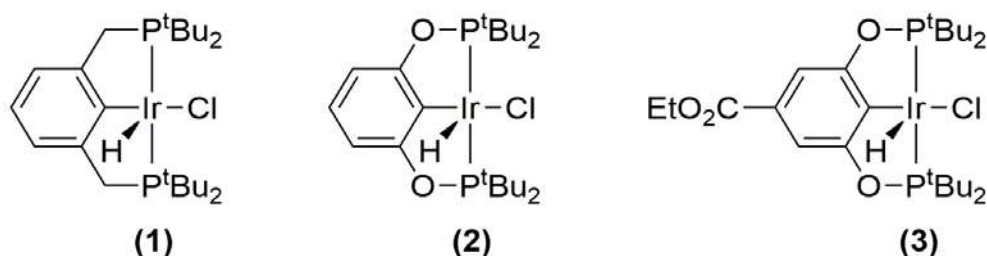


Схема 1

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-13-00801.

### Литература

1. Van Der Boom M. E., Milstein D. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation //Chemical reviews. 2003, №103(5). p. 1759-1792.
2. Kukushkin V. Y., Pombeiro A. J. L. Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles //Inorganica chimica acta. 2005, №358(1). p. 1-21.
3. Titova E. M. et al. Mild activation of IrCl bond upon the interaction of pincer iridium hydride ( $tBuPCP$ ) IrH (Cl) with acids and bases //Journal of Organometallic Chemistry. 2017, №827. p. 86-95.

## Синтез циклических карбонатов в присутствии гетерогенного катализатора

**ZnCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аммониевой соли**

*Двуреченская Е.Г.*

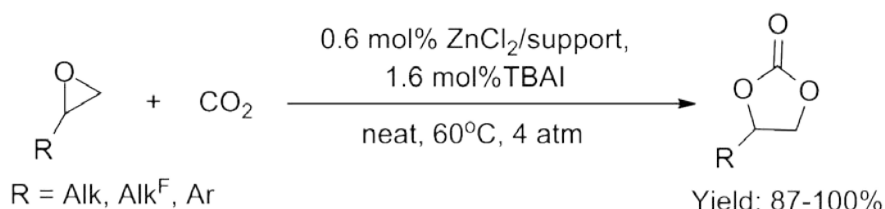
*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический*

*факультет, Москва, Россия*

*e-mail: [klassikakitty@rambler.ru](mailto:klassikakitty@rambler.ru)*

Среди реакций с участием CO<sub>2</sub>, направленных на синтез полезных органических соединений, особое значение имеет превращение эпоксидов в карбонаты [1]. Одним из видов катализаторов для данной реакции являются кислоты Льюиса, в том числе в комбинации с аммонийной солью [2]. Гетерогенные катализаторы гораздо менее изучены, обычно недостаточно активны и требуют жёстких условий [3].

В данной работе при сравнении активности льюисовых кислот и основанных на них гетерогенных каталитических систем на различных подложках самым эффективным катализатором оказался ZnCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такая система является доступной, дешёвой, легко отделяемой от реакционной смеси, работает в довольно мягких условиях (60<sup>0</sup>C, 4 атм) и не требует растворителя. Было изучено влияние температуры, давления и сокатализатора на реакцию, получены кинетические профили реакций синтеза карбонатов стирола и пропилена. Катализатор вместе с аммонийной солью можно использовать повторно в течение пяти циклов без потери активности. Был получен ряд циклических карбонатов, в том числе фторированных, с высокими выходами.



## Литература

1. Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis // Nature Communications 2015, 6:5933.
2. Kisch H., Millini R., Wang I.-J. Preparation of Cyclic Carbonates from Oxiranes and Carbon Dioxide in the Presence of Bifunctional Catalysts // Chem. Ber. 1986, №119, p. 1090–1094.
3. Ugale B., Dhankhar S.S., Nagaraja C.M. Exceptionally Robust In-Based Metal–Organic Framework for Highly Efficient Carbon Dioxide Capture and Conversion // Inorg. Chem. 2016, №55, p. 9757–9766.



## Новые производные имидазолидинона – потенциальные регуляторы роста растений

Демидов Ю.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

demiddinamit@mail.ru

В наше время использование регуляторов роста растений является неотъемлемой частью сельского хозяйства. Они способствуют повышению устойчивости культурных растений к биотическим и абиотическим факторам и к действию фитотоксикантов. К регуляторам роста растений относится картолин-2, а также синтезированные в РХТУ им. Д.И. Менделеева его аналоги [1] (Рисунок 1).

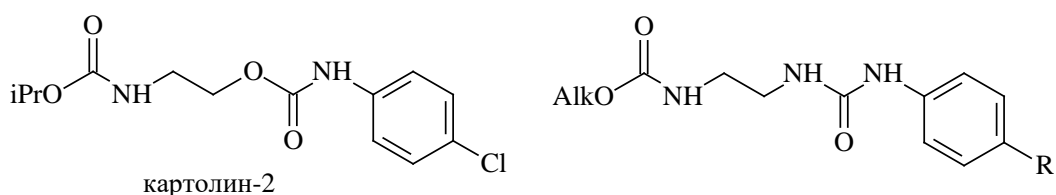


Рисунок 1 – Фитоактивные соединения с карбаматными и карбамидной группами

В продолжение разработок новых эффективных регуляторов роста растений, нами был получен ряд производных, содержащих мочевиновые и карбаматные функциональные группы, разделенные этиленовым мостиком. Полученные соединения являются структурными аналогами фитоактивной этилендимочевины с имидазолидиноновым фрагментом, проявляющей защитные свойства в отношении оксидативного стресса клеток [2] (Рисунок 2), что позволяет предположить наличие у полученной нами серии карбаматов аналогичных свойств.

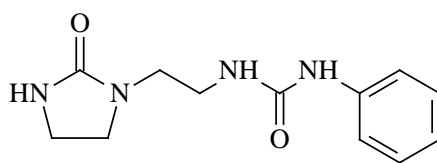


Рисунок 2 – Структурная формула этилендимочевины (EDU)

Большим преимуществом полученной нами группы соединений является их технологическая доступность.

### 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
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.

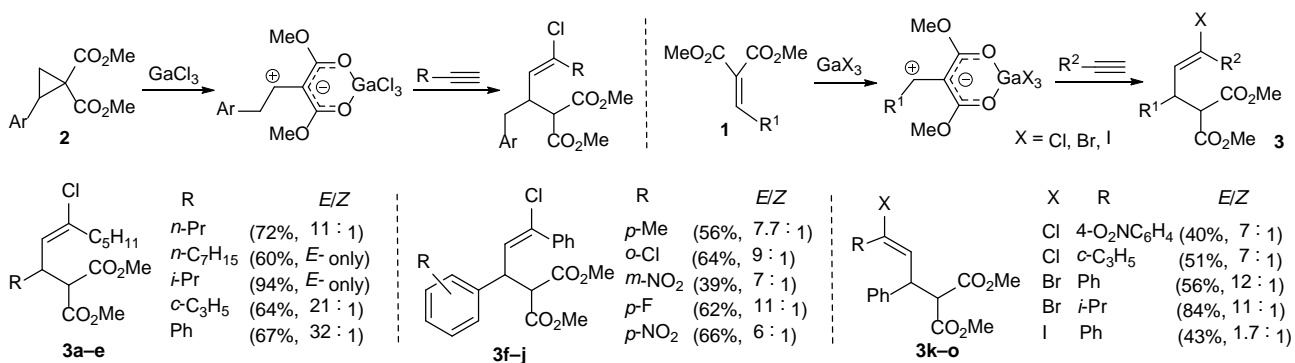
## Взаимодействие алкилиден- и арилметиленмалонатов с алкинами при активации кислотами Льюиса

Денисов Д. А., Потапов К. В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва

E-mail: dmitrydenisov47@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) при взаимодействии с кислотами Льюиса способны раскрывать циклопропановое кольцо, образуя 1,3- и 1,2-цвиттер-ионы. Широкие возможности для дальнейшего перехвата этих интермедиатов делают ДАЦ перспективными соединениями для органического синтеза. Особую ценность представляют 1,2-цвиттер-ионы, образующиеся при использовании  $\text{GaCl}_3$ . С учетом этого мы разработали простой способ генерации 1,2-цвиттер-ионов напрямую из соответствующих алкилиден- и арилметиленмалонатов **1** под действием галогенидов галлия (III) и изучили их взаимодействие с алкинами. Оказалось, что этот процесс протекает аналогично реакциям ДАЦ **2** с алкинами, приводя к образованию соответствующих 3-галоаллилмалонатов **3**. Однако в отличие от ДАЦ цвиттер-ионы, генерируемые из метилиденмалонатов **1**, стабильны в растворе и не подвержены димеризации и другим побочным реакциям, обычно сопровождающим превращения ДАЦ [1], что существенно упрощает проведение реакции и позволяет использовать более широкий круг субстратов.



Реакции идут региоселективно, с хорошими выходами и высоким соотношением *E/Z*-изомеров. Кроме того, данный процесс протекает и под действием безводных  $\text{GaBr}_3$  или  $\text{GaI}_3$ . Среди других кислот Льюиса образование соединений **3** наблюдалось лишь при использовании  $\text{EtAlCl}_2$ , однако с более низкими выходами (20–35%).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 14-13-01054-П.

[1] R.A. Novikov, A.V. Tarasova, D.A. Denisov, D.D. Borisov, V.A. Korolev, V.P. Timofeev, Yu.V. Tomilov. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 2724–2738.

## Трехкомпонентный синтез пирано[2,3-f]хроменов

Диденко И.В.

Студент

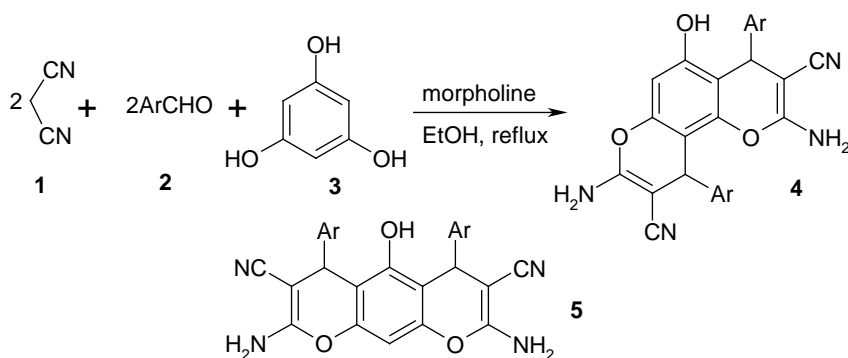
Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,

Краснодар, Россия

Air23.93@gmail.com

Трехкомпонентные реакции малононитрил–альдегид (или кетон)–нафтол/активный фенол, катализируемые основаниями, являются достаточно известными и представляют один из самых эффективных способов получения производных 4H-хромена [1,2]. Однако в литературе отсутствуют упоминания о синтезе 2,8-диамино-4H-пирано[2,3-f]хромен-5-ол-3,9-дикарбонитрилов в условиях трехкомпонентной реакции.

Мы установили, что в условиях основного катализа малононитрил **1** реагирует с альдегидами **2** и флороглюцином **3** (в соотношении 2:2:1) с образованием вышеупомянутых пирано[2,3-f]хроменов **4**, имеющих ангулярное строение. Поскольку в ЯМР спектрах обнаруживается набор из четырех сигналов 4H-пирановых фрагментов, это свидетельствует о неэквивалентности 4H-пирановых протонов в молекуле и о наличии двух диастереомерных пар. Таким образом, продуктам не может быть приписана симметричная линейная структура **5**.



Ar = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-Py, Isatine.

Строение соединений **4** подтверждено данными ИК-спектрофотометрии, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектрометрии, ВЭЖХ-МС.

## Литература

1. Disodium hydrogen phosphate as an efficient and cheap catalyst for the synthesis of 2-aminochromenes / X.-Y. Meng и др. // Synthetic Commun. – 2011. – V. 41 – №. 23. – P. 3477-3488.
2. Silica gel supported polyamine: A versatile catalyst for one pot synthesis of 2-amino-4H-chromene derivatives / R.L. Magar и др.// J. of Mol. Catal. A: Chem. – 2013. – №. 34. P. 118– 124.

## 5-арил-3-замещённые-2-селеноксоимидазолин-4-оны - перспективные антиандрогеновые препараты

*Длин Е. А., Степанова С. П.*

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

[egor.dlin@gmail.com](mailto:egor.dlin@gmail.com)

Одной из самых значительных проблем современной медицины являются онкологические патологии предстательной железы [1]. Возрастающий интерес на сегодняшний день вызывает терапия антиандрогенами. Среди антиандрогеновых препаратов особенно выделяют нестероидные антиандрогены, такие как энзалутамид и нилутамид (рис. 1), так как они, в отличие от стероидных аналогов не вызывают медикаментозной кастрации, и, как следствие, оказываются менее токсичными [3]. Мы предполагаем, что введение атома селена в структуру молекул увеличит их биологическую активность.

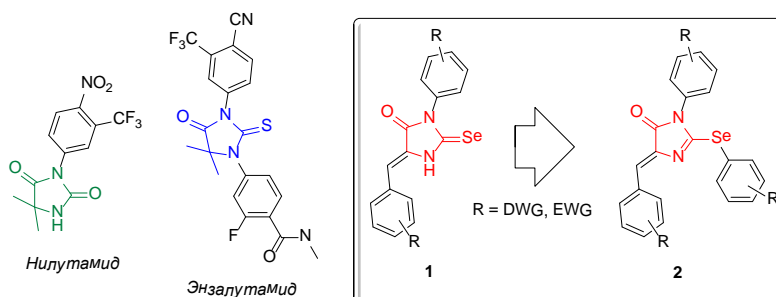


Рисунок 1. Ингибиторы андрогенового рецептора (Нилутамид – Anadron; Энзалутамид – Xtandi) и исследуемые Se-арилированные гидантоины.

Недавно, в нашей лаборатории была разработана методика синтеза новых S-арилированных 5-арил-3-арилиден-2-тиогидантоинов, некоторые из которых показали высокую активность по отношению к клеточным линиям рака предстательной железы [4]. В данной работе были синтезированы селеновые аналоги (2) из полученных нами ранее 3-замещённых-2-селеногидантоинов (1). Полученные препараты, как предполагается, будут проявлять как антиандрогеновую, так и антиоксидантную активность, что в некоторых случаях является важной составляющей противоопухолевой активности.

### Литература:

- [1] Tobias J., Hochhauser D., «Cancer and its management (7th edition)», Wiley-Blackwell, 2015.
- [2] Jung M., Ouk S., Yoo D., Sawyers C., Chen C., Tran C. *J. Med. Chem.* 2010, 53, 2779–2796.
- [3] Корман Д., «Мишени и механизмы действия противоопухолевых препаратов», М.: Практическая медицина, 2014.
- [4] Dlin E.A., Averochkin G.M., Finko A.V., et al. *Tetrahedron Lett.* 57, 2016, 5501–5504

Работа проведена при поддержке РФФ 17-74-10065 и УМНИК 11518ГУ/2017

## Синтез 4-(5-нитрофенилфуран-2-ил)-1,2,3-селенадиазолов

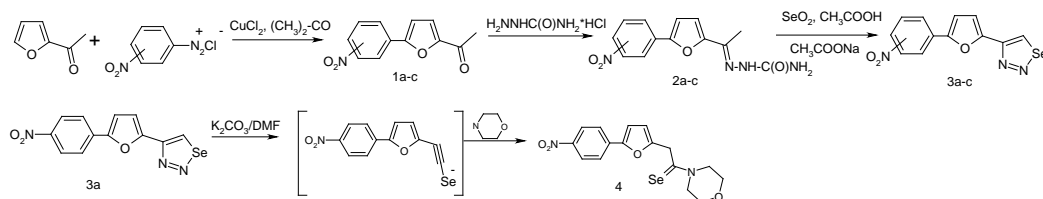
Дмитерко В.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vasilina290797@mail.ru

В последнее время все больший интерес проявляется к гибридным гетероциклическим системам, состоящим из сопряженных гетероароматических фрагментов один из которых  $\pi$ -избыточен, а другой  $\pi$ -дефицитен. 1,2,3-Селенадиазолы- типичные  $\pi$ -дефицитные системы, а хорошим  $\pi$ -донором может служить фурановый цикл. В то же время такая система, состоящая из фуранового и 5-незамещенного 1,2,3-селенадиазольного цикла остается практически неизученной [1].

С целью поиска новых структурных фрагментов, позволяющих стабилизировать систему, мы обратились к синтезу нитрофенильных производных селенадиазолов. Для этого арилированием 2-ацетилфурана по реакции Гомберга-Бахмана в водно-ацетоновой среде были синтезированы продукты 1а-с. При действии семикарбазида в виде гидрохлорида в изопропиловом спирте в присутствии водного раствора ацетата натрия они были превращены в семикарбазоны 2а-с. Обработка последних небольшим избытком диоксида селена в ледяной уксусной кислоте без доступа света привела к селенадиазолам 3а-с. Под действием оснований происходит раскрытие селенадиазольного цикла. Так при действии на селенадиазол 3а морфолина в безводном диметилформамиде в присутствии свежепрокаленного карбоната калия был получен селеноморфолид 4.



1а, 2а, 3а- *p*-NO<sub>2</sub>; 1в, 2в, 3в – *o*- NO<sub>2</sub>; 1с, 2с, 3с – *m*- NO<sub>2</sub>

## Литература

1. Petrov M. L., Lyapunova A. G., Teplyakov F. S., Androsov D. A. 4-Aryl-1,2,3-thia- and selenadiazoles: synthesis, reactivity and applications in heterocyclic chemistry // International Congress on Organic Chemistry. Book of Abstracts. – Kazan. – Russia. – 2011. – P. 470.

## Трифторметилирование фуллеренов в реакциях с дифторбромацетатами щелочных металлов

*Дмитриева В.А.*

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*berounico@gmail.com*

Трифторметилфуллерены – структурно наиболее богатый класс охарактеризованных полипроизводных фуллеренов [1]. Разнообразные мотивы расположения  $\text{CF}_3$  формируют различные  $\pi$ -сопряженные системы на фуллереновом остове, что открывает возможность настраивать их оптические и люминесцентные свойства [2]. Традиционно трифторметилфуллерены получают в гетерогенной реакции между  $\text{CF}_3\text{I}$  и фуллереном при нагревании. Образующаяся сложная смесь производных требует трудоемкой хроматографической очистки, что ограничивает получение индивидуальных соединений в макроколичествах. В настоящей работе предложен альтернативный подход трифторметилирования фуллеренов.

Известно, что дифторхлорацетаты щелочных металлов являются удобным субстратом для генерации *in situ* дифторкарбеноидов для синтеза дифторметанофуллеренов [3]. Однако нами было установлено, что реакция дифторбромацетатов щелочных металлов с фуллереном  $\text{C}_{60}$  приводит к различным продуктам в зависимости от природы щелочного металла. В то время как реакция с дифторбромацетатами Li и Na дает ожидаемые дифторметанофуллерены, в реакциях солей K и Cs обнаружено селективное образование ранее неизвестного соединения  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ . Последнее было выделено и охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ . Принципиальная возможность использования нового подхода для трифторметилирования фуллеренов и их производных была успешно апробирована в реакциях с фуллереном  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n$ . Показано, что реакция протекает с образованием ранее неизвестных соединений  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_3)\text{H}$  и двух изомеров  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)\text{H}$ . Таким образом, был предложен принципиально новый метод региоселективного трифторметилирования фуллеренов и их производных, что открывает возможность препаративного синтеза производных фуллеренов с заданными электронными свойствами.

1. Boltalina O. V. et al. Perfluoroalkylfullerenes // Chem. Rev. 2015. 115, № 2. P. 1051–1105.
2. Castro K.P. et al. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one  $\text{CF}_3$  group matters // J. Phys. Chem. Lett. 2013. 4, № 15. P. 2500–2507.
3. Pimenova A.S. et al. Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes:  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$  and  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ . // Dalton Trans. 2007. 60, № 45. P. 5322–5328.

**Синтез и исследование бис-арильных производных 1,2,4-тиадиазолов в качестве агонистов свободных жирных кислот 1 (FFA1)**

*Добровольская В.А., Бахолдина А.Г.*

*Студент*

*Московский технологический университет, ИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: vickydobrovolskaya@gmail.com*

Сахарный диабет является одним из самых распространённых в мире хронических заболеваний. Одним из перспективных путей лечения данного заболевания является регуляция работы рецепторов, сопряженных с G-белком. Одним из таких рецепторов является GPR40.

Ранее в нашей лаборатории были синтезированы тиадиазольные кислоты с различными заместителями, которые показали умеренную агонистическую активность к GPR40 [1]. Поэтому нами был предложен синтез бис-арильных тиадиазолов, предполагая, что бис-арильный фрагмент при тиадиазольном кольце увеличит агонистическую способность соединений.

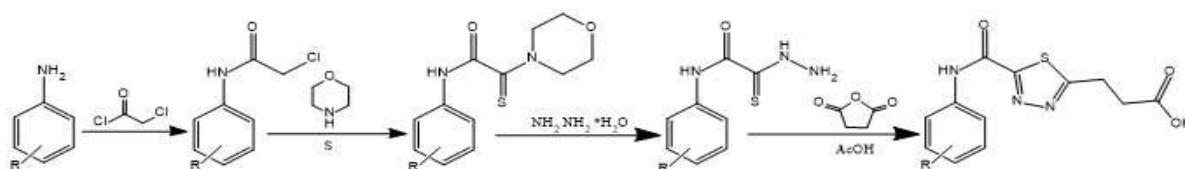


Рис.1 Схема получения производных 1,2,4-тиадиазолов

Бис-арильные производные 1,2,4-тиадиазолов были получены из анилинов четырех стадийным синтезом (Рис.1). Первой стадией синтеза является ацилирование анилинов с получением хлорацилпроизводных. Модификация морфолином и серой и последующая реакция с гидразин гидратом приводит к получению бис-арильных тиагидразидов. Целевые продукты были получены путем взаимодействия тиагидразидов с янтарным ангидридом и одновременной циклизацией в ледяной уксусной кислоте.

Литература

1. Krasavin, M.; Lukin, A.; Bakholdina, A.; Zhurilo, N. Continued SAR exploration of 1,2,4-thiadiazole-containing scaffolds in the design of free fatty acid receptor 1 (GPR40) agonists. // European journal of medical chemistry, 2017, Vol. 140, P. 229–238.

## Синтез 1,10-бис-[(2-стирилхинолин-8-ил)окси]декана

Дозморов С.А.<sup>1,2</sup>, Ли В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

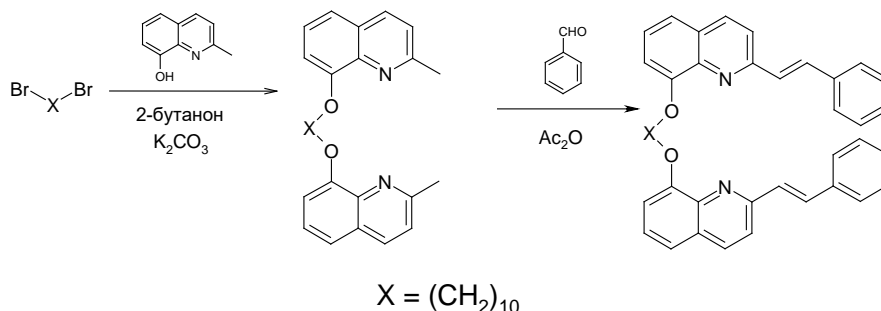
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: sergey\_dozmorov@mail.ru

На основании исследований свойств 1,10-бис-[(2-(2-(пирен-1-ил)-винил)-хинолин-8-ил)окси]декана авторами работы [1] была выдвинута гипотеза о том, что протеканию реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием циклобутанового производного способствует образование эксимеров за счет гидрофобных взаимодействий между пиреновыми фрагментами в основном и возбужденном состояниях.

Для проверки этой гипотезы в данной работе был проведён синтез 1,10-бис-[(2-стирилхинолин-8-ил)окси]декана, содержащего вместо фрагментов пирена фенильные группы, для которых образование эксимеров не характерно.

Синтез целевого соединения был осуществлен в две стадии в соответствии со схемой, приведенной ниже.



На первой стадии по реакции нуклеофильного замещения был получен 1,10-бис-[2-метилхинолин-8-ил)окси]декан, который далее вводился в реакцию конденсации с бензальдегидом. Общий выход целевого продукта по двум стадиям составил 26%. Состав и строение полученного 1,10-бис-[2-стирилхинолин-8-ил)окси]декана были подтверждены данными элементного анализа и совокупностью физико-химических методов исследования (ИК, ЯМР, УФ и масс-спектропии).

### Литература

1. Будыка М. Ф., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н., Ли В. М., Гак В. Ю., Гринева И. А. // *Химия высоких энергий*, 2018, Т. 52, в печати.



**Математическое моделирование и синтез пептидных веществ антитромботического действия**

**Домашева О.Ю.**

**Аспирант**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курский государственный университет», г. Курск, Россия*

*E-mail: Domashevaolga@gmail.com*

Наиболее часто в основе сердечно-сосудистых заболеваний лежит атеротромбоз – процесс патологического тромбообразования, ведущий к инфаркту миокарда и инсульту. Существуют разные методы профилактики и лечения процессов тромбообразования, в том числе создание и применение новых эффективных антиагрегационных препаратов.

Ранее была показана антиагрегационная активность ряда пептидов - блокаторов гликопротеиновых рецепторов тромбоцитов, синтезированных из L – аминокислот [1].

С целью повышения метаболической устойчивости, биодоступности и улучшения фармакокинетических показателей препаратов заданного действия задачей нашего исследования явилось получение комбинированных пептидов, состоящих, как из L, так и из D-аминокислотных фрагментов. Результат компьютерного моделирования показал, что вещества пептидной природы, состоящие одновременно как из L-, так и из D-аминокислотных остатков, по эффективности связывания с молекулами белков интегриновых рецепторов тромбоцитов не уступают ранее полученным L-аминокислотным пептидам.

Нами синтезировано 5 наиболее перспективных, исходя из результатов математического моделирования, соединений пептидной природы. Синтез пептидов выполнен твердофазным способом на автоматическом пептидном синтезаторе Prelude (Protein Technologies) с использованием Fmoc-стратегии. Содержание основного вещества определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс- и УФ-детекцией. Строение синтезированных соединений подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. Оценка биологической активности соединений явится предметом наших дальнейших исследований.

1. Алексеев А.А., Брылев М.И., Королев В.Л., Лоторев Д.С., Лизунов А.Ю., Батуев Е.А., Павлова Л.А. Молекулярное моделирование, синтез и оценка биологической активности новых антагонистов GPIIb/IIIa рецепторов тромбоцитов // Молекулярная медицина – 2013. №5. С. 61-63

## Синтез нового цикlopентенофуллерепа из N-замещенного эндикового ангидрида

Досниязова А.Г.<sup>1</sup>, Мухаметьянова А.Ф.<sup>2</sup>, Ишбаева С.М.<sup>1</sup>,

Атангулов А.Б.<sup>1</sup>, Валиуллина К.А.<sup>1</sup>

Магистрант 1 г.о., Аспирант 2 г.о., Магистрант 1 г.о., Студент 4 курса,

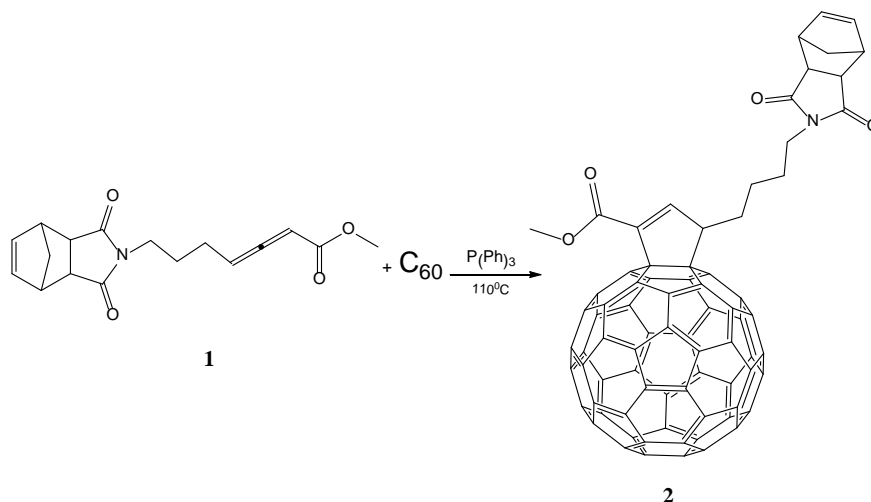
Магистрант 1 г.о.

<sup>1</sup>Баширский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия

Наиболее удобный способ аннелирования к молекуле C<sub>60</sub> пятичленных гомо- и гетероциклических фрагментов – использование процессов [3+2]-циклоприсоединения разнообразных 1,3-диполей. Фосфин-катализируемое [3+2] - циклоприсоединение различных алленоатов к фуллереновому каркасу как диполярофилу приводит к образованию цикlopентенофуллеренов.

Полученный 2,3-диеноат из N – замещенной аминокислоты эндикового ангидрида **1** в присутствии эквимольного количества трифенилфосфина и фуллерепа C<sub>60</sub> приводят к образованию нового цикlopентенофуллерепа C<sub>60</sub> **2** с выходом 40%.



Полученные пятичленные карбоциклические фуллерены C<sub>60</sub> хорошо растворимы в органических растворителях. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм. Строение полученных соединений доказано комплексом физико-химических методов, включающим ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910025-6). Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

## Иницируемое основанием внутримолекулярное образование связи углерод-гетероатом в синтезе гетероциклических соединений

Дубровина А.А., Бугаенко Д.И.

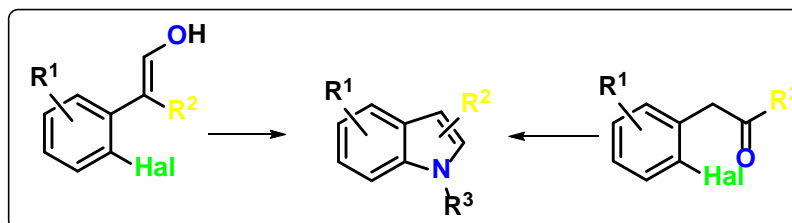
Студент 6 курса, аспирант 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bugad357@yandex.ru

Реакции, катализируемые переходными металлами, находят широкое применение в синтезе разнообразных гетероциклических соединений, которые в свою очередь распространены среди лекарственных препаратов и функциональных материалов. Эффективность таких синтетических методов подтверждена многолетней историей их развития и практического применения, в том числе, и в промышленных целях. Вместе с тем, применение катализаторов на основе переходных металлов сопряжено с рядом недостатков. Во-первых: переходные металлы обладают высокой стоимостью, а необходимые для создания эффективных катализаторов лиганды обычно труднодоступны и их стоимость в ряде случаев может превышать стоимость металлов. Во-вторых: как сами переходные металлы, так и используемые лиганды обладают значительной токсичностью и обнаруживаются в качестве токсичных микропримесей в полученных с их помощью соединениях. С практической точки зрения, последнее обстоятельство представляет собой существенный недостаток при синтезе фармацевтических субстанций. Все это стимулирует поиск альтернативных методов без применения переходных металлов.



Ранее нашей научной группой был предложен эффективный метод синтеза производных индола, основанный на внутримолекулярном образовании связи C–N, при катализе солями меди. Метод позволяет получать N-замещенные производные индола, используя легко доступные ациклические предшественники и первичные амины различного строения.

В представленной работе мы исследовали возможность осуществления такой циклизации без использования катализаторов на основе солей меди. Действительно, применение легко доступных и нетоксичных оснований, таких как K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *t*-BuOK, *t*-BuONa, позволяет осуществить такие циклизации в относительно мягких условиях и с высокими выходами. Метод применим к синтезу широкого разнообразия замещенных индолов, содержащих различные функциональные группы, в том числе синтетически полезные. Основываясь на наших экспериментальных данных, а также на информации, полученной из литературы, мы предполагаем участие свободных радикалов в ключевой стадии образования связи C–N гетероциклической системы. Предложенные нами условия для получения индолов носят общий характер и были успешно применены для синтеза других гетероциклических соединений в результате циклизаций с образованием связей углерод–гетероатом.

## Синтез и идентификация 1,3-пропилен-бис-[4,4'-метилен-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона)]

Дубских В.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия

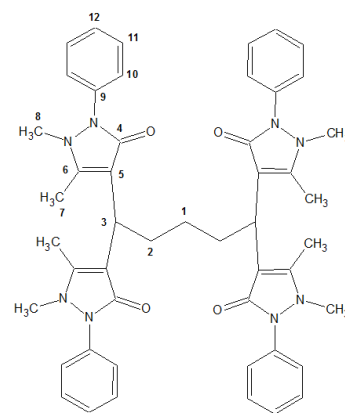
vadim960522@mail.ru

Способность 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолона-3 (антипирина) к реакциям комплексо- и солеобразования с ионами d- и f-металлов определяет его ценность в качестве аналитического реагента. Известно, что производные антипирина, в частности диантипиринметан и его гомологи, позволяют определить более 50 элементов периодической системы [1]. Целью настоящего исследования явилось получение нового бис-бидентатного производного антипирина путем взаимодействия 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолона-3 и пентандиаль-1,5 по реакции электрофильного замещения в  $\alpha$ -положение гетероароматического кольца в условиях кислотного катализа.

Методику синтеза разрабатывали на основе известных методик получения диантипирилметана и его гомологов [2]. Синтез проводили при температуре 80-90 °С в течение 2 часов в среде 2М раствора соляной кислоты при мольном соотношении реагентов 4 : 1. Осаждение продукта синтеза осуществляли путем добавления небольшими порциями в реакционную смесь 270 мл воды и затем 36 мл 25% аммиака. Выход продукта составил 83 % (2,25 г). Очистку вещества осуществляли методом перекристаллизации из этилового спирта.

Определение структуры вещества осуществляли на основании данных масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

ИК спектр (ваз. масло),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1655 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1590 [ $\nu(\text{C}=\text{C}$ , сопряженная с  $\text{C}=\text{O})$ ], 693 [ $\delta_{\text{оор}}(\text{arC-H})$ ], 753 [ $\gamma(\text{CH}_2)$ ]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.16–1.31 м (2H,  $\text{C}^1$ ), 2.03–2.18 м (4H,  $\text{C}^2$ ), 2.24–2.39 с (12H,  $\text{C}^7$ ), 2.81–2.98 с (12H,  $\text{C}^8$ ), 3.56–3.67 т (2H,  $\text{C}^3$ ), 7.19–7.28 к (4H,  $\text{C}^{12}$ ), 7.28–7.37 д (4H,  $\text{C}^{10}$ ), 7.37–7.48 к (4H,  $\text{C}^{11}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.10 ( $\text{C}^7$ ), 26.59 ( $\text{C}^1$ ), 29.19 ( $\text{C}^2$ ), 29.50 ( $\text{C}^3$ ), 35.76 ( $\text{C}^8$ ), 110.22 ( $\text{C}^5$ ), 122.74 ( $\text{C}^{10}$ ), 125.32 ( $\text{C}^{12}$ ), 128.60 ( $\text{C}^{11}$ ), 135.44 ( $\text{C}^9$ ), 154.47 ( $\text{C}^6$ ), 164.87 ( $\text{C}^4$ ). Найдено:  $m/z$  817.4180 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ .  $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{N}_8\text{O}_4$ . Вычислено: 816.9884.



1. Гусев С.И. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Пермь, 1974.
2. Дегтев М.И. Физико-химические свойства антипирина и его производных. Пермь, 2009.

## Синтез 10-членных азаендиринов, конденсированных с бензотиофеном

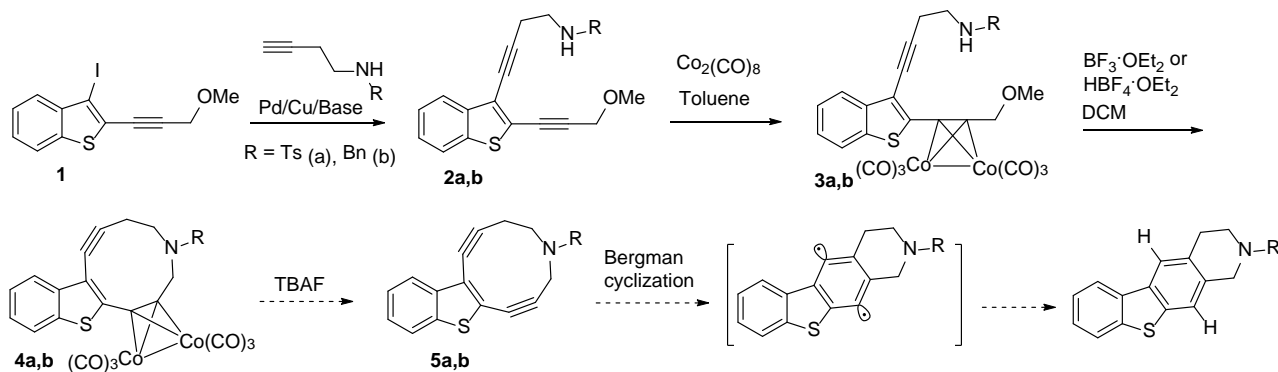
Дьяченко А.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

dyachenko.alexander.spb@gmail.com

Эндириновые антибиотики – природные соединения, вырабатываемые актиномицетами и обладающие противоопухолевой активностью благодаря уникальному строению и механизму действия. Во всех соединениях присутствует (Z)-гекса-3-ен-1,5-дириновая система, включенная в 9- или 10-членный цикл, которая даже при 37 °С способна претерпевать циклизацию Бергмана с образованием 1,4-фениленбирадикалов, повреждающих ДНК.

Данная работа направлена на поиск простых синтетических аналогов эндириновых антибиотиков – 10-членных азаэндиринов, конденсированных с бензотиофеном. В качестве целевых структур нами были выбраны *N*-тозил и *N*-бензилэндирины **5a,b**.



Синтетический подход к обоим циклам **5a,b** основан на реакции Соногаширы иодбензотиофена **1** с *N*-замещенными бут-3-ин-1-аминами для получения ациклических эндиринов **2a,b** и макроциклизации по Николасу  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -комплексов эндиринов **3a,b** с последующей декомплексацией.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -комплексы эндиринов **3a,b** были получены с хорошими выходами и высокой региоселективностью по тройной связи в положении 2 бензотиофена. Макроциклизация по Николасу для *N*-тозил Со-комплекса **3a** под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  протекала гладко, приводя к 10-членному макроциклу **4a** (66%). Для Со-комплекса **3b** выходы в циклизации как под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , так и  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  не превышали 10%, что можно объяснить снижением нуклеофильности *N*-бензил аминогруппы ввиду ее координации с кислотными реагентами. Стадия декомплексации и свойства целевых 10-членных циклов изучаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (17-03-00910) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ (Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества и Образовательный ресурсный центр по направлению химия).

# Изостерическая замена первичного фармакофорного центра адамантилсодержащих мочевины для изменения биохимических свойств ингибиторов sEH

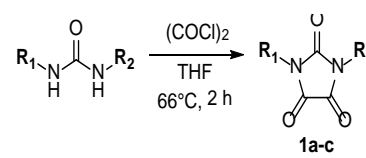
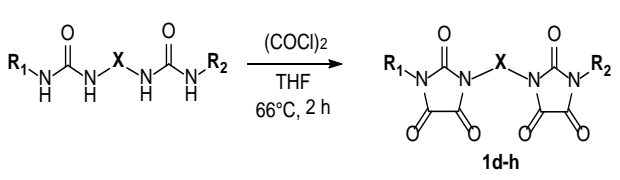
Дьяченко В.С., Бурмистров В.В.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,

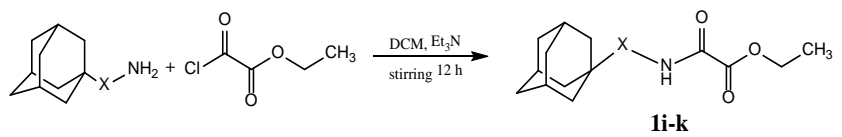
г. Волжский, Волгоградская область, Россия

E-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Растворимая эпоксидгидролаза (sEH) человека участвует в метаболизме эпоксиджирных кислот архидонового каскада, является ключом к терапии социально значимых заболеваний. Несмотря на высокие показатели биологической активности соединений содержащих уреидную группу, их низкая водорастворимость снижает биодоступность. Создание новой фармакофорной структуры посредством изостерической замены уреидной группы, позволит изменить свойства ингибитора. Нами осуществлена изостерическая замена уреидной группы на имидазолидин-2,4,5-трионную группу и получена серия 1,1'-N-бис{3-(адамантан-1-ил)имидазолидин-2,4,5-трионов} (**1a-h**), по следующим реакциям:

		№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Выход, %
		1a			—	77
		1b			—	91
		1c			—	64
		1d				74
		1e				78
		1f				82
		1g				90
		1h				95

Так же получена серия этил[(адамантан-1-ил)алкил(арил)амино]оксоацетатов (**1i-k**) с оксоацетатной фармакофорной структурой, из адамантилсодержащих аминов по реакции:

		№	X	Выход, %
		1i		72
		1j		81
		1k		82

Исследования IC<sub>50</sub> в отношении sEH для серии (**1a-h**) показали результаты от 1,6 до 216,1 (нмоль/л) и от 6703 до 23625 (нмоль/л) для серии (**1i-k**) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 2017-2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ).

## Новый синтез тетрациклической системы

Дяченко И.В.

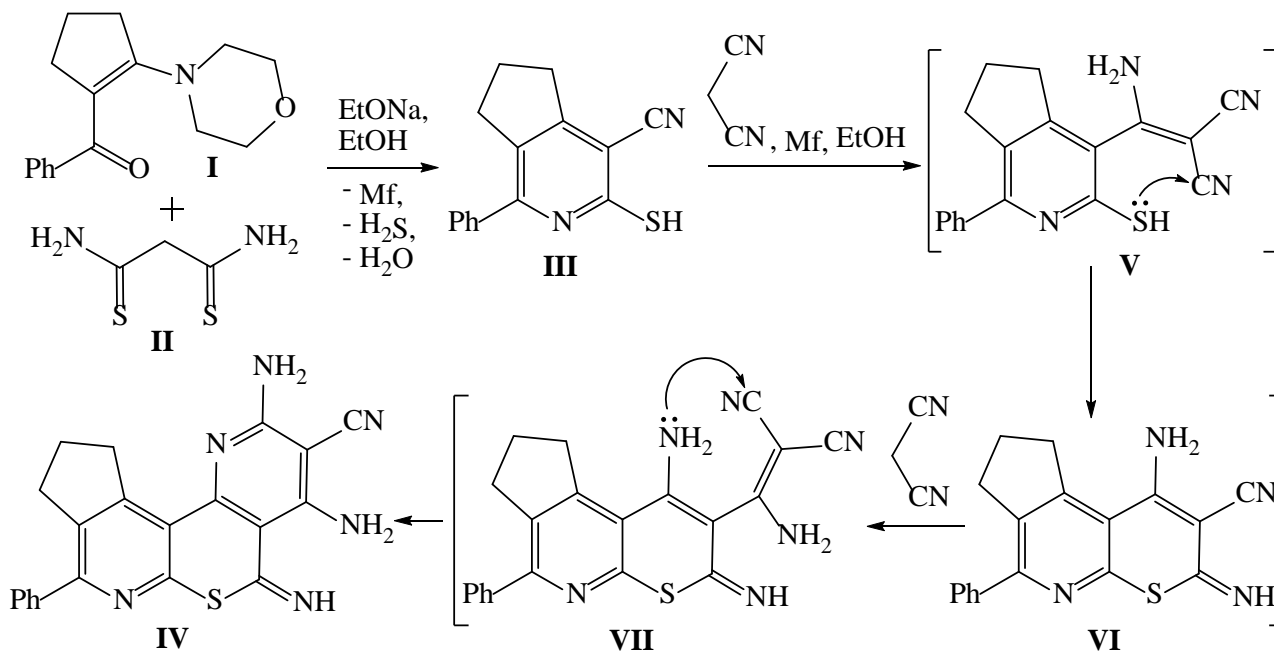
Доцент

Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко,

Факультет естественных наук, Луганск, Украина

E-mail: ivladya87@mail.ru

Гетероциклические соединения, содержащие алицикло[с]аннелированный фрагмент, входят в состав монотерпеновых алкалоидов, большинство из которых используют как лекарственные средства [1]. Учитывая высокий синтетический потенциал данного класса гетероциклов по реакции  $S_NVin$  из соединений **I** и **II** получен замещенный цикlopenta[с]пиридинтион **III**. Взаимодействие его с двукратным избытком малонитрила привело к образованию функционализированной тетрациклической системы **IV**. По-видимому, путь реакции включает образование интермедиатов **V-VII**. Строение синтезированных соединений **III** и **IV** подтверждено данными ИК-, масс-, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ -спектроскопии.



1. Rober N., Hoarau C., Marsais F. Neat total synthesis of six monoterpenic alkaloids of the actinidine series // Tetrahedron, 2007, Vol. 63 (18). P. 3702-3706.

## Новые реакции ксантанового водорода

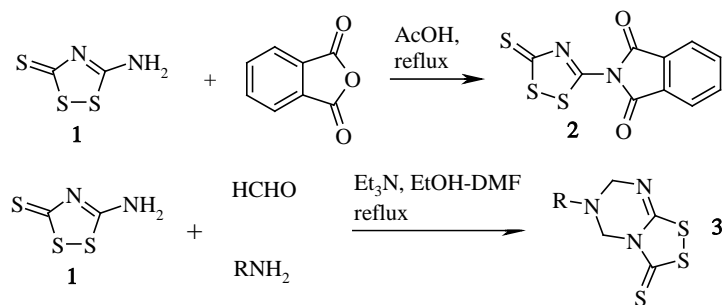
Евмещенко Татьяна Юрьевна

магистр 1 курса

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Российская Федерация

E-mail: evmeshenko.tania@yandex.ru

Ксантановый водород **1** является первым органическим соединением, полученным Фридрихом Вёлером из неорганических исходных реагентов (HCl и тиоцианата ртути) [1, 2]. Благодаря легкости получения, дешевизне и нетоксичности, ксантановый водород нашел достаточно широкое [2,3]. Однако многие реакции и свойства ксантанового водорода **1** остались до настоящего момента не изучены. Нами были изучены некоторые превращения ксантанового водорода. Установлено, что соединение **1** реагирует с фталевым ангидридом с образованием продукта аммонолиза **2**. Было установлено, что в условиях реакции Манниха в слабоосновной среде ксантановый водород аминометилируется первичными аминами и HCHO с образованием новых производных [1,2,4]дитиазоло-симм-триазина **3**.

R = Ar, PhCH<sub>2</sub>.

## Литература

1. Wöhler F. Ueber einige Verbindungen des Cyans (Blaustoffs) // Ann. Phys. 1821, Vol. 69(11), S.271-282.
2. Rys A. Z., Harpp D. N. Xanthane Hydride / e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rn00881/abstract>
3. Жоркин Н.В., Игнатов В.А., Блох Г. А. Строение, физико-химические свойства и применение изонадтиоциановой кислоты (ксантановодорода) и ее производных в качестве ускорителей и вулканизующих агентов. Сообщение 1. Синтез и свойства ксантановодорода // Вопросы хим. и хим. технологии, 1972. С. 176-186.



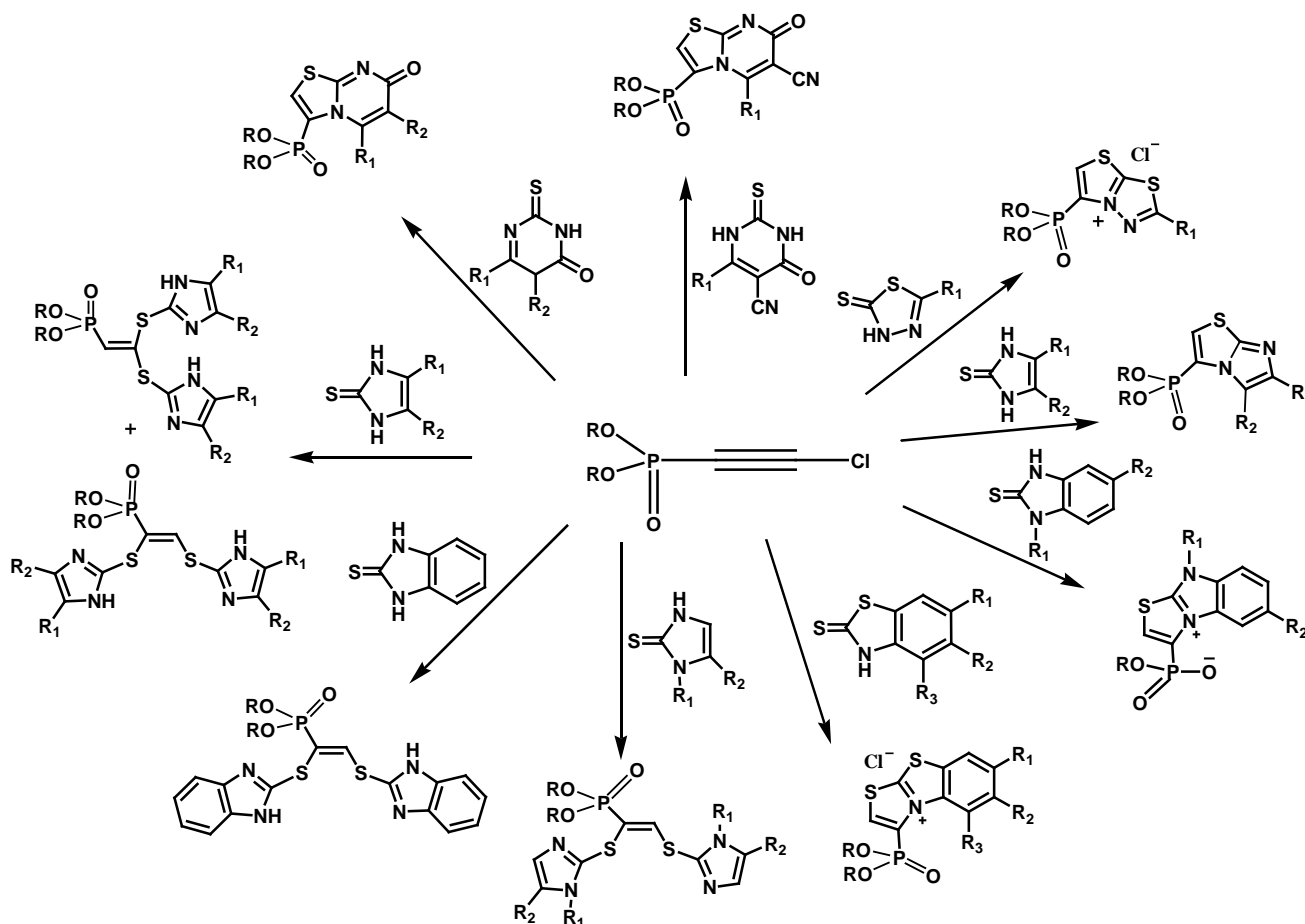
# Новый метод синтеза 3-фосфорилированных тиазольевых систем.

Егоров Д.М., Каскевич К.И., Карцев Д.Д., Петросян А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: [diavoly@mail.ru](mailto:diavoly@mail.ru)

Хлорацетиленфосфонат представляет собой удобный фосфорилирующий агент, способный в мягких условиях взаимодействовать с нуклеофилами. Нами были изучены особенности взаимодействия хлорацетиленфосфоната с различными бинуклеофильными  $\alpha$ -азолтионами. Было показано, что на хемо- и регионаправленность реакции влияет строение исходных бинуклеофилов и условия проведения реакции. Следует отметить, что мажорным направлением изучаемой реакции является циклизация, приводящая к конденсированным 3-фосфорилированным тиазольевым структурам.



# Реакции диэтил-2-(диалкокифосфорилэтинил)-2-ариламиномалонатов при действии основных катализаторов

Егорова А.В.<sup>1, 2</sup>

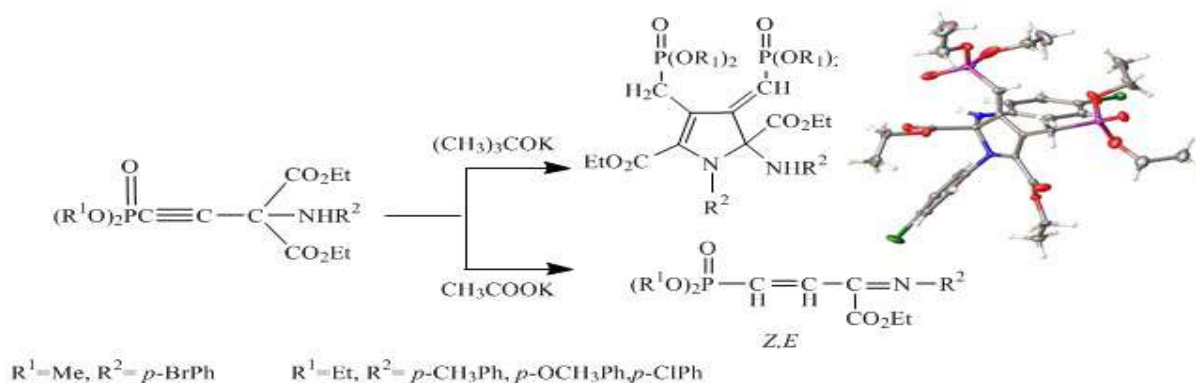
аспирант, сотрудник

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Факультет химической и биотехнология, кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: diekerze54@gmail.com

Недавно нами было показано, что при кипячении диэтил-2-(диалкокифосфорилэтинил)-2-ариламиномалонатов в абсолютном бензоле в присутствии катализатора эфирата трифторида бора проходит внутримолекулярная циклизация с образованием 3-фосфонилованных индолов [1]. В отличие от этого, при воздействии на 2-(аминомалонато)этинофосфонат, основных катализаторов ( $\text{CH}_3\text{COOK}$  или  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ) в полярных абсолютных растворителях (тетрагидрофуран, ацетонитрил, изопропиловый спирт) в качестве основных продуктов реакции образуются оригинальные соединения - дифосфорилованные 2,3-дигидро-1*H*-пирролы и 4-фосфонилованные 1-азабута-1,3-диены.



Работа выполнена в рамках базовой части государственного заказа Минобрнауки России №4.554.2017/8.9, с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00474).

## Литература:

[1] Egorova A.V., Viktorov N.B., Starova G.L., Svintsitskaya N.I., Garabadziu A.V., Dogadina A.V.  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  catalyzed intramolecular cyclization of diethyl 2-(dialkoxyphosphoryl)ethynyl-2-arylamino malonates to 3-phosphonylated indoles. // Tetr. Lett. 2017. Vol. 58. P. 2997–3001.

## Синтез производных изоксазол-5-илпропоксифенил- 1,2,4-оксадиазола с противоэнтеровирусной активностью

**А.П. Егорова**

ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

E-mail: anna.p.egorova@gmail.com

Нами исследован процесс адгезии вирусов к клетке хозяина, и на основе проведённого исследования аминокислотной последовательности белка, формирующего вирусный «каньон», различных серотипов энтеро- и риновирусов, был сконструирован скаффолд изоксазол-5-илпропоксифенил-1,2,4-оксадиазол структуры **1**.

Взаимодействием замещенных бензонитрилов с хлористым пентином в присутствии поташа в метилпирролидоне получают пентилоксибензонитрилы, последовательной обработкой которых сначала избытком гидрохлорида гидроксиламина с поташом в абсолютном спирте, а затем трифторуксусным ангидридом в пиридине замыкают оксадиазольный цикл. Дальнейшее превращение оксадиазолов с оксимами в присутствии триэтиламина в ДМФА приводит к целевым изоксазол-5-илпропоксифенил-1,2,4-оксадиазолам **1** с высокими выходами.

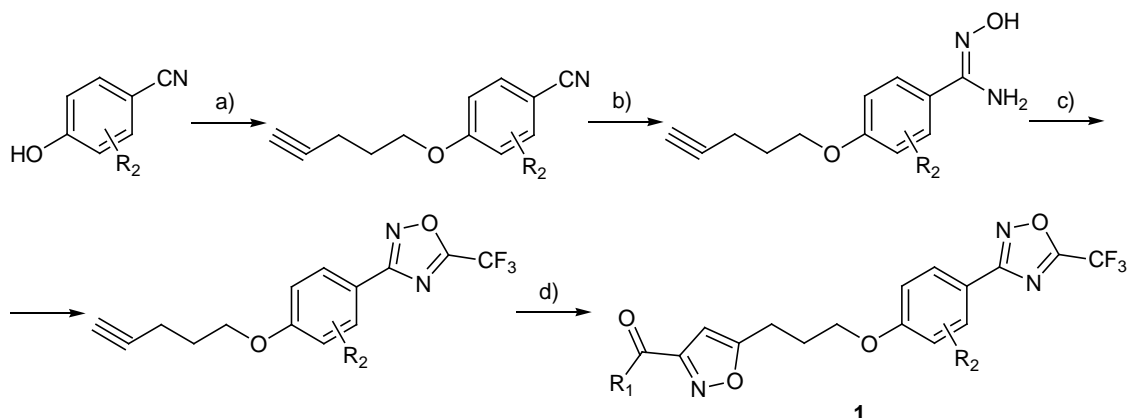


Схема. а)  $K_2CO_3$ , KI, N-МП, 80-90°C; б)  $NH_2OH \cdot HCl$ ,  $K_2CO_3$ , EtOH, кипячение;

в)  $(CF_3CO)_2O$ , пиридин, 80-90°C; д)  $Et_3N$ , ДМФА, 80-90°C

Активность синтезированных соединений была изучена в отношении энтеро- и риновирусов, и ряд производных проявил очень высокую противовирусную ингибирующую способность ( $CC_{50}$  для энтеровирусов  $\sim 10$ -50 нг/мл и для риновирусов  $\sim 10$ -20 нг/мл). ADMET изучен для соединения-лидера, и показаны его «drug-like» свойства. В настоящий момент ведется углубленная работа по синтезу новых производных, изучению взаимосвязи структура-активность и углубленному изучению химиотерапевтических свойств лидирующих соединений.

Работа поддержана грантом РФФИ 17-54-30007\17.

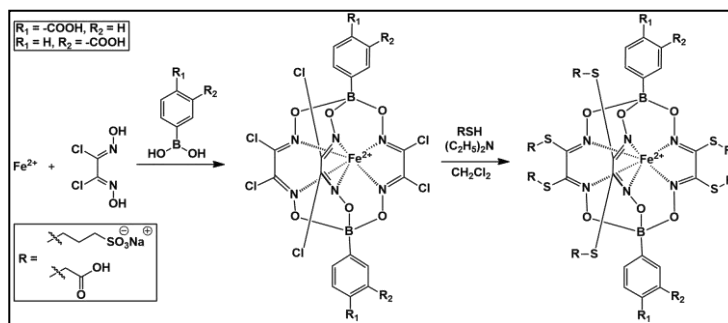
## Синтез функционализированных клатрохелатов железа(II) с терминальными биорелевантными протоно- и ионогенными группами

Едакин Р.О.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: [edakinrom36@gmail.com](mailto:edakinrom36@gmail.com)

Современные тенденции развития лекарств приводят к открытию новых биологических мишеней, включая скрытые аллостерические сайты и (или) связанных с ними макромолекулярные взаимодействия [1]. Понятие топологических препаратов предполагает использование объемных молекул в качестве жестких каркасов для образования многоцентровых супрамолекулярных взаимодействий в свободных полостях или поверхностях белковых молекул. Биологическая активность клатрохелатов ограничена их биодоступностью: многие из них малорастворимы в водных буферных растворах при биологических значениях pH [2].



Для обеспечения более высокой биодоступности клеточных комплексов был синтезирован ряд клатрохелатов железа(II), имеющих от шести до восьми протоно- (или) ионогенных концевых групп. Темплатной сшивкой дихлорглюксима с соответствующими карбоксифенилборными кислотами на матрице иона железа(II) синтезировали *m*- и *p*-карбоксифенилборные гексахлорклатрохелаты в качестве предшественников. Клатрохелаты с терминальными карбоксильными и сульфонатными группами синтезировали по схеме.

Полученные комплексы охарактеризованы элементным анализом, ИК/УФ спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF. Данные комплексы растворимы в ДМСО и воде, что позволяет изучать их биологическую активность.

## Литература

1. Voloshin, Y., Belaya, Krämer, R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. The encapsulation phenomenon: synthesis, reactivity and applications of caged Ions and molecules. Cham, Switzerland: Springer International Publishing. 2017.
2. Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. Recent advances in biological applications of cage metal complexes (a review) // Royal Society of Chemistry Advances. 2015, №5. p. 72621-72637.

**Синтез  $\beta$ -гидроперокси- $\beta$ -пероксолактонов из  $\beta$ -кетозэфиров  
и пероксида водорода**

**Екимова М.В.<sup>1,2</sup>, Виль В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

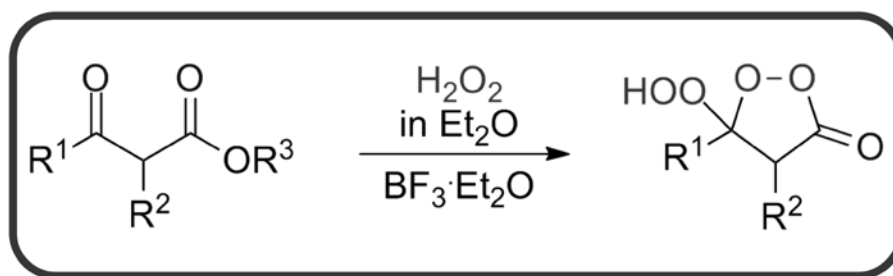
Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Москва, Российская Федерация

e-mail: maria\_ekimova-kiselyova@mail.ru

Открытие артемизинина инициировало новую эру в лечении малярии и других паразитарных заболеваний. Поиск новых лидерных соединений с высокой противомаларийной активностью привел к бурному развитию химии органических пероксидов. Многие структурно более простые циклические пероксиды обнаруживают значительную активность против малярии. В связи с этим проводится разработка удобных, эффективных синтетических подходов к новым циклическим органическим пероксидам.



Разработан селективный метод синтеза ранее недоступных  $\beta$ -гидроперокси- $\beta$ -пероксолактонов из  $\beta$ -кетозэфиров и пероксида водорода [1]. Эффективным катализатором обнаруженного процесса является  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Стоит отметить, что в процессе синтеза происходит необычное превращение - пероксидирование сложноэфирной группы. Получен широкий ряд  $\beta$ -гидроперокси- $\beta$ -пероксолактонов с выходом от хорошего до высокого. Обнаруженный новый класс циклических органических пероксидов может представлять интерес ввиду динамичного развития медицинской химии различных классов органических пероксидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (№ 17-73-10364)

**Литература**

1. V. A. Vil', G. P. Gomes, O. V. Bityukov, K. A. Lyssenko, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A.O. Terent'ev. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, Accepted Article, DOI: 10.1002/anie.201712651.

## Циклометаллированные комплексы иридия(III) с изоцианидными лигандами: синтез, фотофизические и каталитические свойства

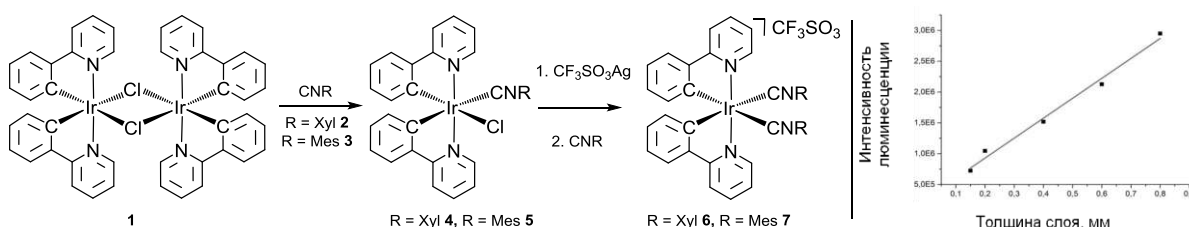
Еремина А.А.

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

[st040551@student.spbu.ru](mailto:st040551@student.spbu.ru)

В последние десятилетия покрытия на основе силикона находят широкое применение в различных областях промышленности [1]. В настоящий момент производство этих покрытий представляет собой металлокатализируемую реакцию гидросилилирования, однако высокая активность используемых катализаторов требует применения ингибиторов и приводит к силиконам с относительно низкой термоустойчивостью [2].

В настоящей работе [3] в рамках проекта, направленного на создание новых высокоэффективных каталитических систем, синтезированы две серии новых изоцианидных комплексов иридия(III). Соединения охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, а также методом монокристалльного РСА. Комплексы люминесцируют в растворе и твердой фазе, а также эффективно катализируют реакцию гидросилилирования в температурном диапазоне 120–180 °С. Полученные в результате силиконы обладают повышенной термической устойчивостью по сравнению с ранее известными, а также проявляют люминесцентные свойства. Благодаря этому удалось разработать метод бесконтактного определения толщины силиконового покрытия.



Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Кинжалову М.А. Исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-33-60123 мол\_а\_дк) и Совета на науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ (МРМИ, РДМИ, МАСВ).

### Литература

1. Paint and Coating Testing Manual, ed. J. V. Koleske, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012
2. D. Troegel and J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1440–1459
3. A. Eremina, M. Kinzhalov et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 5843–5846

Внутримолекулярная перегруппировка гетероциклических *N*-оксидов

Жилин Е.С., Быстров Д.М.

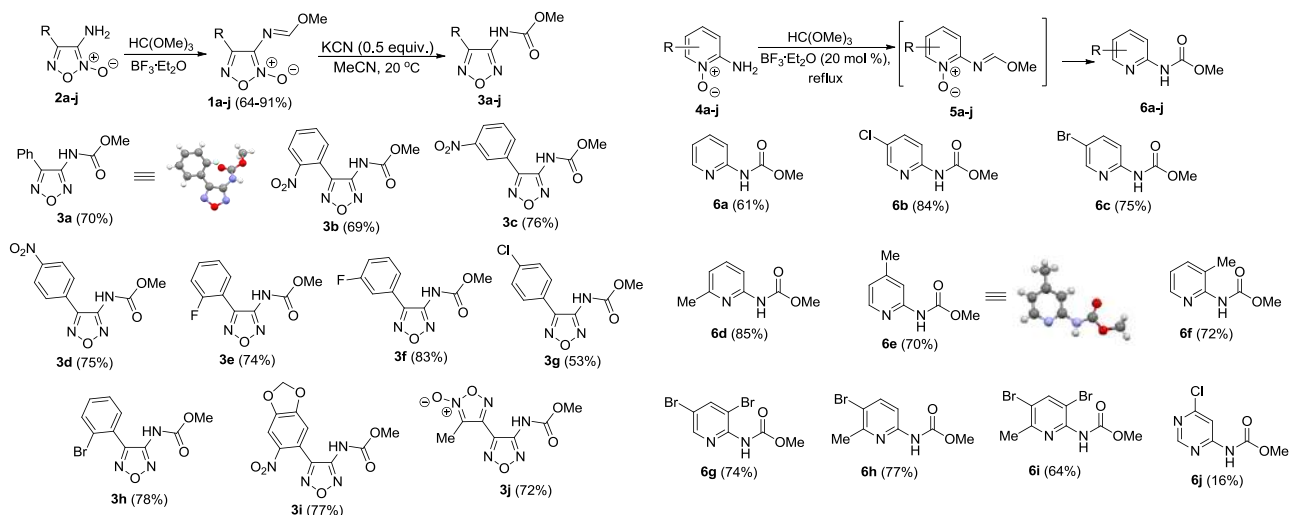
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [chem.zhilin@gmail.com](mailto:chem.zhilin@gmail.com)

Фуроксаны (1,2,5-оксадиазол-2-оксиды) привлекают особое внимание исследователей благодаря их возможному применению в качестве фармакологически активных соединений и компонентов энергоемких составов [1,2]. В ходе изучения вероятных путей функционализации *N*-оксидного фрагмента фуроксанов нами была обнаружена ранее неизвестная перегруппировка иминоэфиров фуроксанового ряда **1**, легко синтезируемых из 3-аминофуроксанов **2**, в фуразанилкарбаматы **3** под действием цианид-иона (схема 1). Обнаруженная перегруппировка была также успешно распространена нами на производные 2-аминопиридин-*N*-оксидов **4a-i** и 2-аминопиримидин-*N*-оксида **4j**. Интересно отметить, что в случае 6-членных гетероциклических *N*-оксидов реакция успешно протекает в отсутствие KCN, что, вероятно, связано с высокой реакционной способностью промежуточно образующихся иминоэфиров **5**, которые *in situ* претерпевают внутримолекулярную перегруппировку в целевые карбаматы **6** (схема 1).

Схема 1



## Литература

- [1] Fershtat L.L., Makhova N.N., *Russ. Chem. Rev.* **2016**, 85, 1097-1145.  
 [2] Fershtat L.L., Makhova N.N., *ChemMedChem* **2017**, 12, 622-638.

## Производные хлорина $e_6$ , иммобилизованные на хитозане

Забалуева Н.А.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,

Москва, Россия

E-mail: natazabalueva@yandex.ru

Препараты на основе природных хлоринов и их производных широко используются в качестве фотосенсибилизирующих агентов для фотодинамической терапии. Однако данные фотосенсибилизаторы имеют ряд недостатков, одним из которых является низкая растворимость в воде [2]. Одним из возможных способов улучшить гидрофильность хлоринов является их иммобилизация на полимерах. Среди природных полимеров хитозан вызвал большой интерес для медицинских и фармацевтических применений благодаря своим биологическим свойствам, таким как биосовместимость, нетоксичность, биodeградируемость [1].

Нами была проведена ковалентная иммобилизация производных хлорина  $e_6$  на модифицированный хитозан с целью улучшения их водорастворимых свойств (рис 1). Присоединение производных хлорина  $e_6$  к полимеру проводили несколькими способами, варьируя спейсерную группу R.

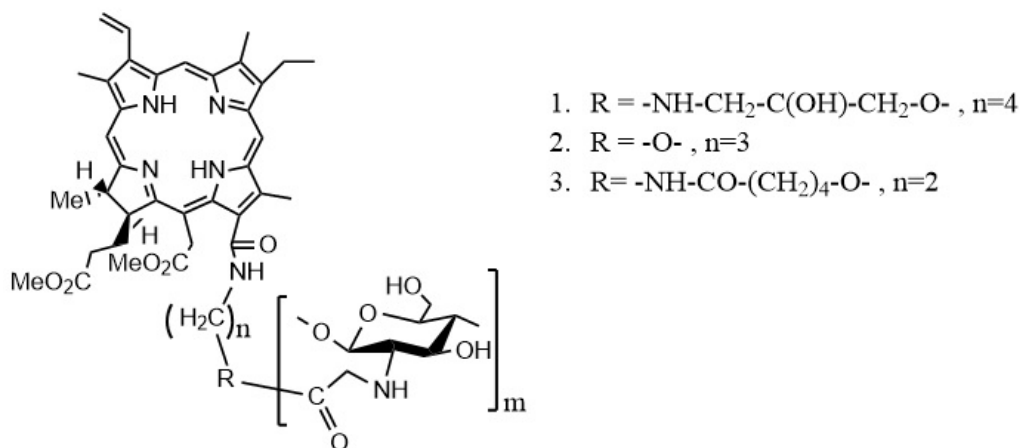


Рис. 1. Иммобилизованные на хитозане производные хлорина  $e_6$ .

## Литература

- Гришин А.А., Зорина Н.В., Луцкий В.И. Хитин и хитозан: химия, биологическая активность, применение. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2014. – С. 29.
- Чан Тхи Хай Иен, Раменская Г.В., Оборотова Н.А. Фотосенсибилизаторы хлоринового ряда в ФДТ опухолей // Российский биотерапевтический журнал. - 2009. – Т.8. – С. 99.



**Докинг моделирование восстановленных берберинов и оценка их биологических свойств.**

**Загребаяев А.Д., Козакевич Е.О., Иванова Я.О., Бучакина Е.А.**

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Qv1psdc@mail.ru

По данным всемирной организации здравоохранения, онкологические заболевания в настоящее время занимают одно из ведущих мест по количеству летальных исходов в мире. Изучение способов лечения подобного страшного заболевания является перспективной задачей. Главной проблемой при лечении злокачественных опухолей является их неконтролируемый и безостановочный рост.

В настоящей работе нами были получены перспективные субстраты на основе алкалоида берберина, которые благодаря структурным особенностям самого фрагмента берберина, а также другим дополнительным заместителям, могут образовывать устойчивые комплексы с молекулами ДНК на промоторных участках.

Нами было проведено докинг моделирование данные которых способны дать представление о механизме связывания субстратов (берберинов) с неканоническими формами ДНК (G-квадруплексы), а также количественно оценить силу их взаимодействия.

В некоторых случаях наблюдается сильный рост константы связывания для комплексов интеркаляционного типа, константа образования комплекса стекингвого типа отличается на несколько порядков. Как известно из литературы о селективности образования комплексов с G-квадруплексами можно говорить если константы образования ( $pK_i$ ) комплексов интеркаляционного типа больше или равна 6, и более констант стекингвого более чем на 2 единицы.

Следовательно, нами были получены перспективные лигандные системы на основе природного алкалоида берберина, которые по результатам проделанного докинга показали достаточно высокую селективность при образовании комплексов с неканоническими фрагментами ДНК.

## Новые гетероциклические экстрагенты для f-элементов

Закирова Г.Г.

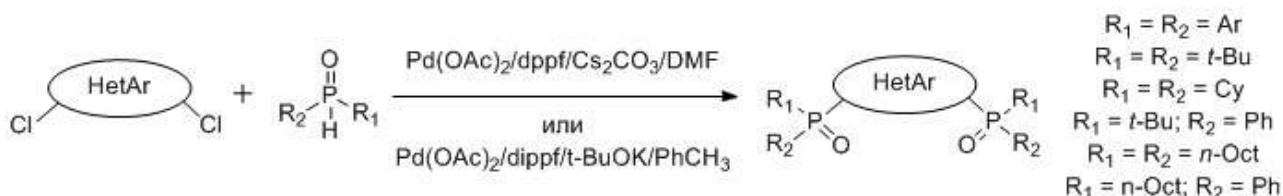
Аспирант

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

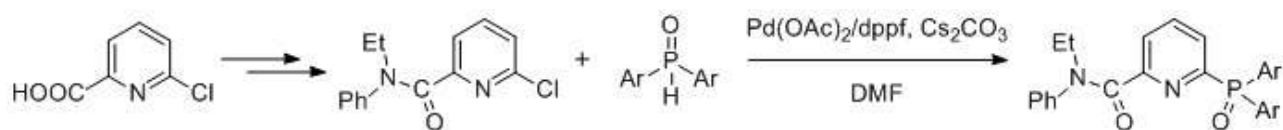
Москва, Россия

E-mail: [gladis\\_z@mail.ru](mailto:gladis_z@mail.ru)

Выделение высокотоксичных изотопов актинидов и лантанидов из отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является важной проблемой ядерной энергетики. Традиционно в радиохимической промышленности выделение радиоактивных изотопов из ОЯТ проводят с помощью экстракционного извлечения. В качестве экстрагентов мы предлагаем новые хелатирующие лиганды, в которых донорными атомами являются азот и кислород. В качестве азотсодержащих каркасов будут использоваться такие ароматические гетероциклы, как пиридин, 2,2'-бипиридил и 1,10-фенантролин. Атомы кислорода в данных лигандах находятся в составе амидных и фосфиноксидных групп. В нашей работе получение полидентатных N,O-хелатирующих лигандов проводилось с помощью Pd-катализируемого кросс-сочетания между дихлорпроизводными гетероциклов и вторичными фосфиноксидами:



Кроме того, нами были получены гибридные лиганды на основе пиридина, где жесткий кислородный атом находится в составе как фосфиноксидной, так и амидной группы:



Были проведены экстракционные испытания для лигандов обоих типов по извлечению и разделению пары Am/Eu. Были получены коэффициенты распределения (D) и селективности (SF). Результаты экстракции показали корреляцию между селективностью и стерическим фактором заместителей на атоме фосфора. Лиганды на основе пиридина с арильными заместителями на атоме фосфора показали высокий коэффициент селективности, что делает перспективным дальнейшее изучение лигандов этого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 16-13-10451.

## Перспективные антиглаукомные препараты на основе 2-оксиндола

**Зарянова Е.В.**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: atashi-akane@mail.ru*

Глаукома (группа глазных заболеваний, характеризующаяся постоянным или периодическим повышением внутриглазного давления (ВГД)) является одним из наиболее опасных и распространенных причин слепоты людей в возрасте от 50 лет [1]. Поэтому создание препаратов, обладающих сильным эффектом снижения ВГД и пролонгированным действием, является актуальной задачей. В качестве мишени был выбран белок – хинонредуктаза 2 (QR2, MT3 подтип мелатониновых рецепторов), поскольку известно, что селективный лиганд для такой мишени – 5-метоксикарбониамино-N-ацетилтриптамиин (5-MCA-NAT) показывает значительное снижение ВГД (27 %) [1].

Основываясь на ранее предложенном методе синтеза, ранее полученных производных и данных PCA комплекса QR2 [2], были предложены и осуществлены дополнительные модификации 2-оксиндольного фрагмента, в том числе был получен аналог 5-MCA-NAT – (5-метоксикарбониламино-2-оксиндол-3-ил)ацетонитрил, показывающий значительное снижение ВГД (41 % [3]). Впервые была предложена новая стратегия синтеза амид-замещенных производных оксиндола с использованием защитных групп [4], а также показано их действие на ВГД.

### Ссылки

- [1] Alarma-Estrany P. et al. Requirement of intact sympathetic transmission for the ocular hypotensive effects of melatonin and 5-MCA-NAT // *Autonomic Neuroscience: Basic and Clinical*, 137, 63-66, 2007.
- [2] Volkova M.S. et al. Synthesis of novel MT3 receptor ligands via an unusual Knoevenagel condensation // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 24 (22), 7578-7581, 2012.
- [3] Zaryanova E.V. et al. Oxindole-based intraocular pressure reducing agents // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 27, 3787-3793, 2017.
- [4] Zaryanova E.V. et al. Synthesis and reactivity of new amide-substituted oxindole derivatives // *Tetrahedron*, 73, 6887-6893, 2017.

## Синтез 1-гидроксиимидазолов, содержащих фрагмент кумарина

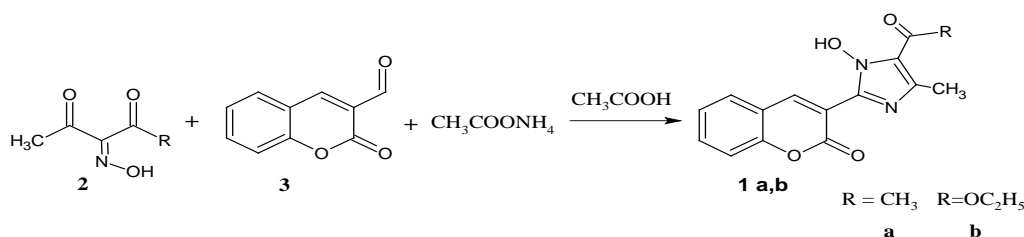
Захарова А. М.

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

E-mail: [Nastya2995@gmail.com](mailto:Nastya2995@gmail.com)

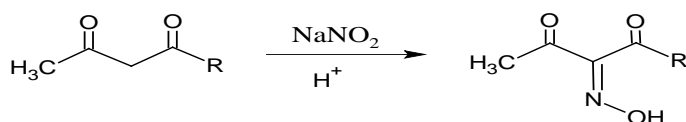
Разнообразие методов получения 1-гидроксиимидазолов позволяет варьировать заместители в любом положении цикла [1].

В настоящей работе гидроксиимидазолы **1a,b** были получены конденсацией исходных оксимов **2** с 3-формилкумарином **3** и ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Выход соединения **1a** составил 55 %, соединения **1b** 38 %.

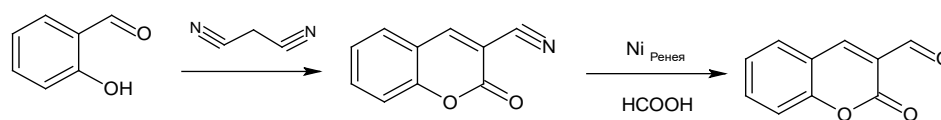


Новые производные 1-гидрокси-2-кумарилимидазола были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Интересно, что соединение **1a** в растворах и твердом состоянии люминесцирует, тогда, как для **1b** такого явления не наблюдается.

Исходные оксимы были получены нитрозированием соответствующих дикетонов нитритом натрия в кислой среде [2]. Выход составил 85 %.



Исходный альдегид получили в две стадии. Взаимодействием салицилового альдегида с малондинитрилом был получен 3-цианокумарин, который был затем восстановлен никелем Реня в концентрированной муравьиной кислоте до 3-формилкумарина. Общий выход по двум стадиям составил 45%.



## Литература

1. Никитина П.А., Перевалов В.П. Методы синтеза и физико-химические свойства 1-гидроксиимидазолов, имидазол-3-оксидов и их бензоаннелированных аналогов. //Химия гетероциклических соединений. 2017. 53(2). С. 123-149.
2. Nikitina P.A., Kuz'mina L. G., Perevalov V.P., Tkach I. I. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron V. 69. 2013. P. 3249-3256.

## Синтез новых аминопроизводных 2-оксиндолов.

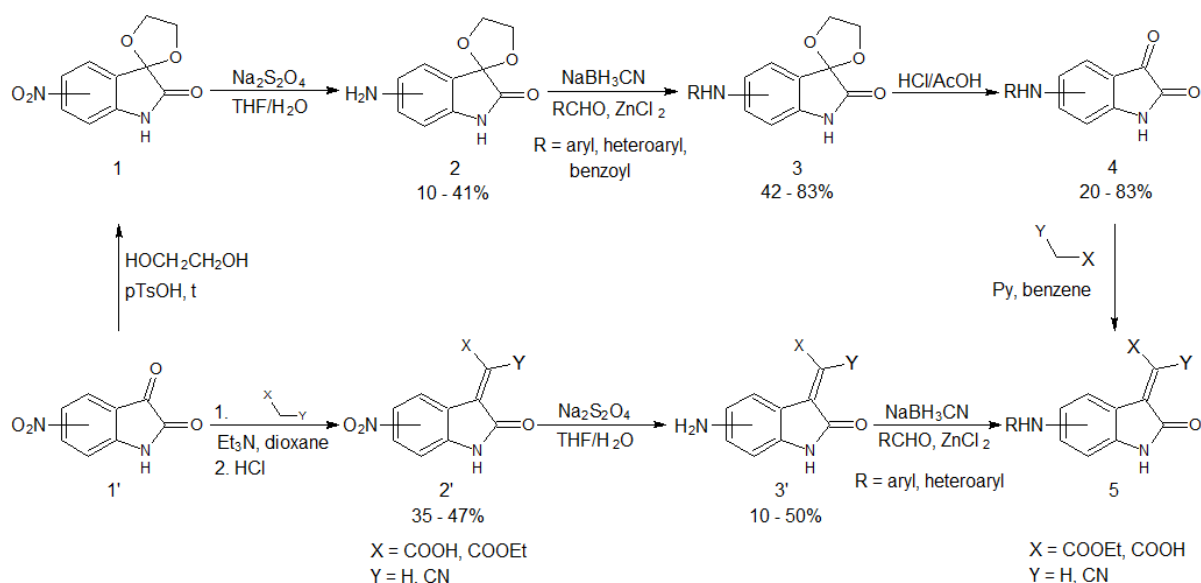
Захарова Д.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

[Zakharova.D.2011@yandex.ru](mailto:Zakharova.D.2011@yandex.ru)

2-Оксиндолы – большая группа гетероциклических, биологически активных соединений, играющая важную роль в медицинской химии. Так известно, что 2-оксиндольный фрагмент входит в состав природных алкалоидов и синтетические производные на его основе проявляют антимикробную, противораковую, противовирусную, антиконвульсивную, противовоспалительную, анальгезирующую, нейропротекторную, антиглаукомную активности. Введение легко функционализируемых амино-групп в арильную часть оксиндольного скелета позволило бы значительно увеличить вариативность поиска новых биологически активных соединений. Однако, в литературе существуют лишь единичные примеры синтеза подобных аминопроизводных 2-оксиндола, что связано с трудностью их получения и выделения. Нами разработан новый способ синтеза аминопроизводных 2-оксиндола, ключевой стадией которого является восстановление нитропроизводных 2-оксиндола в мягких условиях в присутствии дитионита натрия. Показано, что данный метод позволяет проводить избирательное восстановление нитро-группы в присутствии других функциональных групп. Предложено два альтернативных подхода к синтезу 3-замещенных аминопроизводных 2-оксиндола (5).



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01320

## Синтез и противоопухолевая активность комплексов Pt(IV) с биологически активными лигандами: лонидамин и бексаротен

Зенин И.В., Носова Ю.Н.

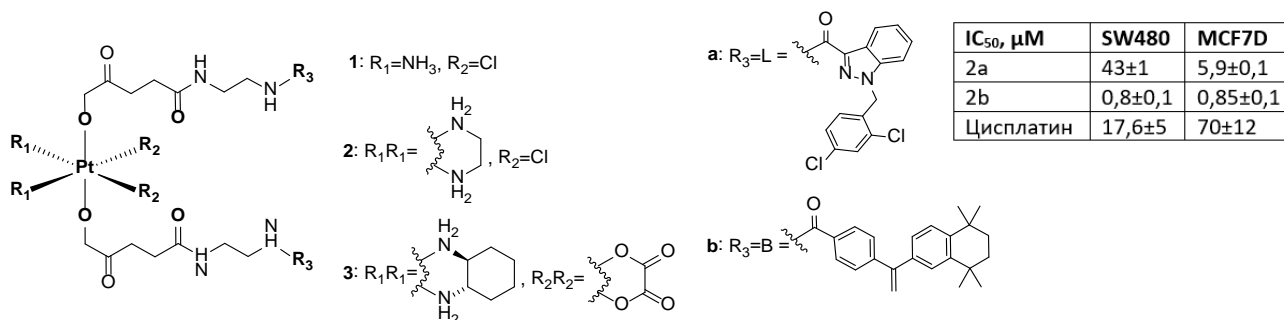
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

iliazenin.msu@gmail.com

Особое место в химиотерапии рака занимают соединения Pt(II), однако они имеют ряд недостатков, среди которых высокая токсичность и резистентность. В последнее время большое внимание уделяется комплексам Pt(IV) ввиду их большей инертностью, по сравнению с аналогами Pt(II), и меньшей острой и общей токсичностью. Несколько соединений на основе Pt(IV) были исследованы как потенциальные лекарственные средства, но ни одно из них не достигло статуса разрешённого к применению лекарства. В связи с этим поиск новых комплексов Pt(IV), обладающих высокой противоопухолевой активностью и низкой токсичностью на здоровые клетки, актуален на данный момент. Одним из путей увеличения специфичности соединений к опухолевым клеткам является введение в комплексы Pt(IV) мишень-ориентированных лигандов. В качестве таких лигандов были использованы два противоопухолевых препарата: лонидамин и бексаротин. Лонидамин – специфичный ингибитор гликолиза. Бексаротен – агонист ретиноидных X-рецепторов, регулирующих, в том числе, апоптоз клетки.

В ходе работы было изучено влияние расстояния между платиновым центром и биологически активным органическим лигандом. В работе были получены соединения **1-6**, в которых органический лиганд отделен от платинового центра линкером. Строение комплексов было подтверждено методами ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{195}\text{Pt}$ ), чистота – элементным анализом.

Изучена активность комплексов на клеточных линиях рака человека: MCF7 (рак молочной железы), MCF7D (доксорубин/цисплатин резистентный аналог MCF7), SW480 (карцинома толстой кишки), A549 (немелкоклеточный рак легкого) и HaCat (незлокачественные immortalized кератиноциты человека). Комплекс **2b** показал наномолярную активность в отношении всех клеточных линий, а комплекс **2a** – селективность в отношении линий рака молочной железы.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 16-03-00743.

## Рутениевые комплексы аминозамещенных фенантролинов: синтез и спектральные свойства

Зеньков И.С., Абель А.С., Григорова О.К.

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

E-mail: ilsezen1995@gmail.com

Комплексы 1,10-фенантролина и его производных с рутением(II) обладают рядом ценных флуоресцентных, электрохимических и фотофизических свойств [1], благодаря которым находят свое применение в качестве флуоресцентных хемосенсоров, компонентов фотовольтаических ячеек, фотокатализаторов, флуоресцентных материалов и т.д.

Целью данной работы было систематическое исследование влияния положения аминогруппы в фенантролиновом лиганде на флуоресцентные свойства его комплексов с рутением(II). Для этой цели был синтезирован ряд комплексов рутения с замещенными 1,10-фенантролинами, содержащими алкиламиногруппу в положении 2, 3, 4 или 5 (рис. 1). Изучены также диаминозамещенные комплексы.

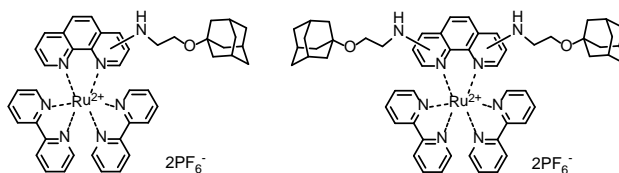


Рисунок 1.

Аминозамещенные фенантролины были получены из соответствующих галогензамещенных фенантролинов с использованием Pd-катализируемого или некаталитического аминирования (схема 1).

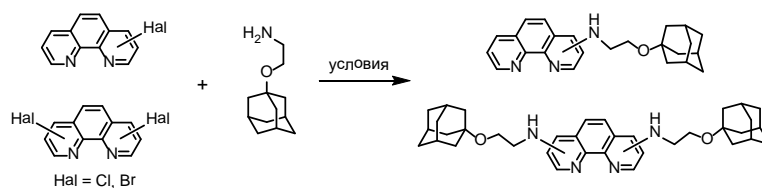


Схема 1.

Показано, что введение аминогрупп в различные положения фенантролинового лиганда приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции Ru(II)-комплекса в разной степени. Выявлено, что введение аминогрупп также позволяет сдвинуть максимум флуоресценции в длинноволновую область спектра.

## Литература

1. Juris A., Balzani V. // *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84, 85-277.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-33-00279)

## Золото-катализируемое сочетание гидразидов и ацетиленов, как новый метод синтеза

### *N*-ацилгидразонов

Д.П. Зимин<sup>1</sup>, В.А. Рассадин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

st034227@student.spbu.ru

Активация ацетиленов комплексами золота (I) одно из самых перспективных направлений современной органической химии. Этот подход расширяет возможности ретросинтетического анализа органических соединений и позволяет рассматривать многие структурные элементы молекул как продукт золото-катализируемого сочетания ацетилена с нуклеофилом. Так, в настоящем исследовании фрагмент связи C=N в молекуле *N*-ацилгидразона образуется в результате сочетания активированных ацетиленов с гидразидами (Рисунок 1).

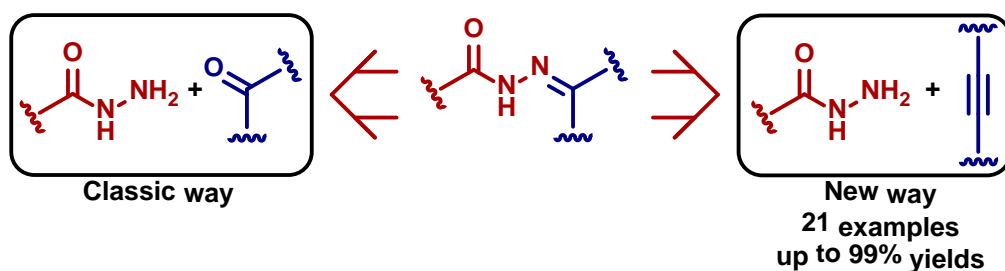


Рисунок 1.

Реакция была исследована на широком круге как ароматических, так и алифатических гидразидов. Во всех случаях целевые продукты образовывались с выходами от хороших до отличных. Было показано, что терминальные ацетилены являются более реакционноспособными, чем их интернальные аналоги. Кроме того, нами была исследована селективность реакции при использовании бидентантных нуклеофилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2382.2017.3

Все физико-химические методы анализа выполнены 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».



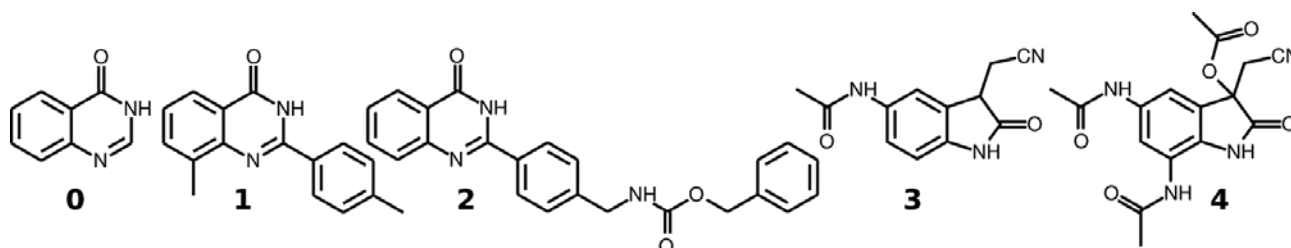
## Использование оценки вклада фрагментов лиганда в дизайне лекарственных соединений

*Иванов Н. Н.*

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

*n4knikita@qsar.chem.msu.ru*

При оптимизация соединения-лидера целесообразно максимально использовать синтетические наработки группы - выделенный фрагмент. Предложен способ рационально задействовать целевые фрагменты при помощи метрики их “полезности”. Оценка полезности производится выделением вклада фрагмента в энергию связывания.



*Рисунок. Фрагмент 0, 1-2 - ингибиторы танкиразы-2; 3-4 - ингибиторы QR2.*

Апробация подхода проведена на танкиразе-2 и её ингибиторах - соединениях 1 и 2 [1]. В позициях докинга соединения 1 оценена энергия связывания фрагмента 0, что скорректировало ранжирование позиций соединения 1 по энергии. Аналогично, анализ вклада соединения 1 в качестве фрагмента в позициях докинга соединения 2 позволил выбрать перспективную позицию с учетом вклада фрагмента 0 и соединения 1. Среднеквадратическое отклонение этой позиции от экспериментальной составило 1.5 Å.

При помощи того же подхода оценена важность заместителей производных (3-4) 2-оксоиндола (ингибиторов хинонредуктазы 2, QR2) [2]. Оценка их вклада показала, что заместители в положении 3 почти не вносят вклад в энергию связывания. Визуальная оценка позиций, полученных докингом, подтвердила выводы: заместители в положении 3 не принимали участие в связывании.

Таким образом, продемонстрирована перспективность оценки вкладов фрагментов на основании позиций докинга для рациональной разработки лекарств.

## Литература

1. Nathubhai A. Structure-activity relationships of 2-arylquinazolin-4-ones as highly selective and potent inhibitors of the tankyrases // Eur. J. Med. Chem. 2016. №118. p. 16-327.
2. Volkova M.S. Synthesis of novel MT3 receptor ligands via an unusual Knoevenagel condensation // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 22. p. 7578–7581

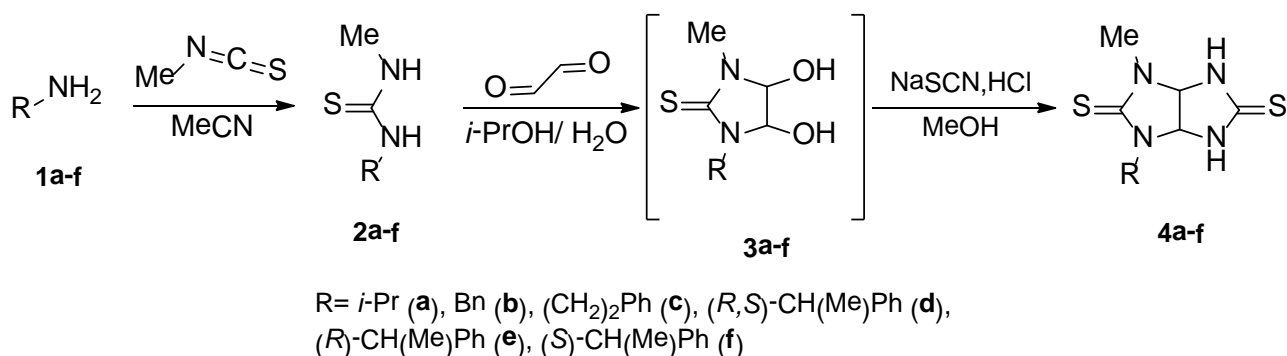
# Синтез новых потенциально биологически активных 1-замещенных 3-метилдителиогликольурилов

А.Б. Иванова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия, <sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: shurokiv@gmail.com

Интерес к синтезу различных моно- и дителиогликольурилов обусловлен широким спектром их применения. Среди тиогликольурилов выявлены соединения, обладающие противогрибковым, цитотоксическим и седативным действием. В химии дителиогликольурилы используют как органокатализаторы при бокировании аминов или  $\alpha$ -монобромировании 1,3-дикарбонильных соединений. Поэтому целью настоящей работы является синтез новых производных потенциально биологически активных 1-замещенных 3-метилтетрагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2,5(1*H*,3*H*)-дитионов (дитиогликольурилов) **4a-f**, в том числе первых представителей энантимерно чистых тиогликольурилов **4e,f** на основе энантимерно чистых предшественников.



Из простых доступных реагентов - аминов **1a-f**, метилизотиоцианата, глиоксаля, роданида натрия и соляной кислоты нами было синтезировано 6 новых дителиогликольурилов **4a-f**. Амины **1a-f** вводили во взаимодействие с MeNCS (1 стадия) и полученные с количественными выходами тиомочевин **2a-f** использовали в одnoreакторном 2-х стадийном синтезе с глиоксалем и NaSCN без выделения образующихся 1-метил-4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тионов (ДГИТ) **3a-f**. Контроль за полнотой образования ДГИТ проводили с помощью ПМР-спектров. Соединения **2a-f** и **4a-f** отправлены в Квинслендский университет (Австралия) для выявления противомикробной активности.

## Флуоресцентные сенсоры на основе производных 1,8-нафталимида, содержащие салицилидениминовый рецепторный фрагмент

Игнатов П.А.<sup>1</sup>, Захарко М.А.<sup>2</sup>

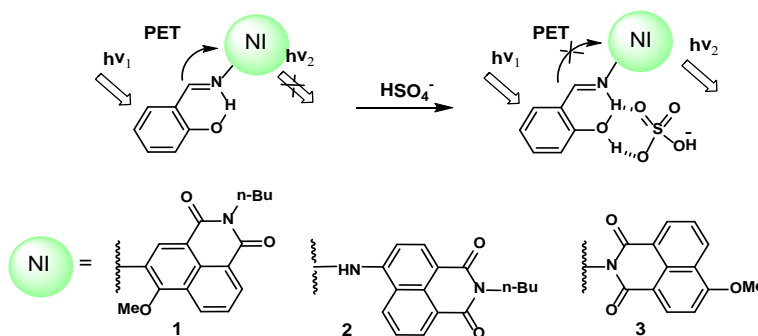
<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова, Москва, Россия

[Ignatov\\_Pash@mail.ru](mailto:Ignatov_Pash@mail.ru)

Качественное и количественное определение содержания анионов представляет собой важную техническую задачу для промышленности, экологии, а также для проведения медицинских, химических и биохимических исследований. Особое место среди многочисленных методов анализа физических свойств субстратов благодаря высокой чувствительности занимают методы оптической спектроскопии, поэтому разработка флуоресцентных и колориметрических анионных сенсоров является важной задачей современной химии.

Одной из наиболее популярных платформ, используемых для создания оптических сенсоров, является хромофорная система имида нафталевой кислоты (1,8-нафталимида). Для генерации оптического отклика можно использовать несколько механизмов передачи связывания в аналитический сигнал. Фотоиндуцированный перенос электрона (PET) является наиболее часто используемым механизмом. В качестве рецептора нами был выбран салицилидениминовый фрагмент, так как из литературных данных известно, что наличие подобного сайта связывания обеспечивает высокую селективность по отношению к гидросульфат аниону [1].



В рамках данной работы была синтезирована серия флуоресцентных PET-сенсоров на основе 1,8-нафталимида **1-3**, содержащих салицилидениминовый рецепторный фрагмент в различных положениях нафталинового ядра. Методом спектрофлуориметрического титрования было исследовано комплексообразование лигандов **1-3** с различными анионами.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3.

### Литература

1. H.J. Kim, S. Bhuniya et al., *Chem. Commun.*, 2009, 7128–7130.

## Синтез пептидного фрагмента природных депсипептидов Жаспамида и Хондрамида на основе многокомпонентной реакции Уги

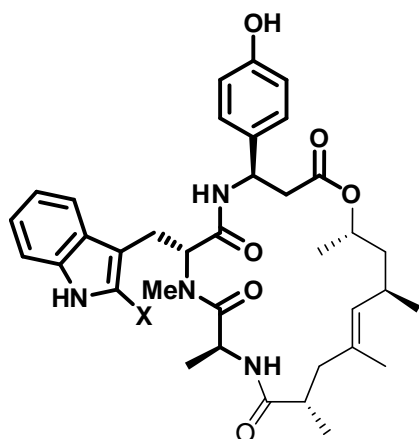
Кабылда А.М., Зарезин Д.П.

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

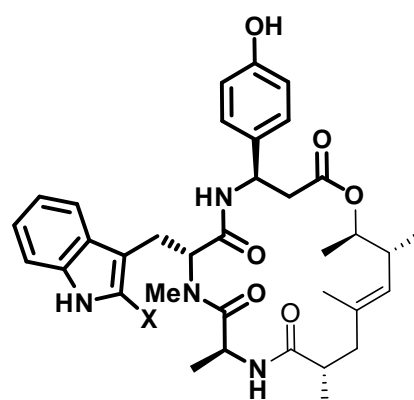
Ленинские горы дом 1, стр. 3, 119991

e-mail: kabylda@gmail.com

Природные циклические депсипептиды и пептиды обладают разнообразной биологической активностью, многие из таких соединений показали большой терапевтический потенциал в качестве противораковых и особенно антибактериальных препаратов. Так, например, соединение жаспамида и хондрамида сегодня активно изучаются в качестве потенциального противоракового препарата. Однако сам жаспакинолид по-прежнему добывается из природных объектов. Проблемы, связанные с выделением и очисткой больших количеств этих соединений из живых организмов, делают их коммерчески недоступными для широкомасштабного применения в качестве лекарственных препаратов.



X = Br: Жаспамид  
X = H: Жаспамид Q



X = H: Хондрамид С  
X = Cl: Хондрамид D

В нашей лаборатории были разработаны удобные методы синтеза пептидной части жаспамида и хондрамида с помощью многокомпонентной реакции Уги в одну стадию. Ранее в литературе эти фрагменты были получены с помощью многостадийного пептидного синтеза.

Данная работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ) (номер гранта 16-03-00332 А).

## Особенности циклопропанирования сквалена

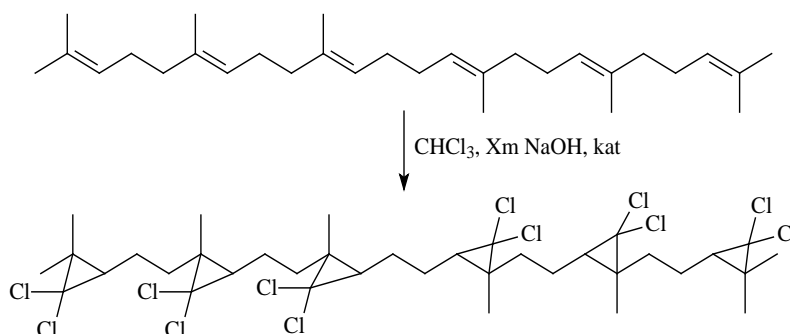
**Калистратова А.В.**

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

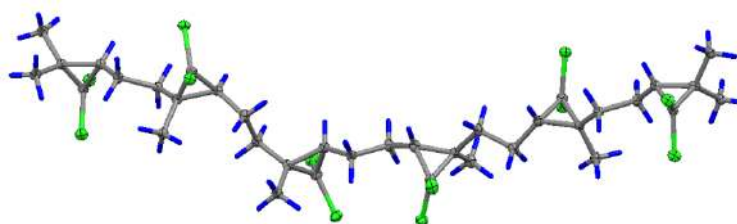
*E-mail: a.kalistratova@inbox.ru*

Сквален - природный тритерпен, выполняющий множество биологических функций в организме человека и широко используемый в различных отраслях медицины, косметологии, иммунологии и химии. Продукты его модификации могут быть потенциальными регуляторами метаболизма терпеноидных и стероидных соединений и выступать в качестве лекарственных средств. Введение в молекулу сквалена циклопропанового фрагмента может придать полученному производному ингибиторную активность в отношении сквален-эпоксидазы и оксидосквален-циклазы. При этом циклопропановое кольцо может служить удобной отправной точкой в получении других функциональных производных сквалена, например, по реакции Арбузова, Михаэлиса-Беккера и др.

Нами были проведены реакции циклопропанирования сквалена в условиях межфазного катализа с использованием бензилдиметилтетрадециламмоний хлорида (BDMTD) или триметиламмоний хлорида (ТМА):



Избыточное циклопропанирование приводит к образованию продукта гексациклоприсоединения, который, несмотря на наличие 6 асимметрических атомов углерода, отличается высокой симметричностью, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа:



*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 030-2018*

# Кросс-сопряженные диеноновые производные циклогексана и малонодинитрил в синтезе замещенных гидрохинолинов и гидрохроменов

Калугина А.С., Никулин А.В.

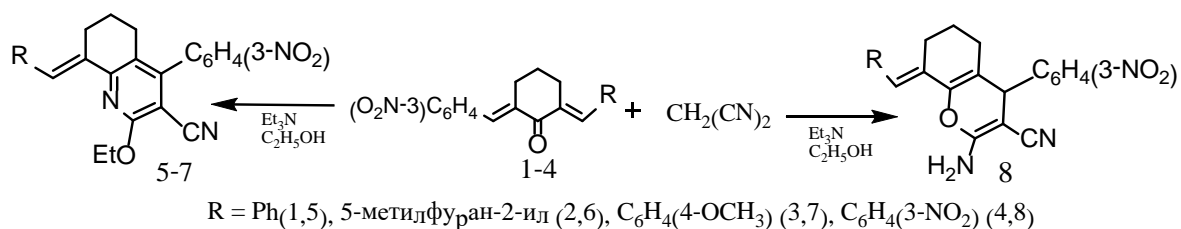
Магистр, бакалавр

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

E-mail: [kaluginaas27@gmail.com](mailto:kaluginaas27@gmail.com)

Работа выполнена в области химии циклических кросс-сопряженных диенонов. Доступность и высокая реакционная способность последних делает их широко используемыми синтонами для построения различных гетеросистем, в том числе и практически значимых. К настоящему времени хорошо изучены реакции диенонов с полидентатными азотосодержащими реагентами и несоизмеримо меньше их взаимодействие с С-нуклеофилами, особенно на примере субстратов несимметричного строения. Имеются немногочисленные данные по использованию в этих реакциях в качестве С-нуклеофильных реагентов 1,3-диоксоединений и малонодинитрила.

В продолжение и развитие этих исследований нами впервые были изучены реакции конденсации на примере малонодинитрила и кросс-сопряженных диеноновых производных циклогексана **1-4**, содержащих 3-нитрофенилметиленовый заместитель, при варьировании второй терминальной группы (фенил, 5-метилфуран-2-ил, 4-метоксифенил, 3-нитрофенил). Реакции осуществляли при кипячении реагентов в растворе спирта в условиях основного катализа ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). Использование последнего, вместо применяемого ранее в аналогичных реакциях гидроксида натрия, значительно облегчает выделение и очистку продуктов. При использовании субстратов несимметричного строения **1-3** реакции протекают селективно с участием наиболее электроноакцепторного 3-нитрофенилметиленового фрагмента и образованием замещенных тетрагидрохинолинкарбонитрилов **5-7**. Реакция симметричного 2,6-динитрофенилметиленциклогексанона **4** с малонодинитрилом приводит к продукту O-гетероциклизации – замещенному тетрагидрохроменкарбонитрилу **8**.



Состав и строение новых соединений установлено с помощью элементного анализа, ИК-, ЯМР-1H спектров. Предложены обоснованные схемы реакций.

## Синтез новых карбоцианинов на основе 4-метилхинолина

Каткова Е.А.

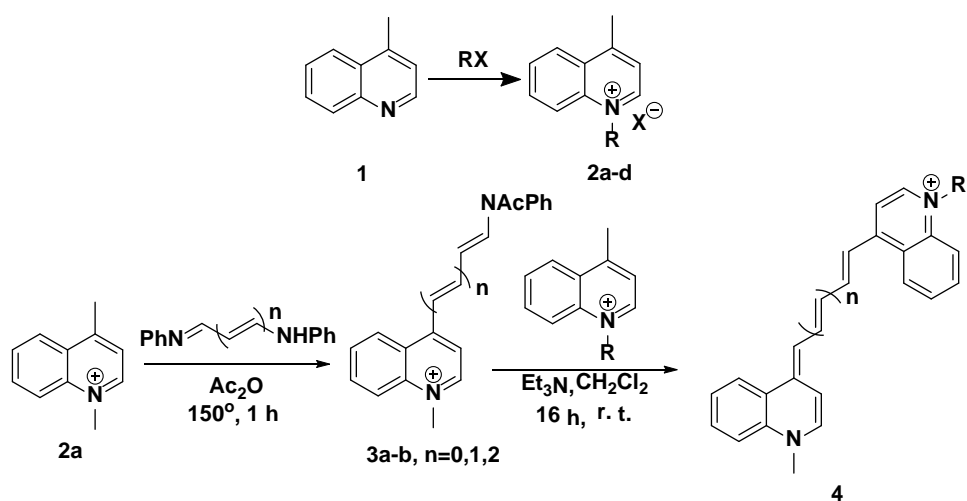
Студент 4 курса

Химический факультет, Московский государственный университет  
им.М.В.Ломоносова, 119992, РФ, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: [eenhoornn@gmail.ru](mailto:eenhoornn@gmail.ru)

Цианиновые красители представляют собой важный класс  $\pi$ -полиеновых систем катионного типа, первые из которых были синтезированы около 150 лет назад. Однако особый интерес к этому классу соединений возник в связи с эффективным использованием их в качестве флуоресцентных маркеров в медицине и биологии. Структурный дизайн данного типа молекул не перестает быть актуальной задачей, т.к. варьирование длины полиметиновой цепи, гетероциклических фрагментов и функциональных групп в них позволяет влиять на их фотофизические свойства в достаточно широких пределах, что в свою очередь открывает новые перспективы их применения. Так, например, известны случаи использования цианиновых красителей в качестве фотосенсибилизаторов, инициаторов радикальной полимеризации, флуоресцентных зондов, ингибиторов роста раковых клеток [1]. Однако цианины с хинолиниевым scaфолдом изучены не столь широко, как их аналоги на основе бензиндоленинов и бензотиазолов.

В данной работе была синтезирована серия новых несимметричных триметиновых, пентаметиновых и гептаметиновых цианинов на основе 4-метилхинолина с различным сочетанием заместителей. Для данной серии красителей зарегистрированы электронные спектры поглощения и флуоресценции.



### Литература

[1] М.В. Фомина, А.С. Никифоров, С.П. Громов // Успехи химии. **2016**, 85, 684–699.

## Трехкомпонентный синтез производных нафтоستيрила тандемом реакций "Нуклеофильное винильное замещение – алкилирование"

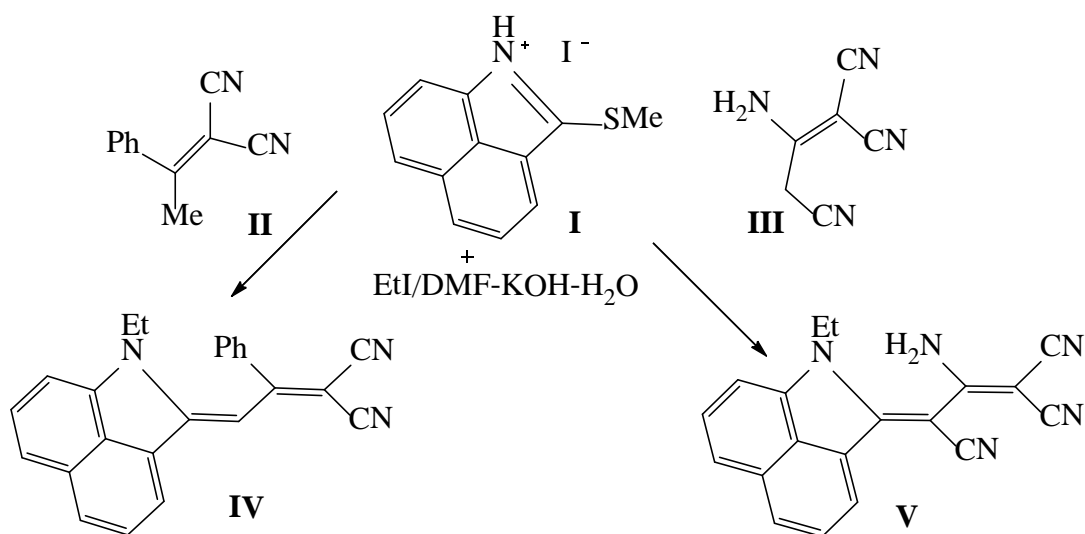
Кашинер А.Ю.

Преподаватель

Украинская медицинская стоматологическая академия, Факультет подготовки  
иностранных студентов, Полтава, Украина

E-mail: kashner88@mail.ru

Замещенные бензо[*cd*]индолины (нафтоستيрилы) проявляют противоопухолевую [1] и противотуберкулезную [2] активности. Учитывая практическую значимость данного класса органических соединений нами изучено последовательное взаимодействие соли **I** с СН-кислотами **II**, **III** в кипящем этаноле в присутствии триэтиламина и этилиодидом, приводящее к образованию соответствующих производных **IV** и **V**. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, масс-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.



1. Kamal A., Ramakrishna G., Nayak V.L., Raju P., Rao A.V.S., Viswenafh A., Vishnu-Vardhan M.V.P.S., Ramakrishna S., Srinivas G. Desing and synthesis of benzo[*c,d*]indoline – pyrrolobenzodiazepine conjugates as potential anticancer agents // Bioorg. Med. Chem. 2012, №2. P. 789-800.
2. Famalior O., Munier-Lehmann H., Negri A., Gago F., Douguet D., Rigouts L., Hernandez A.-J., Camarasa M.-J., Perez-Perez M.-J. Exploring Acyclic Nucleoside Analogue as Inhibitors Thymidylate Kinase // Chem. Med. Chem. 2008, №3. P. 1083-1093.



## Синтез и строение биядерных комплексов переходных металлов на основе бис-β-дикетонов

**Ким Э.Е.**

Студент

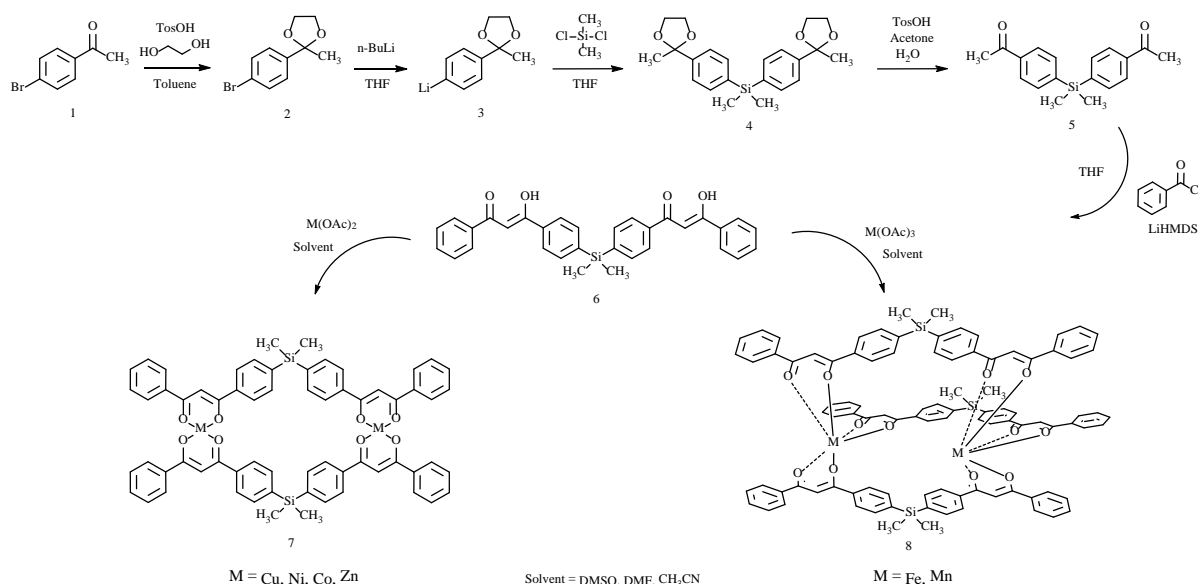
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

E-mail: [ela-kim@mail.ru](mailto:ela-kim@mail.ru)

Разработка и синтез сложных мультидентантных лигандов с целью создания на их основе многоядерных комплексов с заданной структурой и функциями становится все более популярной в координационной химии. Бис-β-дикетоны являются эффективными лигандами для построения таких металло-супрамолекулярных структур, имеющих различное строение. Контролируемый размер, гибкость и функциональность данных лигандов делает их идеальными строительными блоками для создания как циклических структур, так и 3D-структур, в частности, геликатов и MOF. Интерес к металло-супрамолекулярным соединениям обусловлен их различными интересными свойствами, среди которых наиболее ценными являются их каталитическая, магнитная и оптическая активность.

В данной работе был осуществлен синтез новых бис-β-дикетоновых лигандов на основе кремнийорганических производных дибензоилметана и изучено их взаимодействие с ионами переходных металлов.



Строение полученных соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом и рентгеноструктурным анализом.

## Новые низкомолекулярные системы адресной доставки противоопухолевых средств на основе производных N-ацетилгалактозамина

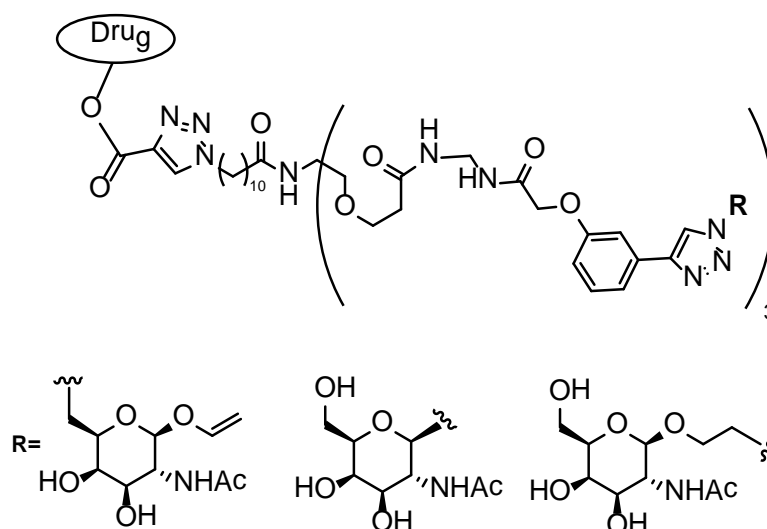
**Кисляков И.В., Петров Р.А., Ондар Е.Э.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: hodgivan@gmail.com*

Химиотерапевтические агенты являются агрессивными по отношению к тканям организма веществами. Высокая токсичность для здоровых клеток является основным негативным фактором применения химиотерапии. Данную проблему может решить применением адресной доставки лекарственного средства непосредственно в клетки опухоли [1].

В рамках данной работы исследованы синтетические подходы к созданию низкомолекулярных средств адресной доставки в клетки печени. В качестве мишени выбран ASGP-рецептор, трансмембранный белок в больших количествах присутствующий на поверхности гепатоцитов. Взаимодействие его с производными N-ацетилгалактозамина запускает процесс внутриклеточного эндоцитоза, что позволяет использовать структуры подобного строения для адресной доставки различных лекарственных средств[2]. Общая структура синтезированных соединений показана на схеме ниже. В качестве лекарственных препаратов для направленной доставки использовались паклитаксел и монометил ауростатин Е.



### Литература

1. Ivanenkov Y. A. et al. Synthesis and biological evaluation of novel doxorubicin-containing ASGP-R-targeted drug-conjugates //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2017.
2. Petrov R. A. et al. Synthesis and biological evaluation of novel mono-and bivalent ASGP-R-targeted drug-conjugates //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2017.

## Бутилирование 4',4''-динитродибензо-18-краун-6 по реакции Гриньяра

**Козинская Любовь Константиновна**

Соискатель

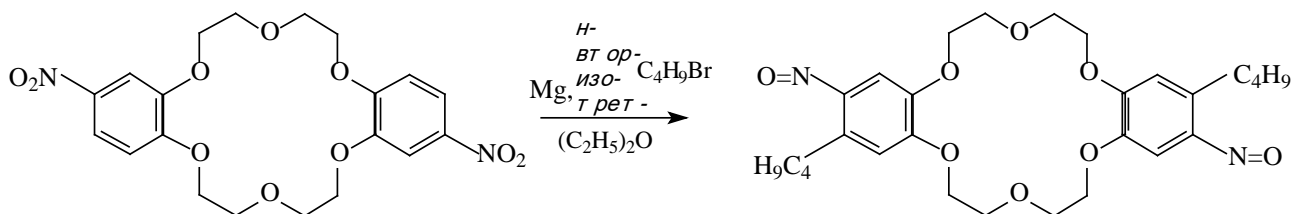
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, химический факультет,

Ташкент, Узбекистан

e-mail: lubasha\_1985@mail.ru

Алкилированию большого ряда ароматических нитропроизводных посвящено исследование итальянских химиков [1]. В ходе изучения показана возможность введения заместителей нормального и *изо*- строения в *орто*- и *пара*- положение некоторых замещенных нитробензолов и нитронафталинов. Приводится также механизм реакции.

Ранее [2,3] нами изучены каталитические свойства дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), а так же автокатализ его производных в реакциях Гриньяра в условиях межфазного катализа. Было найдено, что при явлении автокатализа в среде бензола 4',4''-динитро-ДБ18К6 в реакциях Гриньяра с нормальным и разветвленными (*втор*-, *изо*-, *трет*-) бутилбромидом, главный продукт образуется только с бутилом нормального строения. По аналогии с работой итальянских ученых были предприняты попытки введения разветвленных заместителей в бензольное ядро динитропроизводного ДБ18К6. Главным изменением данного исследования является возврат к классическим растворителям реакции Гриньяра, а именно проведение реакций в среде наиболее доступного диэтилового эфира по следующей схеме:



Как и предполагалось, при использовании классического растворителя комплекс с магнием пространственно не изменяет полость макроцикла и алкилирование происходит в классическое более свободное *о*- положение.

Полученные соединения 4',4''-динитро-5',5''-ди-(*втор*-, *изо*-, *трет*-)бутил-ДБ18К6 представляют собой аморфные порошки светло-зеленого цвета, с выходом 70-75%.

Литература:

- [1] G.Bartoli, M. Bosco, A.Melandri, A.Boicelli //J.Org. Chem., Vol.44, №13, 1979.
- [2] Л.К.Козинская. Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи, Иркутск, 18-22 мая 2015, С. 175-176.
- [3] Козинская Л.К., Ташмухамедова А.К., Изучение производных дибензо-18-краун-6 в реакциях Гриньяра в условиях межфазного катализа// Вестник НУУз, 2/2017, 425-427.

# Новый подход к синтезу амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты на основе реакции

Вильгеродта – Киндлера

Козлов А.С.<sup>1</sup>, Козлов М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>студент

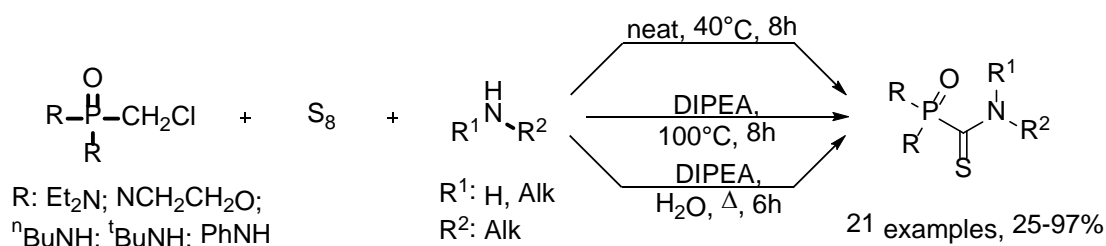
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской Академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

kozlovandreysergeevich@gmail.com

Одной из актуальных задач современной химии является разработка новых методов получения фосфорорганических соединений, находящихся широкое применение в качестве лекарственных препаратов, хелатирующих агентов в металлокомплексном катализе, билдинг-блоков в материаловедении [1]. Сравнительно малоизученным классом фосфорорганических соединений, в силу своей труднодоступности, являются амиды фосфорилтиомуравьиной кислоты, перспективные реагенты органического синтеза.

Настоящая работа посвящена разработке удобного метода синтеза амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты из соединений с фрагментом R<sub>2</sub>POCH<sub>2</sub>Cl в условиях реакции Вильгеродта – Киндлера [2]. Оптимизация условий реакции позволила разработать три независимые методики синтеза амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты, в том числе без растворителя и с использованием воды в качестве растворителя. Было показано, что реакция носит общий характер для первичных и вторичных алифатических аминов с функциональными заместителями. Выходы продуктов варьируются от умеренных до высоких.



## Литература

1. (a) Qun Dang et al., *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 153–165; (b) Hongming Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13728–13731
2. D.L. Priebbenow and C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7870

**Новый способ получения 2,5-дигидроксибензол- и 2,3-дигидроксибензол-1,4-  
дикарбальдегидов**

***Козлов Р.В.***

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

**[romanikozlov@gmail.com](mailto:romanikozlov@gmail.com)**

Одним из направлений поиска потенциальных противоопухолевых препаратов является скрининг различных ароматических альдегидов [1, 2, 3]. Среди многообразия ароматических альдегидов, обладающих противоопухолевой активностью, особое место занимают молекулы, одновременно содержащие гидроксильные и альдегидные группы [1, 3]. Исходя из литературных данных о соединениях, которые потенциально обладают противоопухолевой активностью, можно сделать вывод о перспективности 2,5-дигидроксибензол-1,4-дикарбальдегида (1) и 2,3-дигидроксибензол-1,4-дикарбальдегида (2). Однако существующие методы получения указанных соединений отличаются трудоёмкостью и дороговизной [4, 5].

Поэтому целью настоящей работы было предложить новый и простой способ получения соединений (1) и (2). В ходе выполнения работы было обнаружено, что целевые соединения получаются при самопроизвольном распаде продуктов фотобромирования соответствующих тетраацетилокси производных соединений (1) и (2). Таким образом, впервые предложен 3-х стадийный метод получения соединений (1) и (2) из гидрохинона и пирокатехина. Предлагаемый способ отличается от описанных в литературе методов дешевизной всех используемых реагентов, лёгкостью проведения всех промежуточных стадий и выделения целевых соединений. Показано, что их выход очень сильно зависит от природы растворителя, в котором происходит указанная реакция распада. В полярном метаноле реакция протекает за несколько часов с преимущественным образованием побочных продуктов и чрезвычайно низким выходом целевых соединений, тогда как в неполярном четырёххлористом углероде реакция протекает достаточно медленно, но с высоким выходом соединений (1) и (2).

1. S. H. Chan, C. H. Chui, S. W. Chan et al., ACS Med. Chem. Let., Vol. 4, pp. 170 – 174 (2013).
2. P. Tuntiwachwuttikul, Y. Butsuri et al., Natural Product Research J., Vol. 22, pp. 962–968 (2008).
3. F. Rodrigues, A. Oliveira, et al., European Chemical Bulletin J., Vol. 3, pp. 555-558 (2014).
4. S. Lee, T. Ahn et al., Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol. 31, pp. 2755 – 2756 (2010).
5. A. Shigehisa, T. Takanori, N. Tatsuya, American Chemical Society J., pp. 15765–15774 (2006).

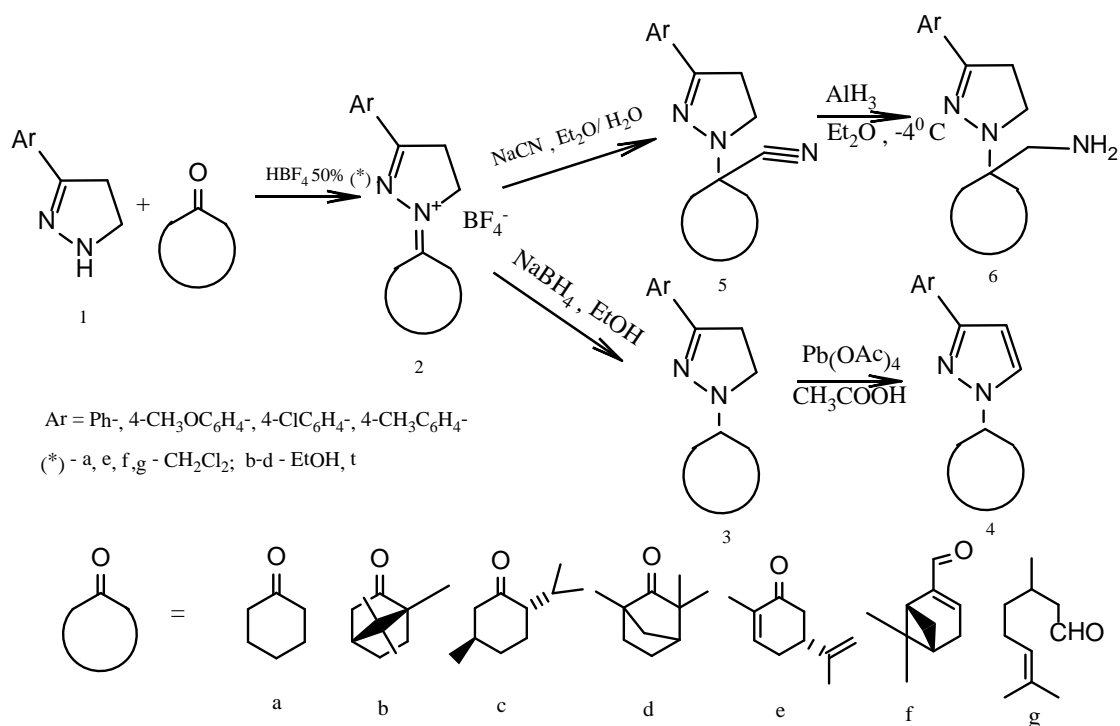
## Синтез производных пиразола, содержащих терпеновый фрагмент

Козловская Ю.А.<sup>1</sup>, Кораблина Д.Д.<sup>2</sup><sup>1</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия.<sup>2</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной медицины, Москва, Россия.

e-mail: JuliaKozlovskaya@yandex.ru

Синтез гетероциклов на основе природных соединений является одним из перспективных направлений медицинской и органической химии. В настоящее время известны примеры получения гетероциклических структур, содержащих терпеновый фрагмент, однако соединений, подобных, полученным в данной работе ранее не встречалось.

Нами были получены борфторидные соли 3-арилзамещенных пиразолинов-2, содержащие терпеновый фрагмент в первом положении. Полученные соли вступают в реакции нуклеофильного присоединения по экзоциклической двойной связи C=N. Так, при действии на алкилиденные соли боргидридом натрия, были получены 1-алкил-3-арилпиразолины, которые затем окисляли до соответствующих пиразолов тетраацетатом свинца. Другой реакцией нуклеофильного присоединения является присоединение цианид-иона. Полученные в условиях межфазной реакции нитрилы в дальнейшем восстанавливали гидридом алюминия при -4 °С до соответствующих аминов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00680

## Изучение закономерности протекания реакции 17-этинилстероидов с тозилазидом в каталитических условиях

<sup>1,2</sup>Колоколова М.К., <sup>1</sup>Козлов А.С.

студент

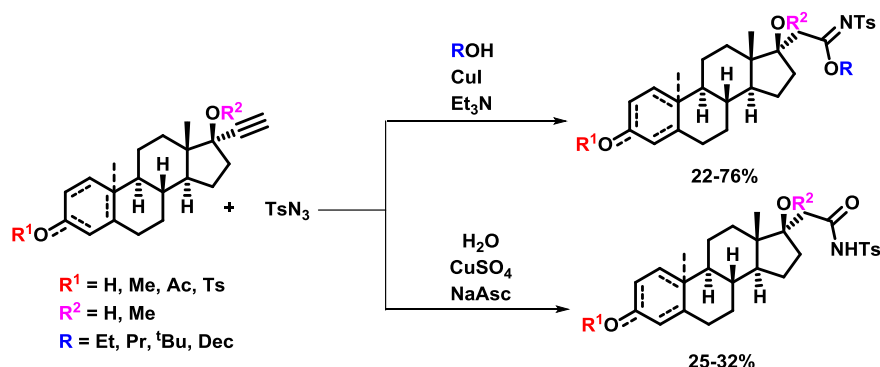
<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: kolokolovamasha@yandex.ru

В число наиболее актуальных задач современной химии стероидов входит разработка новых методов синтеза их гетероциклических производных. Аналоги стероидных гормонов, содержащие гетероциклические фрагменты, конденсированные или связанные со стероидным каркасом, являются биологически активными веществами, проявляют не только избирательное биологическое действие, но и обладают эффектами невозможными для нативных гормонов[1].

В настоящей работе в качестве синтетического подхода для получения гетеростероидов была изучена реакция азид-алкинового 1,3-диполярного циклоприсоединения с использованием в качестве дипольной компоненты сульфонилазидов. В результате вовлечения в реакцию с тозилазидом в условиях катализа солями меди(I,II) этинилстероидов эстранового и андростанового рядов были получены серии модифицированных по 17 положению N-тозил-карбоксамидов и N-тозил-карбоксиимидатов. Оценка антипролиферативной активности полученных соединений в отношении линии раковых клеток молочной железы MCF-7 показала, что стероидные N-тозил-карбоксиимидаты обладают  $IC_{50} = 3-10$  мкМ.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-53-45127

### Литература

1. Ling Y., Li J., Liu Y., Kato K., Klus G. T. // Med. Chem., 1997, 3297-3304.

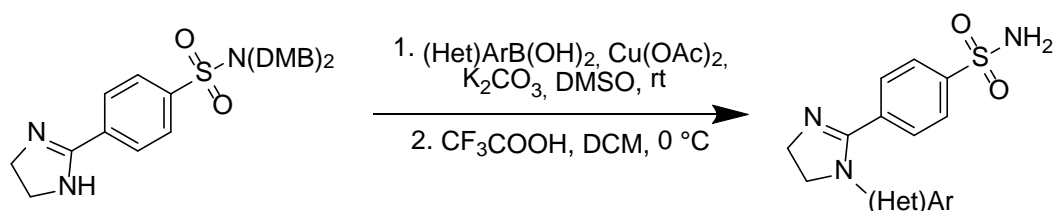
***N*-Арилирование имидазолинов в синтезе  
селективных ингибиторов карбоангидразы человека**

**Копылов С.В., Калинин С.А.**

*Институт химии СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия*

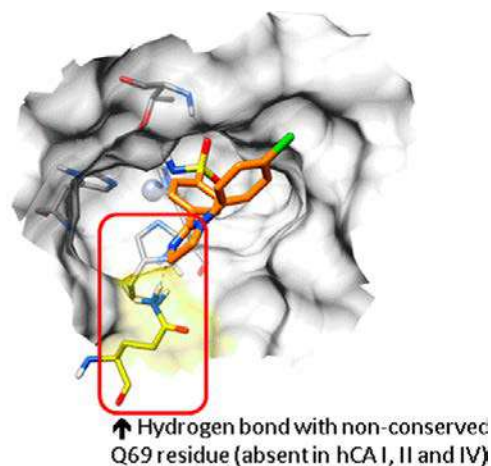
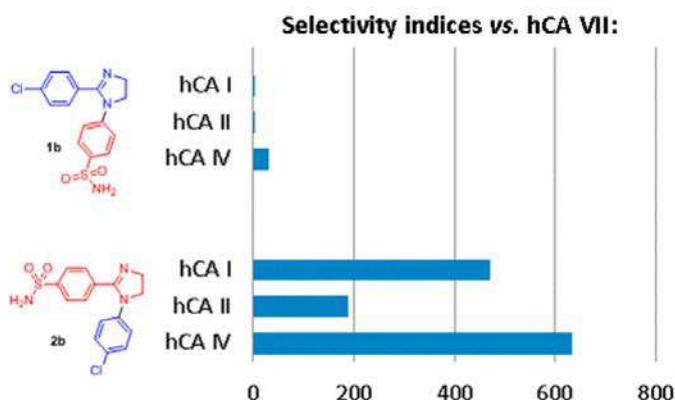
*slavov96@gmail.com*

2-Имидазолины, и в частности *N*-арилимидазолины проявляют сродство в отношении различных классов биологических рецепторов [1]. В данной работе изучен новый подход к синтезу 1,2-диарилимидазолинов, содержащих фенилсульфонамидный фрагмент – потенциальных ингибиторов различных изоформ карбоангидразы человека, основанный на Cu-катализируемой реакции кросс-сочетания по Чену-Эвансу-Ламу [2,3].



DMB = 2,4-dimethoxybenzyl

**33-43%**



**Литература:**

1. Krasavin, M. N-(Hetero)aryl 2-imidazolines: an emerging privileged motif for contemporary drug design. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 240–255.
2. Dar'in, D.; Krasavin, M. The Chan-Evans-Lam N-Arylation of 2-Imidazolines. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 12514–12519.
3. Kalinin, S.; Kopylov, S.; Tuccinardi, T.; Sapegin, A.; Dar'in, D.; Angeli, A.; Supuran, C. T.; Krasavin, M. Lucky Switcheroo: Dramatic Potency and Selectivity Improvement of Imidazoline Inhibitors of Human Carbonic Anhydrase VII. *ACS Med. Chem. Lett.* **2017**, 8, 1105–1109



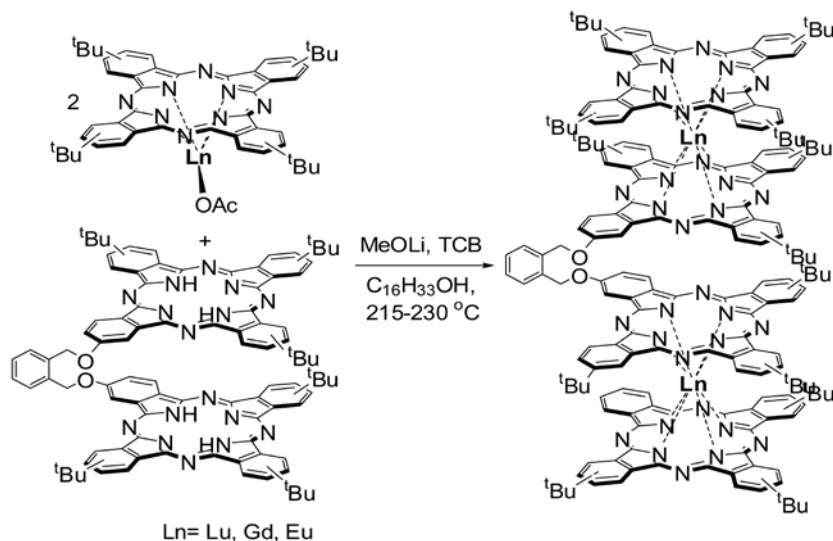
## Синтез новых четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов (III) на основе лигандов *clamshell* типа

**Коростей Ю.С.**

*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: jkorostei@mail.ru*

Фталоцианинаты лантанидов представляют интерес благодаря высоким координационным числам последних и способности образовывать различные типы комплексов, что позволяет получать соединения с заданными характеристиками для дальнейшего использования в разных областях науки и техники. Благодаря наличию внутренних  $\pi$ -электронных взаимодействий, реализуемых в частности путем переноса электронов с одного макроцикла на другой, комплексы лантанидов сэндвичевого строения проявляют уникальные физико-химические свойства.



В ходе данного исследования был осуществлен синтез четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов (III), исходя из фталоцианинового лиганда *clamshell* типа и соответствующих монофталоцианинов по ранее разработанной нами методике. Синтез проводили путем нагревания смеси реагентов в системе 1,2,4-трихлорбензол ÷ *n*-гексадеканол (50:1), время реакции составляло от 3 (в случае Lu и Gd) до 5 мин (Eu). Выходы комплексов составили 60-90%. В ходе изучения их спектральных свойств обнаружена зависимость характера и положения полос в ЭСП от природы лантанидов, в частности, наблюдается батохромное смещение основных максимумов поглощения с увеличением ионного радиуса, особенно в ближней ИК области от 1399 до 1618 нм, для комплексов лютеция и европия соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197) и Совета по грантам президента РФ (проект МД-2991.2017.3).*

## Новый подход к синтезу пиразинопорфиразиновых комплексов РЗЭ

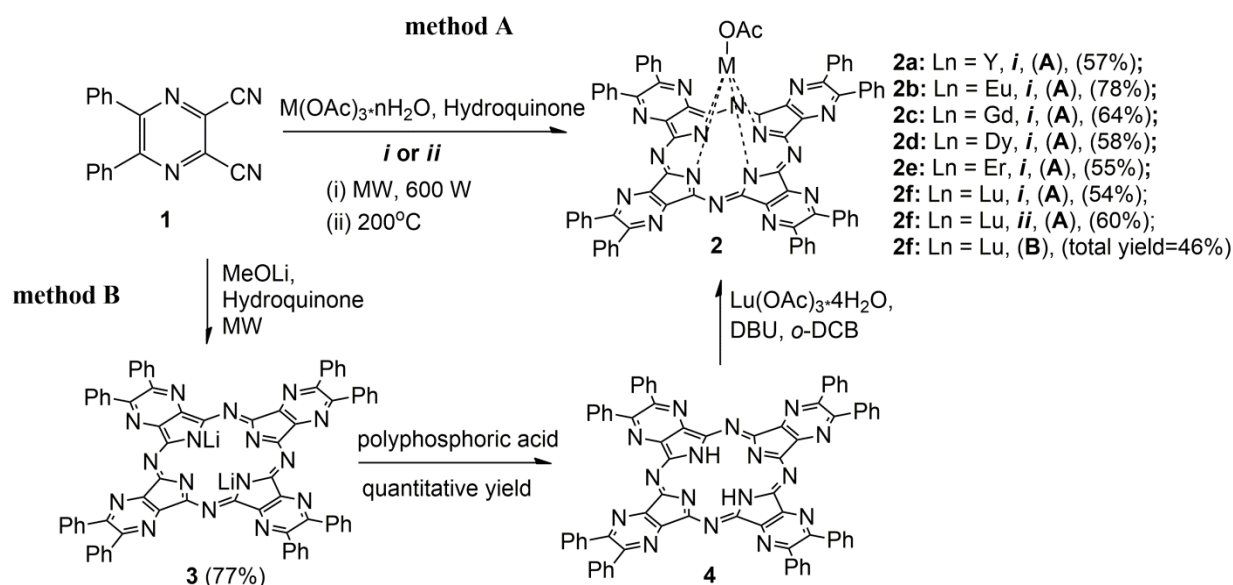
Косов Антон Дмитриевич

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kosov.a.d@yandex.ru

Модификация порфиразинового макрокольца электронодефицитными фрагментами пиразина приводит к появлению нелинейнооптических, сенсорных и полупроводниковых свойств *n*-типа. Настоящее исследование посвящено синтезу и исследованию свойств новых фенилзамещенных пиразинопорфиразиновых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ). Важно отметить, что наличие аксиального лиганда уменьшает агрегацию целевых соединений по сравнению с комплексами двухвалентных металлов.



Разработан эффективный подход к синтезу пиразинопорфиразиновых комплексов РЗЭ на основе темплатного метода в присутствии восстановителя - гидрохинона (метод А). Выходы комплексов возрастают одновременно с увеличением радиуса центральных металлов (вплоть до 78% для **2b**). Для активации процесса макроциклизации может быть использовано как термическое, так и микроволновое воздействие. Для комплекса лютеция **2f** реализован двухстадийный метод В. Для получения лиганда **4** использовался новый демедалирующий агент - полифосфорная кислота. Показано, что общий выход соединения **2f** выше для подхода А. Строение целевых соединений подтверждено методами масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для тонкой пленки комплекса **2e** определена проводимость и энергетический спектр при различных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК-3115.2018.3 и 18-33-00519 мол\_а.

## Синтез производных пиразолов, содержащих фрагмент антраниловой кислоты

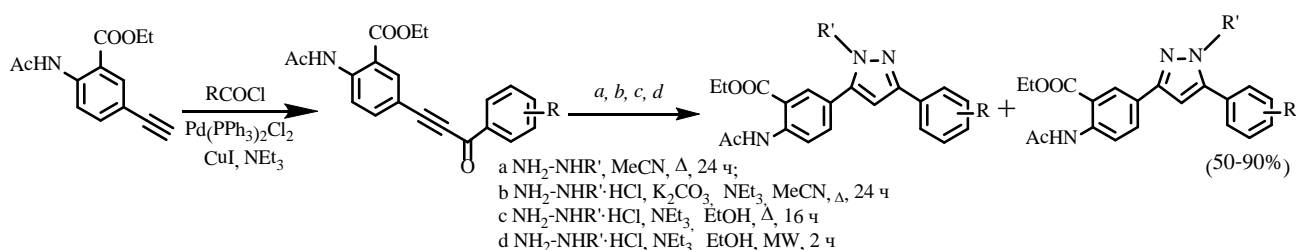
А. А. Котова<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Новосибирский государственный университет,<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН,

Новосибирск, Россия

e-mail: kotova@nioch.nsc.ru

Пиразолы привлекают большое внимание благодаря своей разнообразной биологической активности (антиаритмические, противоопухолевые, противогрибковые и др.) [1]. Перспективным подходом к созданию новых лекарственных средств на основе пиразола является синтез молекул, имеющих в своей структуре помимо пиразольного также фрагменты других биологически активных соединений, например, антраниловой кислоты, производные которой известны в качестве обезболивающих, противовирусных агентов [2].

В данной работе представлен метод получения производных пиразола, содержащих фрагмент антраниловой кислоты, на основе реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания этил-5-этинилацетилантранилата с замещёнными бензоилхлоридами и последующего взаимодействия полученных алкинилкетонов с производными гидразина в различных условиях.



Использование этилового спирта вместо ацетонитрила в качестве растворителя значительно увеличивает конверсию (вплоть до количественной) и выход реакции, а также сокращает время реакции, однако в некоторых случаях при этом снижается региоселективность. Применение микроволнового излучения сокращает время протекания реакции ещё больше. Эти закономерности проявляются для реакций как с фенилзамещёнными, так и с метилгидразинами.

## Литература

- [1] Fioravanti R. et al. European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 141, 15-25.  
 [2] Han S. H. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2017, 27(10), 2129-2134.

# Новые координационные соединения 2-(1,5-дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил)бензотиазола и 2-(1,5-дифенил-1H-пиразол-3-ил)бензотиазола с солями Cu(II) и Ni(II)

Котова Е.Ю.

Студент

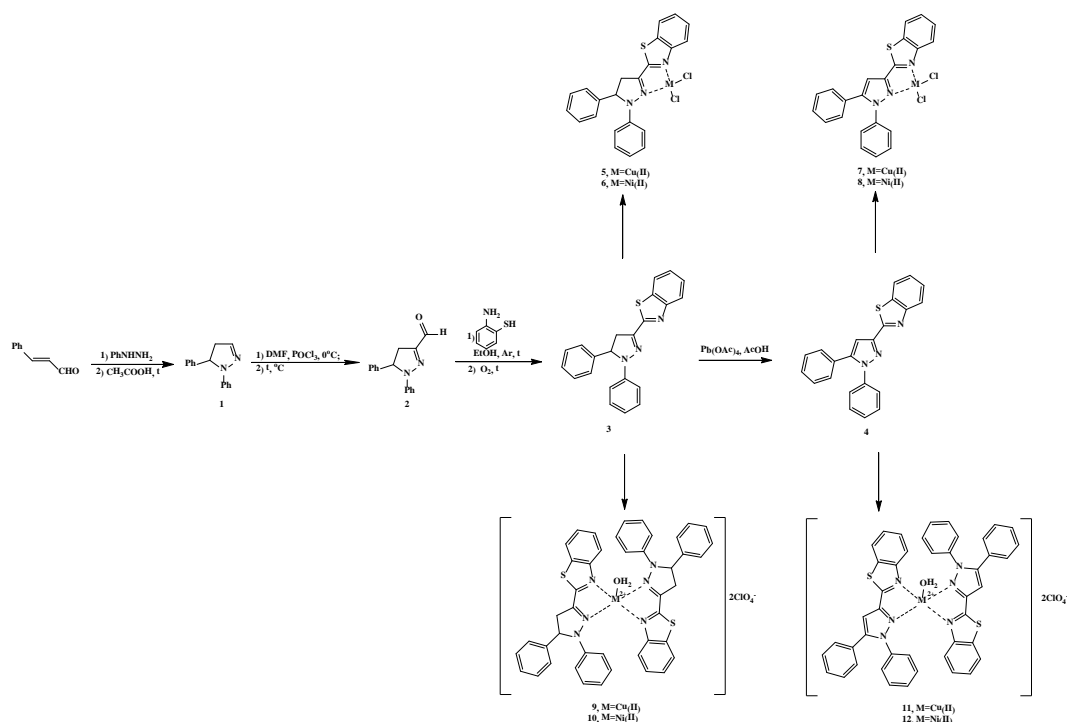
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия

E-mail: [kotowacatia@yandex.ru](mailto:kotowacatia@yandex.ru)

Координационные соединения замещенных дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразолов и 1,5-дифенил-1H-пиразолов с различными переходными металлами широко изучаются на протяжении многих лет, так как они сочетают в себе уникальные химические, электрохимические, люминесцентные и фотохимические свойства, благодаря которым используются в биоорганической химии и катализе. Также следует отметить, что различные производные данных соединений находят применение в медицине в качестве лекарственных средств, позволяющих бороться со злокачественными опухолями.

Полученные нами новые 2-(1,5-дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил)бензотиазол **3** и 2-(1,5-дифенил-1H-пиразол-3-ил)бензотиазол **4** были исследованы в реакциях комплексообразования с солями Cu(II) и Ni(II), с целью изучения их антиоксидантной и антибактериальной активностей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00921).

## Новый подход к синтезу водорастворимых производных фуллеренов – перспективных противовирусных препаратов широкого спектра действия

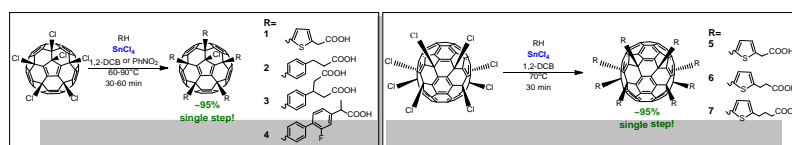
**Краевая О. А.**

*РХТУ им. Д. И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия*

[okraevaya@inbox.ru](mailto:okraevaya@inbox.ru)

Многие производные фуллеренов показали выраженную противораковую, нейропротекторную и противовирусную активности, а также антибактериальные свойства. Однако использование производных фуллерена в биомедицине ограничено их крайне низкой растворимостью в воде. Ранее были разработаны эффективные методы синтеза водорастворимых производных фуллерена с солюбилизирующими аддендами, присоединенными к каркасу фуллерена через связи C-N, C-S, C-P и C-O. Однако практическое применение указанных соединений в биомедицине ограничивает их недостаточная стабильность по отношению к гидролизу в физиологических средах. Нужно подчеркнуть, что лишь производные фуллеренов с аддендами, присоединенными к каркасу C-C связями, демонстрируют неограниченную стабильность к гидролизу, однако эффективных методов их получения пока не разработано.

Указанная проблема полностью решена в данной работе. Разработан новый метод синтеза водорастворимых производных фуллерена, основой которого стало использование  $\text{SnCl}_4$  в качестве катализатора в реакциях арилирования галогенфуллеренов по Фриделю Крафтсу. С одной стороны, селективность реакций со сложными эфирами ароматических кислот увеличена в разы и достигает почти 100%. С другой стороны, нам удалось впервые ввести в реакцию с галогенфуллеренами непосредственно сами карбоновые кислоты, что позволило получить серию водорастворимых производных фуллерена с количественными выходами в одну стадию без использования длительной хроматографической очистки (см. рисунок ниже). Полученные производные фуллеренов показали мощную противовирусную активность по отношению к ЦМВ, ВПГ, вирусам гриппа и ВИЧ со значениями химиотерапевтических индексов, достигающими 8000, превосходя многие существующие клинические препараты.



Автор выражает благодарность своему научному руководителю Трошину П.А., а также Перегудову А.С., Годовикову И.А., Черняку А.В., Мартыненко В.М., Куш А.А. и D. Schols.

## Синтез и исследование свойств бициклических производных 4-алкил-3-формилпирилевых солей

**Крачковская А.В.**

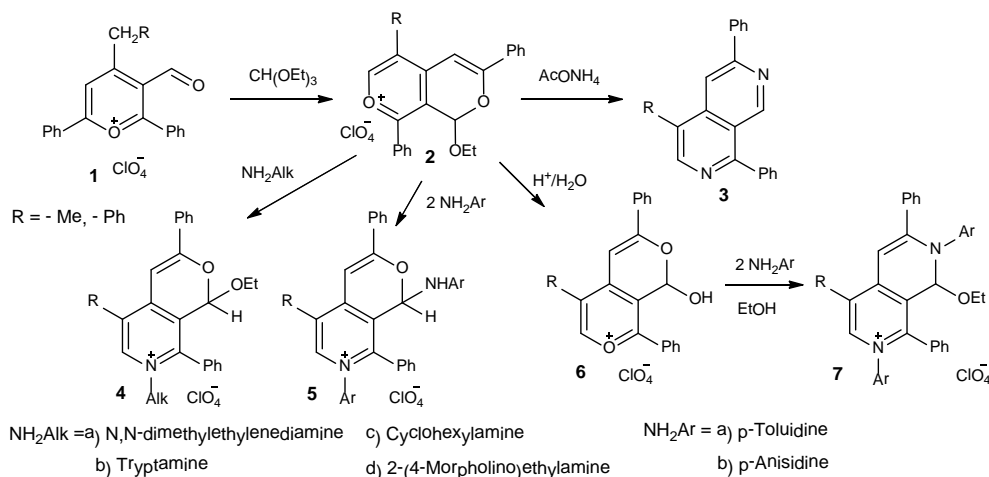
*Аспирант*

*Южный Федеральный Университет,*

*химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: [lieneke.krachkovsky@gmail.com](mailto:lieneke.krachkovsky@gmail.com)*

При исследовании свойств 4-алкил-3-формилпирилевых солей нами была обнаружена необычная реакция перхлоратов **1** с триэтиортоформиатом, включающая в себя внутримолекулярную перегруппировку исходного пирилевого кольца и приводящая к образованию новой бициклической системы катиона пирано[3,4-с]пирилия **2**. Исходные соли 4-алкил-3-формилпирилия **1** были получены по известной методике [1].



Исследованы реакции перхлоратов пирано[3,4-с]пирилия **2** с различными азотсодержащими нуклеофилами. При действии избытка ацетата аммония на перхлораты **2** образуются 2,7-нафтиридины **3**. Реакции солей пирано[3,4-с]пирилия с двукратным избытком алифатических или ароматических аминов приводят к образованию солей пирано[3,4-с]пиридия типа **4** и **5**, а в присутствии хлорной кислоты – к нафтирдиниевым солям **7**. Строение полученных соединений доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, структуры производных типа **2**, **4**, **6** подтверждены методом РСА.

### Литература

1. Суздалев К.Ф., Коблик А.В.// Химия гетероциклических соединений. 1990. Т. 26. С. 509.

## Синтез новых centrosymmetric бихромофоров с бензодипирролениновым скаффолдом

Кривелева А.С.

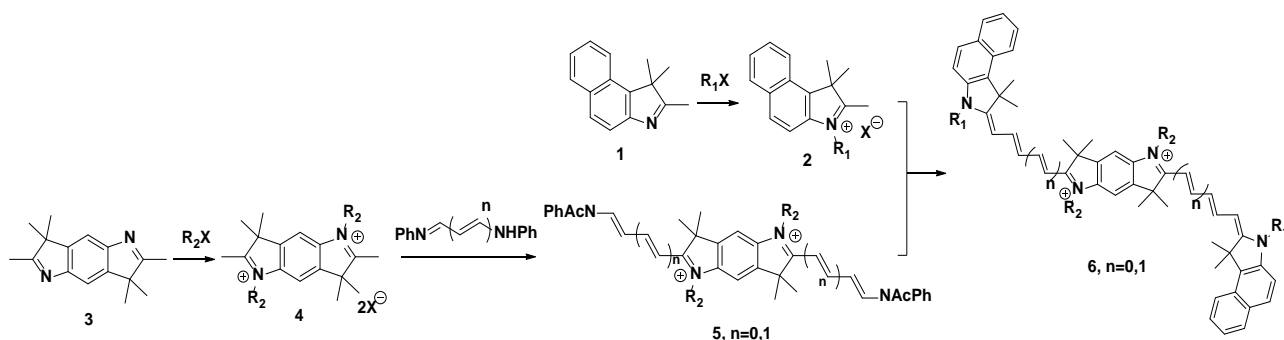
Студент 6 курса

Химический факультет, Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,  
119992, РФ, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: Anutakriveleva@yandex.ru

Постоянно возрастающий интерес к цианиновым красителям обусловлен широким спектром их фотофизических свойств, позволяющих использовать их для решения многих задач в биологии и медицине. Особое значение для эффективного использования этого класса соединений имеет исследование зависимости фотофизических свойств от структуры, позволяющее создавать красители с заданными свойствами. [1] С этой точки зрения наименее изученными являются карбоцианины, содержащие в молекуле два хромофора (бискарбоцианины). [2]

В настоящей работе была синтезирована серия бисцианиновых красителей на основе бензодипирроленина и бензоиндоленина с различными N-заместителями и различной длиной сопряженной цепи, которые были охарактеризованы электронными спектрами поглощения и флуоресценции. Установлены константы связывания некоторых красителей со структурами сывороточного альбумина, определено время жизни флуоресценции образовавшихся комплексных соединений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что среднее значение констант связывания молекул красителя и его производных с альбумином соответствуют двум центрам связывания в структуре белка.



### Литература:

1. М.В. Фомина, А.С. Никифоров, С.П. Громов // *Успехи химии*, **2016**, 85, 684-699.
2. O.P. Klochko, I.A. Fedyunyayeva, S.U. Khabuseva, O.M. Semenova, E.A. Terpetschnig, L.D. Patsenker // *Dyes and Pigments*, **2010**, 85, 7–15.

## Синтез новых производных гистамина

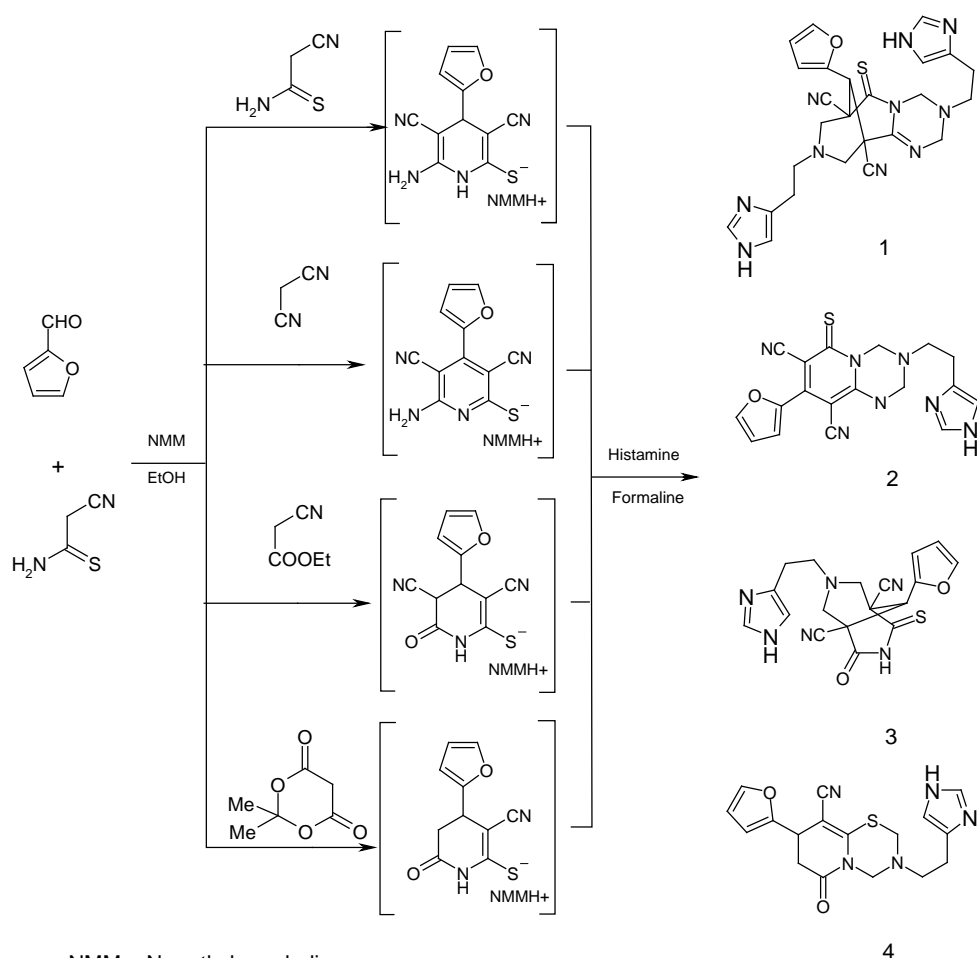
Кривоколыско Б.С.

Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки, Луганск,

Луганская народная республика

E-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Гистамин обладает высокой биологической активностью, является одним из эндогенных факторов, участвующих в регуляции жизненно важных функций организма и играющих важную роль в патогенезе ряда болезненных состояний [1]. В настоящей работе представлены многокомпонентные методы синтеза производных пиридинов и их гидрированных аналогов, содержащих фрагмент гистамина (**1-4**) (выходы 39-61%):



Полученные образцы (**1-4**) были охарактеризованы комплексом спектральных методов и результатами элементного анализа, изучены некоторые их биологические свойства.

## Литература

- [1] Salem A., Rozov S., Al-Samadi A., Stegajev V., Listyarifah D., Kouri V.-P., Han X., Nordström D., Hagström J., Eklund K.K. // British Journal of Dermatology. 2017. Vol. 176. Issue 5. PP. 1213-1223. DOI: 10.1111/bjd.14995.



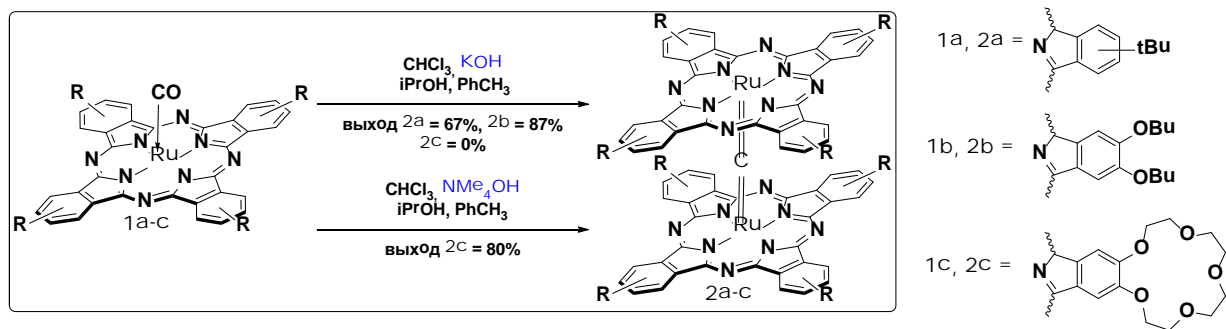
## Направленный синтез $\mu$ -карбидо-бис(фталоцианинатов) рутения(IV)

*А.П. Кройтор*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия*

*E-mail: [last\\_andrei@bk.ru](mailto:last_andrei@bk.ru)*

Фталоцианинаты рутения используются в катализе и создании оптических материалов, поэтому синтез новых комплексов является важной задачей. Ранее, нами было показано, что при взаимодействии фталоцианинов с  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  наряду с монофталоцианинатами рутения(II) **1a-c** неожиданно с выходами 10-20% образуются  $\mu$ -карбидодимеры фталоцианинатов рутения(IV) **2a-c**. Было показано, что комплекс **2b** проявляет высокую каталитическую активность в реакциях циклопропанирования и внедрения карбена в NH-связь [1]. В данной работе с целью направленного получения  $\mu$ -карбидодимеров фталоцианинатов рутения(IV) разработана методика синтеза, состоящая во взаимодействии мономерных фталоцианинатов рутения **1a-c** с дихлоркарбеном, получаемым из  $\text{CHCl}_3$  в присутствии оснований. Реакцией комплексов **1a** и **1b** с  $\text{CHCl}_3$  в присутствии KOH были получены комплексы **2a** и **2b** с выходами 67 и 87% соответственно. Однако комплекс **1c** в данных условиях не образовывал димера **2c**, что связано, по-видимому, с взаимодействием катионов калия с краун-эфирными заместителями. Замена KOH на  $\text{NMe}_4\text{OH}$  позволила получить комплекс **2c** с выходом 80%.



*Автор выражает благодарность научному руководителю работы к.х.н. Мартынову А.Г. Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-141.2017.03).*

[1] A. P. Kroitor, et al., Unexpected formation of  $\mu$ -carbido diruthenium(IV) complex during metalation of phthalocyanine with  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  and its catalytic activity in the carbene transfer reactions, Dalton Trans., 2017, V. 46, p. 15651-15655.

## Синтез 5-замещенных 2-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,3,4-оксадиазолов

Кузнецова К.И., Журило Н.И.

Студентка, ассистент

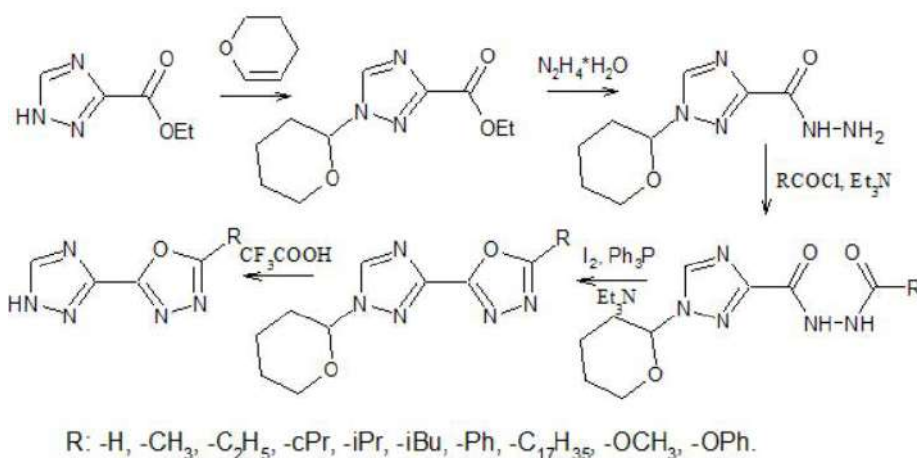
Московский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
факультет биотехнологии и органического синтеза, Москва, Россия

E-mail: [kse77kuz@yandex.ru](mailto:kse77kuz@yandex.ru)

Гетероциклическое основание противовирусного препарата рибавирин - 1,2,4-триазол-3-карбоксамид - образует комплементарную пару с цитозином, а сам рибавирин включается в цикл репликации вируса, что приводит к возникновению летальных мутаций вирусов. Заменой карбоксамидной группы в молекуле рибавирин на изостеричный ей 1,3,4-оксадиазол мы планируем получить его новые аналоги с противовирусной активностью.

Целью данной работы является разработка способа синтеза 5-замещенных 2-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,3,4-оксадиазолов. Нами была предложена следующая схема синтеза:



В настоящее время по этой схеме синтезированы 10 целевых соединений, их структура подтверждена методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии.

Из полученных триазилил-оксадиазолов будут синтезированы нуклеозидные аналоги, изучена их противовирусную активность по отношению к высоковирулентному штамму вируса гриппа А птиц (H5N1), цитопатогенному варианту вируса гепатита С, а также эталонному штамму вируса герпеса простого 1 типа штамма L2.

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Новые 1,9-дизамещённые дипиррометены и исследование их кислотно-основных и комплексообразующих свойств.

Кузьмин М. А.

Студент

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

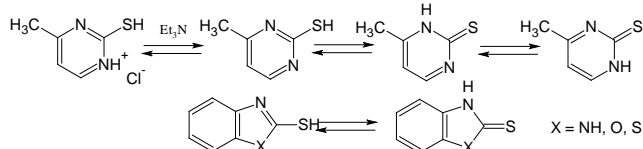
Химический факультет, Москва 119991, Россия

E-mail: [Michael-06-95@mail.ru](mailto:Michael-06-95@mail.ru), [akhorosh\\_1966@mail.ru](mailto:akhorosh_1966@mail.ru)

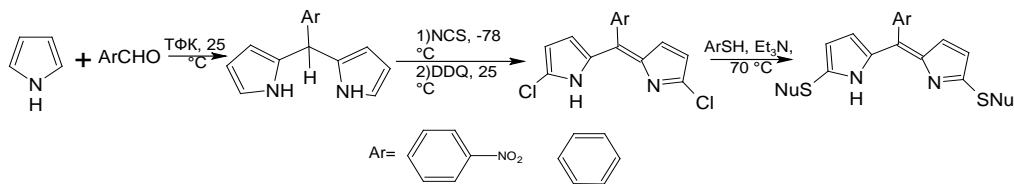
Дипиррометены являются перспективными соединениями, поскольку являются хелатирующими комплексообразователями и обладают интересными оптическими и фотофизическими свойствами, меняющимися при образовании комплекса. Они применяются в качестве биомаркеров, сенсоров на ионы и нейтральные молекулы, сенсibilizаторы для солнечных батарей на широкозонных полупроводниках (DSSC) и др.

В настоящей работе синтезирован ряд новых дипиррометеновых лигандов с периферическими функциональными группами при помощи реакции нуклеофильного замещения S-нуклеофилами, содержащими дополнительные координирующие группы.

Дихлордипиррометены были синтезированы по известной методике [4], В качестве нуклеофилов были выбраны гетероциклические тиолы, которые существуют в форме тиона, что исключает образование в ходе реакции дисульфидов.



Продукты были получены с высокими выходами и охарактеризованы при помощи МАСС, ЯМР и УФ спектроскопии.



Изучены оптические, кислотно-основные свойства, новых соединений, а также образование их комплексов с ионами различных металлов.

### Литература

1. Aurore Loudet, Kevin Burgess. // Chem. Rev. 2007, 107, p. 4891-4932.
2. Xin-Dong Jiang *et al.* // Chem. Eur. J. 2015, 21, p. 1-5.
3. Bruckner, C. *et al.* // Can. J. Chem. - 1996. - V. 74. - P. 2182
4. Laha, J. K *et al.* // Org. Proc. Res. Dev. - 2003. - V. 7. - No. - P. 799.

# Окта- и гексадекагалогензамещенные фталоцианинаты лантанидов (III): синтез, оптические свойства и гибридные материалы на их основе

Кузьмина Е.А.

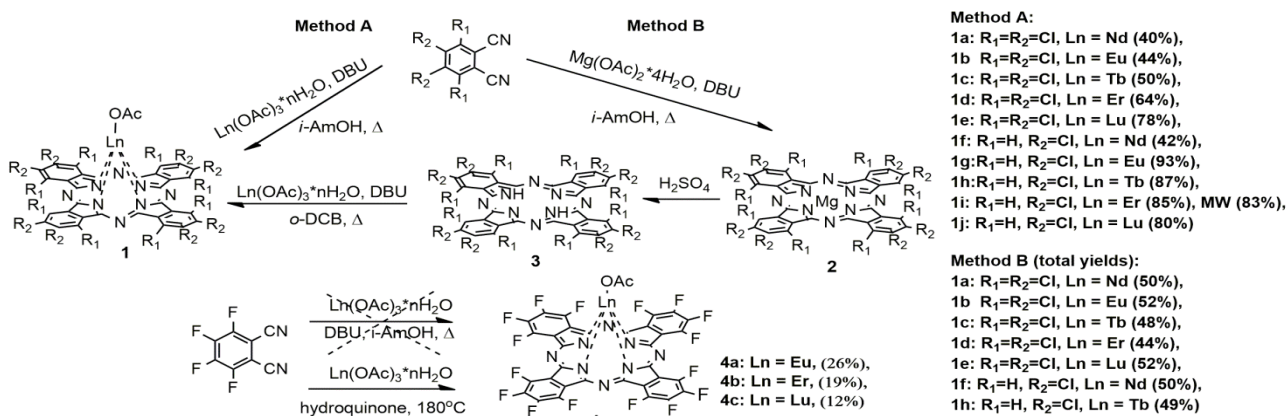
студентка 6 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [lena.kuzmina94@gmail.com](mailto:lena.kuzmina94@gmail.com)

Новые окта- и гексадекагалогензамещенные фталоцианинаты лантанидов (III) получены темплатным методом, исходя из замещенных фталонитрилов (метод А) и на основе фталоцианинового лиганда (метод В). Использование микроволнового излучения для активации процесса циклизации позволило уменьшить время протекания реакции с 4 ч до 8 мин по сравнению с термической активацией. Разработан новый подход к синтезу гексадекагалогензамещенных фталоцианинатов лантанидов с использованием гидрохинона в качестве восстанавливающего агента и среды протекания реакции.



Все целевые соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК и  $^1H$  ЯМР спектроскопии. В спектрах  $^1H$  ЯМР комплексов **1f-j** парамагнитных европия и эрбия наблюдается сильное смещение сигнала протонов ароматических протонов в слабое поле по сравнению с комплексом диамагнитного лантана. Обнаружено, что Q полоса батохромно смещается в ряду октагалоген<гексадекагалоген<гексадекагалогензамещенные комплексы. Получены гибридные наночастицы на основе гексадекагалогензамещенных фталоцианинатов лантанидов и наночастиц Au диаметром 20 и 30 нм. Образование оболочки на поверхности наночастиц Au подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что нелинейнооптический отклик сильнее проявляется для гибридов, по сравнению с чистым комплексом и увеличивается с размером наночастиц Au. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197).

**Квантово-химическое исследования реакции трансэтерификации  
диметилкарбоната этанолом**

**Куршев Н.И., Самуилов А.Я., Ахмерова Л.А.**

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,  
факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров, Казань, Россия*

*E-mail: Nikita52192@gmail.com*

Диалкилкарбонаты привлекают большое внимание благодаря широким областям применения. Короткоцепные диалкилкарбонаты находят широкое применение благодаря их биоразлагаемости, низкой токсичности, низкую биоаккумуляции, а также отличной растворимости. В органическом синтезе они используются в качестве альтернатив токсичным и канцерогенным соединениям, таким как фосген, диметилсульфат и алкилгалогениды, для карбонилирования и алкилирования, для улучшения преимущества и безопасности процесса. Широкое применение короткоцепные диалкилкарбонаты находят в качестве кислородсодержащих добавок, которые применяются для улучшения сгорания топлива и сокращения выбросов двигателей.

Расширить область применения органических карбонатов возможно путем получения их производных путем трансэтерификации. До настоящего времени в литературе не описан механизм и термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. С целью изучения механизма и термодинамических параметров процесса трансэтерификации органических карбонатов нами был изучен процесс трансэтерификации ДМК этанолом методом ВЗЛР.

Рассмотрение реакции диметилкарбоната с этанолом показывает, что взаимодействия могут протекать по двум направлениям - механизму нуклеофильного  $S_N2$  замещения у  $sp^2$ -гибридного карбонильного атома углерода, и по механизму присоединения метанола по карбонильной группе с образованием тетраэдрических интермедиатов с последующей их трансформацией. Второе направление характеризуется меньшими барьерами свободной энергии, однако оно является проблематичным, так как образование тетраэдрических интермедиатов характеризуется очень малыми величинами констант равновесия.

Все рассмотренные превращения развиваются по ряду параллельных направлений. На всех стадиях превращений реакции с участием ассоциатов этанола кинетически и термодинамически являются более благоприятными, чем взаимодействия с мономером.

## Новая шестикомпонентная конденсация - двойная реакция азидо-Уги

Кутова И.В., Зарезин Д.П., Шматова О.И.

аспирант

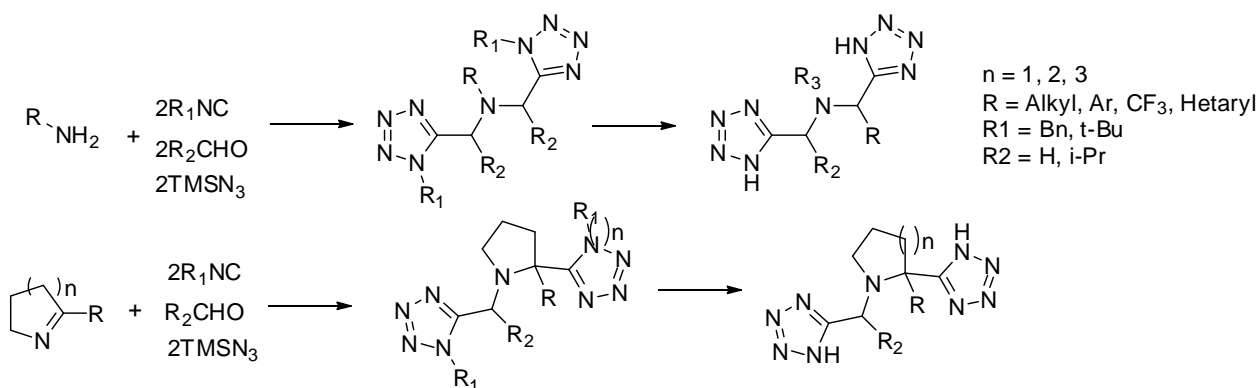
Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Ленинские горы дом 1, стр. 3, 119991,

E-mail: [kutovayairina@yandex.ru](mailto:kutovayairina@yandex.ru)

В последнее время многокомпонентные реакции (МКР) проявили себя как удобный инструмент для получения сложных органических молекул. На данный момент известны шести, семи и даже восьмикомпонентные реакции. МКР на основе изонитрилов используются наиболее часто, поскольку изонитрил является уникальной функциональной группой, обладающей высокой реакционной способностью. МКР азидо-Уги с изонитрилами открывают возможности для получения новых типов структурных скелетов, аналогов лекарств, а также успешно применяются в синтезе природных соединений. [1]

В рамках данной работы мы изучили новую шестикомпонентную азидо-Уги реакцию с альдимидами, кетимидами и циклическими имидами, а также семикомпонентную реакцию азидо-Уги с аминами. В ходе такой реакции за одну стадию формируется восемь новых связей и образуются сложные молекулы, содержащие два тетразольных фрагмента. После удаления с атомов азота тетразолов защитной группы мы рассчитываем получить NH-тетразолы, представляющие интерес, как для медицинской, так и для координационной химии. [2]



## Литература

1. A. Maleki, A. Sarvari: Synthesis of tetrazoles *via* isocyanide-based reactions// RSC. Adv. 2015, 5, 60938–60955;
2. L. V. Myznikov, A. Hrabalek, G. I. Koldobskii: Drugs in the tetrazole series// Chem. Heterocycl. Compd. 2007, 3-13.

## Препаративное разделение пространственных изомеров N,N-диметилгликолурила

*Кущербаева В.Р.<sup>1</sup>, Кургачев Д.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

*E-mail: [kuscherbaeva\\_venera@mail.ru](mailto:kuscherbaeva_venera@mail.ru)*

Структурные предшественники нейротропных препаратов: мебикара и альбикара - N,N-диметилгликолурилы [1], могут выступать в качестве вероятных продуктов метаболизма данных препаратов. В настоящее время не проведено целенаправленного исследования образования региоизомеров N,N-диметилгликолурила, а также их препаративного разделения и выделения. Поэтому целью нашей работы является изучение реакции глиоксаля с N-метилмочевинной, а также аналитическое и препаративное разделение и надежная идентификация региоизомеров.

В результате нам удалось разработать надежные методы контроля и идентификации региоизомеров с помощью ВЭЖХ ( $t_{уд1}$  - 6.998 мин.,  $t_{уд2}$  - 9.704 мин) и ТСХ ( $R_F=0,75$ ,  $R_{F2}=0,29$ ), а также разделить и выделить региоизомеры с помощью препаративной ВЭЖХ и колоночной хроматографии. На следующем этапе нашей работы мы изучили реакции N-метилмочевинны с глиоксалем в условиях сильнокислотного катализа. Так, в серии экспериментов мы показали, что преимущественное образование транс-изомера в воде и спиртах согласуется с литературными данными [2-4].

### Список литературы

1. М.Д. Машковский. Лекарственные средства - М.: Новая волна, 2005 – 86 С.
2. А.Н. Кравченко Синтез гликолурилов и их аналогов/ В.В. Баранов, Г. А. Газиева // Успехи химии. – 2018. – С. 89 - 108.
3. Nematollahi J., Ketchman R. J.Org.Chem. – 1963. - №28. – P. 2378 - 2380.
4. Synthesis of new chiral mono, di, tri, and tetraalkylglycolurils/ A. N. Kravchenko [и др.]// Russian Chemical Bulletin . – 2005. - № 54. – P. 691—704.

## Синтез аналогов рибавирина, содержащих 5-гетероциклические заместители

Лаврухин МА, Прутков АН

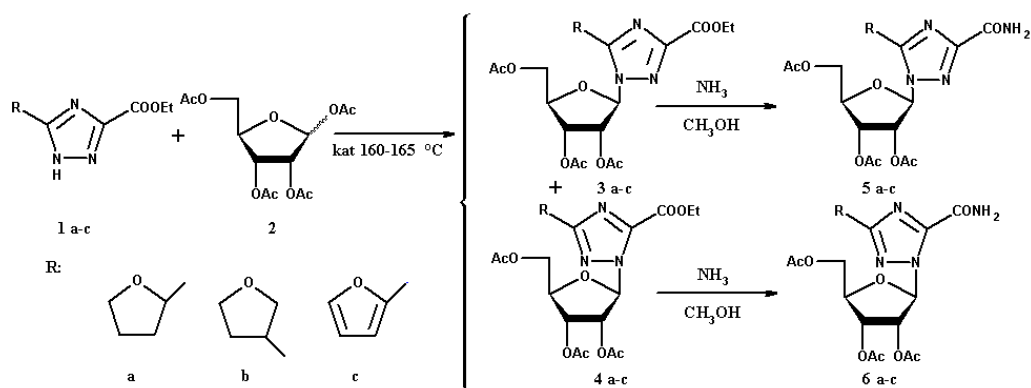
Студент, аспирант

ФГБОУ ВО "Московский технологический университет", институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [mikh.lavrukhin@gmail.com](mailto:mikh.lavrukhin@gmail.com)

Согласно последним исследованиям, аналоги рибавирина, содержащие арильные заместители по 5 положению гетероциклического основания, обладают значительной противоопухолевой и противовирусной активностями [2]. Целью данной работы стало изучение влияния гетероциклических заместителей в 5-ом положении 1,2,4-триазольного основания на биологические свойства нуклеозидных аналогов.

Синтез целевых веществ проводился с помощью метода сплавления, предложенного ранее [1]. Исходными соединениями являлись 5-замещенные эфиры триазолкарбоновых кислот (**1 а-с**), которые взаимодействовали с 1,2,3,5-тетра-О-ацетил-D-рибофуранозой (**2**) в присутствии кислого катализатора. В результате образовывалась смесь 1β (**3 а-с**) и 2β (**4 а-с**) изомеров в соотношении 5:1 (для тетрагидрофуранил производных (**а** и **б**)) и 10:7 (для 2-фуранил производного (**с**)) соответственно. При дальнейшей обработке раствором аммиака в метаноле получали целевые нуклеозиды **5 а-с** и **6 а-с**.



Структуры полученных соединений были подтверждены методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В будущем планируется изучить их биологическую активность. Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Литература

1. Chudinov M.V. et al. Novel 5-alkyl(aryl)-substituted ribavirin analogues: synthesis and antiviral evaluation // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. p. 214.
2. Xia Y., Qu F., Peng L. Triazole nucleoside derivatives bearing aryl functionalities on the nucleobases show antiviral and anticancer activity // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2010. V. 10. p. 806-821.



**Синтез и трансформации производных 1,2,3 - триазилилфуроксанов.****Ларин Александр Александрович***Аспирант 3 з/о*

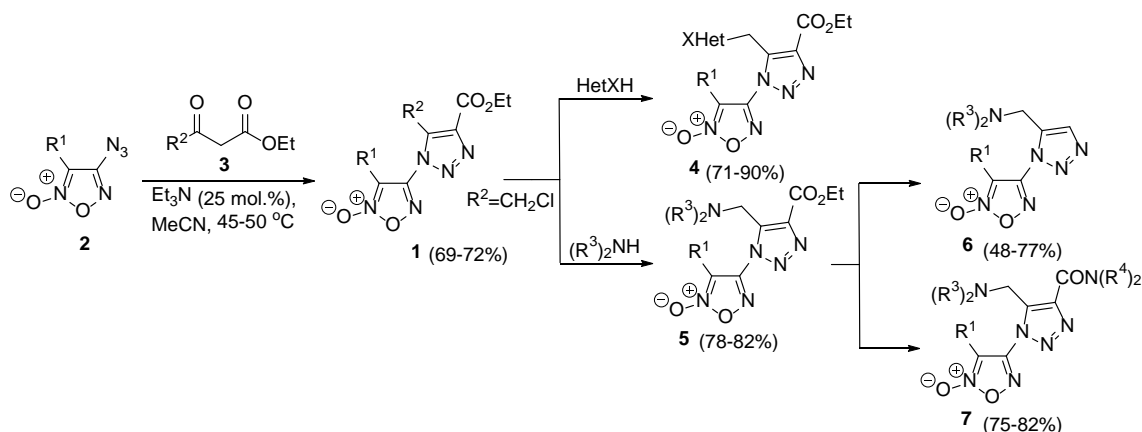
*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Российская Федерация. 119991, Москва, Ленинский проспект, 47*

*E-mail: [robby3@mail.ru](mailto:robby3@mail.ru)*

Одним из основных направлений в создании соединений с потенциальной биологической активностью является конструирование новых структур на основе молекулярной гибридизации различных фармакофорных скаффолдов с известной активностью.

С этой точки зрения, фуроксаны (1,2,5-оксадиазол-2-оксиды) привлекают внимание исследователей, поскольку они являются экзогенными донорами оксида азота NO – универсального регулятора клеточного метаболизма.

В настоящей работе нами предложен новый подход к синтезу 1,2,3-триазилилфуроксанов **1**, основанный на [3+2]-циклоприсоединении азидофуроксанов **2** с 1,3-дикарбонильными соединениями **3** при катализе триэтиламино. Полученные 1,2,3-триазилилфуроксаны были использованы нами как строительные блоки для дальнейшей хемоселективной функционализации хлорметильного фрагмента (соединения **4,5**) и сложноэфирной группы в 1,2,3-триазольном цикле (соединения **6,7**). Данный подход представляет собой эффективный и региоселективный метод синтеза полигетероциклических ансамблей с потенциальной фармакологической активностью. [1]



*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда*

*(грант № 14-50-00126)*

**Литература**

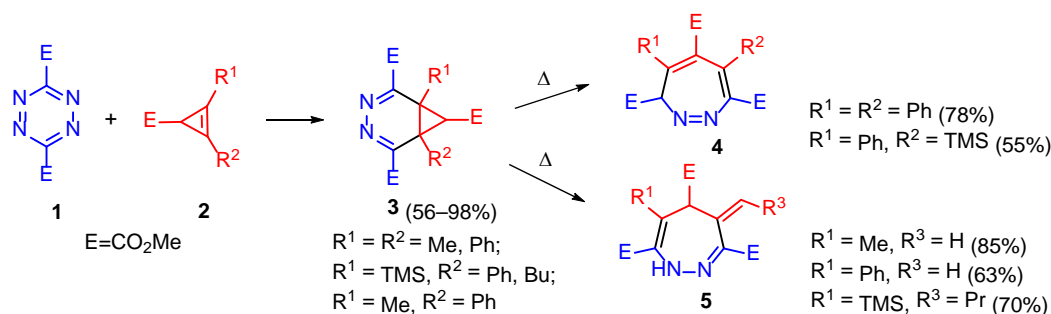
1. A. S. Kulikov, A. A. Larin, L. L. Fershtat, L. V. Anikina, S. A. Pukhov, S. G. Klochkov, M. I. Struchkova, A. A. Romanova, I. V. Ananyev, N. N. Makhova. // *Arkivoc*, **2017**, III, 250-268.

## Синтез электронодефицитных полизамещённых диазаноркарадиенов и диазепинов

Левина А.А.<sup>а</sup>, Белый А. Ю.<sup>б</sup><sup>а</sup> Высший химический колледж РАН, Москва, Россия<sup>б</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия[stacy.nst@gmail.com](mailto:stacy.nst@gmail.com)

Равновесие в системе норкарадиен–циклогептатриен исследовалось неоднократно, и представляет большой интерес для теоретической органической химии. В то же время диазепины и диазаноркарадиены, являющиеся их азааналогами, изучены в гораздо меньшей степени [1].

В настоящее время, наиболее удобным способом получения диазаноркарадиенов является взаимодействие тетразиндикарбоксилата **1** с циклопропенами, протекающее как последовательность [4+2]-циклоприсоединения и ретро-циклоприсоединения. До сих пор такие реакции проводили лишь с алкил- и арилзамещёнными циклопропенами [2]. Мы показали, что взаимодействие тетразина **1** с рядом метилциклопроп-2-ен-1-карбоксилатов (**2**), полученных путем каталитического циклопропенирования соответствующих ацетиленов метилдiazоацетатом, с хорошими выходами приводит к образованию замещённых 3,4-диазаноркарадиенов **3**. При последующем нагревании до 115–130°C эти соединения изомеризуются в соответствующие 1,2-диазепин-3,5,7-трикарбоксилаты **4** или **5**.



Оказалось, что данный процесс протекает по определенным закономерностям, связанным с характером заместителей в циклопропановом фрагменте. Так, при наличии алкильного заместителя неожиданно происходит образование экзоциклической двойной связи.

[1] Steigel, A., Sauer, J., Kleier, D. A., Binsch, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2770.

[2] Sauer, J., Bäuerlein, P., Ebenbeck, W., Gousetis, C., Sichert, H., Troll, T., Wallfahner, U. *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2629.

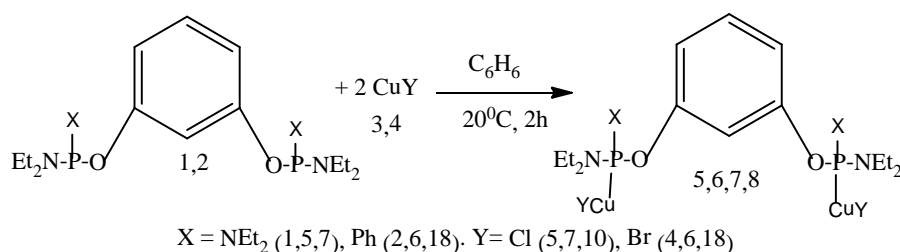
## Металлокомплексные системы на основе бисфосфорилированного резорцина и галогенидов меди (I)

Лузановская Е.Е.

Московский государственный университет пищевых производств, кафедра Химии и экотоксикологии, Москва, Россия

e-mail: kirillkorn1982@gmail.ru

Известно, что ранее были получены комплексные соединения на основе галогенидов меди (I) и алкиламинов фосфорорганических кислот [1]. Однако до настоящего момента в реакцию комплексообразования не были введены бисфенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон и Бисфенол А), обе гидроксильные группы которых превращены в фосфорсодержащие фрагменты. В связи данные производные резорцина **1** и **2** введены нами во взаимодействие с хлоридом меди (I) **3** и бромидом меди (I) **4**:



Сигнал реакционной смести в области  $\delta_p$  130-132 м.д. в результате комплексообразования по обоим атомам фосфора исчезает, а вместо него в спектре комплексов появляются характерные для них сигналы в области 115-119 м.д. (координационный сдвиг  $\Delta\delta_p = 17-11$  м.д.). Комплексы **5** и **7** после удаления растворителя представляют собой густые вязкие пасты, которые необходимо тщательно очищать от побочных продуктов. Однако комплекс **8** легко поддается очистке: после отгонки растворителя он сразу же выделяется в виде твердой массы, и без труда подвергается перекристаллизации из гексана, в очищенном виде представляя собой белый порошок с  $T_{пл} = 183-185^{\circ}\text{C}$ . Строение **8** подтверждено так же методами масс-спектрометрии MALDI и ПМР-спектроскопии.

Автор выражает благодарность научному руководителю – к.х.н., доценту Корнилову Кириллу Николаевичу

### Литература

Yu.I. Blokhin, K.N. Kornilov, Yu.V. Osipova, A.M. Bagautdinov, M.V. Tabardak, I.A. Lubimov. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2013. V.188. №11. p.1478-1496.

## Stereoselective reaction of C<sub>70</sub> fullerene with azomethine ylides generated by thermal ring opening of aziridines.

*D.A. Lukianov*

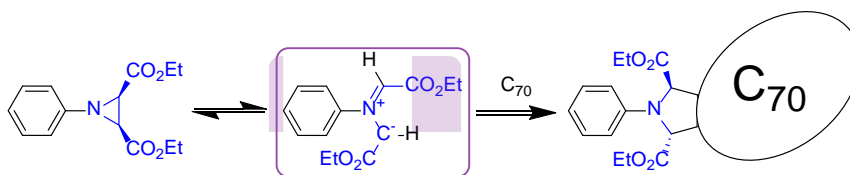
*SPbSU, St.Petersburg, Russia*

*Lda93@yandex.ru*

Fullerene-containing molecules and supramolecular complexes are widely employed in photophysics, solar energy conversion, molecular machine construction, medicinal chemistry etc. Since fullerenes possess specific reactivity and selectivity, the investigation of fullerene functionalization tends to be a hot topic.

1,3-Dipolar cycloaddition of azomethine ylides to fullerenes called Prato reaction appears to be a powerful tool for C<sub>60</sub> fullerene functionalization, leading to a large variety of fullerene derivatives. A modification of Prato reaction, namely the formation of azomethine ylides by stereospecific thermal ring opening of aziridine-2,3-dicarboxylates, provides an opportunity for synthesis of diastereomerically pure adducts.<sup>[1]</sup>

Reaction of less investigated C<sub>70</sub> fullerene with azomethine ylides generated *in situ* from corresponding aziridines is the topic of the present research. A series of different *N*-arylaziridine-2,3-dicarboxylates synthesized were reacted with C<sub>70</sub> fullerene. The kinetics of the reaction, as well as stereospecificity, was examined. A method for separation of individual adducts using flash chromatography and HPLC was developed. The structure of isolated adducts was confirmed by NMR, FTIR and HRMS. The relative site-selectivity as well as substrate-selectivity in concurrent experiments with C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> was examined.



**Fig. 1. Addition of azomethine ylide from aziridine to C<sub>70</sub> fullerene**

### References and acknowledgements

1. Konev, A. S.; Mitichkina, A. A.; Khlebnikov, A. F.; Frauendorf, H., *Russian Chemical Bulletin* **2012**, 61 (4), 863-870.

This work was supported by RFBR (grant nr. 18-33-00278) and DAAD program “Dmitry Mendeleev”.

Research was carried out with the support of the Research park of St. Petersburg State University Magnetic Resonance Research Centre and Chemical Analysis and Materials Research Centre.

## Синтез цианиновых красителей на основе бензотеллуразола

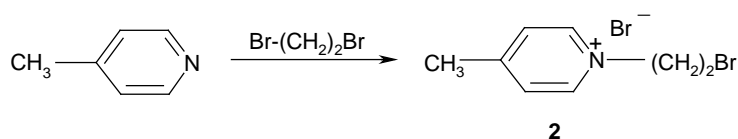
Магомедова Х. А.

Дагестанский государственный университет, Химический факультет,  
Дзержинского 12, 367000, Россия

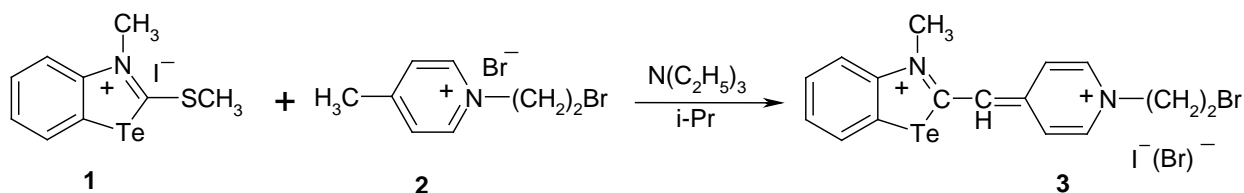
e-mail: hadya1396@mail.ru

Цианины характеризуются очень высокими коэффициентами экстинкции. Они используются в биологических исследованиях для мечения водорастворимых белков, антител, ДНК и олигонуклеотидов, пептидов и других биологических молекул в области биохимии, молекулярной биологии, иммунологии и гистохимии, также они могут быть использованы для конструирования новых лекарственных препаратов [1].

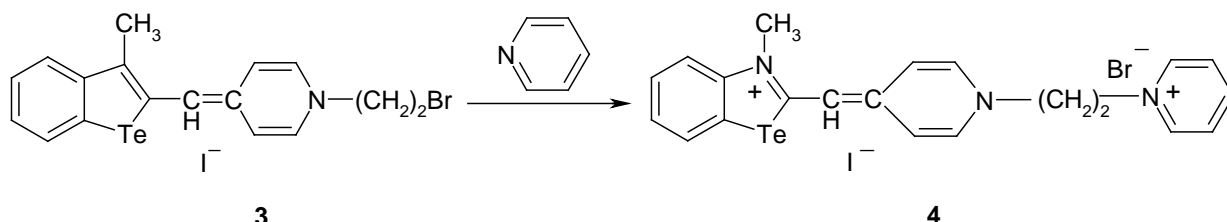
Нами получены впервые цианиновые красители на основе 3-метил-2-(метилсульфанил)-бензотеллуразол-3-ий йодида **1** по реакции с четвертичной солью **2** и оптимизированы условия реакций. Синтез солей **2** осуществляли по известной методике, взаимодействием  $\gamma$ -пиколина с галоген- и дигалогеналканами [2].



Синтез монометинового красителя **3** проводили в изопропиловом спирте в присутствии триэтиламина, с эквимольными количествами солей **1** и **2**, при кипячении в течение 2-3 часов.



Цианиновый краситель **4** с тремя гетероциклическими фрагментами был получен кватернизацией пиридина бромалкилпроизводным **3**.



1. Фомина М.В., Никифоров А.С., Громов С.П. Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 684-699.

2. Tatikolov A.S. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2012. V. 13. P. 55-90.

**N-арилирование азот-содержащих гетероциклов арилборными кислотами,  
катализируемое наночастицами меди**

**Магомедов Э.Ш., Бондаренко Г.Н.**

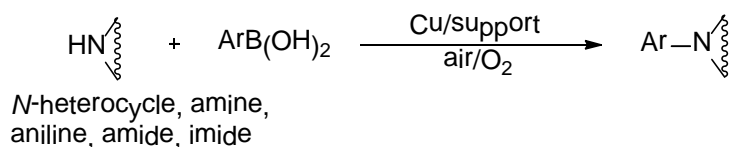
*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический*

*факультет, Москва, Россия*

*e-mail: eldar.m.95@gmail.com*

N-арилированные амины находят широкое применение в синтезе фармацевтических соединений и функциональных материалов [1]. N-Арилирование арилборными кислотами с использованием  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (реакция Chan-Lam-Evans) [2] является эффективным способом их получения. Изучение данной реакции направлено как на оптимизацию условий гомогенного катализа с использованием различных солей меди [1], так и на разработку рециклизуемых гетерогенных катализаторов [3].

В данной работе предложены гетерогенные медные катализаторы на неорганических подложках. В оптимизированных условиях проведены кинетические исследования, изучено влияние растворителя, давления и температуры. Реакция была проведена с различными N-гетероциклами, имидами, амидами, аминами и анилинами. Показана возможность рециклизации катализатора без значительной потери активности.



### Литература

1. Ouyang Y., Yang Z., Chen Z., Zhao S. Efficient copper-catalyzed N-arylation of NH-containing heterocycles and sulfonamides with arenediazonium tetrafluoroborates // Syntetic communications, 2017, 47, 8, 771–778.
2. Chan D. M. T., Monaco K. L., Wang R., Winters M. P. New N- and O-Arylations with Phenylboronic Acids and Cupric Acetate // Tetrahedron Letters 1998, 39, 2933-2936.
3. Borah R.K., Raul P. K., Mahanta A., Shchukarev A., Mikkola J., Thakur A. J. Copper Oxide Nanoparticles as a Mild and Efficient Catalyst for N-Arylation of Imidazole and Aniline with Boronic Acids at Room Temperature // Synlett, 2017, 28, (10), 1177-1182.

**Синтез и конформационные исследования новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана для создания на их основе перспективных молекулярных переключателей**

**Макеев Д.В.**

*Студент VI курса*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: justifyin@gmail.com*

Развитие биомедицинской науки и биотехнологий привело к возможности создания новых методов доставки физиологически активных соединений к тканям, клеткам и внутриклеточным органеллам. Среди таких методов особый интерес вызывает направленная доставка лекарственных средств, включенных в модифицированные липосомы [1,5].

Ранее было показано, что производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с липофильными заместителями при атомах азота способны встраиваться в липидный бислой липосом и играть роль молекулярных переключателей: они претерпевают конформационную перестройку при изменении pH или добавлении водного раствора соли меди, что приводит к высвобождению инкапсулированных в липосомы веществ [3,4].

В рамках настоящей работы был выполнен синтез и было исследовано конформационное поведение 1,5-дифенил-производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана [2]. Также были синтезированы новые перспективные конформационные переключатели на основе 1,5-дифенил- и 1,5-добензоил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов, проведены эксперименты по встраиванию их в липидный бислой и изучению свойств модифицированных липосом.

**Литература**

1. Нанолечения. Концепции доставки лекарств в нанонауке / под ред. А.Лампрехта. М.: Научный мир. 2010.
2. Гришина И.В., Макеев Д.В., Рыбаков В.Б., Лаптева В.Л., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // ДАН, 2017. Т. 477. № 1. С. 48–52.
3. Veremeeva P.N, Bovina E.M., Grishina I.V., Lapteva V.L., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // Mendeleev Commun., 2018. V. 28. P. 25–26.
4. Veremeeva P.N., Lapteva V.L., Palyulin V.A., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A., Zefirov N.S. // Tetrahedron, 2014. V. 70. № 5. P. 1408–1411.
5. Zheng Y., Liu X., Samoshina N.M, Samoshin V.V., Franz A.H., Guo X. // Chem. Phys. Lipids, 2018. V. 210. P. 129–141.

# Рециклизация 5-(этоксикарбонил)-4,5-дигидроизоксазол-N-оксидов в 5-незамещенные изоксазолы и 5-гидрокси-1,2-оксазин-6-оны

Максименко А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: chem.annamaks@gmail.com

Ранее нами установлено, что рециклизация 5-карбоэтоксиизоксазолин-N-оксидов **6** в условиях NaOH/EtOH приводит к 5-незамещенным изоксазолам **9**, которые обнаруживают высокую антитубулиновую противораковую активность [1]. В этой работе мы попытались получить эфиры изоксазол-5-карбоновых кислот путем рециклизации изоксазолин-N-оксидов **6** в основных условиях. Было установлено, что в условиях 80°C, Et<sub>3</sub>N, 18 ч. не происходит раскрытие изоксазолин-N-оксидов **6**, а в присутствии ДБУ наблюдается рециклизация, приводящая к образованию 5-гидрокси-1,2-оксазин-6-онов **8**. Структура всех синтезированных соединений доказана методами <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-ЯМР, ИК-, Масс-спектрологии, а структура соединения **8** также с помощью рентгеноструктурного анализа.

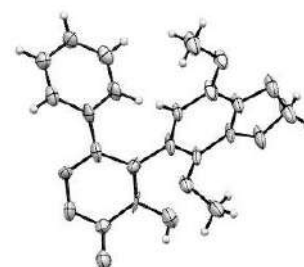
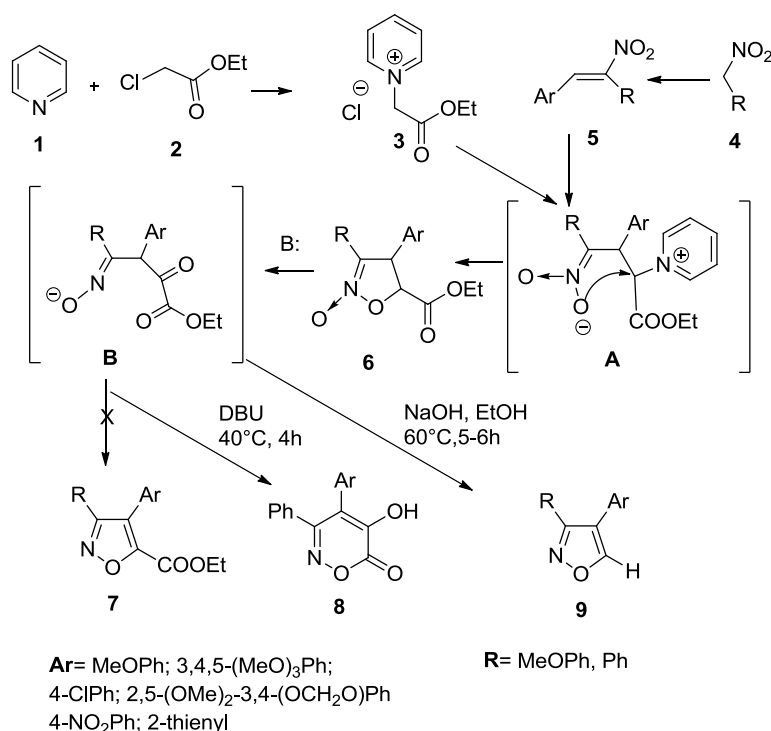


Рисунок 1. Структура соединения **8** по данным РСА. Автор выражает благодарность Зубавичусу Я.В.

## Литература

1. Chernysheva N.B., Maksimenko A.S., Andreyanov F.A., Kislyi V.P., Strelenko Y.A., Khrustalev V.N., Semenova M.N., Semenov V.V. Regioselective synthesis of 3,4-diaryl-5-unsubstituted isoxazoles, analogues of natural cytostatic combretastatin A4 // Eur. J. Med. Chem. 2018, (146). p. 511-518.



## Новые производные тиомочевины. Синтез, исследование реакций их циклизации и получение конъюгатов с цитостатическими препаратами.

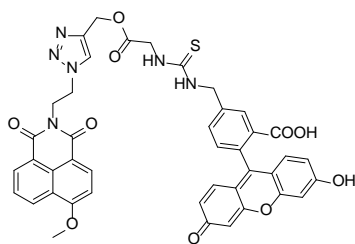
*Малинников В.М.*

*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

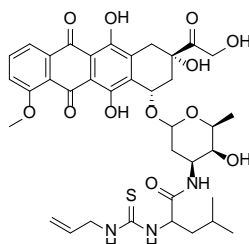
*vladmalf@gmail.com*

Известные на данный момент химиотерапевтические агенты эффективно подавляют развитие опухолей, однако обладают рядом негативных свойств: низкой или отсутствующей селективностью к опухолевым клеткам, высокой общей токсичностью, неоптимальным фармакокинетическим профилем [1]. В связи с этим особую актуальность приобрело создание методов повышения селективности, а следовательно и эффективности известных цитостатических препаратов. Одним из таких подходов является создание пролекарств - биологически не активных химических производных терапевтических агентов, в процессе метаболизма переходящих в активную форму. Активация может происходить под действием различных факторов, например пониженной кислотности окологлобальной области опухоли [2].

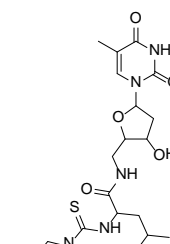
В ходе данной работы были синтезированы новые рН-чувствительные производные тиомочевины, способные к циклизации в слабокислой среде с образованием производных 2-тиогидантоина и высвобождением флуоресцеина (рис. 1), доксорубина (рис. 2), 5'-аминотимидина (рис. 3). Методом флуориметрии был исследован процесс распада FRET-пары в слабокислом растворе, имитирующем среду опухолевой ткани.



*Рис. 1 FRET-пара NI-FITC*



*Рис. 2. Конъюгат доксорубина*



*Рис. 3. Конъюгат 5'-аминотимидина*

Методом LCMS было исследовано высвобождение доксорубина и 5'-аминотимидина из конъюгатов при различных значениях кислотности среды. Была доказана способность полученных соединений распадаться в слабокислой среде с высвобождением альбумина и исходного препарата.

### Литература

1. Lind, M. J. Principles of systemic anticancer therapy // Medicine. 2016, №44, p. 20-24.
2. Griffiths, J. R. Are cancer cells acidic? // Br. J. Cancer. 1991, №64, p. 425-427.

## Алкилзамещённые перхлораты в модифицированной реакции Риттера

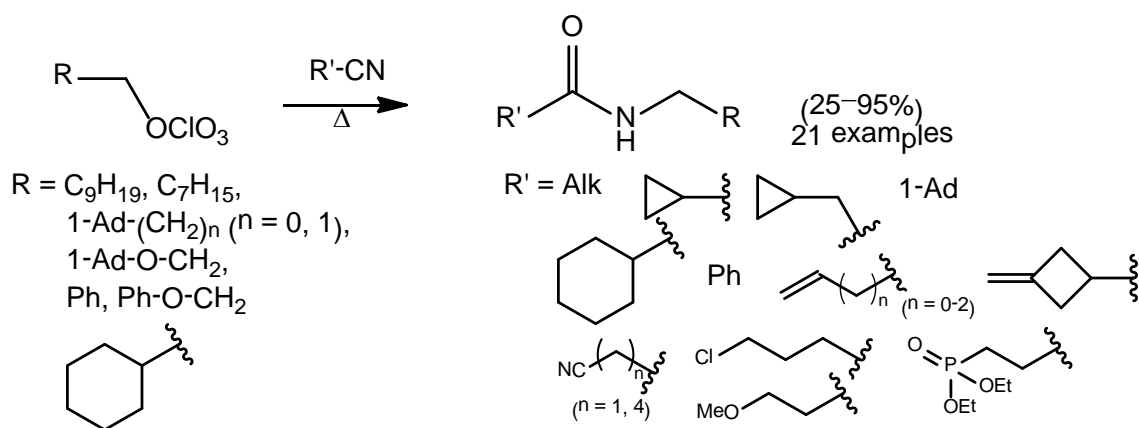
Марков П.О.

студент VI курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, Москва, 119991, Россия

E-mail: [markovpo@rambler.ru](mailto:markovpo@rambler.ru)

Алкилперхлораты являются уникальными высокореакционноспособными алкилирующими реагентами, что делает их привлекательными объектами для изучения механизмов реакций и перспективными субстратами для получения труднодоступных соединений, например, функционально замещенных каркасных соединений [1]. Ранее в нашей лаборатории было найдено, что при взаимодействии алкилперхлоратов с ацетонитрилом образуются соответствующие *N*-алкилацетамиды с количественным выходом [2]. В настоящей работе с целью демонстрации общего характера найденной новой реакции было изучено взаимодействие ряда органических перхлоратов с большой серией нитрилов различного строения.



Данная реакция является примером неклассического варианта реакции Риттера, протекающей в исключительно мягких условиях и не требующей катализа или специальной активации реагентов. Продукты реакции – *N*-алкиламиды – образуются с высокими препаративными выходами.

## Литература

1. Zefirov N.S., Koz'min A.S. and Zhdankin V.V. Participation of the  $\text{ClO}_4^-$  anion in addition reactions of  $\text{ArSCl}$  and halogens with unsaturated derivatives of tricyclo[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]decane. Synthesis of stable covalent perchlorates // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 291–300.
2. Yashin N.V., Averina E.B., Grishin Yu.K., Kuznetsova T.S. and Zefirov N.S. A new reaction of alkyl perchlorates with acetonitrile. Synthesis of *N*-alkylacetamides // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. P. 1873–1875.

## Лиганды асиалоггликопротеинового рецептора, содержащие производные дофамина для модификации наночастиц магнетита

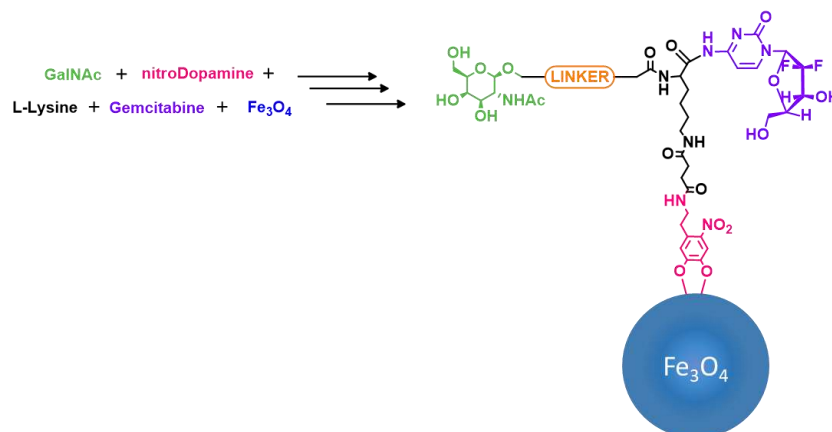
**Метелкина О.Н.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, г. Москва, Россия*

*metelkinaolga7@gmail.com*

Известно [1], что на поверхности гепатоцитов человека активно экспрессируется асиалоггликопротеиновый рецептор (ASGPr), высокоспецифичный к молекуле N-ацетилгалактозамина (GalNAc). Это позволяет применять конъюгаты с GalNAc для адресной доставки к клеткам печени, например, в случае заболевания гепатоклеточной карциномы (ГКК). Кроме того, использование для доставки препарата наночастиц магнетита, способных накапливаться в опухолевых тканях за счет эффекта повышенного проникновения и удержания (EPR-эффекта), делает возможным проводить не только терапию, но и диагностику опухоли в течение нескольких недель после введения препарата.



Целью нашей работы был синтез соединения, позволяющего использовать как пассивную, так и активную адресную доставку препарата гемцитабина к раковым клеткам печени, и модификация им поверхности наночастиц магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), за счет образования ковалентной связи между остатком нитродофамина и магнетитом. В ходе синтеза также варьировали структуру линкера, связывающего молекулу вектора и L-лизин, для увеличения коллоидной стабильности полученных наночастиц.

### Литература

1. D'Souza A.A., Devarajan P. V. Asialoglycoprotein receptor mediated hepatocyte targeting - Strategies and applications // J. Control. Release. Elsevier B.V., 2015. V. 203. P. 126–139.

## Цианосодержащие 2-оксопирролины в реакциях с С-нуклеофилами

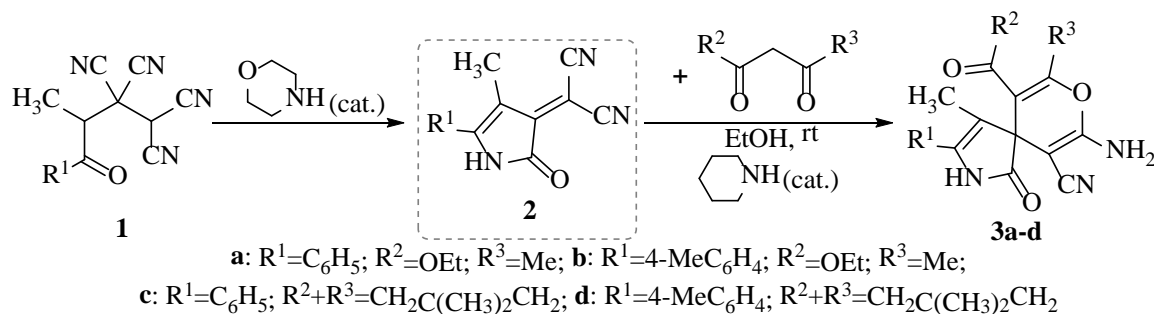
Миловидова А. Г., Беликов М. Ю., Иевлев М. Ю.

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

E-mail: angelina\_milovidova@mail.ru

Пирролиновый фрагмент является составляющей частью многих соединений, как синтетического, так и природного происхождения, которые в зависимости от структурного обрамления при данном гетероцикле обладают широким спектром полезных свойств, например, антибактериальной, противогрибковой и др. активностью, что обуславливает интерес к ним в разных областях науки [1]. Ранее нами сообщалось о разработке способа синтеза цианосодержащих производных 2-оксопирролина **2**, основанного на превращениях терацианозетилированных кетонов в присутствии морфолина [2].

В данной работе рассмотрено взаимодействие 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3H-пиррол-3-илиден)малононитрилов **2** с 1,3-дикарбонильными соединениями, в частности димедоном и ацетоуксусным эфиром. Выяснено, что результатом данного взаимодействия, протекающего в присутствии основного катализатора, является образование спиросочлененных с пирановым циклом производных пиррола **3**. По-видимому, реакция протекает как присоединение по Михаэлю С-нуклеофила по илиденмалононитрильному фрагменту соединений **2** с последующей внутримолекулярной гетероциклизацией с задействованием цианогруппы.



Структуры соединений **3** подтверждены данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов № СП-2501.2016.4.

## Литература

1. Bellina F. et. al. Synthesis and biological activity of pyrrole, pyrroline and pyrrolidine derivatives with two aryl groups on adjacent positions // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. P. 7213–7256.
2. Belikov M. Yu. et. al. Synthesis of 2-(5-aryl-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-3H-pyrrol-3-ylidene)malononitriles // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. №10. P. 1601–1603.

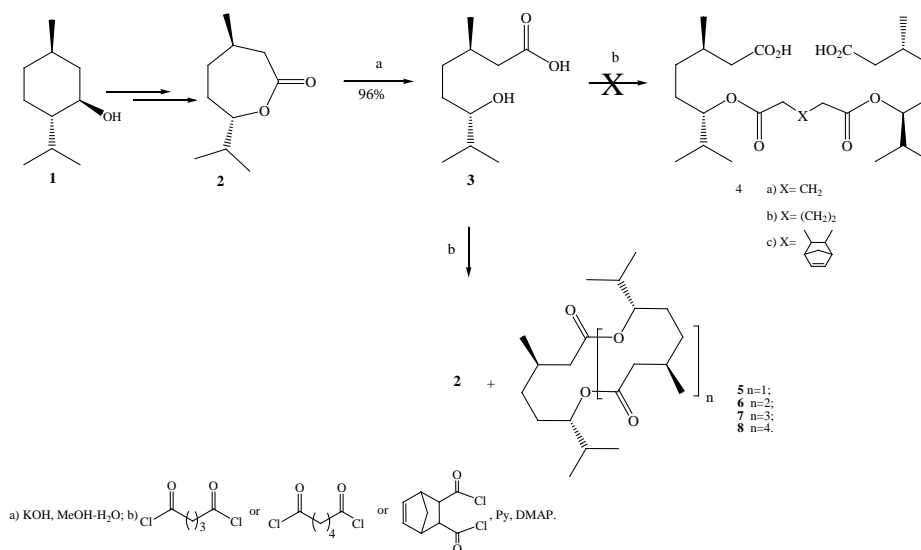
Циклоконденсация 3*R*,7-диметил-6*S*-гидроксиоктановой кислоты

Мингалева Г. Р.

УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа, РФ

e-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

Попытки вовлечь в реакцию [2+1]-конденсации с дихлорангидридами ряда двухосновных (глутаровой, адипиновой и бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой) кислот 3*R*,7-диметил-6*S*-гидроксиоктановую кислоту **3** в условиях в недостатке пиридина в присутствии катализатора DMAP, не увенчались успехом: ожидаемые дикислоты **4a-c**, содержащие по две сложноэфирных группы, не образовались. Спектры ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции идентичны спектрам (-)-ментолактона (**2**), что позволяет с большой вероятностью предположить его наличие. Хроматографический анализ продуктов реакции, проведенный на различных колонках, также указывает на наличие только (-)-ментолактона (**2**).



Однако в масс-спектрах ХИАД (ацетонитрил, ацетонитрил-вода) уверенно регистрировались пики  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  171.05, 341.30, 511.45, 681.60 и 851.90, соответствующие моно- **2**, ди- **5**, три- **6**, тетра- **7** и пента- **8** -лактонам. Следовательно, [2+1]-конденсация гидроксикислоты **3** с полными хлорангидридами дикарбоновых кислот в пиридине в присутствии DMAP приводит к образованию смеси 7-членного ментолактона **2**, 14-членного дилактона **5**, 21-членного трилактона **6**, 28-членного тетралактона **7** и 35-членного пенталактона **8**, разделить которую на сегодняшний день нам не представилось возможным. Образование смеси лактонов **2**, **5-8**, очевидно, произошло при катализе гидрохлоридом *N,N*-диметиламинопиридина. В пользу этого говорит эксперимент в отсутствие дихлорангидридов кислот, когда образования лактонов не наблюдается.

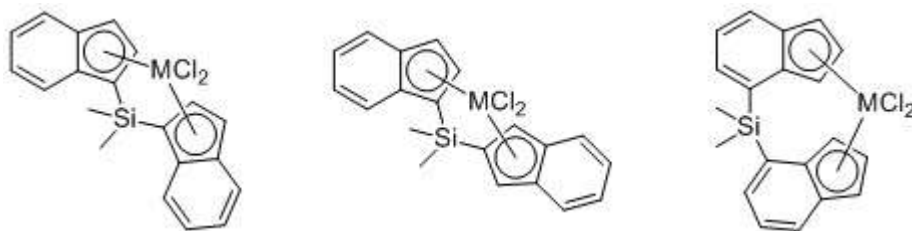
**Новые *анса*-металлоцены, содержащие  $\text{Me}_2\text{Si}$ -мостик  
в положениях 4 и 1 инденильных фрагментов**

**Младенцев Д.Ю.**

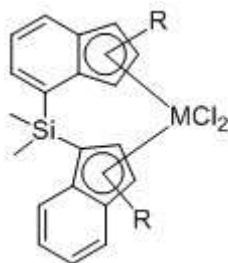
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mdu1305@yandex.ru*

На протяжении последних 20 лет разнообразные бис(инденильные) *анса*-комплексы металлов подгруппы титана были изучены в качестве предкатализаторов полимеризации олефинов. Строение и положение мостиковой группы в таких соединениях могут быть различными. Наиболее хорошо были изучены *анса*-комплексы с  $\text{Me}_2\text{Si}$ -мостиком, которые показаны на нижеследующем рисунке. Следует отметить, что строение и положение замещения мостиковой группы в значительной степени влияют на активность соответствующих катализаторов и характеристики образующихся полимеров.



*Анса*-металлоцены, содержащие  $\text{Me}_2\text{Si}$ -мостик в других положениях инденильных фрагментов, изучены значительно хуже. Поэтому целями настоящего исследования были разработка методов синтеза бис(инденильных) про-лигандов, содержащих  $\text{Me}_2\text{Si}$ -мостик в положениях 4 и 1 инденильных фрагментов, последующий синтез соответствующих *анса*-комплексов циркония и гафния (показаны на схеме ниже), исследование их строения, а также свойств катализаторов полимеризации на их основе, в том числе, молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры образующихся полиолефинов.



Полученные комплексы циркония и гафния, а также все промежуточные соединения, были охарактеризованы современными методами физико-химических исследований, включая ЯМР спектроскопию высокого разрешения на различных ядрах и рентгеноструктурный анализ.

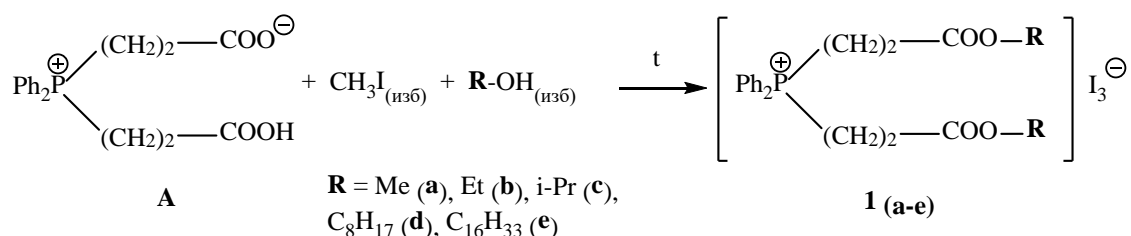
## Необычные реакции алкилирования дикарбоксилатных фосфабетаинов

Морозов М.В., Миннуллин Р.Р., Галкин В.И.

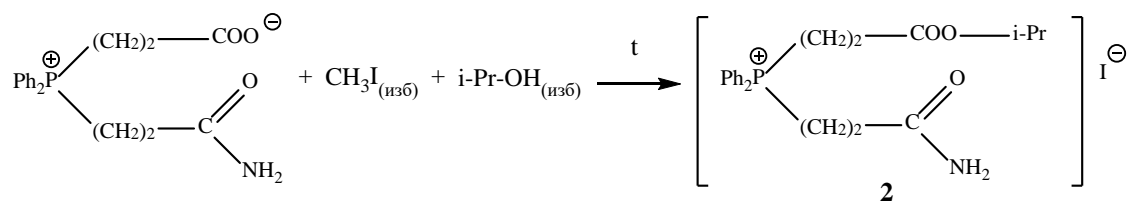
Химический институт им. А.М. Бутлерова К(П)ФУ, г.Казань, Россия

e-mail: [morozov240995@mail.ru](mailto:morozov240995@mail.ru)

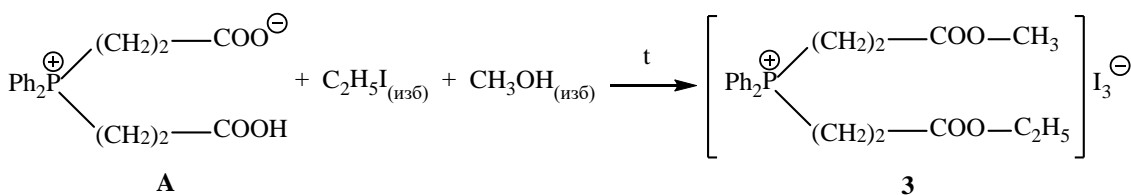
Реакции алкилирования дикарбоксилатного фосфабетаина **A** в спиртовой среде в присутствии йодистого метила приводят к образованию продуктов типа **1**:



Примечательно, что по карбоксильной группе присоединяется радикал от молекулы спирта. В случае монокарбоксилатных фосфабетаинов реакция протекает по-другому, радикал присоединяется от галоидного алкила. Однако реакция алкилирования бетаинов, в которых присутствуют карбоксилатная и amino- (амидная) группы, протекает аналогично дикарбоксилатным фосфабетаинам, радикал также присоединяется от молекулы спирта:



Реакция алкилирования фосфабетаина **A** в присутствии метанола и йодистого этила приводит к образованию продукта **3**:



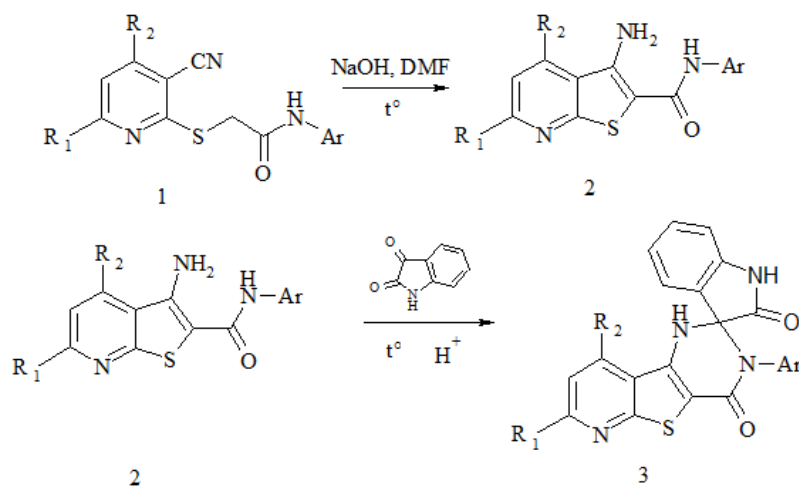
Предполагается, что в данной реакции после присоединения радикала от молекулы метанола по первой карбоксильной группе образуется молекула этанола, которая взаимодействует со второй карбоксильной группой. Остается открытым вопрос о подробном механизме протекания подобных реакций, который является интересным для химии фосфорорганических соединений.

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

**Взаимодействие 3-аминотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксамидов с изатином****Муравьев В.С.***ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия*

rector@kubsu.ru

В настоящее время аннелированные серу- и азотсодержащие соединения вызывают большой интерес химиков-синтетиков, ввиду относительной простоты получения и возможности их модификации [1]. С этой точки зрения интересны и производные 3-аминотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксамидов, ведь как синтоны этот класс соединений имеет в своём составе amino- и амидную группу, что значительно повышает возможности добавления в молекулу новых циклов и заместителей [2,3]. Было изучено взаимодействие амидов тиено[2,3-b]пиридина (2), полученных циклизацией по Торпу S-алкилированных пиридинтионов (1), с производными изатина и синтезирован ряд соединений (3) по схеме, представленной ниже:

**Литература**

1. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Химия тиенопиридинов и родственных систем. М.: Наука, 2006.
2. Ivanov V.L. New approaches to synthesis of functionally substituted pyrido[3',2':4,5]thieno[3,2-b]pyridines; Structure of obtained products // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1996. №. 1. P. 115-122.
3. Kandeel Z.E. Nitriles in Heterocyclic Synthesis: A Novel Synthesis of Some Thieno[2,3-d]Pyrimidine and Thieno[2,3-b]Pyridine Derivatives // Heteroatom Chem. 1996. Vol. 7. № 1. P. 29–33.



**Синтез новых разветвленных 2,3-алленоатов на основе эндикового ангидрида**

**Мухаметьянова А.Ф.<sup>1</sup>, Досниязова А.Г.<sup>2</sup>, Ишбаева С.М.<sup>2</sup>,**

**Атангулов А.Б.<sup>2</sup>, Валиуллина К.А.<sup>2</sup>**

*Аспирант 2 г.о., Магистрант 1 г.о., Магистрант 1 г.о., Студент 4 курса,*

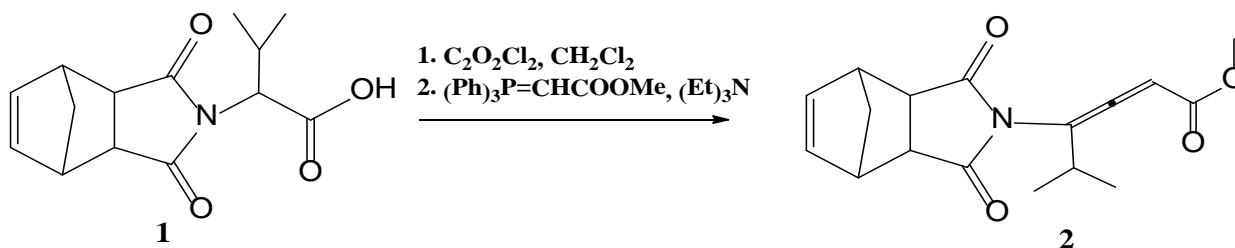
*Магистрант 1 г.о.*

<sup>1</sup>*Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

Алленовые углеводороды относятся к малоизученному классу непредельных углеводородов. Высокая реакционная способность алленов открывает широкие возможности синтеза на их основе многих важных соединений, в том числе и биологически активных.

На основе N-замещенной аминокислоты эндикового ангидрида **1**, полученных прямым сплавлением последнего с валином, проведен синтез аллена **2** реакцией ацилирования метил-2-(трифенилфосфоранилиден)ацетата в присутствии триэтиламина.



В результате реакции образуется аллен **2** с выходом 48%. Структура полученного соединения доказана физико-химическими методами анализа (ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрией, ИК-спектрометрией и элементного анализа). Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910025-6). Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН

**Дизайн псевдоротаксановых структур на основе монозамещённых пиллар[5]аренов**

**Назарова А.А., Гиляева А.И.**

*Аспирант*

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

*E-mail: [anas7tasia@gmail.com](mailto:anas7tasia@gmail.com)*

Создание новых макроциклических соединений и изучение их способности к молекулярному распознаванию является одной из ключевых задач органической химии, решение которой приведёт к созданию новых топологических структур. Пиллар[5]арены являются уникальными соединениями, обладающими высокой симметричностью, жёстким каркасом, планарной хиральностью, а также относительно легко синтезируются. Функционализация амидными фрагментами пилларареновой платформы является комплексной задачей, решение которой приведет к получению макроциклических рецепторов.

В рамках проведенной работы был получен ряд новых монофункционализированных пиллар[5]аренов, содержащих амидные фрагменты, а также показана их супрамолекулярная самосборка. Структура синтезированных производных была доказана комплексом физических методов: ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №17-13-01208) 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). Изучение пространственной структуры соединений с помощью ЯМР спектроскопии финансировалось за счет субсидии Правительства России на поддержку Программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

## Трёхкомпонентная реакция 3-арилидениндолиниевых солей, изонитрилов и спиртов

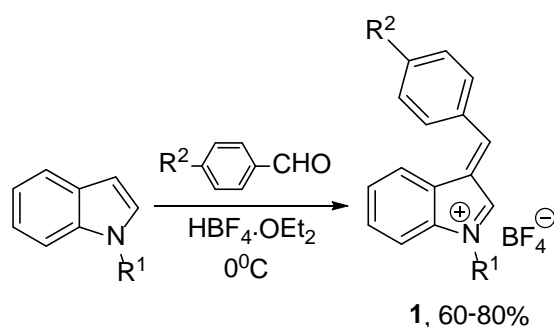
*Нгуен Мань Хунг*

*Аспирант*

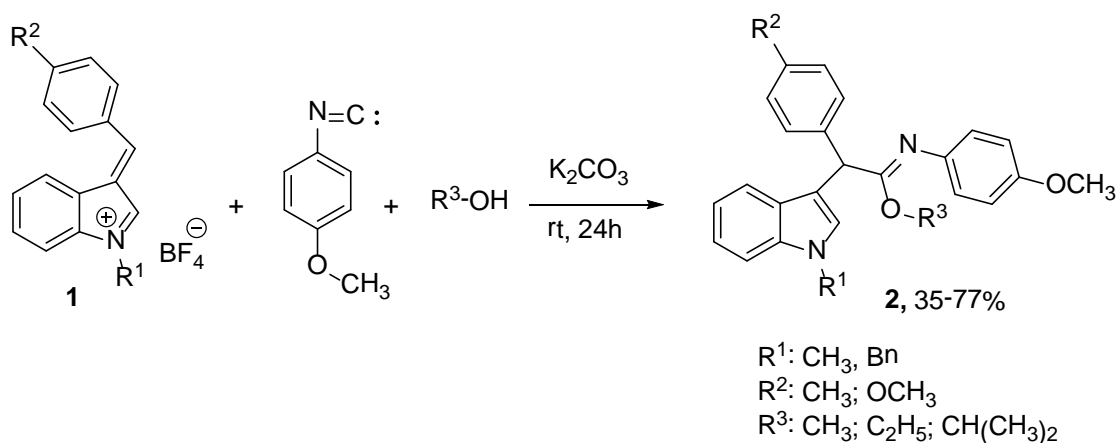
*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

*e-mail: [hunghoadhvh2008@gmail.com](mailto:hunghoadhvh2008@gmail.com)*

Исходные соли **1** были получены из соответствующих индолов и ароматических альдегидов в присутствии  $\text{HBF}_4$  [1]



В развитие наших работ по синтезу гетероциклических соединений с использованием многокомпонентных реакций, мы решили изучить взаимодействие солей **1** с изонитрилами и спиртами в присутствии поташа. В результате были выделены стабильные имидаты **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 № 17-53-560020).

### Литература

1. J. Org. Chem., 2015, 80 (17), pp 8643–8656

**Исследование химической устойчивости ионных жидкостей  
с помощью метода O-17 ЯМР-спектроскопии**

**Кривобородов Е.Г., Нечаева В.М.**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,

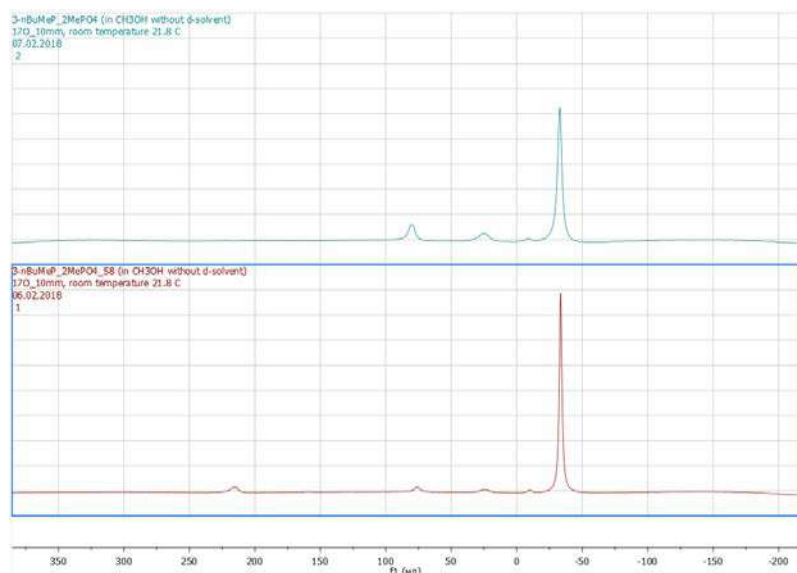
Институт химии и проблем устойчивого развития,

кафедра ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», Москва, Россия

E-mail: vv1992@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ) принято относить к безопасным и инертным средам, однако их реакционная способность пока что мало исследована, поэтому актуальным является изучение устойчивости ИЖ в различных реакционных средах и физико-химических условиях [1]. Ранее было обнаружено, что ИЖ диметилфосфат три-*n*-бутилметилфосфония  $[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$  вступает в химическую реакцию с элементарной серой в бензольных растворах, и выдвинуто предположение о протекании этой реакции через фосфатный анион ИЖ. Для подтверждения или опровержения данного предположения необходимо установить химический состав конечного продукта и механизм данной химической реакции.

В настоящей работе методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $\text{O}^{17}$  были исследованы  $[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$  и продукт ее реакции с элементарной серой (рис. 1). Наблюдается



небольшое смещение сигналов в область сильного поля по сравнению с исходным положением, появляется сигнал в области 220 м. д. Можно сделать вывод о подтверждении выдвинутого ранее предположения о протекании химической реакции элементарной серы с  $[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$  через фосфатный анион ИЖ.

Рис. 1.  $\text{O}^{17}$  ЯМР-спектры  $[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$  (вверху)  
и продукта ее реакции с элементарной серой (внизу)

**Литература**

[1] Philip G. Jessop. *Faraday Discuss.*, 2018, 206, 587–601.

# Исследование реакции 2-амино-4-ацил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов с аммиаком в различных условиях

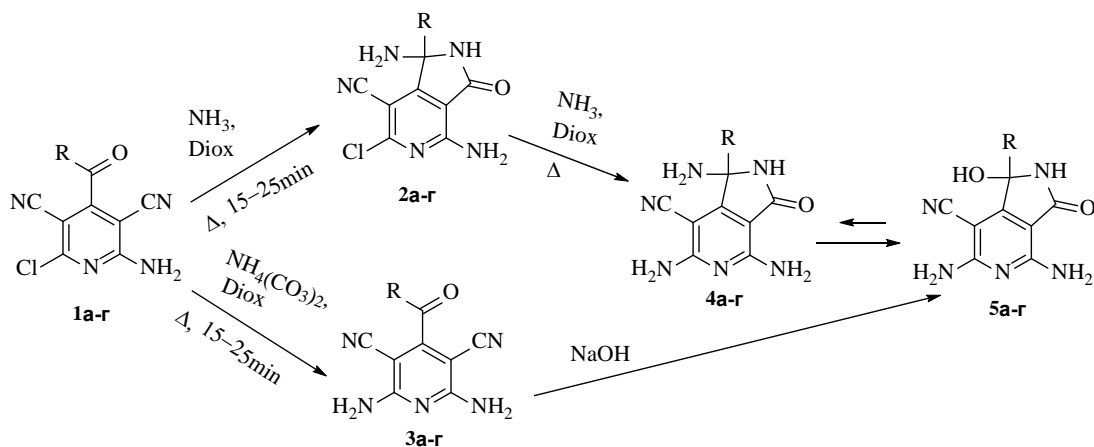
Никифорова А.Л.

Студент

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: [mknasty95@mail.ru](mailto:mknasty95@mail.ru)

Работа посвящена исследованию превращений 2-амино-4-ацил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **1**, имеющих в своем составе *орто*-кетонитрильный фрагмент и галоген, протекающих при взаимодействии с аммиаком. Установлено, что при взаимодействии пиридинов **1** с аммиаком в водно-диоксановой среде происходит гетероциклизация с участием *орто*-кетонитрильного фрагмента, причем реакция идет региоселективно с образованием только одного из возможных изомеров – производных пирроло[3,4-*c*]пиридина **2**. При взаимодействии с аммиаком или карбонатом аммония в безводных средах, происходит замещение галогена с образованием пиридиндиаминов **3**. Для протекания обеих реакций и гетероциклизации и замещения хлора, требуется длительное кипячение (1-3 сут) реакционной массы, при этом ожидаемые триамины **4** образуются с примесью соединений **5**. Гидроксипроизводные **5** вероятно образуются из триаминов **4** в результате замещения аминогруппы, так как увеличение времени кипячения реакционной смеси приводит к увеличению их выхода. Для подтверждения строения соединений **5** был осуществлен их встречный синтез взаимодействием пиридиндиаминов **3** с гидроксидом натрия.



R = Ph(a), 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(б), 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(в), тиен-2-ил (г)

Строение всех соединений **2-5** подтверждается данными масс спектрометрии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Структура соединений **2г**, **3а** и **4а** установлена методом РСА.

## Модификация основания Шиффа биологически активных соединений

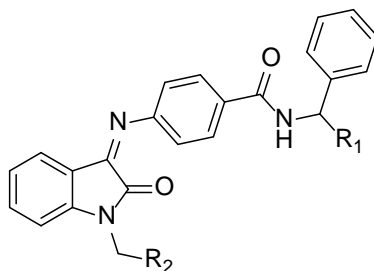
*Новикова Д.С., Григорьева Т.А.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: dc.novikova@gmail.com*

Среди многообразия биологически активных соединений часто можно встретить структуры, содержащие фрагмент основания Шиффа. Распространенность данного структурного элемента говорит о его способности образовывать устойчивое связывание с биологическими мишенями. Однако он придает конечной молекуле ряд нежелательных свойств, например, сниженная растворимость, склонность к гидролизу.

Скрининг диверсифицированной библиотеки соединений позволил выявить ряд потенциальных противоопухолевых агентов, действующих путем блокирования белок-белкового взаимодействия p53-MDM2. Среди них наиболее перспективной оказалась серия соединений на основе оксиндольного скаффолда, имеющих в своей структуре фрагмент основания Шиффа [1]:



Дальнейшая модификация осуществлялась путем восстановления нежелательной азометиновой группы до аминогруппы. С этой целью был рассмотрен ряд восстанавливающих агентов, подобраны наиболее оптимальные условия проведения реакции восстановления. Рассмотрен эффект применяемой модификации на такие характеристики соединений, как целевая активность, растворимость, устойчивость. Показано, что изменение геометрии активных молекул, обусловленное изменением гибридизации атома углерода в положении 3 индольного ядра, незначительно сказывается на укладке соединений в активном сайте мишени.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-13-10358).*

### Литература

[1] Davidovich P.B., Aksenova V.Y., Petrova V.S. et al. *ACS Med. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 856–860.

## Взаимодействие N-замещенных α-аминооксимов терпенового ряда с иминиевыми солями по типу реакции Манниха

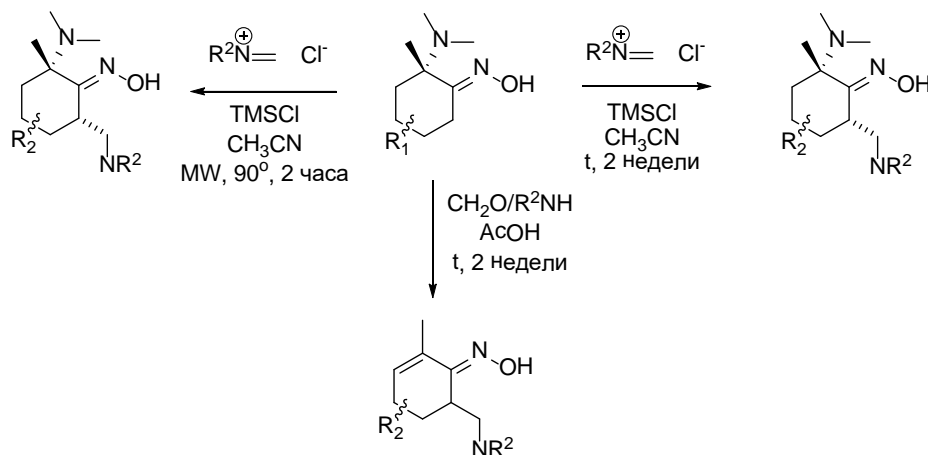
**Е. Д. Новикова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

E-mail: zvezdochkaX@yandex.ru

Терпены являются широко распространенными и доступными природными соединениями. Одним из наиболее важных достоинств терпенов является то, что их можно выделить из природного сырья в оптически чистом виде, а затем функционализировать с сохранением конфигурации хиральных центров. Хиральные α-замещенные оксими, производные от природных терпенов, имеют большое значение для координационной химии в качестве лигандов. Конденсация по типу реакции Манниха может служить перспективным способом введения в данные соединения дополнительного донорного атома и конструирования на их основе новых хиральных полидентатных лигандов [1].

В настоящей работе показано, что N-замещенные α-аминооксими ряда (+)-3-карена и R-(+)-лимонена вступают в реакцию типа Манниха с иминиевыми солями с образованием (E)-оксимов. В кислых условиях аминотетилирование сопровождается элиминированием α-аминогруппы с образованием α,β-ненасыщенных оксимов терпенового ряда. Синтез проводится в ацетонитриле с использованием избытка триметилсилилхлорида в качестве защитной группы. Кроме того, установлено, что проведение реакции в условиях микроволнового излучения позволяет сократить время полной конверсии исходного α-аминооксима с двух недель до двух часов.



1. Gorshkov N. B., Agafontsev A. M., Gatilov Yu. V., Tkachev A. V. Mannich-type three component condensation of α-substituted caran-4-one oximes with formaldehyde and secondary amines // *Mendeleev Communications*. – 2009. – С. 139-140.

## Однореакторный озонолитический синтез производных изоникотиновой кислоты

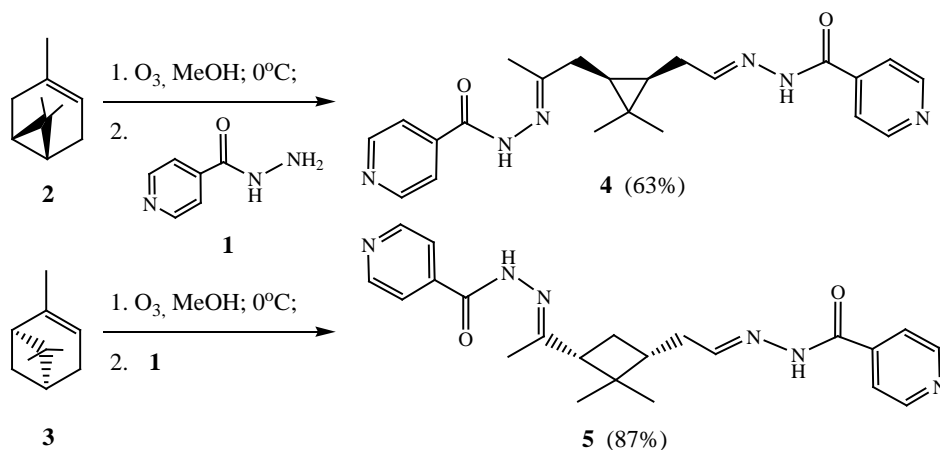
**Нуриева Э.Р., Гарифуллина, Л.Р., Назаров И.С.**

*Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия;*

*E-mail: [eva\\_lala@bk.ru](mailto:eva_lala@bk.ru)*

Нами разработан новый озонолитический метод прямого превращения алкенов в соединения, содержащие C=N фрагмент, предполагающий однореакторное последовательное восстановление пероксидов и конденсацию с производными гидразина и исключаяющий тем самым стадию получения промежуточного карбонильного соединения.

С использованием предлагаемого метода разработан способ получения производных изониазида из алкенов. Изониазид **1** (гидразид изоникотиновой кислоты) входит в состав практически всех схем профилактики и лечения туберкулеза. Однако он токсичен [1], и одним из способов снижения общей токсичности является присоединение его фрагмента к различным каркасам, например, получение ацилгидразонов взаимодействием изониазида **1** с карбонильными группами. Предлагаемый метод подразумевает озонлиз олефина в MeOH при 0°C и обработку образующихся пероксидов избытком изониазида без выделения промежуточных карбонильных соединений. При этом исходя из природных монотерпенов (+)-3-карена **2** и (-)- $\alpha$ -пинена **3** с хорошими выходами синтезированы оптически активные ацилгидразоны **4** и **5**, содержащие циклопропановый и циклобутановый фрагменты.



### Литература

1. Тютюгина А.В., Андреева О.В., Гариева Ф.Р. Исследование соединений изостевиола с гидразидом изоникотиновой кислоты. Синтез, строение и антитуберкулезная активность // Вестник Казанского технологического университета. 2012, Т.15. № 12. С.119-121.



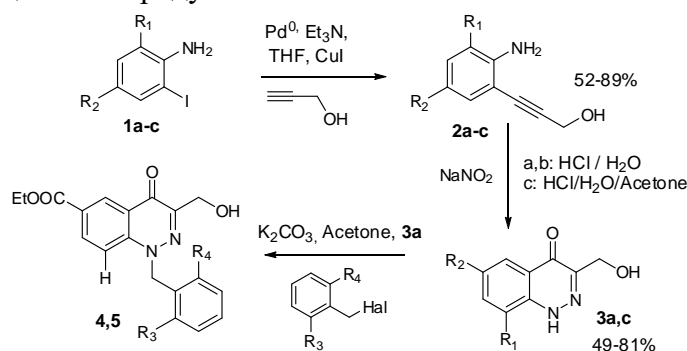
# Синтез производных циннолин-(1H)-4-она – перспективных ингибиторов ПФТФ1В.

Огороднов Я.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

E-mail: [gtn.xumuk@gmail.com](mailto:gtn.xumuk@gmail.com)

Фермент протеинфосфотирозинфосфатаза 1В (ПФТФ1В) является важнейшим негативным регулятором инсулиновой и лептиновой систем, избыточная активность которого вызывает метаболический синдром [1]. Ранее была показана, возможность использования в качестве эффективных и селективных ингибирования ПФТФ1В производных хинолина [2]. Нами было предложено использовать производные 4-оксо-1,4-дигидроциннолина имеющих сходное строение с производными хинолина показавшими высокую эффективность. Для синтеза производных 4-оксо-1,4-дигидроциннолина были использованы реакция Соногаширы для получения *орто*-этинилзамещенных анилинов и реакция Рихтера для формирования циннолинового ядра, которые дали хорошие результаты по чистоте и выходу целевых продуктов.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	H	COOEt
b	H	Br
c	Br	Br

	4	5
R <sub>3</sub>	H	H
R <sub>4</sub>	H	F
Выход	55%	49%
Время	48ч	72ч

Биологические испытания показали, что производные 4-оксо-1,4-дигидроциннолина положительно влияют на сигнальные пути инсулина и лептина и нормализуют метаболизм у крыс с ожирением.

Следующим важным шагом является дальнейшая модернизация сайтов молекулы, направленная на повышение растворимости и эффективности ингибирования ПФТФ1В, а также разработка и совершенствование методик синтеза и очистки целевых соединений.

Работа проведена при поддержке РНФ (проект № 16-15- 10388).

[1] Y. Zhi et al./Bioorg. Med. Chem. 22 (2014) 3670–3683.

[2] Сорокоумов В.Н., Шпаков А.О. Протеинфосфотирозинфосфатаза 1В: структура, функции, роль в развитии метаболических расстройств и их коррекция с помощью ингибиторов фермента (2017) Журн. эволюц. биохимии и физиологии. Т. 53. № 4. С. 230–240.

## Боргидридное восстановление олигомицина А

Омельчук О.А.

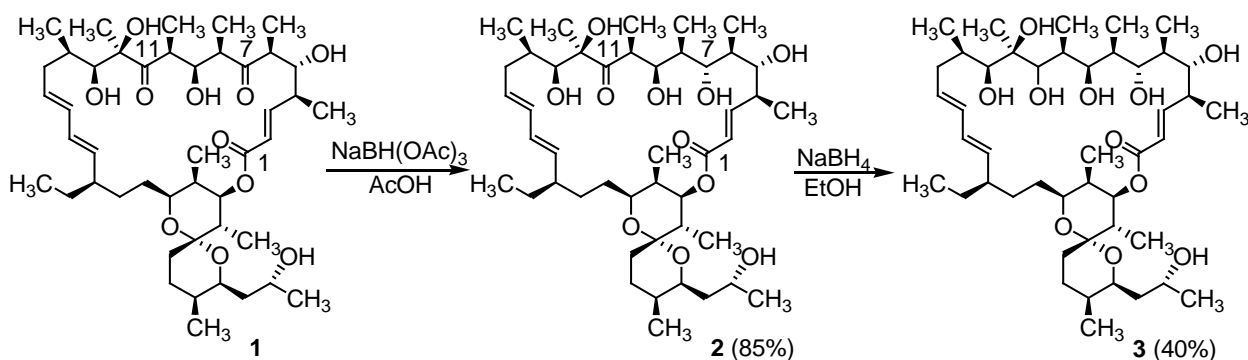
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

E-mail: [omelchuk.93@mail.ru](mailto:omelchuk.93@mail.ru)

Олигомицин А (**1**) является высокоактивным ингибитором  $F_0F_1$ -АТФ-синтазы [2] и обладает выраженной противогрибковой и антипролиферативной активностью, однако его практическое применение ограничено высокой токсичностью и низкой растворимостью в воде. Химическая модификация олигомицина А является одним из возможных способов улучшения его фармакологических свойств.

Ранее было описано нестереоспецифическое восстановление кетогрупп в 7 и 11 положении смеси олигомицинов А, В и С действием  $NaBH_4$  [1]. В данной работе были исследованы возможности боргидридного восстановления олигомицина А для синтеза его более гидрофильных производных. Так, взаимодействие антибиотика **1** с  $NaBH(OAc)_3$  в уксусной кислоте протекает регио- и стереоселективно, давая 7-(*R*)-дигидроолигомицин А (**2**) с хорошим выходом. Оказалось, что при использовании мягких восстановителей ( $NaBH(OAc)_3$ ,  $NaBH_3CN$ ) в  $AcOH$  восстановления C11 карбонильной группы не происходит. Восстановить C11-карбонильную группу антибиотика **2** удалось только действием  $NaBH_4$  в этаноле. В реакции образуется преимущественно один изомер с выходом 40%. Конфигурация C11 стереоцентра производного **3** устанавливается в настоящее время.



В отличие от олигомицина А, производные **2** и **3** оказались неактивны в отношении *Candida spp*, но сохранили действие в отношении филаментозных грибов и дерматофитов.

## Литература

1. F. Ramirez et al. Effects of borohydride-treated oligomycins on processes of energy transduction in mitochondria // Eur. J. Biochem. 1982. Vol. 121. P. 275-279.
2. J. Symersky et al. Oligomycin frames a common drug-binding site in the ATP synthase // Proc. Natl. Acad. Sci. 2012. Vol. 109. P. 13961-13965.

## Синтез конструкции, предназначенной для проверки спектра биологического действия низкомолекулярных реактиваторов белка-онкосупрессора p53

Орлова Д.Д.

НИЛ «Молекулярная фармакология», Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
 orlova.daria.d@gmail.com

При проведении биологических испытаний соединений, активных в отношении ингибирования взаимодействия белков MDM2 и p53, было выявлено, что, помимо целевого эффекта, направленного на реактивацию онкосупрессора p53, они обладают также повышенной цитотоксичностью в отношении раковых клеток. Это может означать, что у активных соединений имеется еще одна мишень, воздействие на которую ведет либо к побочным эффектам, либо к дополнительному целевому воздействию.

Таким образом, необходимо выявить вторую мишень, а также подтвердить связывание активных соединений с основной мишенью – белком MDM2. Для решения поставленных задач используют аффинную хроматографию в сочетании с MALDI-TOF спектрометрией. Для этого активное соединение модифицируют биотином, который присоединяют по определенному структурному элементу молекулы, затем наносят полученную конструкцию на носитель и элюируют смесью интересующих белков, после чего определяют белки, связавшиеся с активным соединением.

На базе компьютерного моделирования было сконструировано соединение, содержащее функциональную группу, не взаимодействующую с поверхностью белка. По гидроксильной группе сконструированного соединения присоединяли биотин через определенный спейсер (NHS-LC-Biotin, молекулярная масса 454.54, длина спейсера 22.4 Å) (Рисунок), после чего биотин иммобилизовали на носителе и использовали в качестве неподвижной фазы для аффинной хроматографии, после чего определяли связывающиеся белки.

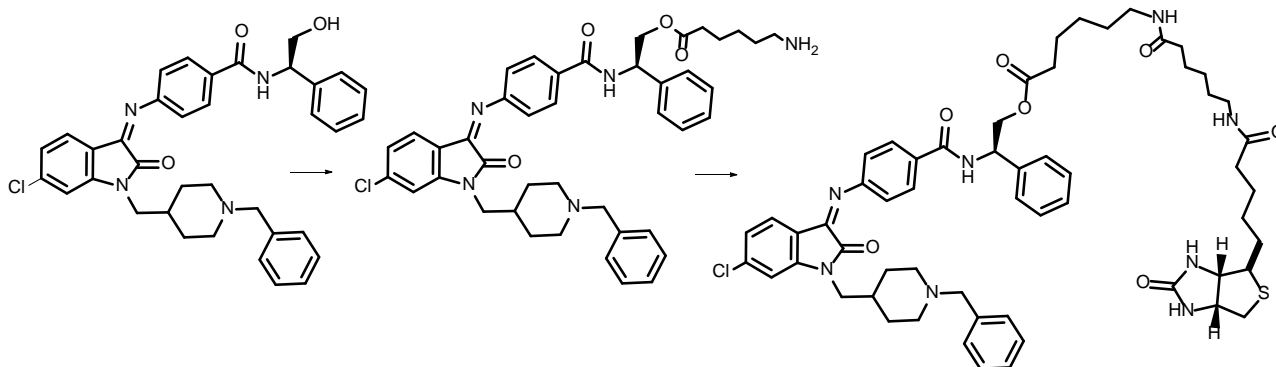


Рисунок – Схема биотинилирования реактиватора белка-онкосупрессора p53.

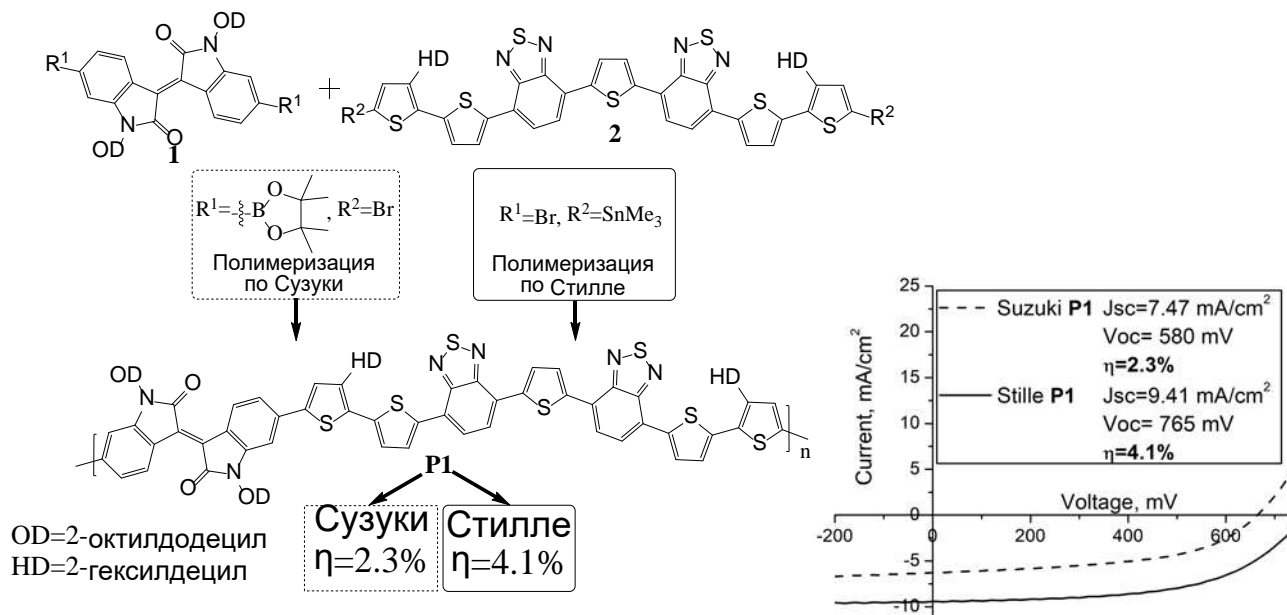
## Синтез нового сопряженного полимера для органических солнечных батарей, изучение влияния метода получения полимера на фотовольтаические свойства устройств

Осипова М.М., Аккуратов А.В., Пруднов Ф. А.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

otm517@mail.ru

Органические солнечные батареи (ОСБ) являются перспективным типом фотовольтаических устройств, обладающие целым рядом преимуществ перед известными кремниевыми фотопреобразователями: легкость, гибкость, прозрачность. Одними из компонентов фотоактивного слоя ОСБ являются сопряженные полимеры. Мы разработали новый полимер **P1** основе изоиндиго **1** и соединения **2**, содержащего чередующиеся звенья бензотиадиазола и тиофена. Синтез провели по реакциям кросс-сочетания Сузуки и Стилле.



На основе полученных образцов были созданы солнечные батареи классической конфигурации ИТО/PEDOT-PSS/P1+[60]PCBM/Mg(50nm)/Al(50nm) и проведено исследование их фотовольтаических характеристик.

Устройство на основе полимера, полученного по реакции Стилле, демонстрирует в вдвое большую эффективность (4,1%), по сравнению с устройством на основе образца, синтезированного по реакции Сузуки. Причина наблюдаемого эффекта заключается в нестабильности производного изоиндиго в условиях реакции Сузуки (наличие сильного основания, катализатора межфазового переноса). Таким образом, мы показали, что для получения более качественных фотоактивных полимеров на основе изоиндиго наиболее подходящими будут методы, исключающие присутствие основной среды, к примеру реакция кросс-сочетания Стилле.

## Стратегия HIRE в синтезе десятичленных серосодержащих лактамов

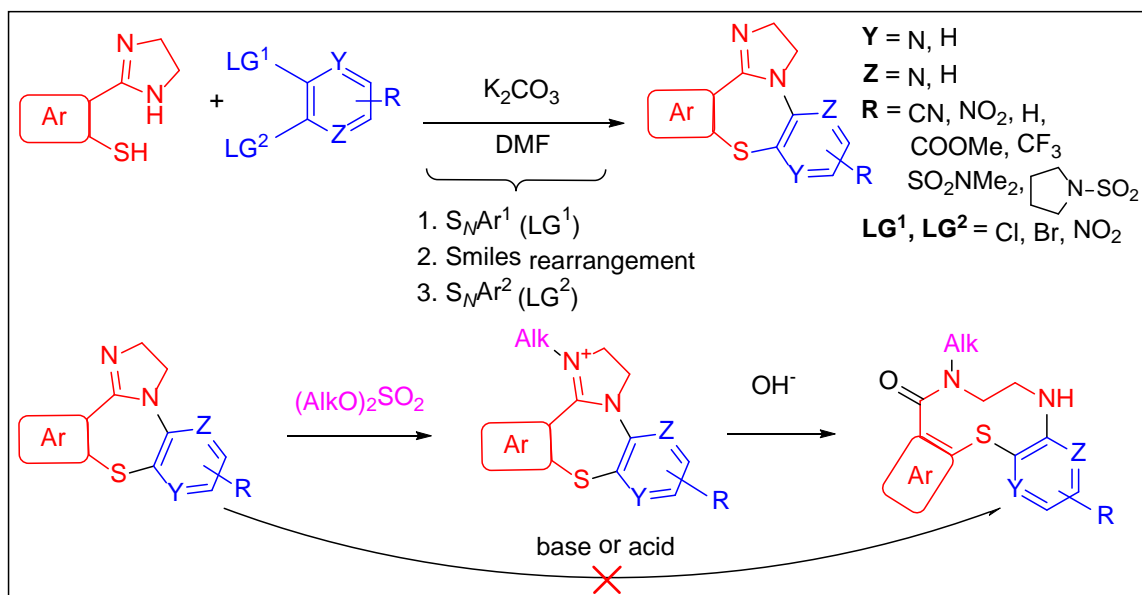
Осипян А.Т., Сапегин А.В.

Институт химии СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

Angelina\_yar@mail.ru

Известно, что имидазолиновый цикл в определённых условиях способен раскрываться с высвобождением аминоэтильного фрагмента. Эта особенность имидазолиновой системы открывает путь к синтезу гетероциклов среднего размера.

Цель работы: расширение границ методологии HIRE (Hydrolytic Imidazoline Ring Expansion).



Нами показано, что в тетрациклических системах имидазолиновый фрагмент достаточно устойчив и не раскрывается под действием концентрированных кислот и оснований. Поэтому, для его активации предложено вначале алкилировать атом азота имидазолинового цикла. Последующее раскрытие кватернизированного имидазолина протекает в мягких условиях, и с хорошими выходами приводит к получению десятичленных лактамов.

**Список литературы**

1. K. Karamysheva, E. Reutskaya, A. Sapegin et al. "Atom-economical construction of tetracyclic [1,4]oxazepines involving intramolecular arylation of a 2-imidazoline moiety", *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56, 5632–5636
2. A. Sapegin, A. Osipyan, M. Krasavin. "Structurally diverse arene-fused ten-membered lactams accessed via hydrolytic imidazoline ring expansion", *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 2906–2909.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект №17-73-20185)

**Исследование реакций прямого нуклеофильного замещения ОН-групп в ароматических спиртах в условиях одноэлектронного восстановления сероводорода в ацетонитриле и ионной жидкости**

***Охлобыстина А.В.***

*Астраханский государственный технический университет, кафедра химии, Астрахань,  
Россия*

*E-mail: ionradical@gmail.com*

Создание новых способов синтеза алифатических и ароматических тиолов является актуальным направлением, поскольку позволяет получать ценные S-содержащие производные. Так алифатические, ароматические меркаптаны и циклоалкантиолы применяются в медицине в качестве антисептиков, седативных и антибактериальных агентов, иммуномодуляторов, а органические полисульфиды обладают противораковыми свойствами, участвуют в регуляции иммунных, сердечно-сосудистых процессов и т.д. за счет экзогенно образующегося сероводорода.

В настоящей работе использована восстановительная одноэлектронная активация сероводорода, позволяющая образовывать в момент распада анион-радикала активный нуклеофильный реагент – тиолат-анион. В условиях постоянного генерирования тиолат-аниона на платиновом катоде были проведены взаимодействия с фенолом, 2,6-ди-трет-бутилфенолом, незамещенным пирокатехином, 3,5-ди-трет-бутилпирокатехином, бензиловым спиртом в ацетонитриле и смеси ацетонитрила с ионной жидкостью – тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния ( $[1\text{-Bu-4-Me-Py}]\text{BF}_4$ ). Выходы тиофенолов по току во всех случаях количественные (50-56%). Электрохимические характеристики в данных растворителях как субстратов, так и целевых продуктов близки, в случае исследования в ионных жидкостях наблюдается небольшой сдвиг потенциалов в анодную область (порядка 100 мВ), что связано с большей вязкостью растворителя. Проведение электросинтеза в ионной жидкости с участием сероводорода имеет ряд несомненных преимуществ. Возможность проведения эксперимента без фонового электролита за счет собственной электропроводности ионной жидкости, что позволяет не только снизить расход реагентов, но и облегчить выделение конечного продукта. За счет структурирования и возникающего матричного эффекта в ионных жидкостях продолжительность электролиза в рассматриваемых реакциях 2 раза меньше (15 минут). В ионной жидкости выше растворимость и ниже летучесть сероводорода, что расширяет возможности использования сероводорода в данных процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК-693.2017.3.

## Синтез флуоресцентных мономеров для создания сенсорных полимерных материалов

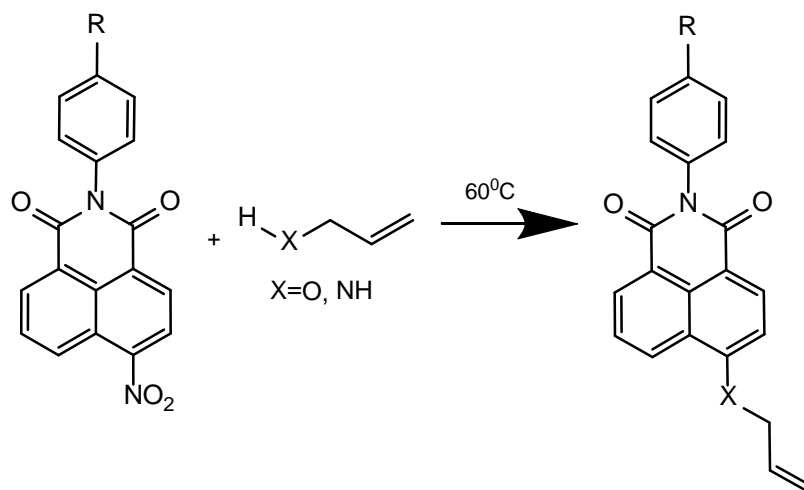
**Ощепков А.С.<sup>1</sup>, Ощепкова М.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: [alexandr.oshch@mail.ru](mailto:alexandr.oshch@mail.ru)

Одним из типов перспективных материалов для создания химических датчиков могут быть полимерные гели, представляющие собой набухшие сшитые сетки, способные сорбировать и удерживать большое количество жидкости, а также, в ряде случаев, изменять свойства при влиянии внешних факторов. В настоящей работе были разработаны краунсодержащие производные 1,8-нафталимида, пригодные для получения новых флуоресцентных гелей. Для введения аллильной группы в 4-ое положение нафталинового ядра были использованы методы замещения нитрогруппы аллиловым спиртом или аллиламином. Следует отметить, что не содержащие краун-эфирной группы производные нафталимида были синтезированы в качестве модельных для подбора условий проведения полимеризации и изучения флуоресцентных свойств полученных полимеров. Полученные флуоресцентные мономеры были протестированы в качестве сенсоров на катионы металлов.



Исследованы флуоресцентные свойства полученных мономеров. На основе аллильных производных 1,8-нафталимида получены сополимеры, изучено влияния условий синтеза на свойства образующихся материалов и произведена оценка изменения их оптических характеристик при комплексообразовании с катионами металлов в органических растворителях.

*Работа выполнена при поддержке Программы РУДН «5-100»*

**Дизайн хиральных флуоресцентных наночастиц на основе производных  
тиакаликс[4]арена**

**Падня П. Л., Стойков И.И.**

*Научный сотрудник*

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

*E-mail: [padnya.ksu@gmail.com](mailto:padnya.ksu@gmail.com)*

Дизайн и синтез искусственных рецепторных структур – важный раздел современной органической химии. Одной из используемых молекулярных платформ для создания молекул-«хозяев» являются тиакаликс[4]арены.

Целью работы является синтез и изучение агрегационных и флуоресцентных свойств водорастворимых аммониевых производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих фрагменты *L*-триптофана на нижнем ободе макроцикла, в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат*.

В данной работе были получены новые производные *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, замещенные по нижнему ободу хиральными аминокислотными фрагментами *L*-триптофана, в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат*. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физических и физико-химических методов (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией).

С помощью методов динамического светорассеяния, кругового дихроизма, флуоресцентной спектроскопии, а также просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии была показана способность полученных соединений в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат* образовывать в воде флуоресцентно активные хиральные наноразмерные частицы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60141 мол\_а\_дк) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-3597.2016.4).*



## Новые биологически-активные пространственно-затрудненные фенолы, содержащие аммониевый фрагмент

Пазилова Н.Б.<sup>1,2</sup>, Стародубцева Р.Р.<sup>2</sup>, Яковлев И.Д.<sup>1</sup>

Магистр

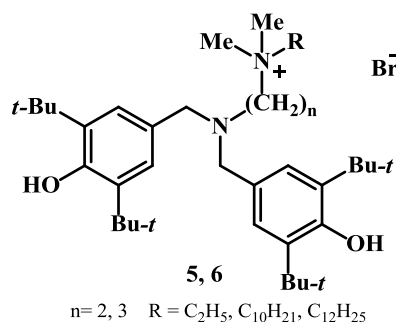
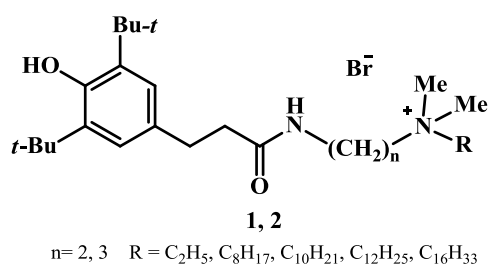
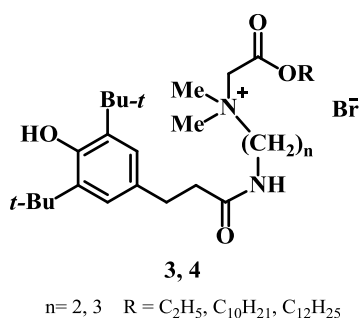
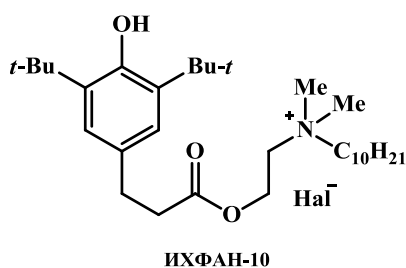
<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68;

<sup>2</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8;

[azmramilya@gmail.com](mailto:azmramilya@gmail.com)

Пространственно-затрудненные фенолы обладают высокой антиоксидантной активностью, используются в промышленности для защиты полимерных материалов, пищевых продуктов от термической и окислительной деструкции и в медицине. Например, ИХФАНЫ обладают высокой антиоксидантной и антихолинэстеразной активностями, рекомендованы для лечения болезни Альцгеймера и других форм деменции.

Нами синтезированы аналоги ИХФАНов **1-4**, содержащие амидную связь, отличающуюся высокой стабильностью в биологических средах по сравнению со сложноэфирной связью, и соединения **5, 6**, содержащие два 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагмента. Соединения **1** и **2** обладают антимикробной активностью, превосходящей активность препаратов норфлоксацин, кетоконазол, хлорамфеникол, и низкой гемолитической и цитотоксичностью.



Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 10.1718.2017/П4).

## Синтез и исследование антибактериальной активности новых производных 5-нитрофурана

Панова В.А., Белова А.В., Шетнев А.А.

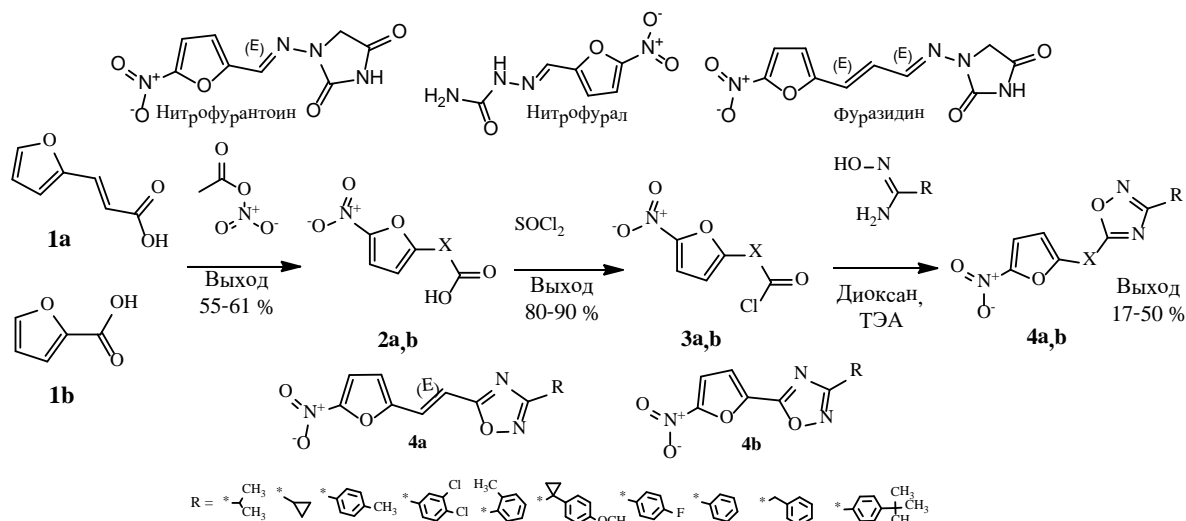
Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского,

ЦТФТ им. М.В. Дорогова, Ярославль, Россия

E-mail: v.panova@yspu.org, a.shetnev@yspu.org.

Поиск новых антимикробных средств на основе производных 5-нитрофурана не теряет своей актуальности и в настоящее время [1,2].

Мы осуществили дизайн и синтез новых серий соединений, содержащих фармакофорный 5-нитрофурановый фрагмент **4a,b**. Мы провели биоизостерную замену малоустойчивого в физиологических средах иминиевого фрагмента в составе нитрофурановых антибиотиков на стабильное гетероциклическое ядро 1,2,4-оксадиазола.



Фуранкарбоновые кислоты **1a,b** были переведены в соответствующие нитропроизводные **2a,b** обработкой ацетилнитратом. Лучший выход продуктов **4a,b** был достигнут при взаимодействии эквимольных количеств хлорангидрида **3a,b** в диоксане в присутствии триэтиламина при нагревании в течение 6-10 ч.

Полученные соединения были исследованы на антимикробную активность методом двойных серийных разведений на штаммах *E. coli* C600 и *S. Aureus* ATCC-25923. Среди исследованных образцов выявлены вещества с высокой антибактериальной активностью. Проведен предварительный анализ взаимосвязи структура-свойство, показавший зависимость активности соединений **4a** от липофильности заместителя R.

### Литература

1. Krasavin M. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2017. Vol. 25. № 6. p. 1867–1874.
2. Gomes M. et al. European Journal of Medicinal Chemistry. 2017. Vol. 137. p. 126–138.

## Синтез новых амидных производных даммареноловой кислоты

Петрова А.В.<sup>1,2</sup>, Федорова А.А.<sup>1</sup>, Миннибаева Э.М.<sup>1</sup>

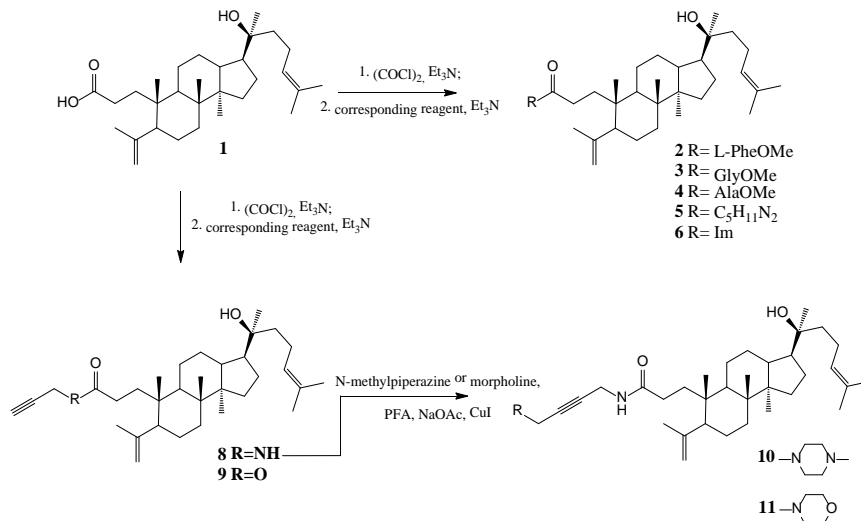
<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

[Pnastya08@mail.ru](mailto:Pnastya08@mail.ru)

Даммарановые тритерпеноиды диптерокарпол, даммареноловая кислота – метаболиты из латекса тропического дерева вида *Dipterocarpus alatus*., обладающие широким спектром биологической активности: противораковой, противовирусной, иммуностимулирующей.

В рамках данной работы осуществлены синтетические трансформации даммареноловой кислоты **1**. Её конъюгирование хлорангидридным методом с метиловыми эфирами аминокислот: фенилаланином, глицином, аланином, а так же с имидазолом и N-метилпиперазином привело к образованию соответствующих амидных производных **2-6**, с выходами 75-86%. Взаимодействие кислоты **1** с пропаргиламином или пропаргиловым спиртом приводило к образованию соответствующих производных **8** и **9**, с выходами 80-85%. Взаимодействие алкинилпроизводного **8** с N-метилпиперазином или морфолином в условиях классического варианта реакции Манниха приводило к продуктам аминоалкилирования **10** и **11** с выходами 72 и 75%, соответственно.



Полученные производные представляют интерес для фармацевтической химии и являются кандидатами на тестирование противораковой активности по отношению к клеткам 60 линий 9 различных опухолей человека в Национальном Институте Рака (NCI).

Авторы выражают благодарность Смирновой Ирине Евгеньевне за помощь и неоценимый вклад в работу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-54005 Вьет\_а).

## Синтез 3-ацилпроизводных дигидрокверцетина и катехина

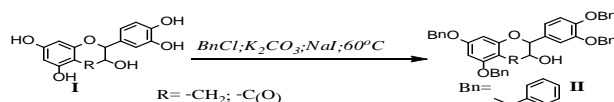
Пиманкина С.Н.

Московский Педагогический Государственный Университет, институт биологии и химии,  
Москва, Россия

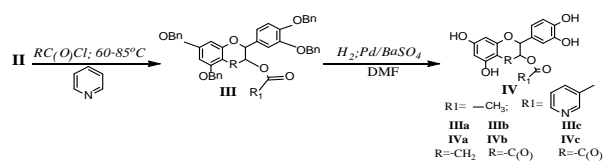
E-mail: *sonya.pimankina@yandex.ru*

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. Большое внимание уделяется изучению механизма действия и сравнительной эффективности веществ, тормозящих реакции с участием радикалов. Так был установлен механизм, в котором антиоксидантная активность многих веществ обусловлена наличием фенольных гидроксильных групп [1]. Наиболее известными природными биоантиоксидантами, подходящими для таких биохимических исследований являются флавоноиды дигидроквертецин (ДГК), катехин и их производные.

В данной работе были впервые получены моноацилированные производные дигидрокверцетина и катехина. Реакция ацилирования флавоноидов протекала в три стадии. На первой стадии были получены соответствующие тетрабензилированные производные с открытой гидроксильной группой в положении 3 флавоноидной матрицы:



На следующих двух стадиях проводили ацилирование и удаление бензильных защит методом гидрирования, на палладиевом катализаторе по схеме:



Состав и строение выделенных сложных эфиров ДГК и катехина **IVa-IVc** доказывали методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  и элементным анализом.

## 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.

## Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена

Пискунова Екатерина Сергеевна<sup>1,2</sup>

Студент

1. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

2. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия

E-mail: kate.piscunova@gmail.com

Актуальной проблемой органической химии является селективное гидрирование несопряженных двойных связей. Часто разница в активности связей небольшая и поэтому могут возникнуть трудности при гидрировании одной двойной связи, не затрагивая вторую. Нашей задачей являлся поиск условий для селективного гидрирования эндоциклической двойной связи 5-винил-2-норборнена (ВНБ), не задевая периферическую винильную группу. Гидрирование 5-винил-2-норборнена было изучено как в присутствии гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Было установлено, что гидрирование водородом в присутствии Pd/C приводит к образованию преимущественно экзо-/эндо-изомеров 2-этилнорборнана (Схема 1). Таким образом, гидрирование в классических условиях не является селективным. Альтернативой гидрированию молекулярным водородом является гидрирование 5-винил-2-норборнена солью азо-дикарбоновой кислоты, которая разлагается до диимида, участвующего в восстановлении двойной связи (Схема 2).

Схема 1

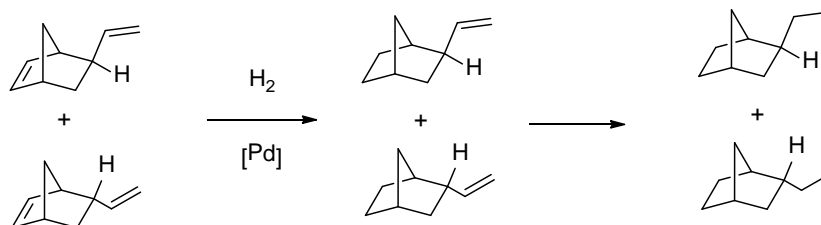
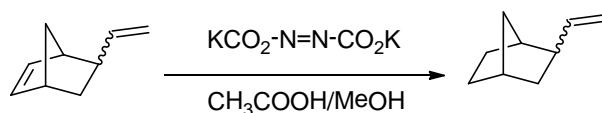


Схема 2



Было обнаружено, что селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана может быть реализовано в присутствии соли азо-дикарбоновой кислоты с селективностью 79-81% и конверсией ВНБ более 99%.

В докладе планируется обсудить влияние условий (температуры реакции, растворителя, соотношения реагентов, окислителя) на протекание процесса гидрирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181).

**Замещенные фталоцианиновые комплексы палладия (II) - катализаторы  
реакции Соногаширы**

**Платонова Я. Б., Волов А. Н.**

*Аспирант 2-го года*

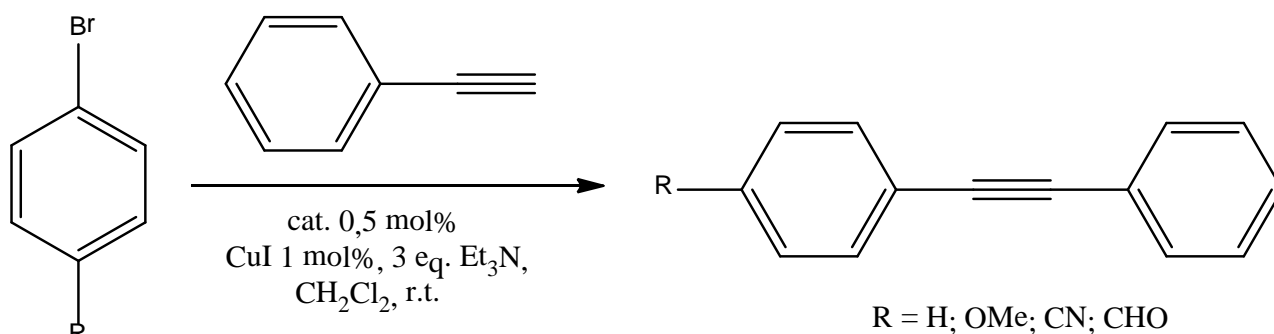
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: knoposk@inbox.ru*

Реакции кросс-сочетания, протекающие в условиях металлокомплексного катализа, составляют одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений органической химии. Благодаря огромному прикладному потенциалу палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания стали мощным инструментом тонкого органического синтеза

В качестве гомогенных катализаторов в реакции Соногаширы впервые использованы тетра-*трет*-бутилзамещенный фталоцианин палладия (<sup>t</sup>BuPcPd) и окта-феноксизамещенный фталоцианин палладия (<sup>PhO</sup>PcPd).



В процессе исследования варьировали растворители (ДХМ, ТГФ, ДМАА) и основания (Et<sub>3</sub>N, *i*-Pr<sub>2</sub>NEt, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Показано, полная конверсия исходных соединений с образованием 1,2-дизамещенных фенилацетиленов с высокими выходами (до 94%) наблюдается в ДХМ в присутствии Et<sub>3</sub>N, а каталитическая активность катализатора не изменяется при понижении его концентрации с 5 до 0,5 мол%. Методами масс-спектрометрии MALDI-TOF и UV-Vis спектроскопии установлено, что в ходе реакции катализатор не подвергается химической деструкции.

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, tandemной ГХ-масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01197).*

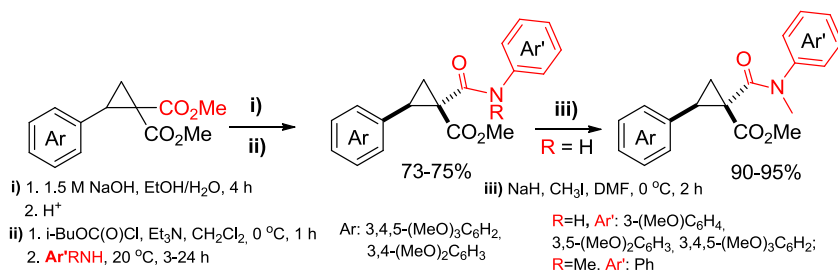
# Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе пирролидонов и тетрагидробензо[*b*]азепинонов

Плодунин А.Ю.

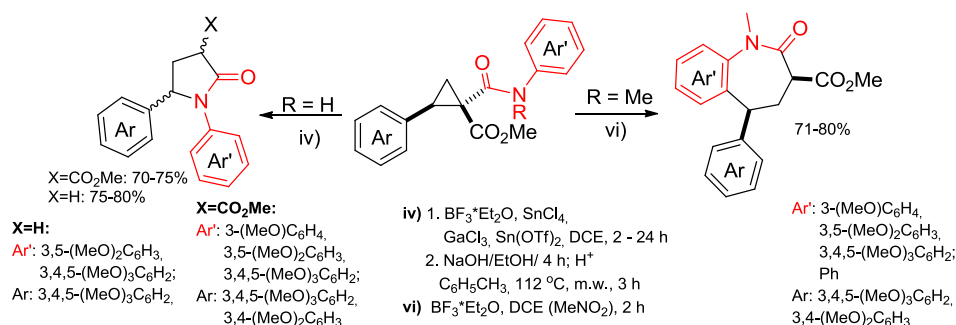
МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

ploduhin.a@gmail.com

Реакции расширения цикла активированных циклопропанов - эффективный инструмент в разработке новых методов синтеза карбо- и гетероциклов [1]. Данная работа посвящена реакциям расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих в качестве одного из акцепторов амидную группу. Синтез таких циклопропанов заключается в селективном омылении одной сложноэфирной группы арилциклопропандикарбоксилатов с последующим амидированием карбоксильной группы.



Было показано, что хемоселективный результат реакции расширения цикла определяется структурой исходных циклопропанкарбоксамидов. Если использовать *N*-алкил-*N*-ариламид, протекает ароматическое электрофильное замещение с образованием бенз[*b*]азепинона, а в случае *N*-арил-*NH*-амидов наблюдается циклизация с образованием пятичленного цикла в результате атаки на электрофильный атом циклопропана амидного атома азота, и единственным продуктом является 1,5-диарилпирролидин-2-он.



Полифункциональные арилзамещенные пирролидин-2-оны и бензо[*b*]азепины являются особо привлекательными целями для синтеза, поскольку их скелет входит в состав большого числа природных и синтетических биологически активных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00954).

[1] Schneider, T.F.; Kaschel, J.; Werz, D.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5504.

## Порфирины, аннелированные с 5- и 6-членными гетероциклами

**А.И. Поддубная**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

Москва, Ленинский просп, 31, корп 4; e-mail: kirill.birin@gmail.com;

<sup>2</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*

Москва, Миусская пл, 9

Порфирины с расширенной ароматической системой перспективны для создания материалов с заданными фото- и электрохимическими свойствами благодаря сочетанию в одной молекуле нескольких функциональных центров. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов пост-модификации порфиринов, что позволит управлять электронной структурой и симметрией граничных орбиталей получаемых соединений. В данной работе продемонстрирована возможность использования диаминопорфиринов в качестве универсальных предшественников гетероцикл-аннелированных производных различных типов (*Схема 1*).

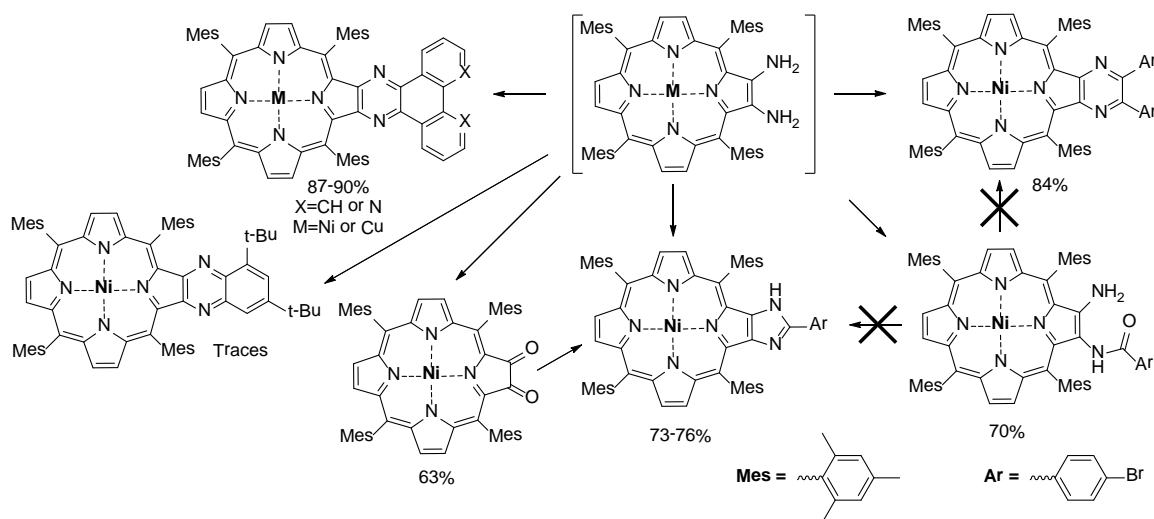


Схема 1. Трансформации 2,3-диаминопорфирина.

Изученные трансформации позволяют получать замещенные имидазо- и пиразин-аннелированные производные, в том числе содержащие дополнительные периферические функциональные фрагменты. Варьирование соотношения 2,3-диаминопорфирина и ароматического альдегида, а также условий проведения синтеза позволило выявить закономерности в направлении протекания реакций. Были подобраны условия для селективного получения всех типов образующихся гетероцикл-аннелированных производных с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 17-53-16025).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Бирину К.П.



**Синтез и биологическое тестирование структурных аналогов диспироиндолинонов для терапии онкологических заболеваний**

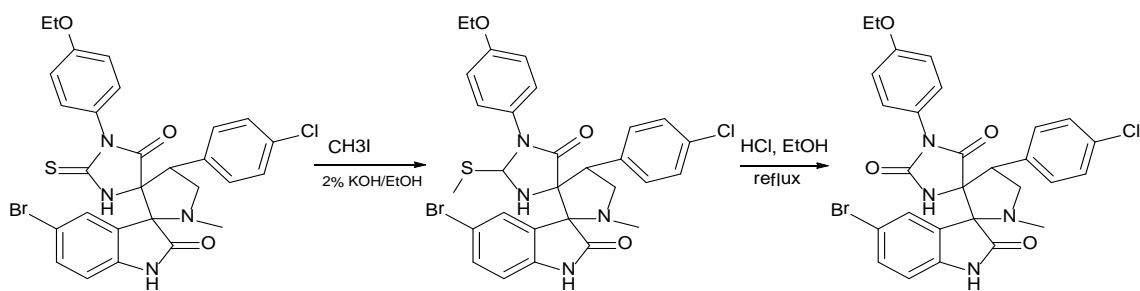
**Поляков В.С.**

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

*vladislavpolaykov@gmail.com*

Онкологические заболевания ежегодно уносят миллионы жизней. Известно, что раковые клетки способны к неконтролируемому росту и делению из-за нарушения функций белка p53. Основным белком, контролирующим клеточный цикл белка p53, является MDM2, который в случае аномальной экспрессии способен вызвать появление раковых клеток<sup>[1]</sup>. Следовательно, необходимо синтезировать вещества, уменьшающие активность белка MDM2, то есть, являющиеся его ингибитором.

Нашей научной группой ранее были разработаны подходы к синтезу диспироиндолинонов<sup>[2]</sup>. Вещества, содержащие атом серы в имидазолидиновом кольце, проявили активность в результате биологических испытаний на клеточных линиях PC3, LNCap, HCT p53(+, +) и HCT p53(-, -) рака простаты. Предполагается, что производные имидазолидин-2,4-диона должны проявить активность, не уступающую их серным аналогам.



**Литература:**

1. K. Ding at al. Structure-Based Design of Potent Non-Peptide MDM2 Inhibitors // JACS. 2005. V.127, 29. P. 10130.
2. Yan A. Ivanenkov at al. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 small-molecule inhibitors // Bio. Med. Chem. Let. 2015. V.25. P. 404-409

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60166.

## Синтез и сенсорные свойства дитиакраунсодержащих производных 4-метокси и 4-(ацетил)амино-1,8-нафталимида

Полякова А.С.

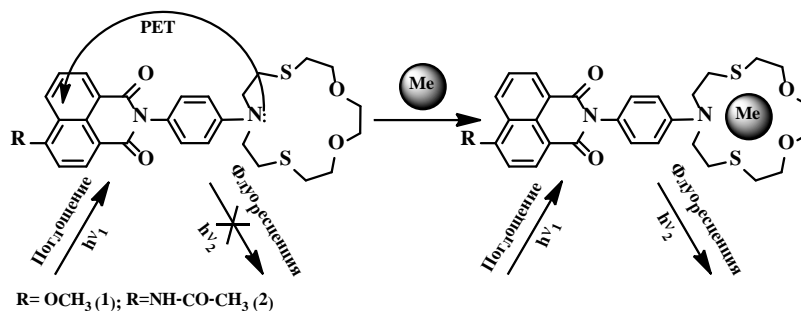
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,

Россия

E-mail: ania.poliakova@mail.ru

Одной из актуальных задач химического анализа является детектирование катионов металлов в объектах окружающей среды и биологических системах. Большой прогресс в данном направлении был достигнут благодаря созданию оптических хемосенсоров, молекулы которых содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом, 2) сигнальный фрагмент, меняющий свои спектральные характеристики при комплексообразовании [1]. Часто в качестве сигнального элемента выступают производные 1,8-нафталимида, которые интенсивно поглощают и флуоресцируют в видимой области спектра, обладают высокой термо- и светостойкостью

В результате работы был выполнен синтез соединений **1** и **2**, в которых в качестве флуорофора выступает остаток 4-метокси или 4-(ацетил)амино-1,8-нафталимида, а рецептором служит фрагмент *N*-фенилазидитиа-15-краун-5-эфира.



Было изучено комплексообразование полученных соединений **1,2** с катионами щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов (Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Результаты показали, что комплексообразование приводит к разгоранию флуоресценции. Это явление связано с подавлением процесса фотоиндуцированного переноса электрона (PET) при связывании катиона металла с краун-эфирным фрагментом. Показано, что наибольшая селективность комплексообразования наблюдалась по отношению к катионам ртути (II).

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3. Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Панченко П.А. (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН).

### Список литературы

1. Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1,8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала // Успехи химии. № 83(2), С 155-156.

## Синтез и реакционная способность циклогексадиенильных комплексов родия

Потоцкий Р.А.<sup>1</sup>, Лисов А.А.<sup>2</sup>

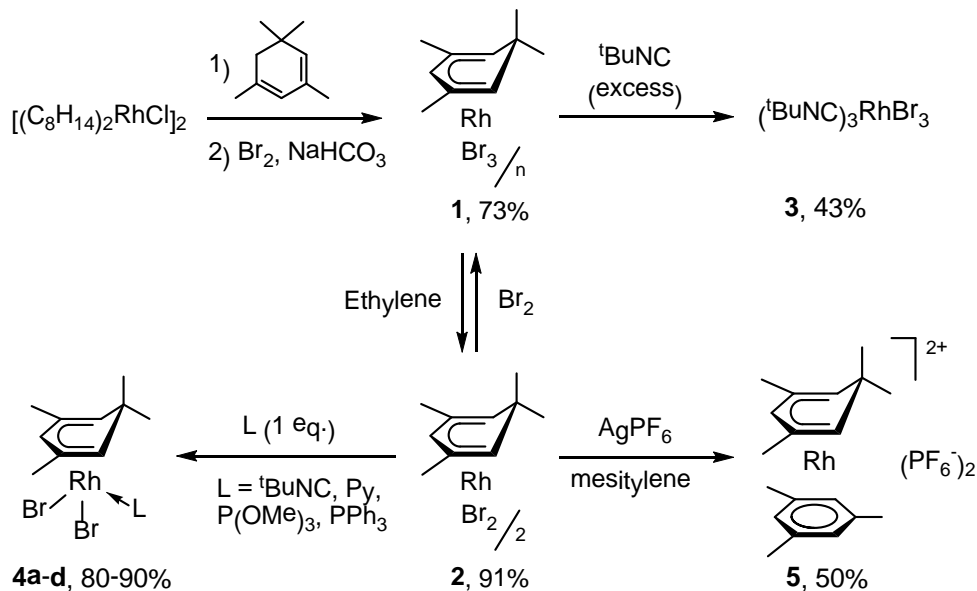
Аспирант

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория π-комплексов переходных металлов, Москва, Россия<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: rpotockij@yandex.ru

Реакции СН-активации, катализируемые комплексами родия(III), являются мощным методом синтеза разнообразных гетероциклов. Классическим катализатором в таких реакциях является циклопентадиенильный комплекс родия(III), [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. С целью поиска более активного и селективного катализатора мы решили исследовать аналогичные комплексы родия(III) с циклогексадиенильным лигандом.

Поскольку соединения такого типа ранее не были известны, мы разработали первый метод их синтеза. Он основан на реакции комплекса [(циклооктен)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> с 1,1,3,5-тетраметилциклогексадиеном-2,4 с последующим окислением бромом в присутствии NaHCO<sub>3</sub>, что приводит к полибромиду **1**. Связывание избытка брома этиленом позволяет превратить **1** в целевой комплекс **2** (суммарный выход 66 %).



Соединение **2** является удобным общим предшественником для получения других циклогексадиенильных комплексов, таких как аддукты **4a-d** и сэндвичевый комплекс **5**. Исследование каталитической активности **2** в различных реакциях СН-активации не дало положительного результата, что, вероятно, связано с лёгким отщеплением циклогексадиенильного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-73-20144).

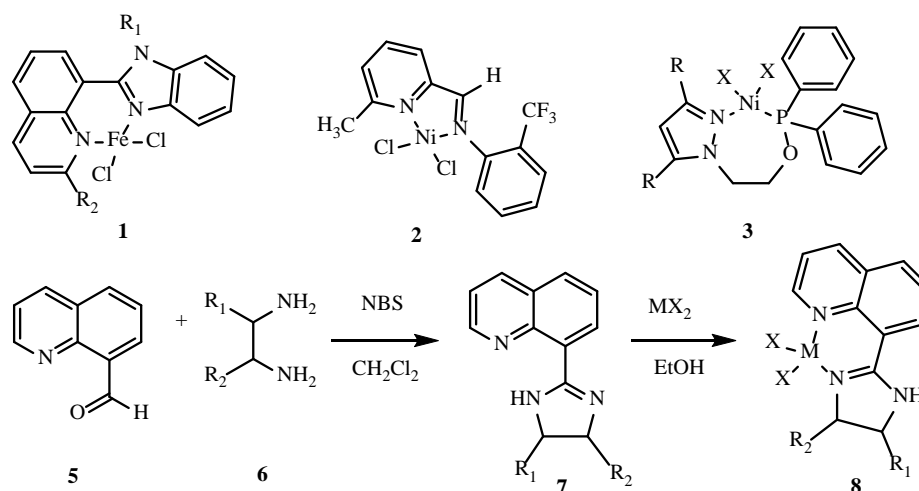
# Комплексные соединения 8-(4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-хинолина с ионами переходных металлов как сокатализаторы полимеризации олефинов

Преснухина С.И., Шетнев А.А.

Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского,  
Ярославль, Россия

E-mail: sonya.presnuxina.98@mail.ru, aa.shetnev@yspu.org

В последние годы в металлорганической химии повышенный интерес вызывают комплексы Fe (II) и Ni (II) **1-3** на основе азин-содержащих иминиевых лигандов, применяемые в качестве катализаторов полиметилалюмоксан (МАО)-промотируемой реакции полимеризации олефинов [1,2,3].



Наше внимание привлекла возможность синтеза альтернативных N-донорных лигандов на основе бидентатных имидазолин-содержащих производных (**7**) и их последующее использование для создания новых каталитических комплексов Ni (II), Fe (II) и Cu (II). 8-(4,5-Дигидро-1H-имидазол-2-ил)-хинолины (**5**) были получены в результате циклоконденсации 8-формил-хинолина **5** и соответствующего диамина **3** под действием N-бромсукцинимид. Взаимодействие лигандов **4** с хлоридами меди (II), никеля (II) и железа протекало с количественным выходом в спиртовом растворе. Полученные комплексы Cu (II), Ni (II) и Fe (II), охарактеризованные с помощью современных методов анализа, планируется использовать в качестве сокатализаторов МАО-промотируемой олигомеризации олефинов.

## Литература

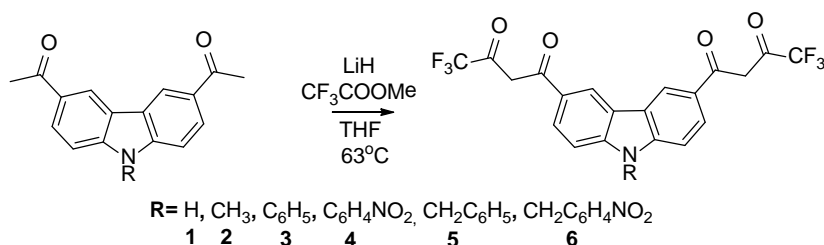
1. Tianpengfei Xiao, Shu Zhang, et al. // – Organometallics – 2011. – vol. 30 – p.3658–3665.
2. Na Zhang, Jiaming Wang, et al. // – Inorganica Chimica Acta – 2017. – p.1–24.
3. Juliana M. Eder, Gershon Amenuvor, et al. // – Appl Organometal Chem. – 2017. – p.1–7.

**Фторированные N-замещенные карбазолильные бис- $\beta$ -дикетоны****Пугачёв Д.Е.<sup>1,2</sup>, Логинова О.Д.<sup>1</sup>, Грищенко А.С.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Московский государственный областной университет, Москва, Россия<sup>2</sup>ФГУП государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения ФМБА России, Москва, Россия

E-mail: pugachovdmitry@gmail.com

В последние годы существенно возрос интерес к гетероциклическим бис- $\beta$ -дикетонам бензо-и дибензогетероциклического типов. Это связано с высокой хелатирующей способностью по отношению к  $\text{Eu}^{3+}$  и из-за их уникальных фотолюминесцентных свойств образующихся комплексов, которые могут находить применение в высокоточной диагностике заболеваний и патологий методом иммунофлуоресцентного анализа с временным разрешением (TRIFA). При этом, лиганды должны удовлетворять следующим требованиям: максимальная устойчивость комплекса с ионом редкоземельного элемента, высокие значения коэффициента экстинкции, оптимальное значение энергии триплетного состояния, высокие квантовые выходы, длинноволновое поглощение ( $>360$  нм).

Особый интерес представляют соединения на основе карбазола, в виду его уникальных спектральных свойств. В данной работе были получены новые представители N-замещенных бис- $\beta$ -дикетоны на основе карбазола (**2-6**).



В водных растворах комплексы этих соединений с  $\text{Eu}^{3+}$  имеют максимумы поглощения в длинноволновой области (365-385 нм), для большинства соединений (**1, 2, 3, 5**) квантовые выходы составляют  $\geq 24\%$ , что в совокупности с высокими значениями коэффициентов экстинкции ( $>3,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) определяет их преимущества по сравнению с классическими реагентами, применяемыми в области ИФА (например, нафтоилтрифторацетоном (НТА)). При этом бис- $\beta$ -дикетоны (**2, 3, 5**) в течение длительного периода устойчиво люминесцируют в присутствии избытка белковых молекул, что не наблюдается для НТА. Таким образом, экспериментально удалось показать, что полученные соединения являются потенциально перспективными реагентами для применения в классических методах ИФА.

## Синтетические трансформации мезо-имидазолилпорфиринов

А.Д. Пупкова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина,

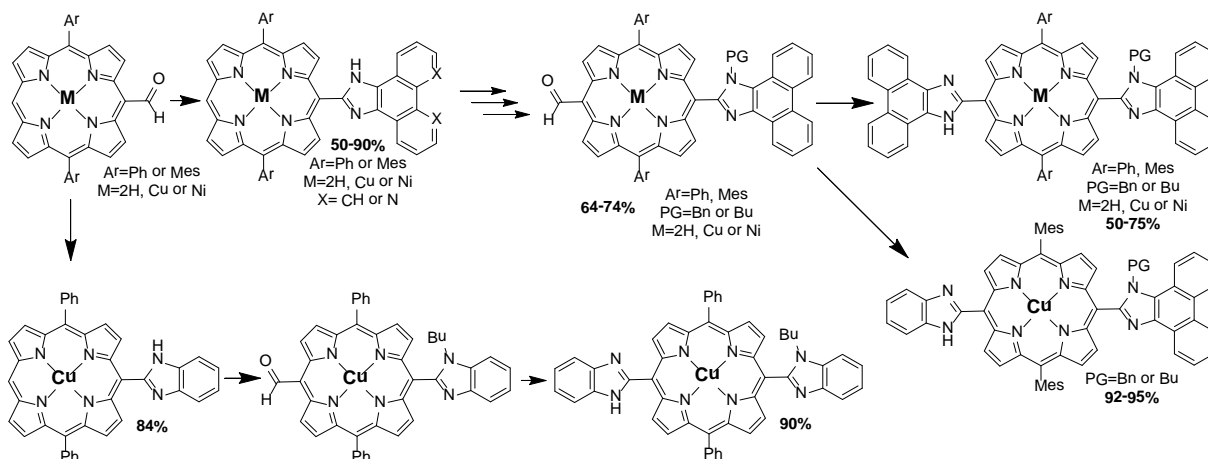
Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, Миусская пл., 9.

Разработка новых методов пост-функционализации порфиринов является безусловно актуальной задачей, т.к. позволяет направленно получать полизамещенные производные различной топологии. Реакции гетероциклической конденсации, позволяющие вводить в молекулу порфирина различные функциональные фрагменты, являются удобным синтетическим инструментом. Ранее в нашей лаборатории было показано, что взаимодействие мезо-формилпорфиринов с различными ароматическими дикетонами приводит к образованию соответствующих мезо-имидазолилпорфиринов с высокими выходами, несмотря на пониженную реакционную способность карбонильной группы.

В представленной работе рассмотрены возможности дальнейшей модификации моно-имидазолилпорфиринов. Показано, что для успешного формилирования моно-мезо-имидазолилпорфиринов требуется алкилирование имидазольного NH-фрагмента. Дальнейшее вовлечение полученных формил-производных в реакции конденсации привело к образованию соответствующих диимидазолил-замещенных порфиринов с высокими выходами (Схема 1).



Полученные бифункциональные соединения перспективны как полнотопные строительные блоки для формирования порфириновых ансамблей различной топологии, компонентов сенсоров и фотоактивных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 17-53-16025).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Бирину К.П.

## Синтез 2-(пиридин-2-ил-)тиазол-4-карбоновой кислоты

Пшеничная Е.П.

Студент

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

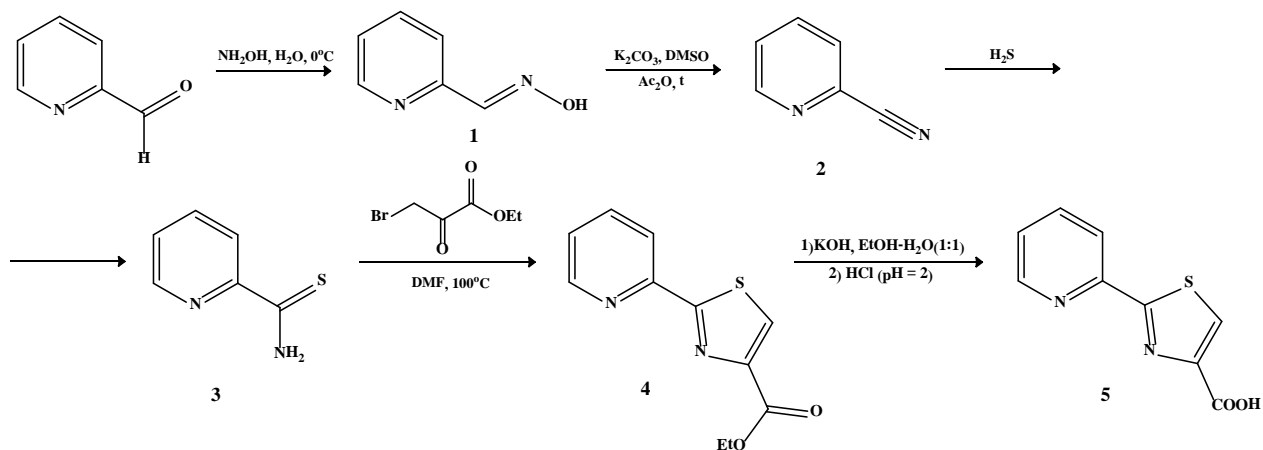
Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия

e-mail: [psheichnaya.98@yandex.by](mailto:psheichnaya.98@yandex.by)

Активные формы кислорода (АФК) продуцируются в эукариотических клетках, как следствие аэробного метаболизма. Физиологическая концентрация АФК не является вредной, а достаточно важна для жизнедеятельности клеток. У людей нарушение гомеостаза АФК может привести к различным патологиям, включая рак, болезни Паркинсона, Альцгеймера и сердечно-сосудистые. Для сохранения нормального продуцирования АФК в организме присутствует сложный молекулярный механизм - антиоксидантная система. Одним из её компонентов является фермент супероксиддисмутаза (СОД). На данный момент известно большое количество низкомолекулярных аналогов СОД. Однако, их активность значительно меньше активности нативного фермента, но координационные соединения с некоторыми лигандами позволяют получить достаточно удовлетворительные результаты. Большая часть подобных лигандов включает в себя тиазольный фрагмент и их свойства широко изучены.

Также известно, что соединения данного типа ингибируют СОД. Данное направление является интересным, поскольку низкая активность супероксиддисмутазы в раковых клетках приводит к сильной зависимости выживания злокачественных клеток от её концентрации.

В данной работе представлен новый метод синтеза замещенных тиазолов из тиокарбоксамидов с целью получения в дальнейшем соответствующих координационных соединений с солями Cu(II) и Ni(II) и изучения их биологической активности.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00921).

## Получение и исследование структуры новой сокристаллической структуры Невирапина с молекулярным йодом

*Реуцкая Е.Ю.*

*Институт химии СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия*

[Elenochka\\_Yurjevna@mail.ru](mailto:Elenochka_Yurjevna@mail.ru)

Одним из современных подходов к получению улучшенных лекарственных форм является получение со-кристаллов. В этих структурах молекулы разных типов закономерно чередуются, так, что общая структура описывается элементарной ячейкой, в которой строго определенные позиции заняты молекулами определенного сорта. Нередко такие структуры можно рассматривать также как нанокomпозиты, в которых нанометровые слои и цепи компонентов чередуются закономерным образом.

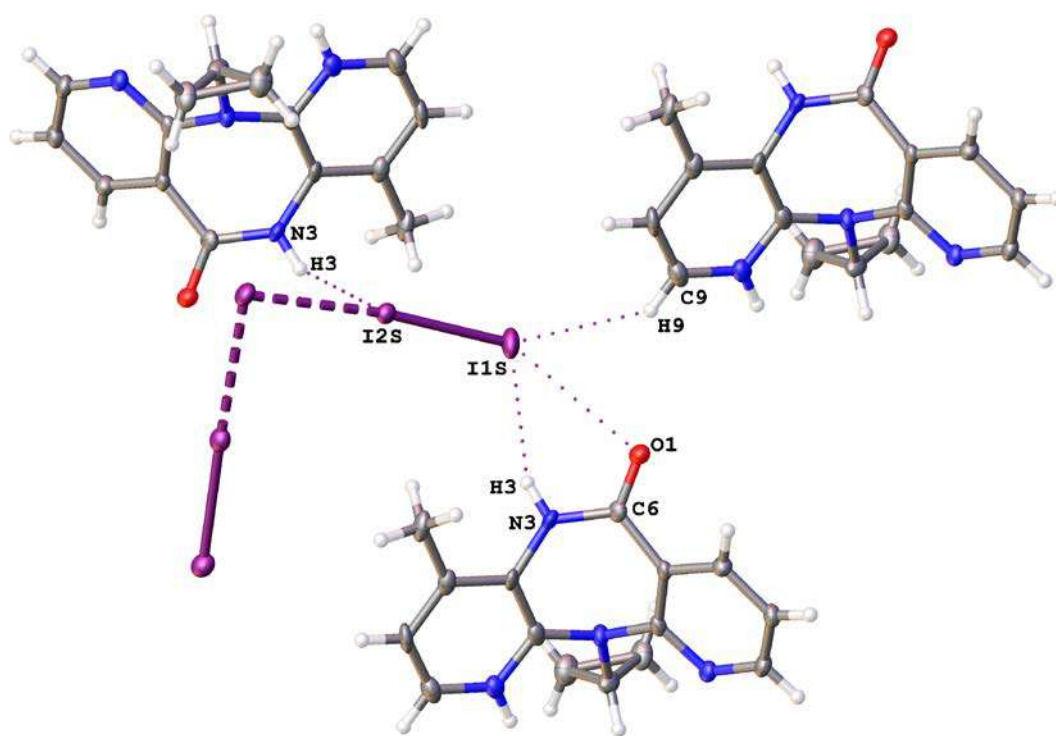


Рисунок – Результаты РСА сокристаллизата Невирапина с молекулярным йодом

Нами впервые получен и охарактеризован сокристаллизат фармацевтической субстанции Невирапин с молекулярным йодом. Проведены квантово-химические расчеты, позволившие сделать вывод о наличии в полученной системе галогенной связи между атомом йода и карбонильным атомом кислорода в молекуле Невирапин.

*«Исследование выполнено за счет гранта  
Российского научного фонда (проект №17-73-20185)»*



## Новые низкомолекулярные аналоги Cu/Zn- и Ni-супероксиддисмутаза на основе замещенных гетарилбензотиазолов

Ржеутский А. В.

Студент

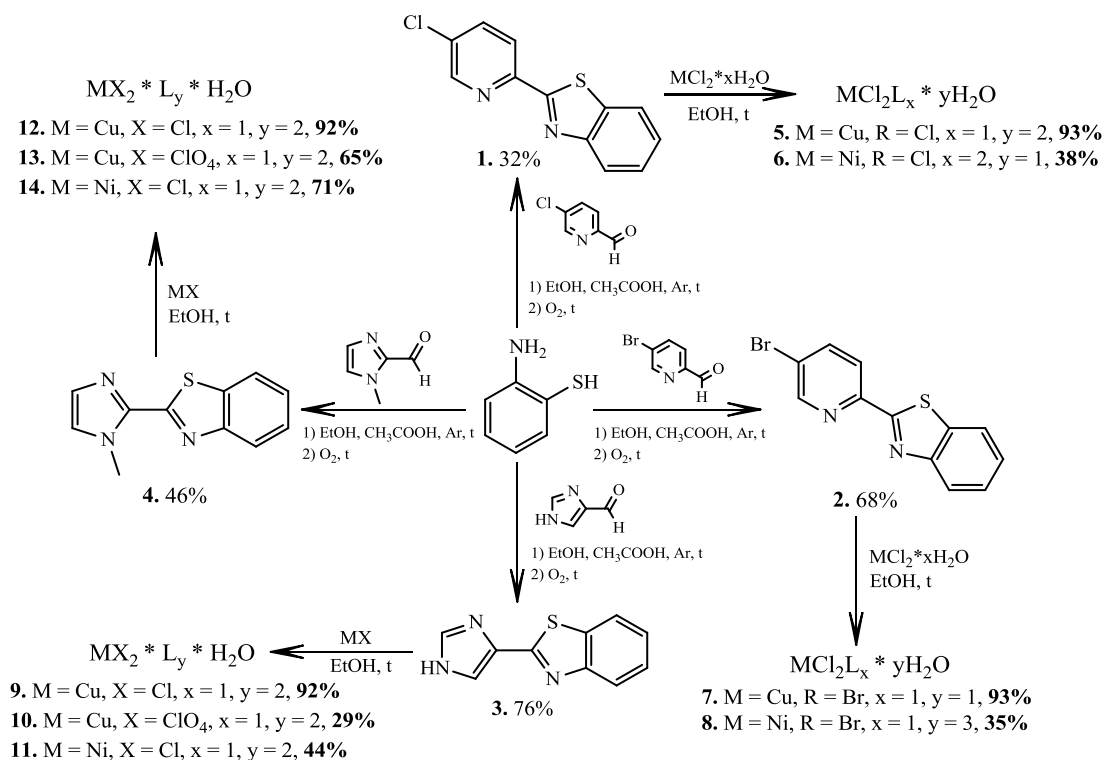
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия

e-mail: [elenakovaleva2010@gmail.com](mailto:elenakovaleva2010@gmail.com)

Давно известно, что частично старение связано со снижением активности супероксиддисмутаза. Данное открытие стимулировало поиск низкомолекулярных аналогов фермента. Неплохую репутацию получили комплексы переходных металлов с различными гетероциклическими лигандами, особенно производные бензотиазола, показавшие высокую биологическую активность по отношению к различным биоминералам.

В настоящей работе были получены 2-гетарил-бензотиазолы **1-4** и исследованы в реакциях комплексообразования с солями Cu(II) и Ni(II) с целью дальнейшего тестирования на СОД-активность. Состав полученных координационных соединений **5-14** подтвержден данными элементного анализа, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00921).

## Синтез новых 2-пиразолилпирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амин с пиразол-5-онами

**Ризбаева Т.С.**

*Аспирант*

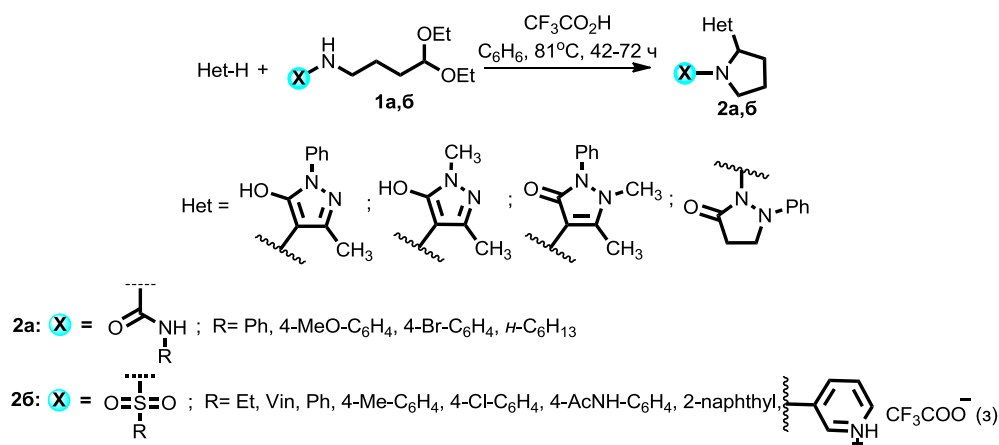
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,*

*г. Казань, Российская Федерация*

*E-mail: rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru*

Среди большого разнообразия гетероциклических соединений особый интерес представляют азотсодержащие пятичленные гетероциклические соединения, поскольку многие из них проявляют высокую фармакологическую активность.

Ранее в нашей группе был разработан новый подход к синтезу 2-замещённых пирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амин с фенолами. [1,2] Мы предположили, что в качестве гетероциклического аналога фенола в реакциях с ацеталами могут быть использованы производные пиразол-5-она. Действительно, оказалось, что взаимодействие 1-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)мочевин **1a** и N-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)сульфонамидов **1б** с пиразол-5-онами приводит к образованию ранее неизвестных 2-пиразолилпирролидинов **2a,б**.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10023).

## Литература

1. Gazizov A.S., Smolobochkin A. V, Voronina Y.K., Burilov A.R., Pudovik M.A. Arkivoc, 2014, IV, 319.
2. Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Аникина Е.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. ХГС, 2017, 53, 161.

**7,7-Диэтил-1,4-диокса-8-азаспиро[4.5]декан: получение и синтез на его основе пространственно затруднённых нитроксильных радикалов**

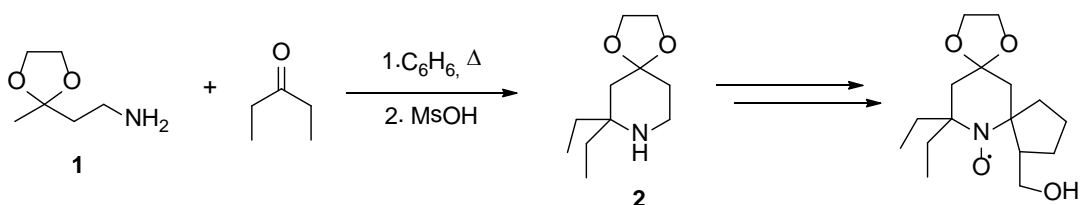
**М. И. Роговой,<sup>1,2</sup> С. А. Добрынин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, д.9

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, д.1

[mcrogovoy@yandex.ru](mailto:mcrogovoy@yandex.ru)

Нитроксильные радикалы (НР) – класс стабильных органических радикалов, широко применяемых в качестве спиновых меток и зондов для биомедицинских и биофизических исследований. [1] Одной из современных тенденций в химии спиновых меток и зондов является использование нитроксильных радикалов, содержащих объёмные (больше, чем метил) заместители у  $\alpha$ -атома углерода нитроксильной группы. Такие пространственно затруднённые нитроксиды более устойчивы к различным восстановителям, встречающимся в живых системах (аскорбат, НАДФН, тиолы). [2] Данный факт делает актуальным поиск новых эффективных методов получения пространственно затруднённых НР. Цель данной работы – разработка новых методов синтеза нитроксильных радикалов, содержащих объёмные заместители вблизи парамагнитного центра. Одной из перспективных реакций в данном отношении является конденсация 2-(2-аминоэтил)-2-метилдиоксолана (**1**) с кетонами, приводящая к получению 2,2-дизамещённых пиперидинов. [3] По аналогии был получен 7,7-диэтил-1,4-диокса-8-азаспиро[4.5]декан (**2**). Использование известного подхода [4] на новых объектах – производных **2** – позволило получить ряд новых пространственно затруднённых нитроксильных радикалов.



1. G.I. Likhtenshtein et al., Nitroxides: Applications in chemistry, biomedicine and material science. Wiley-VCH verlag, 2008, 420 P.
2. A.P. Jagtap et al., Free Rad. Res., 2015, 49(1), P. 78-85.
3. Ciblat S., Canet J. L., Troin Y., Tetrahedron Letters, 2001, 42, P. 4815-4817.
4. Morozov D. A. et al. JOC, 2012, 77, P. 10688-10698.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-03-01132.

## Синтез нового донорно-акцепторного сопряженного полимера для органических фотодетекторов

Ромадина Е.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
Romadina-lena@mail.ru

Органические фотодетекторы (ОФ) представляют собой перспективные тонкопленочные устройства для целого ряда инновационных приложений. ОФ отличаются от аналогов на основе неорганических материалов низкой стоимостью изготовления, легкостью, гибкостью и возможностью тонкой настройки спектрального отклика устройства [1]. Особый интерес представляют собой органические фотодетекторы, работающие в инфракрасном диапазоне длин волн (ИК-фотодетекторы).

В рамках данной работы был разработан новый узкозонный сопряженный полимер **P1**, содержащий чередующиеся звенья бензодитиофена, тиофена, бензотиадиазола и пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диона (рис.1).

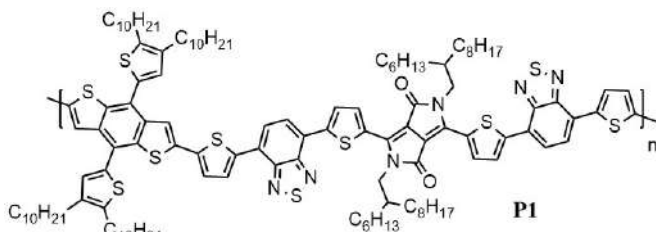


Рис. 1 Молекулярная формула полимера P1

Полимер **P1** имеет широкий спектр поглощения, с краем поглощения около 930 нм. Ширина запрещенной зоны **P1** составила около 1,3 эВ, а энергии уровней ВЗМО и НСМО -5,37 эВ и -4,08 эВ соответственно. Оптоэлектронные свойства

полимера **P1** указывают на перспективы его использования в ОФ для детектирования света в ближнем ИК регионе. На основе композита **P1**/[60]PCBM были созданы лабораторные прототипы органических фотодетекторов и изучены их характеристики. При нулевом приложенном напряжении и нагрузочном сопротивлении в 50 Ом при действии инфракрасного лазера (850 нм) чувствительность фотодетектора составила  $R = 42$  мА/Вт, а разрешающая способность  $D = 3,98 \times 10^{12}$  Джонс. Показано, что устройства демонстрируют быстрый фотоотклик, что позволяет регистрировать импульсы света через каждые 50 мкс.

### Литература

[1] Letian Dou, Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics // Chem. Rev., 2015, 115 (23), 12633–12665

## Синтез тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и исследование его восстановления

Романенко Н.Р.<sup>1,2</sup>, Фаталов А. М.<sup>1,2</sup>, Фараонов М. А.<sup>2</sup>

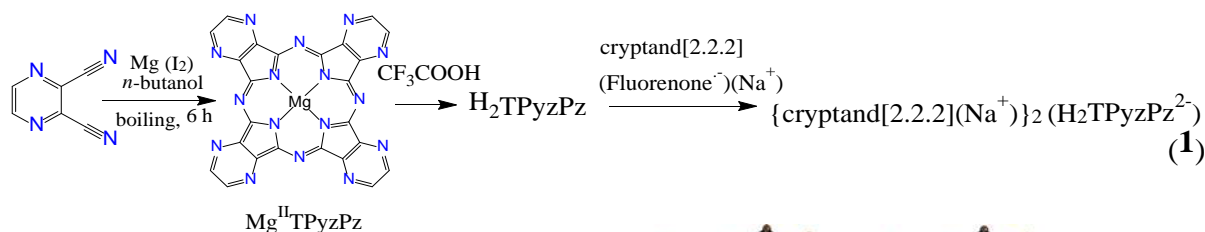
Студент

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия

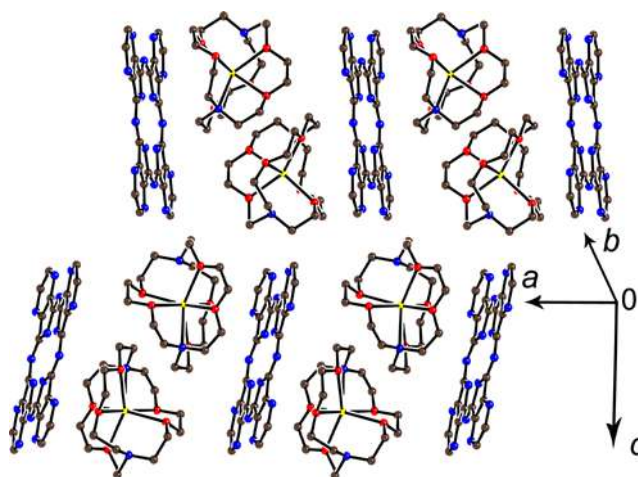
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия

Nikita.romanov796@mail.ru

Безметалльный тетрапиразинпорфиразин ( $H_2TPyzPz$ ) получен деметаллированием магниевого комплекса  $Mg^{II}TPyzPz$ , синтезированного путем циклической тетрамеризации 2,3-дицианопиразина.



При восстановлении полученного  $H_2TPyzPz$  в присутствии криптанда [2.2.2] впервые получена (в том числе в виде кристаллов) соль **1**, содержащая дианионы  $H_2TPyzPz^{2-}$ . Исследована кристаллическая структура, оптические и магнитные свойства соли **1**.



Кристаллическая структура соли **1**

Восстановление сопровождается частичным нарушением ароматичности тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Электронный спектр соли **1** содержит новую интенсивную полосу поглощения в ближней ИК-области при 822 нм, характерную для восстановленного макроцикла. Данные магнитных измерений указывают на образование диамагнитного дианиона  $H_2TPyzPz^{2-}$  в **1**.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10199).

## **Синтез производных 1,2,4-оксадиазолов взаимодействием амидоксимов с карбоновыми кислотами**

**Савко П.Ю.**

*Студент*

*Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского,  
естественно-географический факультет, Ярославль, Россия*

*E-mail: ms.polina.polina.1997@mail.ru*

1,2,4-Оксадиазолы приобретают все большее значение, так как они являются биологически активными веществами, способными стать основой для создания лекарственных препаратов [1, 3]. Исследование 1,2,4-оксадиазолов и их производных является актуальной задачей современного органического синтеза. Ранее нашей исследовательской группой был разработан более мягкий метод получения этого гетероцикла с помощью взаимодействия амидоксима с карбоновыми кислотами в суперосновной среде NaOH/ДМСО. Достоинством метода является малое время реакции и отсутствие необходимости в нагревании реакционной массы [2].

В настоящей работе изучены синтетические возможности указанной реакции.

Целью стал синтез производных 1,2,4-оксадиазола взаимодействием амидоксимов с карбоновыми кислотами.

\*\*\*

Таким образом, нами было синтезировано 7 соединений в библиотеку производных 1,2,4-оксадиазолов для дальнейшего исследования их биологических свойств. Структура и чистота полученных соединений была доказана спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

### **Литература**

1. Останина, М.В. Фармакобиологическая активность производных N-арилкарбаматов и 1,2,4-оксадиазолов [Текст] : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук – Волгоград, 2007. – 23 с.
2. Sergey Baykov, Tatyana Sharonova, Angelina Osipyan, Sergey Rozhkov, Anton Shetnev, Alexey Smirnov A convenient and mild method for 1,2,4-oxadiazole preparation: cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO – 2016. – 2899 p.
3. Тырков, А.Г. Химические превращения 1,2,4-оксадиазолов [Текст] / А.Г. Тырков, Изв. вузов. химия и хим. технология, 2003 – Т. 46, Вып 5. – 3-8 с.

## Синтез новых 4-нитро- и 4-аминоизоксазолов с потенциальной биологической активностью

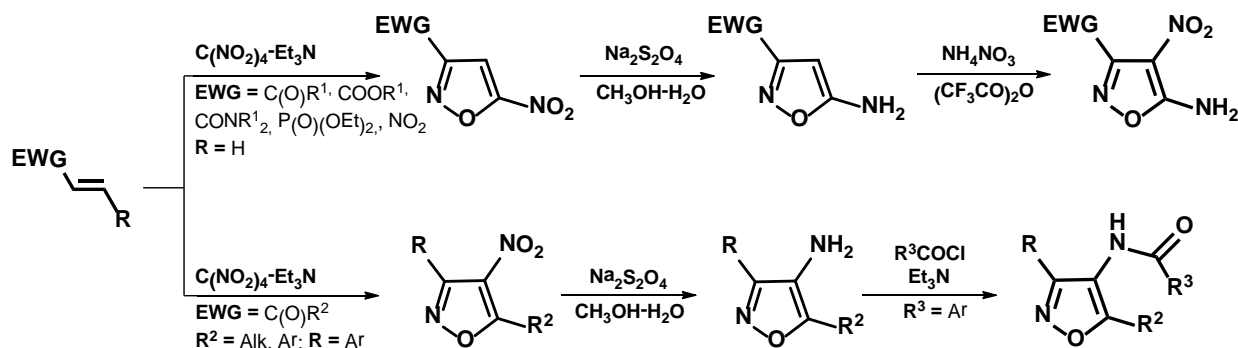
Садовников Кирилл Сергеевич

Студент 6-го курса

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

E-mail: 11seconds@mail.ru

Хорошо известно, что производные изоксазолов обладают различными типами биоактивности, изоксазольный цикл входит в состав природных соединений и лекарственных препаратов. Для получения производных изоксазола заданного строения особую ценность имеют гетероциклы, содержащие функциональные группы, которые могут участвовать в различных химических превращениях, позволяющих осуществлять синтез молекул с необходимыми свойствами, что особенно важно для фармацевтики. Недавно в нашей лаборатории был разработан хемо- и региоселективный метод синтеза 5-нитро- и 5-аминоизоксазолов на основе реакции гетероциклизации электрофильных алкенов под действием комплекса  $C(NO_2)_4 \cdot Et_3N$  [1,2]. Целью настоящей исследования явилась разработка новых синтетических подходов к 4-нитро- и 4-аминоизоксазолам на основе гетероциклизации арилзамещенных ненасыщенных кетонов под действием активированного тетранитрометана, а также с использованием реакции нитрования изоксазольного цикла.



Разработанные методы синтеза были использованы для получения большой серии полифункционализированных производных изоксазола, в том числе, для целевого синтеза соединений с необходимыми структурными фрагментами с потенциальной противоопухолевой, противовирусной или нейропротекторной типами активности.

## Литература

1. Volkova Y.A., Averina E.B., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Unexpected heterocyclization of electrophilic alkenes by tetranitromethane in the presence of triethylamine. Synthesis of 3-nitroisoxazoles // *J. Org. Chem.* 2010. No. 9. P. 3047-3052.
2. Averina E.B., Vasilenko D.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Chemoselective reduction of functionalized 5-nitroisoxazoles: Synthesis of 5-amino- and 5-[hydroxy(tetrahydrofuran-2-yl)amino]isoxazoles // *Synthesis*. 2014. No. 8. P. 1107-1113.

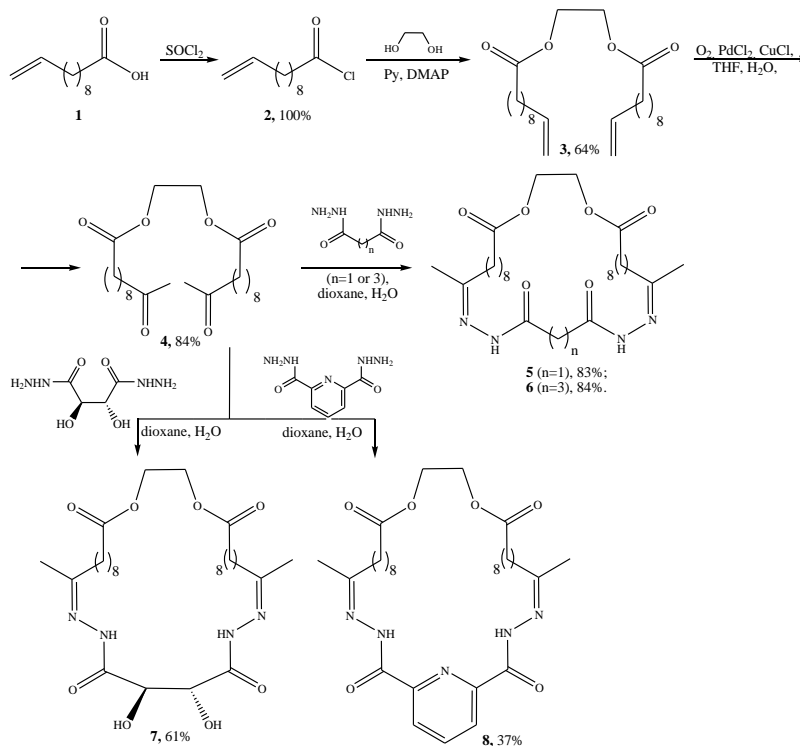
# Ундециленовая кислота в синтезе макрогетероциклов с эфирными и азотсодержащими фрагментами

Салахутдинов Р.Р.

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа, РФ

E-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

Исходя из ундециленовой кислоты разработан синтез четырех потенциально биологически активных 31-, 32- и 33-членных макрогетероциклов, с эфирными и азотсодержащими фрагментами. Для этого ундециленовая кислота (**1**) была переведена в соответствующий хлорангидрид (**2**), [2+1]-конденсацией которого с этиленгликолем получен функционализированный  $\alpha,\omega$ -диалкен (**3**), окисленный по Уоккеру-Цудзи в ключевой синтон – дикетодиэфир (**4**). Последующая [1+1]-конденсация последнего с дигидразидами малоновой, глутаровой, L(+)-винной или 2,6-пиридиндикарбоновой кислот для синтеза макролидов (**5-8**) проводилась при комнатной температуре и высоком разбавлении в 1,4-диоксане.



Структура полученных соединений подтверждена с помощью ИК и ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00466.



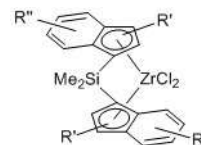
**Новые  $C_2$ -симметричные *ansa*-металлоцены, содержащие  
циклопропильный заместитель**

**Самсонов О.В.**

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

*E-mail: oleg.samson@mail.ru*

Бис(инденильные) *ansa*-комплексы металлов подгруппы титана, активированные метилалюмоксаном или борфторидным активатором, являются высокоэффективными катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов. Большое количество данных, собранных в течение последних десятилетий об изотактической полимеризации пропилена с металлоценовыми катализаторами, позволило провести ряд обобщений, которые связывают структуру этих соединений с их каталитическими свойствами [1]. На данный момент одним из направлений исследований является дизайн лигандного окружения катализаторов, основанный на внедрении различных алкильных и арильных заместителей в инденильный фрагмент с последующим изучением влияния получившихся комбинаций на полимеризацию олефинов. При этом одним из наиболее успешных типов комплексов являются  $C_2$ -симметричные цирконоцены, содержащие  $Me_2Si$ -мостик, алкильные заместители во втором положении инденильного фрагмента, а арильные – в четвертом. В нашей работе были получены и изучены новые  $C_2$ -симметричные *ansa*-комплексы металлов подгруппы титана, содержащие циклопропильные заместители ( $R'$  или  $R''$ ) в инденильных фрагментах.



Для введения циклопропильного заместителя в инденильный фрагмент были использованы палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания с участием галоген-замещенных инденов и циклопропильных металлоорганических соединений. Полученные таким образом циклопропил-замещенные индены использовались для синтеза мостиковых лигандов, а затем соответствующих *ansa*-металлоценов. На заключительном этапе исследования было показано, что полученные комплексы, активированные MAO, образуют высокоактивные катализаторы полимеризации пропилена, а введение циклопропильных фрагментов оказывает значительное влияние на характеристики катализатора и получаемого полимера.

**Литература**

1. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts // Chemical. Reviews., 2000, 100(4). p. 1253-1346.

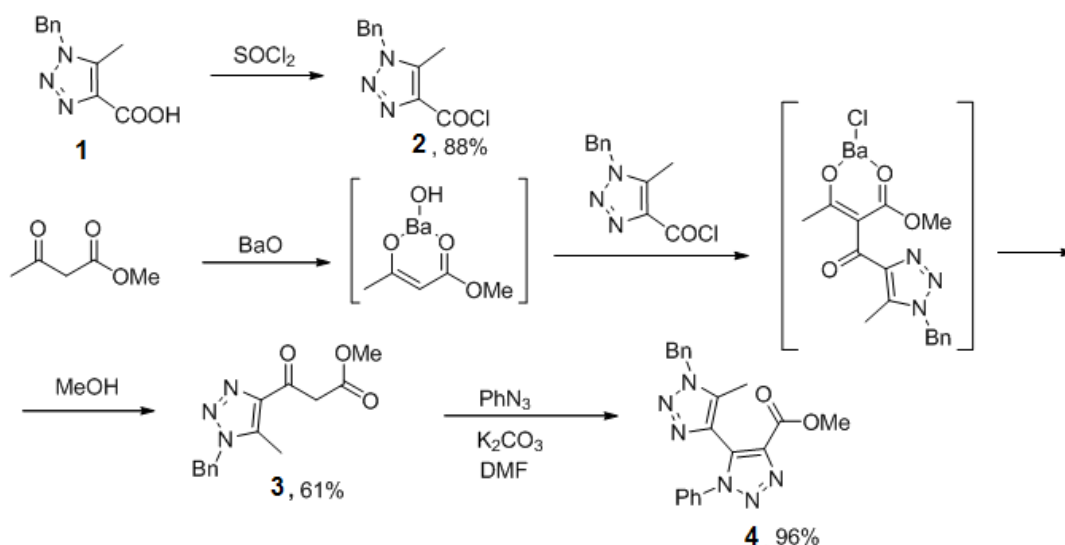
## Новый подход к получению би-1,2,3-триазолов

Селиверстов М.Ю.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет,  
кафедра медицинской химии и ТОС, ассистент

e-mail: Timewalker@yandex.ru

В последнее время к олиго-1,2,3-триазольным структурам проявляют все больший интерес, связанный с широким спектром их практически значимых свойств [напр., 1]. Применение уже нашли простейшие представители ансамблей триазолов – битриазолы – но число общих методов их синтеза до сих пор ограничено [2]. Нами был разработан и успешно опробован новый подход к синтезу битриазолов, основанный на ацилировании триазол карбонилхлоридами **2** аниона ацетоуксусного эфира с последующим кислотным расщеплением продукта. Эта последовательность стадий дает триазольный кетозфир **3**, гладко вступающий в реакцию Димрота с фенилазидом в присутствии карбоната калия в ДМСО с образованием битриазола **4**.



Предложенный подход оказался препаративным; был получен битриазол **4** с выходом 51% по трем стадиям синтеза из триазолкарбоновой кислоты **1**.

## Литература

1. Angelo N.G., Nonpeptidic Foldamers from Amino Acids: Synthesis and Characterization of 1,3-Substituted Triazole Oligomers // J.Am.Chem.Soc., 2005, v.127, pp. 17134-17135
2. Cebrian C.; Microwave-Assisted Stille Reactions as a Powerful Tool for Building Polyheteroaryl Systems Bearing a (1H)-1,2,4-Triazole Moiety // Synlett, 2010, v. 1, pp. 55-60

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01320

## Синтез и дальнейшие превращения 5-нитроалкилпиразолидинов

Сергеева Н.В.

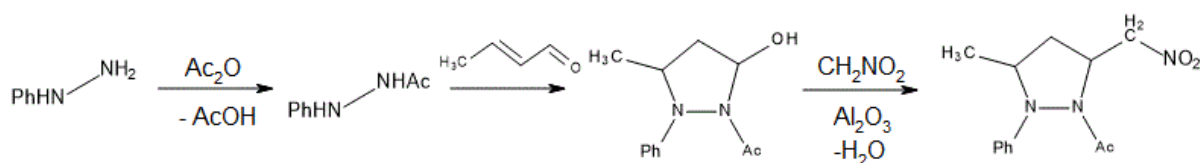
студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

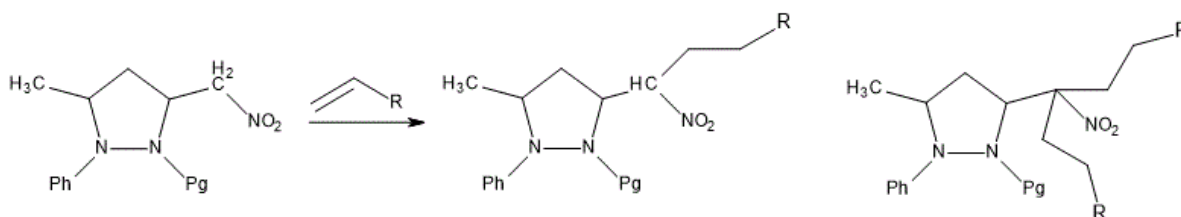
sergnatata96@gmail.com

Пиразолидины представляют собой перспективный класс биологически активных соединений. Для повышения биодоступности соединений проводится работа по повышению растворимости в воде и физиологических средах, путем введения различных функциональных групп в боковую цепь.

Исходное нитропроизводное было получено по схеме:

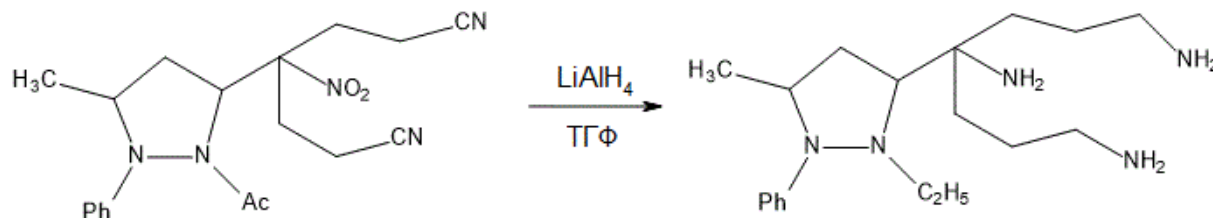


Дальнейшая модификация была произведена по механизму Михаэля следующими непредельными соединениями [1]:



R = CN, COOCH<sub>3</sub>, CONH<sub>2</sub>, Pg = Ac, Boc

Особый интерес представляют собой производные пиразолидина, содержащие несколько аминных групп в боковой цепи. Подобные соединения могут быть синтезированы восстановлением полученных ранее производных:



1. Свиридова Л. А., Голубева А., Шорунов С. В. Синтез новых функциональных производных пиразолидина на основе 1-ацетил-3-метил-5-нитрометил-2-фенилпиразолидина // Химия гетероциклических соединений. — 2006. — № 9. — С. 1365–1369

## Синтез новых фосфонатзамещенных насыщенных азотсодержащих гетероциклов

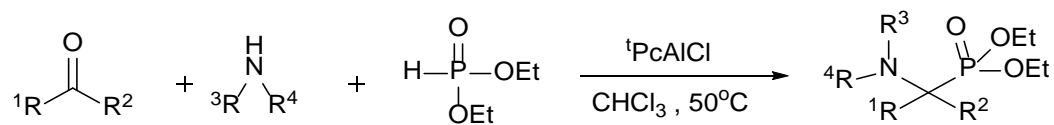
Сергунова В.Э.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, Москва, Россия.

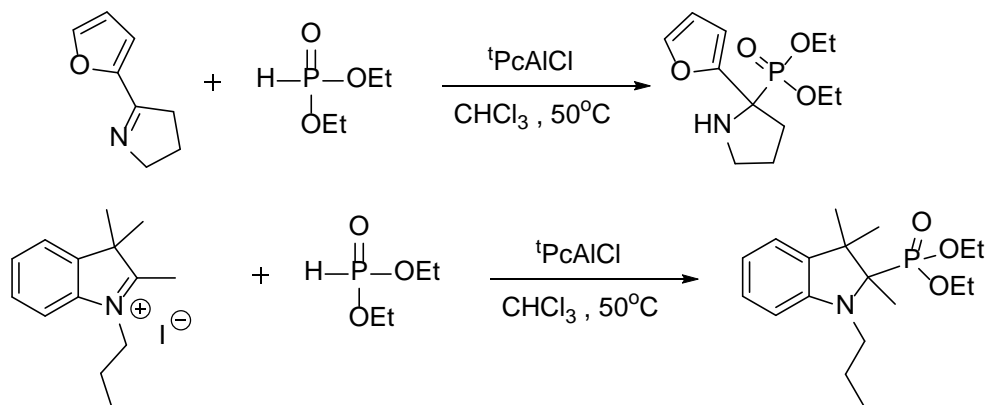
E-mail: ViktoriyaSergunova1995@gmail.com

$\alpha$ -Аминофосфоновые кислоты являются аналогами природных аминокислот. Они хорошо растворимы в воде, обладают низкой токсичностью и устойчивы к ферментативному гидролизу. Именно поэтому они нашли широкое применение в органической, медицинской и сельскохозяйственной химии.  $\alpha$ -Аминофосфонаты обладают противогрибковой, антибактериальной, противовирусной активностью и противоопухолевыми эффектами.

Ранее нами был разработан универсальный каталитический метод синтеза фосфорных пептидомиметиков с использованием тетра-*трет*-бутилфталоцианиналюминий хлорида ( $tPcAlCl$ ) в качестве катализатора трехкомпонентной реакции гидрофосфорилирования (реакции Кабачника-Филдса) и двухкомпонентной (реакции Пудовика), эффективность которого подтверждена в наших предыдущих исследованиях [1]. Данный метод был распространен на синтез серии  $\alpha$ -аминофосфонатов на основе вторичных циклических аминов, в том числе биогенных.



В рамках настоящей работы была проведена оптимизация условий трехкомпонентной реакции гидрофосфорилирования для получения  $\alpha$ -аминофосфонатов на основе вторичных аминов с высокими препаративными выходами. В случае циклических иминов и индолениниевой соли, для которых трехкомпонентный процесс невозможен, мы получили серию новых каркасных  $\alpha$ -аминофосфонатов в двухкомпонентном каталитическом процессе.



### Литература

[1] E.D. Matveeva, M.V. Shuvalov, T.A. Podrugina, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2015**, 190, 2, 220-231.

## Synthesis of maleimido-aziridine monomers for 1,3-dipolar polycycloaddition reaction

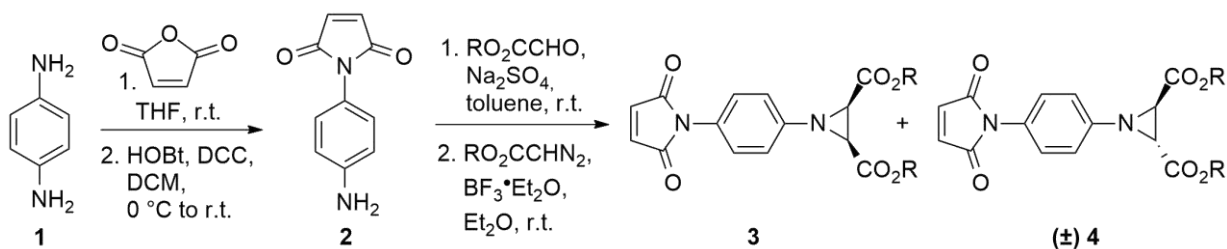
*Sidorova K.S., Lukyanov D.A.*

*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

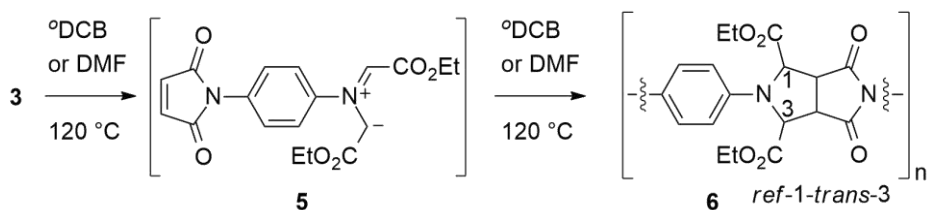
*E-mail: sidorova.ksenia.97@gmail.com*

Complementarily bi-functionalized monomers for the reaction of polycycloaddition, which contain dipolarophile fragment on one site of the molecule and 1,3-dipole or its precursor on another site, represent prospective tool for the synthesis of novel macromolecular frameworks. One of the ways of cycloaddition is the reaction of azomethine ylide, generated from aziridine, with dipolarophile. Co-polymers of bis-aziridine and bis-maleimide have been recently reported [1] in our group,  $M_w$  ranging from 3 to 9 kDa and  $D_M$  being around 1.4. In this work, we describe for the first time the synthesis of bi-finctionalized maleimido-aziridine monomer and its polycycloaddition.

First, aniline **2** was obtained by a two-steps condensation of *p*-phenylene diamine **1** with maleic anhydride. Next, the aziridine ring was built on compound **2** by a two-steps procedure involving transformation of the amine group to imine followed by Lewis-acid catalyzed nucleophilic addition of diazo ester, which resulted in *cis*-aziridine **3** (R=Et) as the major product and *trans*-aziridine **4** as a minor product.



The thermal opening of the aziridine ring in compound **3** proceeded conrotatory giving *S*-ylide **5**, which interacted with activated carbon-carbon bond of the maleimide group, forming tetrahydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrolic core of *trans*-polycycloadduct **6** with mass-average molecular mass  $M_w = 100$  kDa in DMF ( $D_M = 2.5$ ) and  $M_w = 175$  kDa in  $^o$ DCB ( $D_M = 4.8$ ) according to GPC.



## References

1. Konev, A.S.; Lukyanov, D.A.; Vlasov, P.S.; Levin, O.V.; Virtsev, A.A.; Kislyakov, I.M.; Khlebnikov, A.F. The Implication of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides to the Synthesis of Main-Chain Porphyrin Oligomers // *Macromol. Chem. Phys.* 2014, №6 (215), p. 516–529.

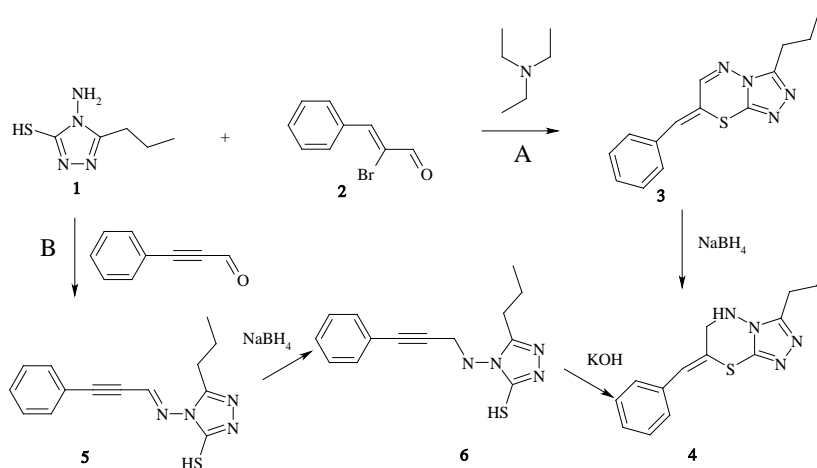
## Новый подход к синтезу (Z)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-b][1,3,4]тиадиазинов

Скрыльникова М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), инженерно-технологический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mari954@mail.ru

Производные 1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3,4]тиадиазинов проявляют различные виды биологической активности [2]. В данном сообщении нами впервые показана принципиальная возможность синтеза подобных соединений циклизацией 2-бромпропеналей с 4-амино-4H-1,2,4-триазол-3-тиолами с последующим гидрированием боргидридом натрия полученных конденсированных гетероциклов на примере 4-амино-5-пропил-4H-1,2,4-триазол-3-тиола **1** и  $\alpha$ -бромкоричного альдегида **2**. Циклизацию проводили в кипящем этиловом спирте с двукратным мольным избытком триэтиламина (путь А). Общий выход целевого (Z)-7-бензилиден-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-b][1,3,4]тиадиазина **4** составил 76%.



Соединение **4** было также синтезировано нами разработанным ранее методом [1] (путь В). Химические сдвиги ядер  $H^1$  и  $C^{13}$  в спектрах ЯМР и температуры плавления полученных образцов оказались идентичными. Цисоидное расположение фенильного фрагмента по отношению к гетероциклическому относительно двойной связи следует из данных рентгеноструктурного анализа.

## Литература

1. Скрыльникова М.А., Храпчихин А.В. Новый подход к синтезу 1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3,4]тиадиазинов// ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 1049-1050.
2. R. Motamedi, M. M. Heravi, F. F. Bamoharram, A. Haeri Facile routes to 1,2,4-Triazolo[3,4-b][1,3,4]Thiadiazines and 1,2,4-Triazino[3,4-b][1,3,4]Thiadiazine by Heteropolyacides // J. Heterocyclic Chem. 2008. V. 45. P. 1211.

## Синтез новых флуорогенов в результате избыточного окисления метилимидазолонов диоксидом селена.

**Смирнов А.Ю.**

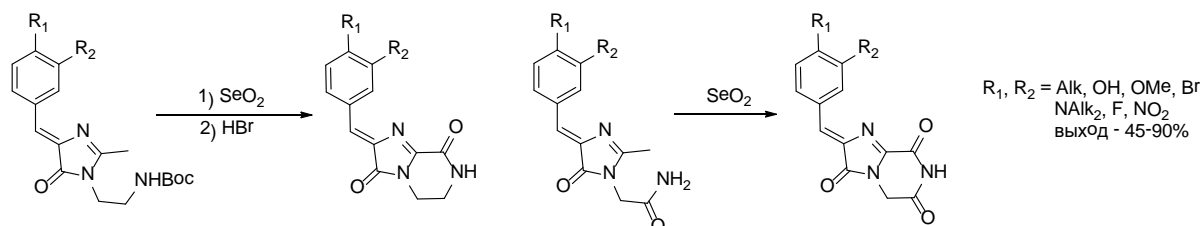
*Научный сотрудник*

*Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова*

*(ИБХ) РАН, Москва, Россия*

*E-mail: alexmsu@yandex.ru*

Одним из самых распространенным методов исследования биологических процессов является флуоресцентная микроскопия, требующая наличия в объекте изучения флуоресцентных меток. Представителями подобных соединений являются производные хромофоров флуоресцентных белков, имеющие в своей основе 4-арилиден-1Н-имидазол-5(4Н)-он. Ранее мы обнаружили, что окисление метильной группы во втором положении имидазолонового цикла диоксидом селена приводит к образованию кетонов и альдегидов. Однако в случае, если в молекуле присутствует дополнительный заместитель с амидной группой, возможно окисление с образованием циклических амидов[1] или имидов.



Было установлено, что в результате реакции происходит образование циклических производных с хорошими выходами. Исследование оптических свойств полученных нами веществ показало, что окисление приводит к смещению максимумов поглощения на 30-50 нм в красную область. Кроме того, введение более донорных заместителей в бензилиденный фрагмент приводило к смещению максимумов поглощения в красную область спектра. Проведенные испытания показали, что интенсивность флуоресценции растворов некоторых полученных веществ заметно возрастает в присутствии флуорогенактивирующих белков, например BSA или Y-FAST, то есть они проявляют флуорогенные свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00075-мол-а

### Литература

- [1] Балеева Н.С., Левина Е.А., Баранов М.С. Синтез 2-арилиден-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]пиразин-3,8(2Н,5Н)-дионов окислением 4-арилиден-2-метил- 1Н-имидазол-5(4Н)-онов диоксидом селена // Химия гетероциклических соединений. 2017. № 53(8). С. 930–933.

# Исследование формирования диарилowych эфиров в реакциях $S_NAr$ методами квантовой химии

Соколова Т.Д., Цивов А.В.

Студент; старший преподаватель

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия

E-mail: [mrs.tanya.1507@mail.ru](mailto:mrs.tanya.1507@mail.ru)

В данной работе рассмотрены процессы формирования диарилowych эфиров при нуклеофильном ароматическом замещении  $S_NAr$  в нитроароматических системах.

В качестве объекта исследования выбрано взаимодействие 2,4-дифторнитробензола с фенолятом калия, образующимся в щелочной среде  $K_2CO_3$  в процессе депротонирования фенола. При этом возможно замещение фтора в *орто*- или *пара*-положениях с образованием соответствующих диарилowych эфиров [1] (Схема 1).

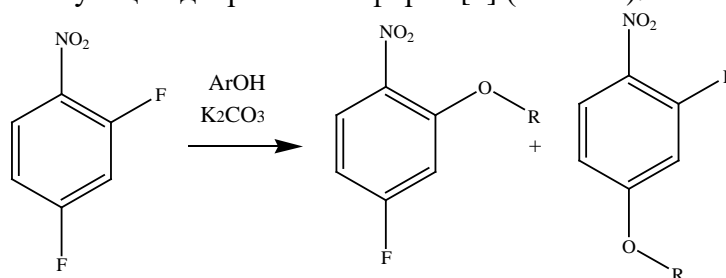
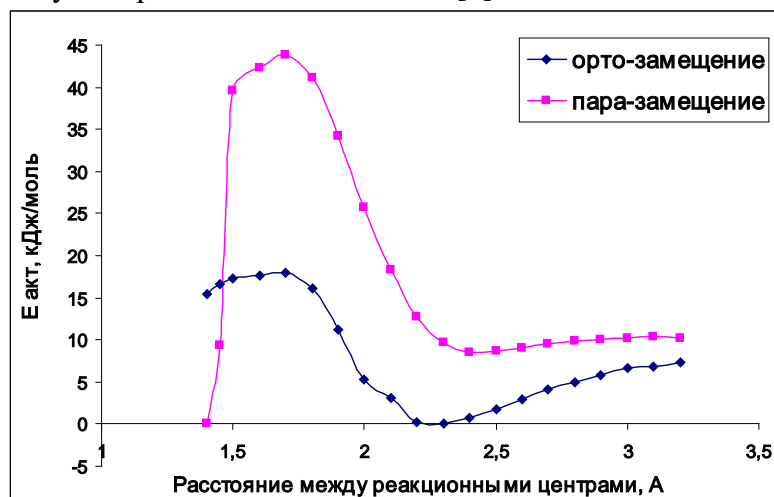


Схема 1.

Было выполнено квантово-химическое моделирование с построением ППЭ системы «исходные реагенты - конечный продукт» для случаев *орто*- и *пара*-замещения фтора в исходном 2,4-дифторнитробензоле. (Рис 1.) Расчёты выполнялись в программе MOPAC 2016 с использованием полумпирического метода PM7 [2]



Сравнение полученных энергетических характеристик показало, что предпочтительным является процесс замещения атома фтора в *орто*-положении к нитрогруппе 2,4-дифторнитробензола при образовании диарилowych эфиров.

## Литература

1. Nonpolar Solvent a Key for Highly Regioselective  $S_NAr$  Reaction in the Case of 2,4-Difluoronitrobenzene // Suresh Kumar Sythana, Surendra R. Naramreddy, Santosh Kavitate, Vinod Kumar CH., and Pundlik R. Bhagat. *Organic Process Research & Development* 2014 18 (7), 912-918

2. MOPAC 2016 <http://www.openmopac.net/>



## Получение и анализ фосфонуксусной кислоты и ее неполных эфиров

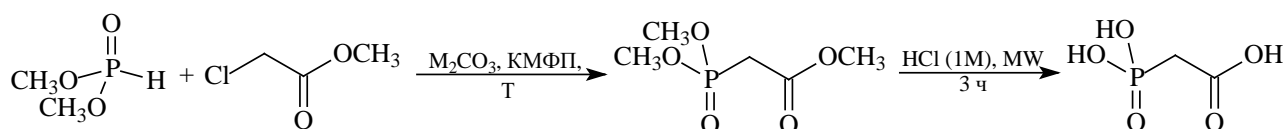
Сокрута Е.В., Калистратова А.В.

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

e-mail: evgenyasokruta95@gmail.com

Фосфонуксусная кислота (ФУК) и ее производные являются ингибиторами ДНК-полимеразы некоторых вирусов, поэтому они представляют интерес для терапии вирусных заболеваний человека и животных [1]. В связи с широким спектром биологической активности и перспективами применения в ветеринарии особое значение имеет разработка экономичных способов получения и анализа фосфонуксусной кислоты и ее производных.

Нами были изучены закономерности реакции алкилирования диметилфосфита метилхлорацетатом с применением различных оснований, катализаторов межфазного переноса, варьировании соотношения реагентов и температуры и при интенсификации процесса ультразвуковым облучением:



Оптимальными условиями по времени реакции и селективности процесса является использование соды в смеси с триэтилбензламмоний хлоридом при температуре 40°C. Для полного гидролиза триметилового эфира ФУК необходим кислотный катализ [2]. Оптимизация кислотного гидролиза триметилового эфира с использованием СВЧ-облучения позволяет сократить время реакции более чем на порядок и повысить селективность [3]:

Для анализа ФУК и ее производных, образующихся на этапе гидролиза триметилового эфира, нами была разработана методика для капиллярного электрофореза, позволяющая осуществлять качественный и количественный контроль примесей и целевой кислоты в процессе ее получения.

## Литература:

1. Mao J.C.H. et al. Structure-activity studies on phosphonoacetate // Antimicrob. Agents Chemother. – 1985. – Vol. 27, № 2. – P. 197–202.
2. Санто Л.П., Калистратова А.В., Ткаченко С.В., Коваленко Л.В. Новый способ получения фосфонуксусной кислоты // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2016. - Т. 30. - Вып. 11. - С. 74 - 76.
3. Сокрута Е. В., Калистратова А. В., Коваленко Л. В. Интенсификация гидролиза триметилового эфира фосфонуксусной кислоты // Успехи в химии и химической технологии Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2017. - Т. 31. - Вып. 12. - С. 30 - 32.

**Динамика заторможенного внутреннего вращения и константы спин-спинового взаимодействия в винилциклопропане**

**Станишевский В.В.**

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

*E-mail: Stvladislav@yandex.ru*

В последние годы главный аспект изучения конформационной динамики сместился в область анализа молекулярных структур динамических объектов, характеризующихся не дискретным набором состояний, а непрерывным множеством конформаций. В качестве параметров, характеризующих конформационное состояние молекул в растворе, были использованы КССВ, которые хорошо отображают тонкие особенности внутримолекулярных эффектов и относительно слабо подвержены влиянию среды.

В качестве модельного соединения нами был выбран винилциклопропан - молекула с двумя жесткими фрагментами и заторможенным внутренним вращением этих фрагментов вокруг простой С-С связи. В настоящей работе проведен синтез винилциклопропана и зарегистрированы спектры ЯМР высокого разрешения (Bruker-AV-600, толуол- $d^8$ , 303K).

Мы использовали разработанный в нашей лаборатории подход [1, 2], основанный на описании конформационной динамики молекул в рамках модели колебаний с большой амплитудой, и на использовании КССВ для характеристики динамического процесса. Метод включает серию последовательных этапов: построение поверхности потенциальной энергии, вычисление координат реакционного пути, расчет конформационных зависимостей КССВ.

Потенциал заторможенного внутреннего вращения вокруг одинарной связи, соединяющей винильную группу и трехчленный цикл, получен методом сканирования в приближении MP2 с базисными функциями aug-cc-PVTZ, построили конформационные зависимости основных КССВ, в приближении FPT DFT (B3LYP) с базисными функциями aug-cc-PVTZ; рассчитаны усредненные по внутреннему вращению значения конформационно-зависимых КССВ. Показано, что они находятся в хорошем соответствии с полученными нами экспериментальными данными.

**Литература**

1. Chertkov V.A., Cheshkov D.A., Sinitsyn D.O. Total lineshape analysis of high-resolution NMR spectra by simulated annealing // eMagRes, 2017. V 6. No 3. P. 359-368.
2. Ганина Т.А., Чешков Д.А., Чертков В.А. Динамическая структура органических соединений в растворе по данным спектроскопии ЯМР и квантовомеханических расчетов: II. Стирол // Журн. Орган. химии, 2017. Т. 53. No 1. С. 19-30.

## Необычный синтетический подход к трехпалубным фталоцианинатам лантаноидов

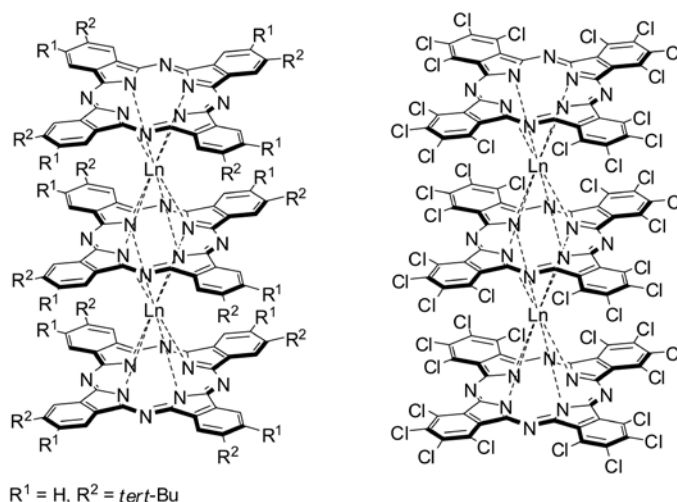
Стариков А.С., Кузьмина Е.А.

Институт Физиологически Активных Веществ РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: andreistarikov1994@mail.ru

Сэндвичевые комплексы редкоземельных элементов с фталоцианиновыми лигандами, содержащими различные функциональные группы, проявляют характерные оптические, электрохромные, полупроводниковые, магнитные и нелинейно-оптические свойства, что делает их крайне перспективными в научной практике. Разработка селективных и простых методов синтеза соединений такого рода является одной из ключевых задач химии тетрапиррольных производных [1]. Так, еще в 1999 году Ишикава сообщил о получении трехпалубного комплекса лютеция на основе незамещенного фталоцианина путем нагревания соответствующего монофталоцианина при пониженном давлении [2].

Нами осуществлена оптимизация метода Ишикавы, позволившая проводить синтез при атмосферном давлении. Кроме того, удалось достичь селективного формирования трехпалубных фталоцианинатов, а в некоторых случаях – их количественных выходов.



Исходные монофталоцианины были также получены селективно в соответствии с ранее разработанной методикой [3]. Предложенный подход существенно упрощает потенциальную технологическую реализацию фталоцианинатов сэндвичевого типа.

Работа поддержана РФФИ (проект №16-33-60005) и советом по грантам президента РФ (проекты МК-3115.2018.3 and МД-2991.2017.3).

## 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.

## Этил-2-(3-арилселеноуреидо)ацетаты и 3-арилиден-5-арил-2-селеноксоимидазолин-4-оны, как перспективные антиоксиданты

Степанова С. П., Длин Е. А.

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

[stsaina@mail.ru](mailto:stsaina@mail.ru)

После открытия ферментов, содержащих селен: глицин редуктазы [1], глутатион пероксидазы [2], тиоредоксин редуктазы [3], химия селенорганических соединений стала объектом возрастающего интереса. Известно, что многие селенорганические молекулы проявляют антиоксидантные свойства, что в некоторых случаях обуславливает их противовоспалительную, нейропротекторную и противоопухолевую активность. Такие препараты, как Эбселен (антиоксидантные и противовоспалительные свойства) и Se-метилселеноцистеин (антиоксидантная и противораковая активность) уже применяются в клинической практике (рис. 1). Множество биологически активных селенсодержащих соединений находятся на различных стадиях клинических исследований.

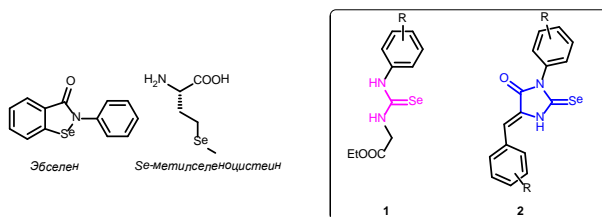


Рисунок 1. 1) Эбселен; 2) Se-метилселеноцистеин и исследуемые селеномочевины и 2-селеногидантоины

Известно, что мочевиный и гидантоиновый фрагменты являются привелегированными в области химии биологически активных соединений. В литературе описано множество подходов к синтезу различных производных мочевины и гидантоина [4], обладающих различными физиологическими эффектами.

В рамках данной работы, нами были разработаны синтетические подходы к получению новых селенсодержащих соединений и был получен ряд селеномочевин (1) и 3-арилиден-2-селеногидантоинов (2), которые, как предполагается, будут проявлять антиоксидантные свойства.

- Литература: [1] Sliwowski M., Stadtman T., *Biofactors*, Vol. 1, p. 293, 1988.  
 [2] Wirth T., *Angew. Chem., Int. Ed.*, №35, Vol. 54, pp. 10074–10075, 2015.  
 [3] Tabassum A., Bristow, R. *Can. Treat. Rev.*, №3, Vol 36, pp 230–234, 2010.  
 [4] Mui M., Ganesan A., *J. Org. Chem.*, Vol. 62, pp. 3230–3235, 1997.

Работа проведена при поддержке РНФ 17-74-10065 и УМНИК 11518ГУ/2017

**Синтетический подход к полициклическим циклопропилкетонам  
на основе реакций окисления циклопропановых углеводородов**

**Степанова С.А.**

Студентка 6 курса

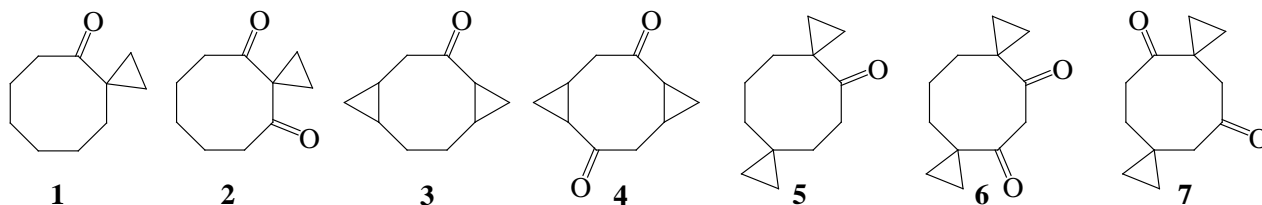
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sveta9407@rambler.ru

Селективное окисление метиленовых групп углеводородов представляет собой современный подход к карбонильным соединениям, соответствующий принципу экономии атомов. Известно, что одним из заместителей, активирующих соседнюю  $\text{CH}_2$ -группу по отношению к окислителям, является трехчленный цикл, однако ранее не было предпринято систематического изучения циклопропановых углеводородов в реакциях прямого окисления.

Серия полициклических углеводородов, содержащих циклопропановые фрагменты спиросочлененные или аннелированные с восьмичленным циклом, была изучена в различных окислительных условиях. Было осуществлено сравнение реакционной способности и препаративной ценности четырех окислительных систем: озона на силикагеле, метил(трифторметил)диоксирана (TFDO),  $\text{CrO}_3$  и  $\text{RuO}_4$ , генерируемого *in situ*.



Были найдены условия для селективного одно- и двукратного окисления циклопропановых углеводородов, и получен ряд ранее неизвестных кетонов полициклического строения **1-7** [1]. Было показано, что «сухой» озонлиз приводит исключительно к продуктам моноокисления и может быть использован для синтеза кетонов **1,3,5**, однако наиболее эффективным и препаративно простым является окисление  $\text{RuO}_4$ . При наличии двух циклопропановых фрагментов  $\text{RuO}_4$  склонен к двукратному окислению, что делает его также наилучшим реагентом для синтеза дикетонов. Использование  $\text{CrO}_3$  и TFDO приводит к заметному снижению выходов за счет протекания побочных процессов.

**Литература**

1. Sedenkova K.N., Andriasov K.S., Stepanova S.A., Gloriov I.P., Grishin Yu.K., Kuznetsova T.S., Averina E.B. Direct oxidation of cyclopropanated cyclooctanes as a synthetic approach to polycyclic cyclopropyl ketones // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. No. 7. P. 879–884.

## Синтез и оценка ГАМК<sub>A</sub>-модулирующей активности имидазо[1,2-а]пиридиновых производных Авермектинов

Тихонова Т.А., Рассохина И.В.

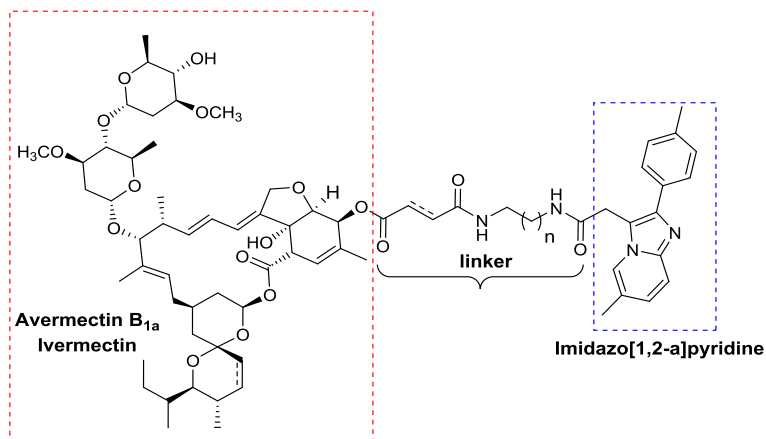
Аспирант

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

tatikhonova16@gmail.com

Авермектины - 16-членные макроциклические лактоны природного происхождения, получившие признание в мировом масштабе, как средство борьбы с эндо- и эктопаразитами растений [1]. Эти препараты обладают нейротоксическим действием: связываясь с ГАМК-зависимыми ионными каналами, Авермектины вызывают паралич у нематод, клещей и насекомых [2]. В результате длительного применения Авермектинов у большинства паразитов развилась резистентность, в связи с чем актуальной является разработка новых препаратов на основе синтетических производных Авермектинов.

В настоящей работе впервые были синтезированы Авермектины модифицированные по 5-ОН положению имидазо[1,2-а]пиридиновым фрагментом с использованием линкера варьiruемой длины и жесткости. Оценка сродства синтезированных соединений к ГАМК<sub>A</sub>-рецепторам методом радиолигандного конкурентного связывания показала, что синтезированные соединения обладают аффинностью на наномолярном уровне (IC<sub>50</sub> 207-359 нМ).



Показано, что полученные гибридные соединения обладают выраженным анксиолитическим действием и могут рассматриваться как конкурентные аллостерические модуляторы ГАМК<sub>A</sub>-рецепторов, перспективные в качестве антипаразитарных средств.

### Литература

1. Campbell W. C. // Curr. Pharm. Biotechnol. 2012, 13, 853-865.
2. Stevens J., Breckenridge C.B. Hayes' Handbook of pesticide toxicology. 2010, 2093.

## Получение эфиров 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил-метанола

Тодорова ДА, Гребенкина ЛЕ

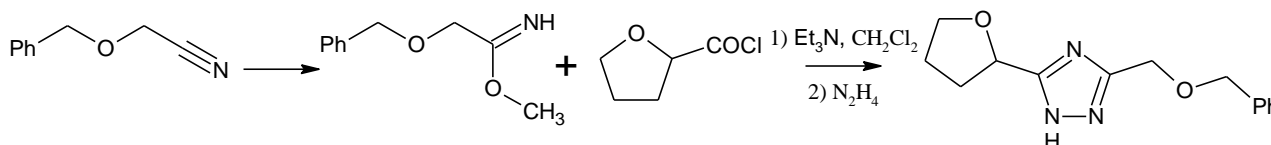
Студентка, аспирантка

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,  
факультет биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия

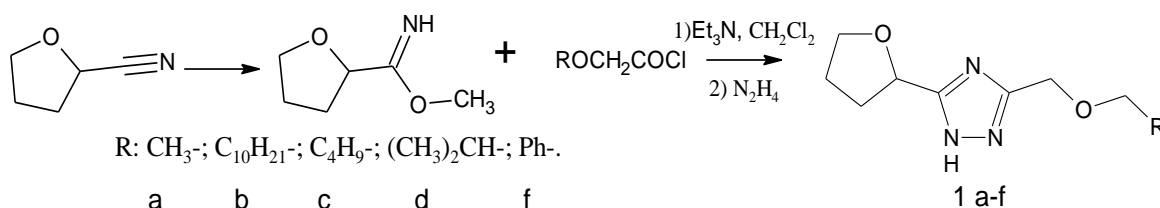
E-mail: d.todorova3010@gmail.com

Одной из актуальных проблем современной медицинской химии является разработка терапевтических агентов, направленных на борьбу с заболеваниями, вызываемыми РНК-вирусами. В ходе проведенных в нашей лаборатории исследований был получен 5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол-3-карбоксамид, который проявляет выраженную противовирусную активность и обладает низким цитотоксическим действием по отношению к вирусу гриппа H5N1 [1]. Изучение свойств биоизостеров этого вещества, может помочь в определении фармакофорного фрагмента соединения.

Для реализации поставленной цели нами был выбран способ синтеза 3,5-замещенных-1,2,4-триазолов, заключающийся в циклизации ацилиминоэфиров с гидразином. Этим способом был получен целевой 3-бензилоксиметил-5-(тетрагидрофуран-2-ил)-1,2,4-триазол.



Получать различные эфиры мы планируем несколько изменив подход к синтезу в сторону универсализации: ацилированием иминоэфира фуранкарбоновой кислоты хлорангидридами, с последующей циклизацией продукта под действием гидразина.



Полученный ряд соединений **1 (a-f)** планируется исследовать на биологическую активность по отношению к вирусу гриппа, различных штаммов.

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.

## Синтез N-( $\alpha$ -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот - структурных аналогов PALA

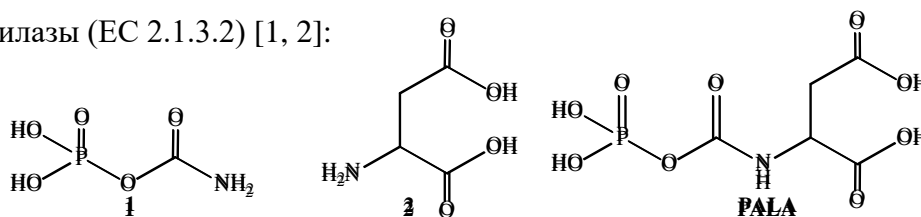
Кузьмин И.С., Топорков Г.А.

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

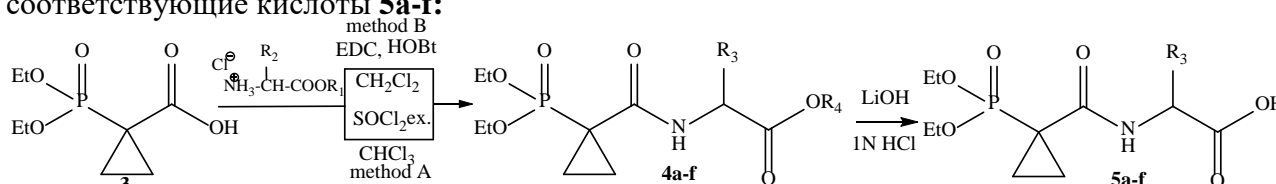
Москва, Россия

E-mail: kyzka06@mail.ru

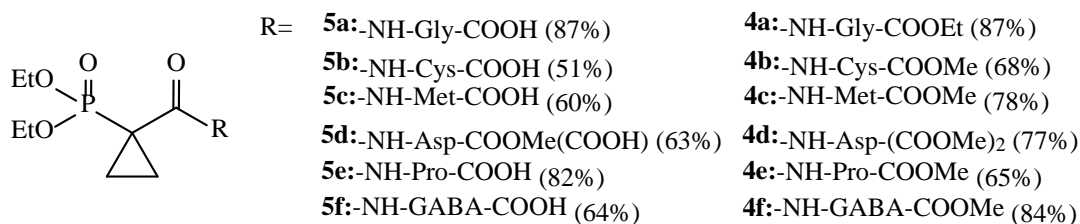
Известно, что антиметаболитом карбамоил-аспартата в биосинтезе пиримидиновых нуклеотидов является N-фосфонацетил-L-аспартат (PALA), который имитирует переходное состояние, образующееся из карбамоил-фосфата **1** и аспартата **2** в активном центре аспартат-транскарбамоилазы (EC 2.1.3.2) [1, 2]:



Из диэтоксифосфорилциклопропилкарбоновой кислоты **3** и гидрохлоридов эфиров аминокислот методами **A** и **B** были получены с хорошими выходами эфиры N-( $\alpha$ -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот **4a-f**, которые затем были гидролизированы в соответствующие кислоты **5a-f**:



Метод **A** предполагает проведение реакции при охлаждении в среде сухого хлороформа в присутствии триэтиламина. Метод **B** - карбодиимидный способ образования пептидной связи [3] - также продемонстрировал хорошие выходы целевых эфиров 60-87%.



Следующий этап данной работы предполагает испытания биологической активности полученных эфиров **4a-f** и соответствующих кислот **5a-f**, а также модификацию углеродного скелета молекул через гидролиз эфирных групп по фосфонатной компоненте.

### Список литературы:

1. Laëtitia Coudray, Evan R. Kantrowitz, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2009, 19(3), p. 900–902
2. A.W. Peterson, G. M. Cockrell, Evan R. Kantrowitz, Biochemistry, 2012, 51, p. 4776–4778
3. James P. Cardia, Joby Eldo, Jiarong Xia, Proteins, 2007, p. 1088-1096



## D-π-A Хромофоры на основе акцепторного гидразоноциклопентадиенильного фрагмента

Трайнов К.П.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

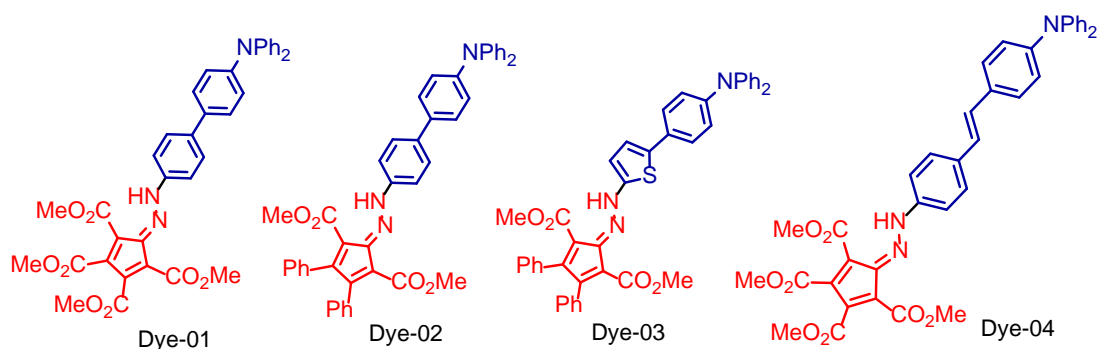
[trainov.tkp@gmail.com](mailto:trainov.tkp@gmail.com)

Синтез π-сопряженных систем является одним из важных направлений создания органических материалов, которые можно использовать для создания устройств молекулярной электроники. В качестве таких систем выступают, как правило, молекулы-хромофоры донор-пи-акцепторной структуры (D-π-A).



В данной работе было предложено использование в качестве акцепторов двух не исследованных ранее гидразоноциклопентадиенильных фрагментов, интересных своей поляризацией, аналогичной фульвенам, где отрицательный заряд стабилизируется не только циклопентадиенильным фрагментом, но и электроакцепторными заместителями в нем. [1].

Было разработано три подхода к синтезу красителей, содержащих гидразоноциклопентадиенильный фрагмент. Также был синтезирован ряд красителей-прекурсоров, содержащих функционализируемые фрагменты, благодаря которым можно наращивать цепь сопряжения.



Для наиболее перспективных соединений исследованы оптические и электрохимические свойства, проведен термогравиметрический анализ. Соединения Dye-01 и Dye-02 отданы на исследование фотовольтаических свойств.

1. Platonov D. N., Okonnishnikova G. P., Salikov R. F., Tomilov Y. V. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 57, 4311–4313.

## Синтез спироиндолилпирролидинов на основе азахалконов

Тумский Р. С., Устинова Е. Н., Телехов Е. М., Борисова С. В.

Аспирант, студент, студент, аспирант

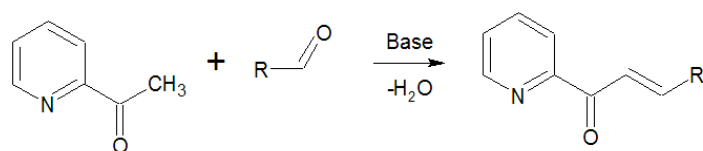
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени

Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: roma\_ronaldinho@rambler.ru

В продолжение исследований в области регио- и стереонаправленного синтеза потенциально биологически активных соединений гидроазоловых рядов осуществлено взаимодействие азахалконов с азометин-идами в качестве 1,3-диполей.

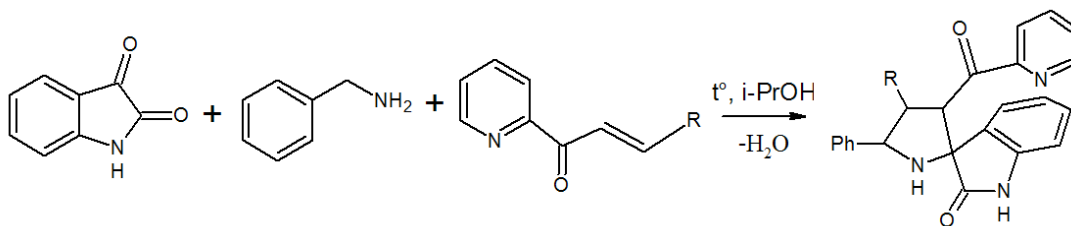
Синтез азахалконов осуществлялся при взаимодействии 2-ацетилпиридина с ароматическими альдегидами в условиях основного катализа:



$R = 2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ;  $R = \text{Тиофен-2-ил}$ ;  $R = 3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $R = 4\text{-OMe-C}_6\text{H}_4$ ;

$R = 2,4\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ;  $R = 2\text{-OMe-C}_6\text{H}_4$ ;  $R = 4\text{-N(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}$

Разработана методика трехкомпонентного синтеза тетразамещенных спиропирролидинов посредством 1,3-диполярного циклоприсоединения моноенонов с использованием для генерации диполя изатина и бензиламина. Реакция проводилась в среде изопропанола с выходом спироиндолилпирролидинов до 70%:



На основании анализа тонкой структуры продуктов установлена стереоселективность и региоспецифичность взаимодействия, протекающего как тандемный синхронных процесс 1,3-диполярного циклоприсоединения. Предварительные конфигурационные отнесения сделаны на основе данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, корреляционных (HSQC, HMBC, NOESY) экспериментов. Изучены некоторые аспекты биоактивности синтезированных соединений. Установлена перспективность дальнейших исследований цитотоксического действия азахалконов и продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения на раковые клетки различных линий.

**Исследование антиокислительных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов методом хемотропной флуоресценции**

**Тухватуллин Р.Ф.<sup>1</sup>, Колчина Г.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Аспирант

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, факультет общенаучных дисциплин, Уфа, Россия*

*E-mail: rust20-11@yandex.ru*

<sup>2</sup>Доцент, кандидат химических наук

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, естественнонаучный факультет, Стерлитамак, Россия*

*E-mail: kolchina.GYu@mail.ru*

Известно, что серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов являются эффективными антиокислительными присадками для углеводородных топлив и смазочных масел.

Эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми трет-бутильными радикалами, можно осуществлять введением в орто-положения молекулы фенола  $\alpha$ -метилбензильных групп.

В ходе данной работы нами исследована функциональная эффективность некоторых S-содержащих производных ортозамещенных производных  $\alpha$ -метилбензилфенолов.

2-, 2,4-, 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилзамещенные фенолы получены методом орто-алкилирования фенола стиролом, в присутствии фенолята алюминия.

Серосодержащие пространственно-затрудненные фенолы, в их числе 2,2<sup>1</sup>-дитиобис(6- $\alpha$ -метилбензилфенол), 2,2<sup>1</sup>-дитиобис(4-метил-6- $\alpha$ -метилбензилфенол), 2,2<sup>1</sup>-дитиобис(4-, 6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенол), 4,4<sup>1</sup>-дитиобис(2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенол) (соединение 4) получены растворением соответствующих  $\alpha$ -метилбензилфенолов в  $CCl_4$ , в атмосфере азота при 15 °С и последующим добавлением  $S_2Cl_2$  растворенного в  $CCl_4$ . После отгонки растворителя, остатки очищены хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем. Выходы веществ 76- 93%

Антиокислительная эффективность соединений изучена методом хемотропной флуоресценции в вазелиновом масле при 200 °С. Для сравнения в аналогичных условиях исследована промышленная антиокислительная присадка – ионол.

Экспериментальные данные по изучению антиокислительных свойств синтезируемых соединений показывают, что синтезированные соединения являются эффективными ингибиторами окисления масел. Очевидно, наличие сульфидной серы способствует повышению ингибирующих свойств алкилфенолов. Причем, эти свойства они проявляют при весьма низких концентрациях (0,025-1,0%).

### **Литература**

1. Колчина Г.Ю., Тухватуллин Р.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам // Нефтегазохимия. 2017, № 1, С. 10-13.

2. Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Беляева А.С., Сафиуллина И.И., Азизова С.М., Колчина Г.Ю., Эйвазова И.М., Тухватуллин Р.Ф., Рольник Л.З. Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. № 8. С. 41-45.

3. Kolchina G.Yu, Movsumzade E.M., Tukhvatullin R.F., Babayev E.R.. Effect of  $\alpha$ -methylbenzylphenol derivatives on the antioxidant and anticorrosion characteristics of lubricating oils // Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape DGMK Conference October 9 – 11, 2017-2 in Dresden, Germany. – P. 245-251.

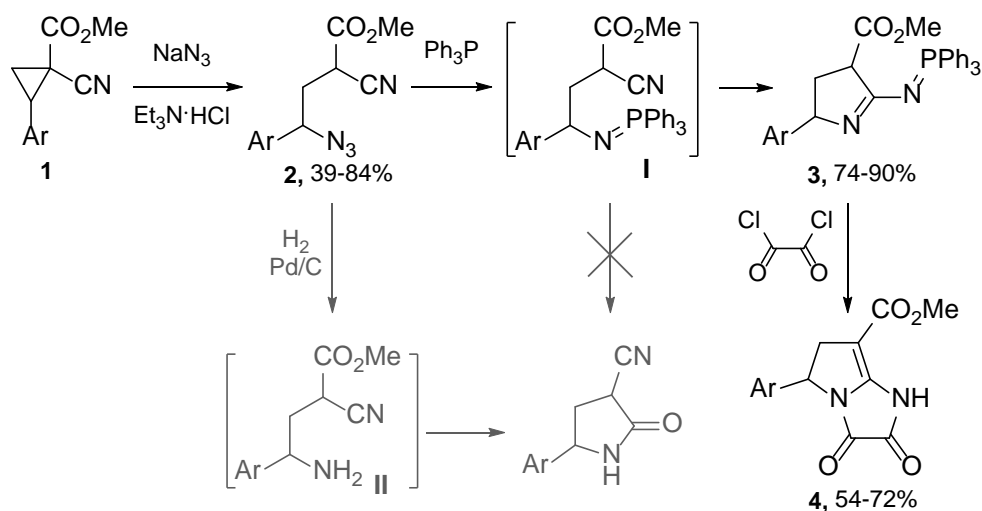
## Реакция аза-Виттига как ключевая стадия в синтезе новых $N,N$ -бинуклеофилов из цианоактивированных донорно-акцепторных циклопропанов

Тухтаев Х. Б.

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

chem.hamidullo@gmail.com

Реакция аза-Виттига является эффективным способом создания связи  $C=N$  и используется в синтезе многих  $N$ -содержащих соединений, таких как амины, амиды, енамины, имины, карбодиимиды.<sup>1</sup> В данной работе на основе внутримолекулярной реакции аза-Виттига с участием  $\gamma$ -азидонитрилов **2** разработан подход к новым циклическим  $N,N$ -бинуклеофилам – фосфазенам **3**. Синтез соединений **3** включает простую двухстадийную последовательность: 1) нуклеофильное раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов **1**, содержащих циано-группу в качестве одного из акцепторов, азид-ионом,<sup>2</sup> и 2) домино реакцию Штаудингера/аза-Виттига между азидной и циано-группами. Возможность использования стабильных фосфазенов **3** в синтезе  $N$ -гетероциклов продемонстрирована на примере получения пирролоимидазолов **4**.



- (1) Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; de los Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, 63, 523.
- (2) Ivanov, K. L.; Villemson, E. V; Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V; Melnikov, M. Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4975.

## Разработка новых флуоресцентных “Off-On” хемосенсоров на катионы алюминия (III) в ряду красителей BODIPY

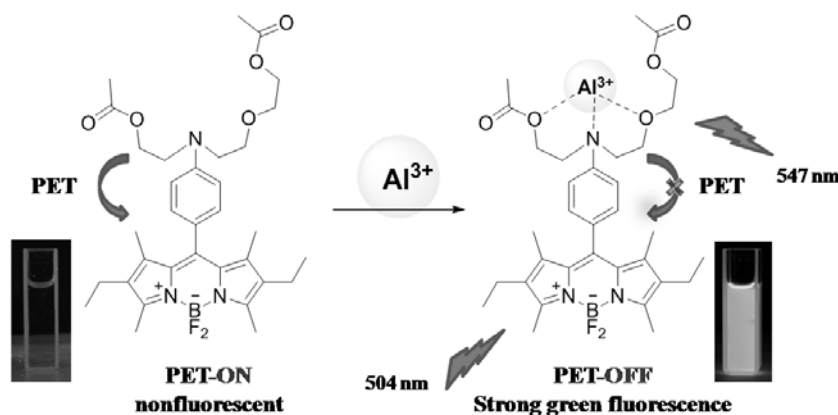
Уваров Д. Ю., Козлов М. А.

Институт Органической Химии Российской Академии Наук им. Зелинского, 119334,  
Москва, Ленинский проспект, 47

denis00uvarov@gmail.com

Разработка новых селективных флуоресцентных хемосенсоров на катионы тяжелых металлов является одной из приоритетных задач современной органической химии [1]. Позволяя вести детектирование металлов на количественном и качественном уровнях в реальном времени за счет изменения интенсивности флуоресценции, они находят широкое применение для решения как аналитических, так и для биологических и экологических проблем [2].

Мы разработали серию новых флуоресцентных “Off-On” хемосенсоров на катионы алюминия (III), используя объединение в одной молекуле N-(2-ацетокси)этил N-(2-(2-ацетокси)этокси)этиламиновой хелатирующей группы и дифторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY), в качестве флуоресцентного ядра. Было проведено систематическое изучение влияния расположения рецепторной группы в 8-м, 3-м и в 5-м положениях каркаса BODIPY на спектральные характеристики хемосенсоров. В ряде случаев очень слабая флуоресценция лигандов становилась интенсивней в 1000 раз при добавлении эквивалентного количества перхлората алюминия (III) в растворе ацетонитрила.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-53-16012

### Литература

- [1] K. P. Carter, A. M. Young, A. E. Palmer. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 4564–4601.
- [2] D. Wu, A. C. Sedgwick, T. Gunnlaugsson, E. U. Akkaya, J. Yoon, T. D. James. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 7105-7123.

## **Синтез конъюгатов на основе лигандов ПСМА с антимиотическими препаратами**

**Успенская А.А., Мачулкин А.Э.**

*студентка, аспирант 3 г. о.*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический*

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: uspenskaya.n@gmail.com*

В последнее время активно развиваются методы по селективной доставке лекарственных средств и других агентов непосредственно в очаг опухоли, в том числе в опухоли предстательной железы. Перспективным белковым маркером для диагностики и лечения рака простаты является простатический специфичный мембранный антиген, ПСМА. Его высокая экспрессия в раковых клетках простаты по сравнению со здоровыми, а также солидных сосудистых опухолях сделала его очень перспективным для изучения. Существуют низкомолекулярные лиганды на основе мочевины, обеспечивающие селективное связывание с ПСМА, и используемые для создания терапевтических и диагностических конъюгатов. [1]

Результаты моделирования показывают, что лиганды, содержащие дипептидные линкеры, на основе остатков аминокислот фенилаланина и тирозина, лучше связываются с ПСМА и показывают более высокую селективность. В настоящей работе были оптимизированы линкеры лигандов, селективно связывающиеся с ПСМА. Были выбраны лиганды, показывающие наиболее высокую избирательность, и на их основе получены и охарактеризованы конъюгаты с таким лекарственным препаратом как Доцетаксел и флуоресцентной меткой ФАМ-5 алкин. Также был получен конъюгат с антимиотическим препаратом Монометил Ауристатином Е, лиганд которого был модифицирован расщепляемым катепсин чувствительным линкером на основе валина и цитруллина. Были проведены *in vitro* испытания на клеточных линиях рака предстательной железы 22Rv1 и PC-3 (ПСМА -).

В докладе будут подробно рассмотрены подходы к синтезу данных конъюгатов, а также результаты биологических исследований.

### **Литература**

1. Machulkin, A.E., et al., J. Drug Target. 2016, V. 24, P. 679-93.  
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 14-34-00017)

**Синтез и изучение фотоиндуцированного переноса энергии в комплексах краунсодержащего бисстирилового красителя с различными катионами металлов**

**Устимова М.А.<sup>1,2</sup>, Лебедева А.Ю.<sup>1</sup>**

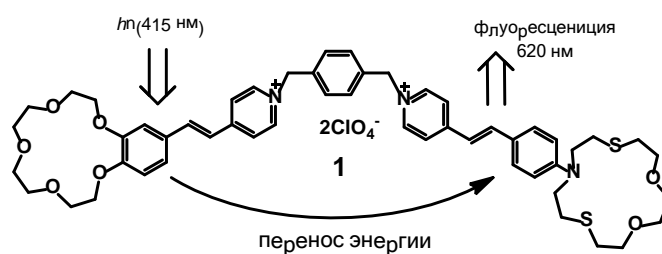
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия;

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Email: [ustimova.maria@yandex.ru](mailto:ustimova.maria@yandex.ru)

Малые молекулы органических красителей широко используются в биоимиджинге, биологических измерениях и медицинской диагностике [1]. Однако, серьезным недостатком таких красителей является небольшой Стоксов сдвиг, что может приводить к сильному самозатуханию флуоресценции. По этой причине хемосенсоры, в которых возможен перенос энергии, считаются перспективными молекулами для применения в биомедицине и исследованиях окружающей среды.

Нами был осуществлен синтез несимметричного бисстирилового красителя **1**, содержащего в своём составе бензокраун- и азадитиакраун-эфирные фрагменты, в котором возможен фотоиндуцированный перенос энергии (Схема 1). Для кислородсодержащего краун-эфира характерно связывание с катионами щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), а для азадитиакраун-эфира – с катионами тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) и водородом ( $\text{H}^+$ ) [2].



В данной работе с помощью методов спектроскопии и флуориметрии исследовалось комплексообразование красителя **1** с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе (Схема 1). Были рассчитаны константы устойчивости и квантовые выходы флуоресценции комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-73-30036.

### Литература

1. Lavis L. D., Raines R. T. Bright ideas for chemical biology //ACS chemical biology. 2008. Vol.3. P. 142-155.
2. Berdnikova D. V. et al. Supramolecular tuning of energy transfer efficiency and direction in a bis (styryl) dye–crown ether conjugate //Dyes and Pigments. 2018.

## Гидрофосфорилирование активированных алкинов в условиях катализа третичными фосфинами.

Фасхутдинов Р.И.

Казанский федеральный университет, Казань, Российская Федерация

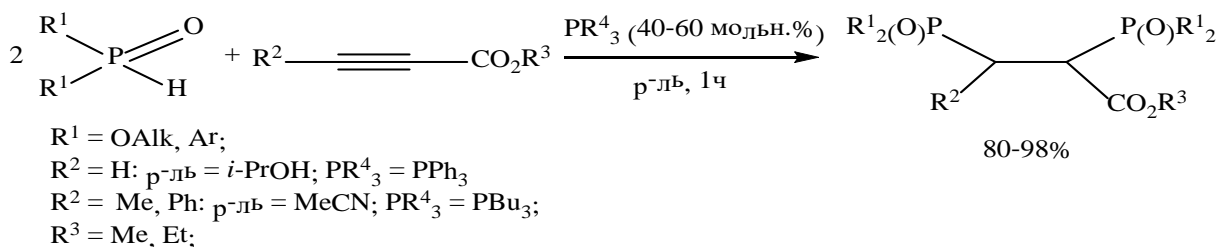
[Antonilin.1989@mail.ru](mailto:Antonilin.1989@mail.ru)

В последние несколько лет третичные фосфины находят широкое применение в органическом синтезе, для большого разнообразия синтетически полезных реакций электрон-дефицитных алкенов, алкинов и алленов, в качестве нуклеофильных катализаторов.

Ранее нами было показано, что диалкилфосфиты легко вступают во взаимодействие с активированными алкенами при катализе реакции трибутилфосфином [1]. Продукты реакции были получены в мягких условиях и с высоким выходом. Настоящая работа посвящена исследованию реакций фосфин-катализируемого гидрофосфорилирования активированных алкинов.

Изучена реакция гидрофосфорилирования этилового эфира фенилпропиоловой кислоты в условиях катализа  $\text{P}^{\text{Bu}}_3$ , в которой отмечено изменение региоселективности по сравнению с классическим сопряженным присоединением по Михаэлю на неклассическое  $\alpha$ -присоединение. В реакции с дифенилфосфиноксидом выделен продукт вицинального бисприсоединения к данному алкину.

Однако, фосфин-катализируемые реакции гидрофосфорилирования метилпропиолата и метилтетролата протекают несколько иным образом. Данные реакции независимо от природы использованного гидрофосфорильного соединения и молярного соотношения реагентов приводят к продуктам вицинального бисприсоединения двух молекул гидрофосфорильного соединения по кратной связи алкина. Вероятнее всего, реакция протекает через стадию образования продукта  $\alpha$ -присоединения, в связи с его высокой реакционной способностью и отсутствием, объемных заместителей у  $\beta$ -атома углерода выделить его из реакционной смеси пока не удалось.



## Литература

1. Salin A. V. The Pudovik Reaction Catalyzed by Tertiary Phosphines // Curr. Org. Synthesis. – 2016. – V. 13, №1. – P. 132-141.



## Синтез и противоопухолевая активность фенилаланинамидов 2,3-индолобетулиновой кислоты

Фасхутдинова Л.Н.<sup>1</sup>, Баширова Г.М.<sup>1</sup>, Хуснутдинова Э.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бакирский государственный университет, Уфа, Россия

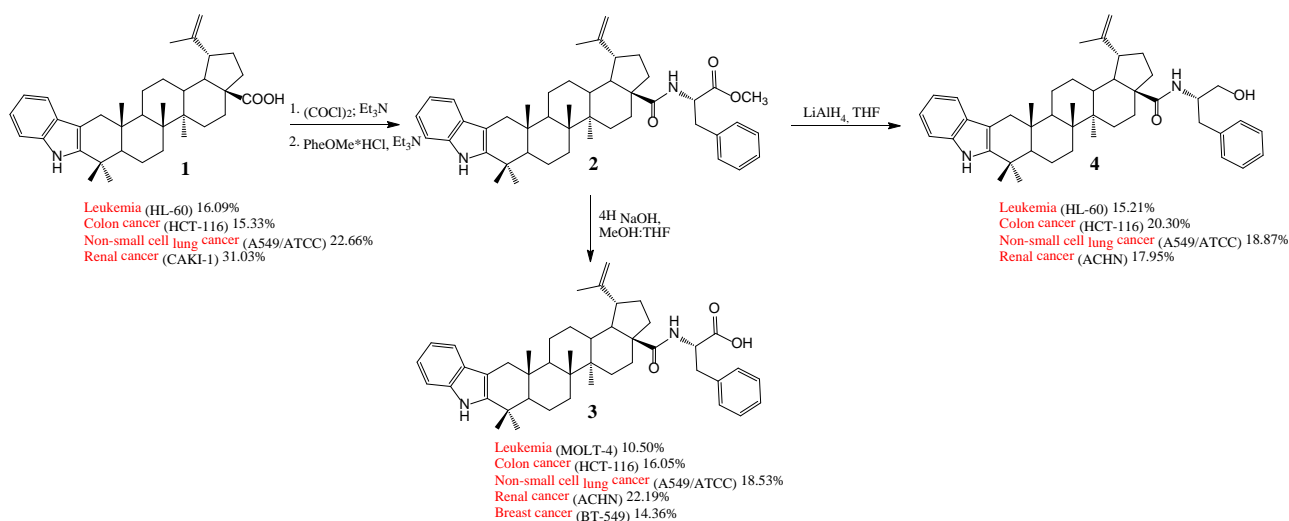
<sup>2</sup>Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

Linarafashutdinova@mail.ru

В данной работе осуществлена модификация доступной по реакции Фишера 2,3-индолобетулиновой кислоты **1** по положению C28. С использованием реакций конъюгирования с метиловым эфиром *L*-фенилаланина, дальнейшим деблокированием или восстановлением, получены производные **2-4** (схема).

Экспериментальное исследование противоопухолевой активности *in vitro* соединений **2-4** проведено в Национальном институте рака (NCI) США по отношению к клеткам 60 линий 9 различных опухолей человека. Так, для индолокислоты **1** выявлена активность в отношении восьми клеточных линий четырех типов рака человека: лейкемии, рака легкого, рака почки и рака толстой кишки (торможение роста клеток до 15.33%–28.31% от контроля). Для конъюгата **2** активность не обнаружена. При этом замена метоксильной группы соединения **3** на карбоксильную привела к увеличению числа чувствительных клеток (11 клеточных линий 5 типов рака). Гидроксильное производное **4** проявило активность в отношении 10 клеточных линий 4 типов рака человека.

Таким образом, осуществлен синтез новых производных 2,3-индолобетулиновой кислоты с фрагментами фенилаланина, для которых выявлена противоопухолевая активность *in vitro* в отношении 8-11 клеточных линий 4-5 типов рака человека.



Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-1507.2016.4

**Синтез необычных адамантан-содержащих лигандов колхицинового домена  
клеточного белка тубулина**

**Фаткулин Артемий Ренатович, Лаврушкина Екатерина Андреевна, Зефиоров  
Николай Алексеевич\***

Студент 4 курса, студентка 4 курса, младший научный сотрудник  
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: kolaz92@gmail.com

В работе представлены исследования двух видов необычной, неклассической изостерической замены в соединениях-лидерах – молекулах винбластина и комбретастина А-4, проведенной с целью создания новых классов противоопухолевых агентов. С целью структурного «упрощения» молекулы (1) и увеличения структурного разнообразия аналогов молекулы (2) изучалась возможность частичной или полной замены их фрагментов адамантановой группировкой (рис. 1).

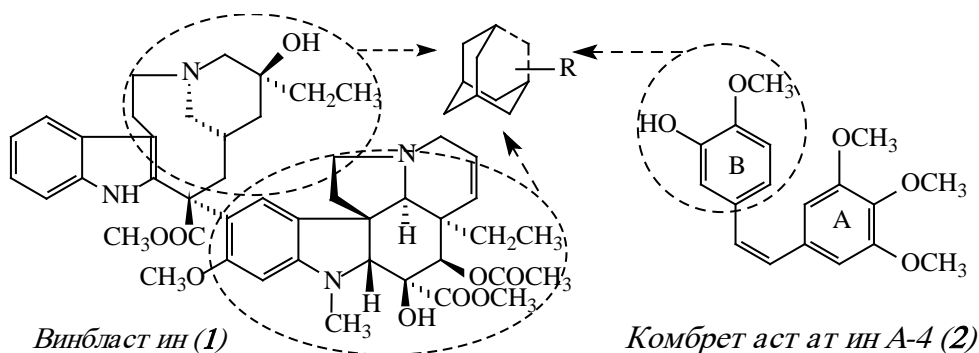


Рисунок 1. Пути модификации соединений-лидеров

На основании компьютерного молекулярного моделирования с использованием трехмерной модели областей связывания винбластина и колхицина в тубулине (PDB ID: 1SA0) и программы CLC Drug Discovery Workbench (Version 1.5) сделан прогноз двух новых типов аналогов молекул (1) и (2). Первый получен путем изостерической замены части виндолинового фрагмента винбластина адамантановой группировкой, а второй – путем замены адамантаном кольца В комбретастином.

В докладе представлены изученные подходы к синтезу предложенных аналогов винбластина, а также синтез и результаты изучения соотношений *структура – антипролиферативная активность – эффект на сеть микротрубочек* клеток эпителиальной легочной карциномы человека A549 для серии аналогов комбретастина. Одно соединение серии является интересным соединением-лидером в дизайне веществ с противоопухолевой активностью.

**\*Научный руководитель: д.х.н., профессор О.Н. Зефиорова**

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 18-03-00524) и ОХНМ РАН.

# Синтез и исследование новых структурных типов спироиндолинонов в качестве потенциальных противоопухолевых агентов

**Филатов В.Е.**

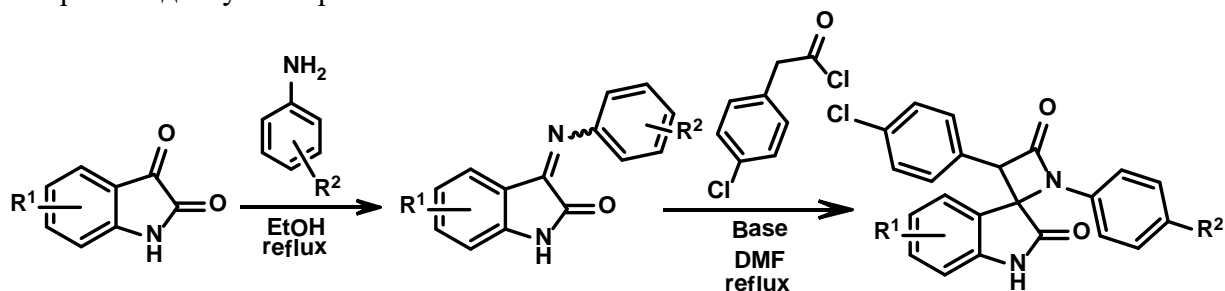
Студент

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

E-mail: [NanoVF@mail.ru](mailto:NanoVF@mail.ru)

В ряде случаев активация онкогенов, приводящая к гиперэкспрессии белка MDM2, ингибирующего опухолевый супрессор белок p53, является причиной роста раковых опухолей [1]. Как следствие, одним из новых направлений в терапии раковых заболеваний является использование цитосатических препаратов на основе непептидных низкомолекулярных ингибиторов онкобелка MDM2 с целью повышения активности опухолевого супрессора p53 [2]. Spiroindolinone ядро синтетических ингибиторов MDM2, имитирующее взаимодействие Trp23 из p53 с MDM2, заполнит в нем глубокий гидрофобный карман, являющийся наиболее важным сайтом связывания MDM2 и p53.

В рамках данной научной работы была получена серия спироиндолинонов, содержащих β-лактамы фрагмент по синтезу Штаудингера взаимодействием 3-(имино)индолин-2-онов с 2-замещенными уксусными кислотами с использованием коммерчески доступных реагентов.



Получаемые соединения проанализированы с использованием комплекса физико-химических методов, таких как ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурный анализ.

Исследована цитотоксичность полученных соединений на клеточных линиях LNCap и PC3 и определено предварительное соединение-лидер.

По полученным в ходе работы результатам было установлено, что исследуемые классы спиро- и диспироиндолинонов проявляют аффинность к сайту связывания белков p53-MDM2, что является основанием для продолжения исследований.

## Литература:

1. Susan E. Morgan, Michael B. Kastan. p53 and ATM: Cell Cycle, Cell Death, and Cancer. // *Adv Cancer Res.* 1997. №71. p. 1-25.
2. Yan A. Ivanenkov et al. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2015. №25(2). p. 404-409.

## Синтез конъюгатов усниновой кислоты и терпеноидов

**А.С. Филимонов**

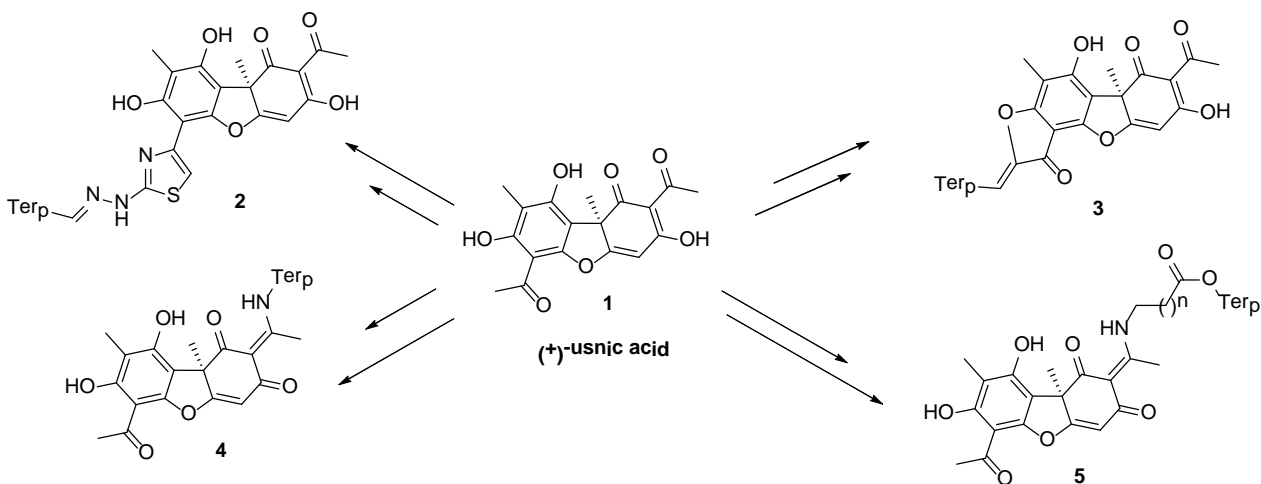
*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

*E-mail: alfil@nioch.nsc.ru*

Природная усниновая кислота **1**, относящаяся к полифенолам, проявляет помимо присущих фенолам антиоксидантных свойств противовирусные, антибиотические, противораковые свойства [1]. Широкий спектр биологической активности говорит о её высоком фармакологическом потенциале, но в то же время свидетельствует о неселективности её связывания с биологическими мишенями. Одним из решений проблемы является введение в молекулу различных заместителей. Требованиям стереоспецифичности удовлетворяют фрагменты терпеноидов, которые обладают разнообразными и селективными фармакологическими свойствами из-за их объёмной структуры, которая развивалась вместе со структурами биомолекул.

Нами разработаны цепочки химических превращений, позволяющие получить конъюгаты **2**, **3**, **4** и **5** сочетающие фрагмент усниновой кислоты с циклическими (пента- и гексациклическими) и ациклическими терпеновыми фрагментами.



Для синтеза использованы два оптических изомера усниновой кислоты и пары энантиомеров терпеноидов, что позволило получить набор структурных изомеров (диастерео- и энантиомеров).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00374).

### Литература

- [1] Лузина О.А., Салахутдинов Н.Ф., Биоорганическая химия, **2016**, Т. 42, № 2, с. 129-149; Лузина О.А., Салахутдинов Н.Ф., Биоорганическая химия, **2016**, Т. 42, № 3, с. 276-300

**Синтез и свойства наноструктурированных олигофенотиазина и  
фениламинофенотиазина**

*Хадиева А.И., Горбачук В.В., Белякова С.В., Стойков И.И.*

*аспирант*

*ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, г.*

*Казань, ул. Кремлевская, д.18*

*E-mail: ASam612@hotmail.com*

В настоящее время особый интерес представляют фотоактивные и электрохимически активные органические материалы на основе ароматических олигомеров и полимеров. По эффективности и стабильности они зачастую уступают неорганическим аналогам, однако благодаря лёгкости формирования тонкослойных структур, синтетической доступности и безопасности для окружающей среды такие материалы являются особо востребованными в производстве солнечных батарей нового поколения, аккумуляторов, OLED и PLED устройствах, электрохимических сенсоров.

Окислительная полимеризация является доступным и легко масштабируемым методом получения олиго- и полиароматических структур. Данный подход уже успешно применяется для синтеза полианилина, полимеров на основе производных тиафена. Более того, с помощью подбора условий реакции можно влиять на структуру полученных олигомеров на наноуровне, тем самым создав комбинированный материал, сочетающий в себе преимущества органических проводников с практически полезными свойствами наноструктурированных систем.

Нанопреципитацией синтезированных олигомеров в смеси ацетон-вода получены наночастицы, размеры и морфология которых были охарактеризованы методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопией. Люминесцентные свойства выделенных наночастиц были оценены методом флуоресцентной микроскопии, а электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии. На основе пленок синтезированных наночастиц были разработаны новые электрохимические сенсоры, позволяющие детектировать ионы железа, гидрохинона, аскорбиновой кислоты.

Работа выполнена в соответствии с Российской государственной программой повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета.

## Синтез новых производных 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона

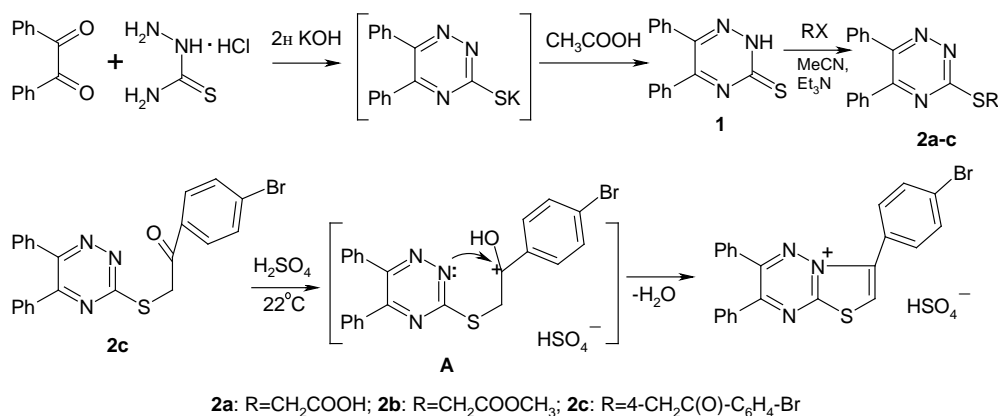
Хайбуллина О.А.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

E-mail: Olga29041999@yandex.ru

Известно, что производные 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона проявляют противоопухолевую [1], психотропную активность [2] и являются хромогенными реагентами для чувствительного и селективного определения ионов  $\text{Pd}^{2+}$  в водном растворе [3].

Взаимодействием 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона (1) с МХУК, её метиловым эфиром и *para*-бромфенацилбромидом нами впервые получены 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-илсульфанилуксусная кислота, её метиловый эфир и 1-(4-бромфенил)-2-(5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-илсульфанил)этанон-1 (2а-с), структура которых установлена по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии.



При гетероциклизации соединения 2с образуется гидросульфат 3-(*para*-бромфенил)-6,7-дифенил[1,3]тиазоло[1,2,4]триазиния (3), структура которого подтверждается методом ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии. По-видимому, образующийся интермедиат А далее подвергается дегидратации с образованием ароматического мезоионного соединения 3.

1. Nassar I.F. Synthesis and Antitumor Activity of New Substituted Mercapto-1,2,4-Triazine Derivatives, Their Thioglycosides, and Acyclic Thioglycoside Analogs. // J. Heterocyclic Chem. 2013. 50. P. 129-134.
2. Смагин С. С. Синтезы и нейрофармакологическая активность производных 1,2,4-триазин-3-тиона // Хим.-фарм. журн. 1975. Т. 9, № 4. С. 11 – 15.
3. Tehrani M.B., Tahmasebi M., Souri E. and Shamsa H. Synthesis of 5,6-Diphenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione as a New Reagent for Spectrophotometric Determination of Palladium. Chemical Science Transactions. 2015. 4 (1). P. 227-233.

Выражаю благодарность за научное руководство Рыбаковой А.В.

**Разработка эффективного способа синтеза полиядерных динитродиаминов –  
прекурсоров мономеров для полигетероариленов.**

**Хлопотинин Александр Игоревич**

*Студент*

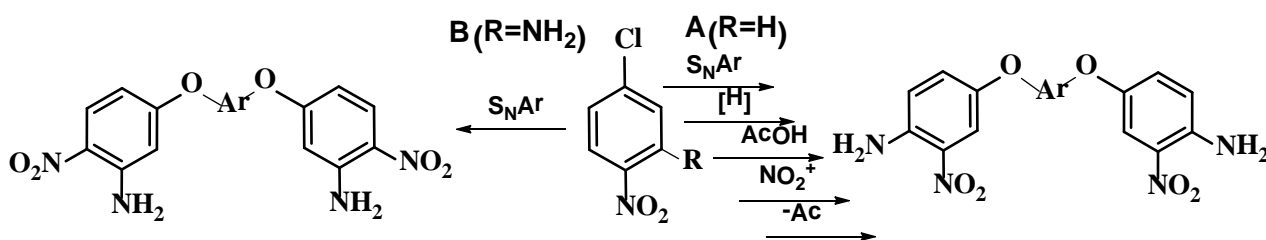
*Ярославский государственный университет имени П.Г.Демидова,*

*факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия*

*E-mail: mouthleg547@gmail.com*

Ароматические тетраамины, содержащие мостиковые атомы или группы, являются востребованными мономерами для получения органорастворимых полигетероариленов. Основной проблемой, возникающей при синтезе данных мономеров, является получение промежуточных соединений – полиядерных динитродиаминов.

Известно несколько подходов к получению подобных структур. Первый (А) основан на использовании в качестве базовой структуры легкодоступного 4-нитрохлорбензола (R=H):



Недостатки: многостадийность, низкая селективность некоторых стадий, большое количество отходов и невысокий выход продукта. Более перспективным является подход В. Исходное соединение (R=NH<sub>2</sub>) содержит большее количество функций, что исключает проведение ряда реакций и продукт получается в 1 стадию. Препятствием для эффективного применения этого субстрата является его низкая реакционная способность в реакции S<sub>N</sub>Ar.

Поэтому, цель данной работы - поиск возможных путей активации реакции 2-нитро-5-хлоранилина с бис-фенолами. Оказалось, варьирование концентрации реагентов, увеличение температуры, применение различных депротонирующих агентов и растворителей не позволило увеличить выход и чистоту целевых продуктов. Поэтому для проведения процесса S<sub>N</sub>Ar была использована ультразвуковая активация. Реакцию проводили в ДМСО, при 80 °С в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в ультразвуковой ванне S 10 H Elmasonic. Было установлено, что применение ультразвука позволило сократить время реакции с 12 до 2 ч, уменьшить температуру процесса со 120 до 80 °С и увеличить выход с 67 до 93%.

В результате с применением ультразвуковой активации был осуществлен синтез широкого ряда как известных полиядерных динитродиаминов, так и не описанные в литературе.

## Синтез и биологическое действие алифатических диаминоамидов

Хоанг Д.К.<sup>1</sup>, Лесников В.К.<sup>1</sup>, Калдыркаева О.С.<sup>2</sup>, Туперцев Б.С.<sup>1</sup>

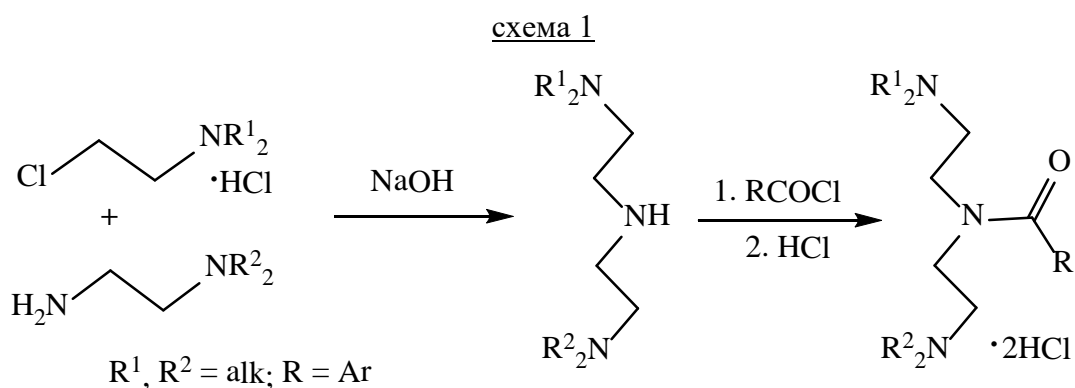
<sup>1</sup>Московский технологический университет / Институт тонких химических технологий им.  
М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр кардиологии Министерства  
здравоохранения РФ / Институт экспериментальной кардиологии,  
Москва, Россия

E-mail: quanghoang1510@gmail.com

Соединения, содержащие одновременно амидную и аминную группы, обладают широким спектром биологического действия. Многие из таких соединений проявляют спазмолитические, седативные, антиоксидантные, местноанестезирующие, анальгетические, антиаритмические свойства и применяются в качестве лекарственных средств. В этой связи разработка методов синтеза алифатических диаминоамидов является одной из актуальных проблем.

В данной работе представлен метод синтеза алифатических диаминоамидов реакцией ацилирования вторичных триаминов (схема 1).



Вторичные триамины, необходимые для реакции ацилирования, синтезированы аминоалкилированием этилендиаминов 2-хлорэтиламинами. Синтез проводили в воде в присутствии щелочи при нагревании до 70°C в течение 12–18 часов, получая продукты с выходами 38–56%. Реакции ацилирования вторичных триаминов проводили в дихлорметане при комнатной температуре с выходами 77–85%.

Структура целевых диаминоамидов была подтверждена данными ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-спектроскопии, масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа.

В ряду новых диаминоамидов обнаружены малотоксичные соединения с высокой антиаритмической активностью.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Борисовой Е.Я.



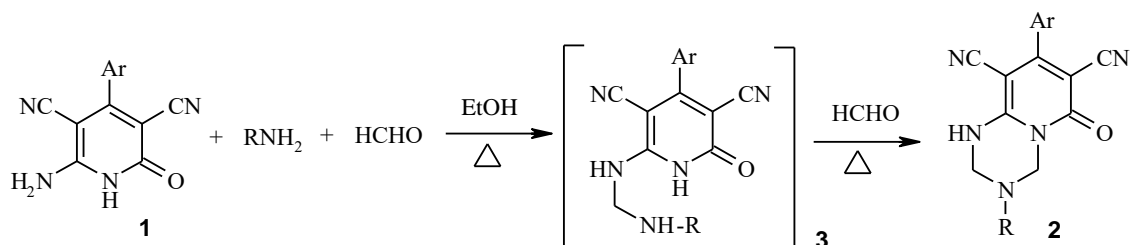
## АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 6-АМИНО-3,5-ДИЦИАНО-ПИРИД-2-ОНОВ

Хрусталева Анастасия Николаевна

Луганский национальный университет имени Т.Г. Шевченко, Луганск, ЛНР

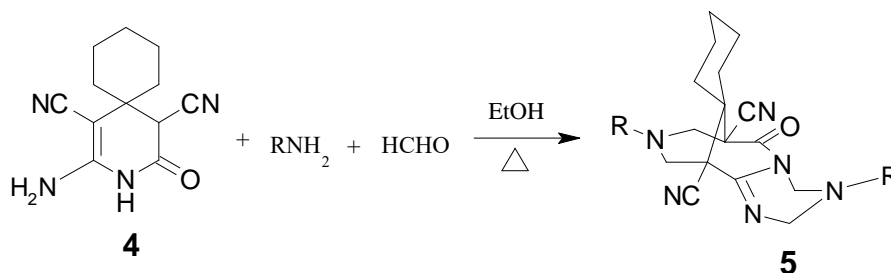
e-mail: khrustaleva.anastasia@yandex.ru

Аминометилирование 4-Ar-6-амино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов (**1**) первичными аминами и HCHO проходит в мягких условиях и приводит к образованию 8-Ar-3-R-6-оксо-1,3,4,6-тетрагидро-2H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилов (**2**). Выход продуктов реакции составляет 23-77%. Предположительно, реакция протекает с образованием неизоллируемого интермедиата (**3**), который при взаимодействии со вторым молекулой HCHO подвергается внутримолекулярной циклоконденсации, приводящей к соединениям **2**.

**1 a** Ar = Ph; **b** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;

**2 a** Ar = Ph, R = Me; **b** Ar = Ph, R = CH<sub>2</sub>Ph; **c** Ar = Ph, R = Ph; **d** Ar = Ph, R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **e** Ar = Ph, R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **f** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Me; **g** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>2</sub>Ph; **h** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Продуктами взаимодействия 2-амино-4-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-1-ен-1,5-дикарбонитрила (**4**) с 2 экв. первичного амина и избытком 37%-ного формалина являются производные 8-оксоспиро[3,5,7,11-тетраазатрицикло[7.3.1.0<sup>2,7</sup>]-тридец-2-ен-13,1'-циклогексан]-1,9-дикарбонитрила (**5**). Выход соединений **5a,b** составляет 34-48%.

**5 a** R = Me; **b** R = CH<sub>2</sub>Ph.

Строение полученных соединений **2**, **5** подтверждено комплексом спектральных данных (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C), данными элементного анализа, масс-спектрометрии. Строение соединения **2c** доказано методом РСА.

**Синтез (Z)-2-фенил-5-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-4(5H)-она и его исследование в реакциях комплексообразования**

*Худяков А.Д.*

*Студент*

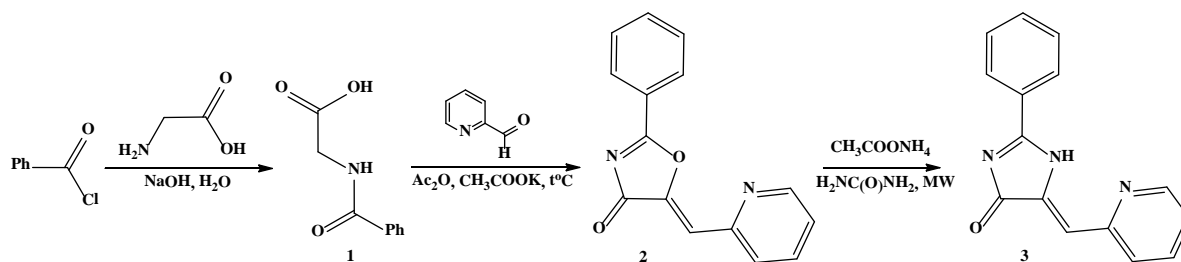
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

*Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия*

*e-mail: [alessandrokh0212@gmail.com](mailto:alessandrokh0212@gmail.com)*

В настоящее время изучение работы ферментов, замедляющих старение представляет огромный интерес. Одним из таких ферментов является супероксиддисмутаза. Исследования показали, что комплексы переходных металлов с различными гетероциклическими лигандами проявляют свойства, аналогичные свойствам данного фермента, а также проявляют высокую биологическую активность к различным объектам.

Синтезированы новые замещенные гетарилоксазолон и гетарилимидазолон, представляющие интерес в связи с их потенциальной биологической активностью, а также их координационные соединения с переходными металлами.



Целевые соединения получены трехстадийным синтезом, исходя из доступных галогенангидридов ароматических карбоновых кислот, глицина и замещенных бензальдегидов. Целевое соединение – 2,5-имидазол-4(5H)-он **3** получено в две стадии, исходя из гиппуровой кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (см. схему). Была проведена оптимизация методики его получения и выделения. Следует отметить, что все полученные соединения выделены в виде единственных геометрических изомеров с Z-конфигурацией C=C связи, что важно с точки зрения дальнейшего исследования биологической активности.

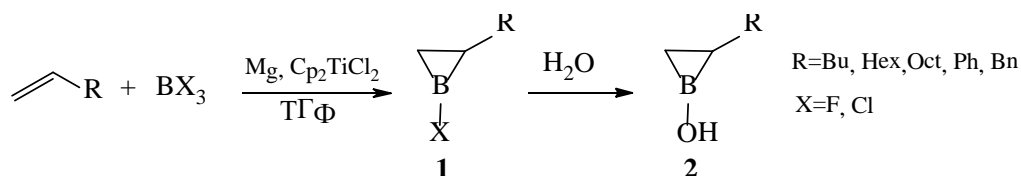
## Синтез бориран-1-олов реакцией 1-фтор(хлор)бориранов с водой

Хусаинова Л.И., Рязанов К.С.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: khusainova\_ink@mail.ru

Недавно мы сообщали о новом, впервые разработанном нами, одnoreакторном методе синтеза трехчленных борацикланов [1]. Показано, что реакция  $\alpha$ -олефинов с галогенидами бора ( $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ) в присутствии Mg и катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  приводит к образованию 1-фтор(хлор)-2-алкил(арил)бориранов (**1**).



Как известно, борсодержащие лекарственные препараты (bortezomib – противоопухолевый, tavaborole – противогрибковый [2]) представляют собой производные борных кислот. Поэтому мы попытались превратить полученные нами 1-фтор(хлор)борираны **1** в гидроксидборираны путем обработки полученных бориранов водой, опираясь на известную в литературе реакцию взаимодействия 1-хлорборепина с водой, приводящую к образованию 1*H*-борепин-1-ола [3]. В результате нами были получены 2-алкилбориран-1-олы **2**, которые выделены вакуумной перегонкой и идентифицированы с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  спектроскопии.

Планируется продолжить эти оригинальные исследования с участием функционально-замещенных  $\alpha$ -олефинов, природных и синтетических фармакофоров с целью формирования на их основе новых классов перспективных биологически активных бориранолов и диоксaborоланов, представляющих практический интерес для создания современных, малотоксичных и избирательно действующих противоопухолевых, противовирусных и антибактериальных препаратов.

**Литература**

1. L.I. Khusainova, L.O. Khafizova, T.V. Tyumkina, K.S. Ryazanov, U.M. Dzhemilev.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ -catalyzed cycloboration of  $\alpha$ -olefins with  $\text{PhBCl}_2$  in the synthesis of 2-alkyl(aryl,benzyl)-1-phenylboriranes // J. Organomet. Chem. 2017, 832, p. 12–17.
2. Ban, H.S., Nakamura, H. Boron-Based Drug Design // Chem. Rec. 2015, 15(3), p. 616–635.
3. Ashe III A.J. et al. Structural evidence of the aromaticity of borepins: a comparison of 1-chloroborepin and tricarbonyl(1-chloroborepin)molybdenum // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1993, 32 (7), p. 1065–1066.

Автор выражает благодарность научному руководителю, доц. к.х.н. Хафизовой Л.О.

## Синтез и окислительно-восстановительные реакции декагидротетраазаакридина с фрагментом пространственно-затрудненного фенола

Цавкилова Анета Асламбиевна

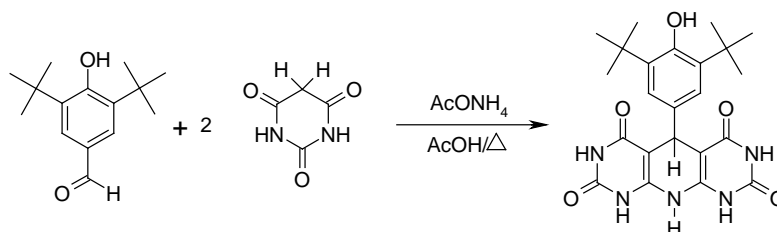
Студентка

ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет

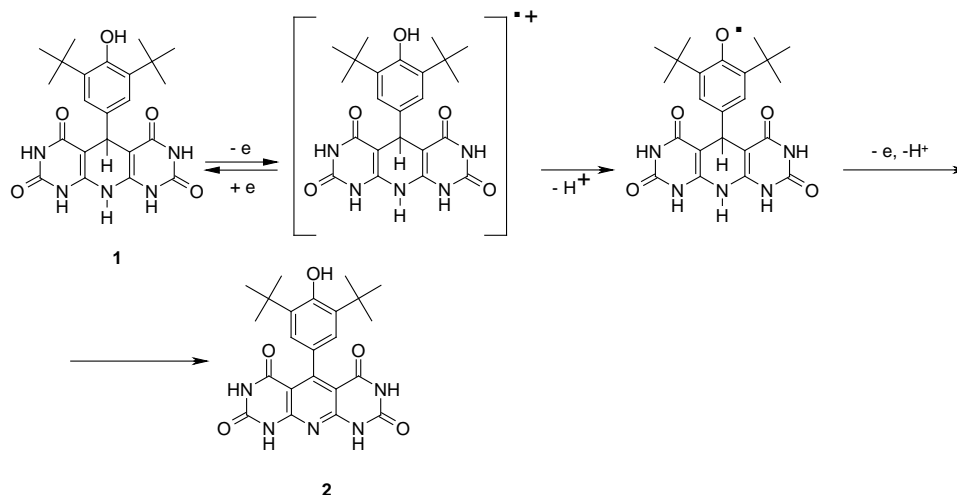
им. К.Л.Хетагурова», факультет химии, биологии и биотехнологии, Владикавказ, Россия

E-mail: [tmchigorina@list.ru](mailto:tmchigorina@list.ru)

Среди реакций барбитуровых кислот с карбонильными соединениями наиболее изучены их конденсации с ароматическими альдегидами, которые протекают исключительно легко, приводя к 5-арилиденбарбитуровым кислотам [1]. Настоящая работа посвящена исследованию реакции конденсации 4-формил-2,6-ди-трет.-бутилфенола с барбитуровой кислотой (СН-кислотой). Конденсацией 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензальдегида с барбитуровой кислотой при соотношении реагентов 1:2 (уксусная кислота : ацетат аммония), получено новое соединение, относящиеся к функциональным производным декагидротетраазаакридина (декагидроазаакридинам тетрациклического строения) [9-(3-гидрокси-2,4-ди-трет.-бутилфенил)-2,4,5,7,10-пентаазаантрацен-1,3,6,8(2*H*,4*H*,5*H*,7*H*,9*H*,10*H*)-тетраон].



Анализ электрохимических данных показал, что Red-Ox реакции синтезированного соединения (1) укладываются в классический механизм ECE, включающий стадии образования малостабильного катион-радикала, его депротонирование до фенокисильного радикала и последующая стадия окисления до метиленхинона.



Можно также заключить, что способность заместителя в положении С<sub>9</sub> (в различных окислительно-восстановительных реакциях) образовывать фенокисильные радикалы и метиленхиноны позволит расширить круг практически значимых соединений акридинового ряда.

### Литература

1. Краснов К.А. Барбитуровые кислоты в синтезе новых гетероциклических систем: 1. Синтез азгетероциклов. // Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Под ред. В.Г.Карцева. М.: ИРИДИУМ МЕДИА групп. 2003. с. 314-348.

\*Выражаю благодарность своему научному руководителю Чигориной Татьяне Михайловне.

**Реакции распада комплексов Pd/NHC в каталитических системах и их влияние на механизм M/NHC катализа**

**Черненко А.Ю., Ранний Г.С., Пасюков Д.В.**

*«Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова», г. Новочеркасск, Россия*

*e-mail: chernenko.andrew@mail.ru*

Комплексы палладия с лигандами на основе *N*-гетероциклических карбенов (NHC) получили широкое распространение в качестве катализаторов разнообразных органических реакций. Хотя связь Pd-NHC обладает высокой прочностью, в литературе нередко отмечалось, что в процессе каталитических реакций комплексы Pd/NHC могут разлагаться с образованием металлического палладия. Согласно доминирующему мнению, разрыв связи Pd-NHC приводит к потере каталитической активности комплексов Pd/NHC.

Нами исследованы превращения комплексов Pd/NHC в условиях каталитической реакции Мизороки-Хека [1]. Установлено, что помимо классического «молекулярного» механизма катализа комплексами Pd/NHC, может реализоваться принципиально иной механизм с образованием так называемых “NHC-free” форм палладия – атомных кластеров и наночастиц Pd в динамическом равновесии с молекулярными комплексами, не содержащими классическую связь Pd-C<sub>(NHC)</sub> [1,2]. При “NHC-free” механизме активность комплексов Pd/NHC обусловлена скоростью разрыва связи Pd-NHC, а стабильность каталитической системы достигается постепенностью высвобождения “NHC-free” форм палладия, что позволяет предотвратить их быструю агломерацию, а также дополнительной стабилизацией наночастиц палладия азолиевыми солями – продуктами превращений NHC-лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-29-10786). Авторы выражают благодарность научному руководителю, профессору Чернышеву В. М., а также доценту Астахову А.В.

**Список используемой литературы**

1. A.V. Astakhov, O.V. Khazipov, A.Yu. Chernenko, D.V. Pasyukov, A.S. Kashin, E.G. Gordeev, V.N. Khrustalev, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov. *A New Mode of Operation of Pd-NHC Systems Studied in a Catalytic Mizoroki–Heck Reaction*, *Organometallics*, 2017, 36 (10), p 1981
2. E.G. Gordeev, D.B. Eremin, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov. *Influence of R–NHC Coupling on the Outcome of R–X Oxidative Addition to Pd/NHC Complexes (R = Me, Ph, Vinyl, Ethynyl)*, *Organometallics*, 2017, doi: 10.1021/acs.organomet.7b00669, *in press*.

## Синтез аналогов рибавирина, содержащих 5-оксиметильные заместители

**Чернова ИА, Прутков АН**

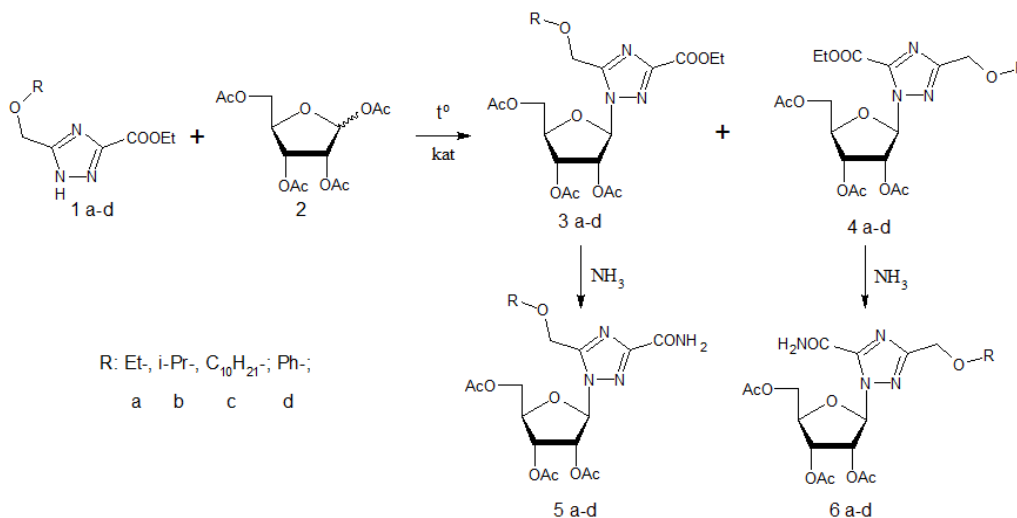
*Студентка, аспирант*

*ФГБОУ ВО "Московский технологический университет", институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: irincher96@yandex.ru*

Недавно были получены аналоги рибавирина, содержащие в качестве основания 5-арилокси производные 1,2,4-триазол-3-карбоксамида, которые обладали значительной противоопухолевой активностью [2]. Целью данной работы стал синтез 5-оксиметилзамещённых аналогов рибавирина и изучение влияния изомерии гликозидной связи на их биологическую активность.

По разработанной ранее методике [1] исходные 5-замещённые эфиры 1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот **1a-d** сплавляли с тетраацетатом D-рибозы **2**. Полученные защищённые изомеры **3a-d** и **4a-d** обрабатывали раствором аммиака в метаноле для получения целевых нуклеозидов **5a-d** и **6a-d**. Структуры полученных соединений были подтверждены методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В будущем планируется изучить их биологическую активность.



Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Литература

1. Chudinov M.V. et al. An alternative route to the arylvinyltriazole nucleosides // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26. p. 3223-3225;
2. Cong M. et al. Microwave promoted C–O coupling for synthesizing O-aryloxytriazole nucleoside analogues // New J. Chem. 2015. V. 39. p. 3889-3893.

**Синтез потенциальных противовирусных агентов на основе производных ароматических гетероциклов с адамантановым заместителем**

**Чернышов Никита Александрович, Зефилов Николай Алексеевич\***

*Студент 5 курса, младший научный сотрудник*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kolaz92@gmail.com*

Классическим стратегическим приемом этапа оптимизации соединения-лидера в ходе дизайна новых лекарственных веществ является изостерическая или биоизостерическая замена [1, 2]. В данной работе мы использовали комбинированную изостерическую замену ароматической гетероциклической группировки и линкерной цепи исходной молекулы (рис. 1) для создания новых структурных классов соединений с противовирусной активностью.

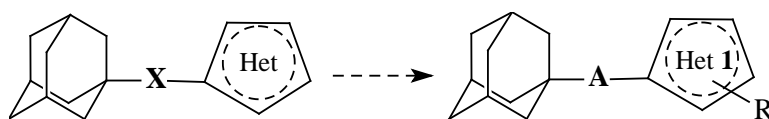
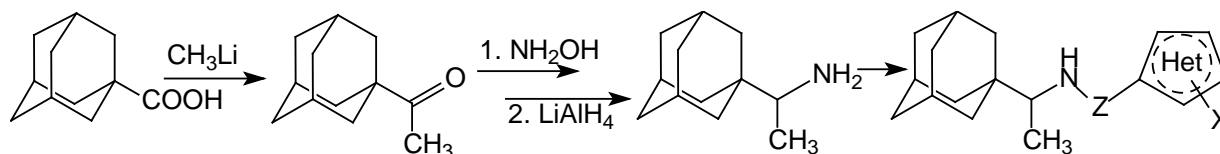


Рисунок 1. Схематичное изображение проведенной в работе структурной модификации.

В качестве соединений-лидеров использовали известный противовирусный препарат римантадин, а также ранее полученный на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова 1-(5-аминоизоксазол-3-ил)-3-адамант-1-илпропан-1-он, проявивший заметную активность против некоторых штаммов флавивирусов. Синтез серии новых изостерических аналогов 1-(5-аминоизоксазол-3-ил)-3-адамант-1-илпропан-1-она с различными гетероциклами и линкерной группировкой римантадина осуществляли по схеме:



Соотношения *структура – противовирусная активность* для полученных веществ (по отношению к различным штаммам вирусов) в настоящее время изучаются.

### Литература

1. Зефилова О.Н. Основные понятия и термины медицинской химии / под ред. акад. Н.С. Зефилова. М.: Реглет, 2014, 40 с. С. 28.
2. The practice of medicinal chemistry / ed. C. G. Wermuth. Oxford, Acad. Press, Elsevier, 2003, 768 pp. P. 189.

**\*Научный руководитель: д.х.н., профессор О.Н. Зефилова**

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 18-03-00524) и ОХНМ РАН.

## Модификация полимерных микросфер электрохромными соединениями

**Чичева П.А.**

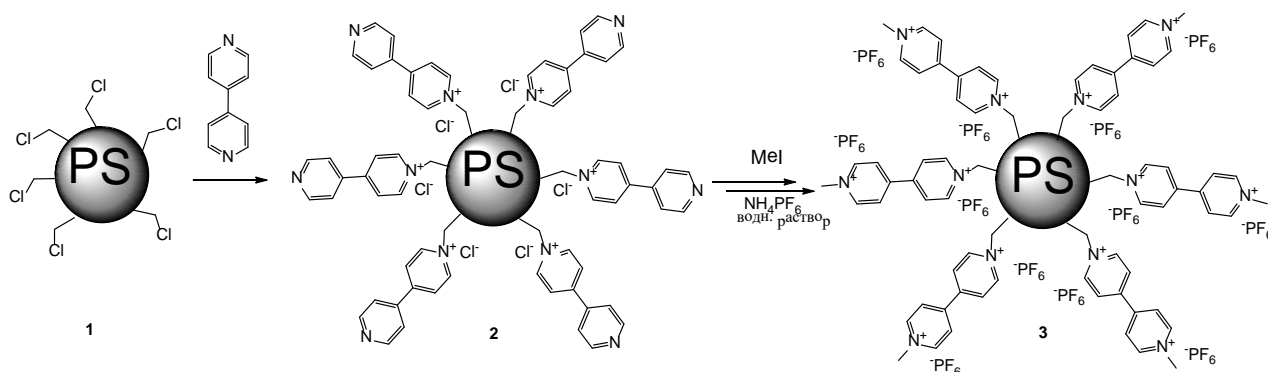
Студентка 4 курса

Московский технологический университет, кампус ИТХТ,  
естественно-научный факультет, Москва, Россия

E-mail: [pchicheva@mail.ru](mailto:pchicheva@mail.ru)

Микросферы из аморфных полимеров находят широкое применение в научных исследованиях, медицине, биомедицинских анализах, фармацевтических препаратах, нанотехнологиях и в электронике благодаря возможности формирования на их поверхности функционального молекулярного слоя.

Использование микросфер в области электрохромных устройств позволяет улучшить ряд ключевых параметров, снижая диффузию электрохромных соединений из приэлектродного пространства, приводящую к нежелательному обесцвечиванию на рабочем или окрашиванию на противоэлектроде, а также добиться появления непрозрачного фона [1]. В настоящей работе методом гетерофазной полимеризации нами были получены полистирольные сферы диаметром 4 мкм с последующей их модификацией реакцией хлорметилирования и взаимодействием с производными 4,4'-бипиридина. Состав был подтверждён методом элементного анализа.



Автор выражает благодарность сотрудникам исследовательско-технологического отдела функциональных материалов и структур электроники и фотоники АО "ЦНИТИ "Техномаш" Левченко К.С., Чудову К.А. и Шмелину П.С. и кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева МТУ Грицковой И.А. и Сиваеву А.А.

### Литература

1. Jee-Hyun, R., Dong-Oh S., Kyung-Do S. Preparation of a reflective-type electrochromic device based on monodisperse, micrometer-size-range polymeric microspheres and viologen pendants // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2005, 43, pp 6562–6572.



**Квантово-химическое моделирование водородных связей  
в тримере 3,5-диметилпиразола**

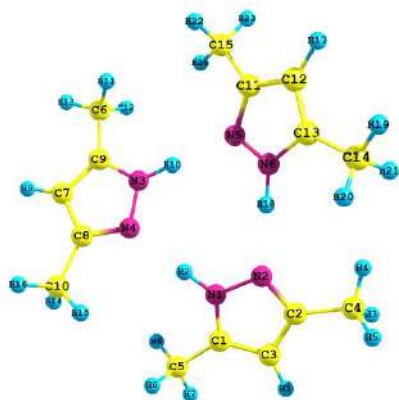
**Чичерин К.А.<sup>i</sup>**

*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

*kostia.tchi4erin2014@yandex.ru*

Пиразол является важной гетероциклической соединением, в котором молекулы связаны сильными водородными связями. Пиразол и его производные получили большое внимание, так как обладают очень разносторонней химией и представляют собой активные группы нескольких биохимических систем, а также желез многих органометаллических соединений. Производные являются ингибиторами Р38 киназы, фактора некроза опухоли и холестерина ацилтрансферазы.

Целью настоящей работы стало теоретическое исследование водородных связей в 3,5-диметилпиразола методами квантовой химии.



Моделирование проводилось в рамках теории самосогласованного реакционного поля в программе PC GAMESS [1] методом DFT/B3LYP/6-31G (d, p) с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Теоретические спектры были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении. Визуализация результатов расчета проводилась в программе ChemCraft [2].

В модельном КР спектре колебания водородной связи относятся низкочастотные моды  $3178\text{ см}^{-1}$ ,  $3216\text{ см}^{-1}$ ,  $3230\text{ см}^{-1}$ , лежащие в плоскости пиразольных колец и являющиеся симметричными. Экспериментальное значение  $\nu\text{ N-H}$   $3198\text{ см}^{-1}$ .

1. Zhurko G.A., Zhurko D.A. // Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>
2. Granovsky, A.A. PCGAMESS version 7.1/ A.A Granovsky// Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

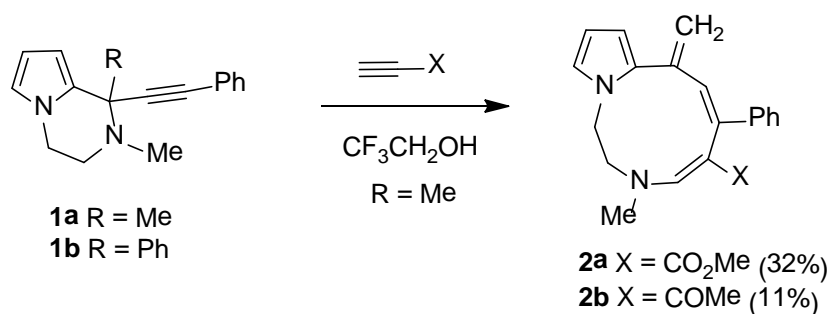
<sup>i</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Волковой Т.Г. за помощь в подготовке тезисов.

## Synthesis of pyrrolodiazecines

***Chugaev D.P., Samavati R., Kobzev M.S.***

*Peoples' Friendship University of Russia, Faculty of Science, Moscow, Russia  
e-mail: Chugaev.chemistry@yandex.ru*

It was shown at the Department of Organic Chemistry of PFUR that 1-R-1-phenylethynyltetrahydroisoquinolines under the action of methylpropiolate and acetylacetylene in trifluoroethanol are converted into azacyclic allenes in high yield [1]. We decided to test the generality of such a process on other 1-R-1-phenylethynyl-substituted heterocyclic systems at the  $\alpha$ -position relative to the nitrogen atom. To this end, we synthesized the corresponding tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines **1a,b** and studied their reactions with terminal alkynes in trifluoroethanol.



1-Methyl-substituted pyrrolo[1,2-*a*]pyrazine **1a** reacted with methylpropiolate and acetylacetylene in reactions in trifluoroethanol at -17 °C to form multicomponent mixtures from which 8-methylidene-6-phenyl-1,2,3,8-tetrahydropyrrolo[1,2-*d*][1,4]diazecines **2a,b** with a yield of 32% and 11%, respectively.

1-Phenyl-substituted 1-phenylethynyl-pyrrolopyrazine **1b** did not react with terminal alkynes either in trifluoroethanol or in other solvents (methanol, dichloromethane, THF, acetonitrile), even with microwave activation at 150 °C and an excess of alkyne. In the listed solvents, the tetrahydropyrazine fragment [2] is usually transformed to tetrahydrodiazocine, but in the case of 1-phenyl-1-phenylethynylpyrrolopyrazine **1b**, they were not detected.

Mass- and IR-spectra were recorded by equipment from the CCU PCI PFUR.

*The publication was prepared with the support of the "RUDN University Program 5-100" and by the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 18-33-00526).*

## References

1. Voskressensky L.G.; Titov A.A.; Dzhankaziev M.S.; Borisova T.N.; Kobzev M.S.; Dorovatovskii P.V.; Khrustalev V.N.; Aksenov A.V.; Varlamov A.V. *New J. Chem.*, **2017**, 41, 1902-1904.
2. Voskressensky L.G.; Titov A.A.; Borisova T.N.; Listratova A.V.; Borisov R.S.; Kulikova L.N.; Varlamov A.V. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 5140-5148.

## Новые хромофоры – пиридины, содержащие тетрацианобутадиеновый фрагмент

Чунихин С.С., Шишликова М.А.

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, г. Чебоксары, Россия

chunikhinss@mail.ru

Солнечная энергетика в настоящее время является интенсивно развивающейся отраслью науки, поэтому создание новых высокоэффективных сенсibiliзирующих красителей для солнечных батарей является актуальной задачей современной органической химии. Нами разработан подход к синтезу ранее неописанных хромофоров – пиридинов, содержащих тетрацианобутадиеновый фрагмент (4-CN-ТСПу, 2) (схема 1). Их получение было осуществлено замещением галогена в хлорпиридинах 1 на малонитрил.

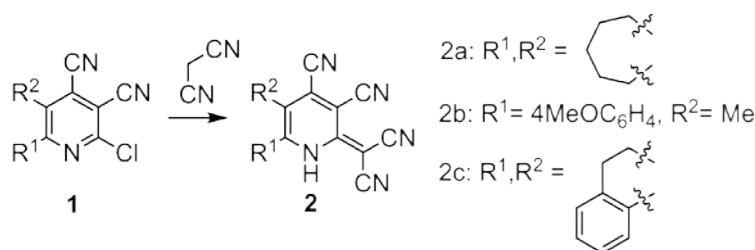


Схема 1. Синтез ТСПу

Максимум поглощения синтезированных 4-CN-ТСПу находится в области 450-520 нм, что соответствует длине волны максимума солнечного излучения (рис.1 а). На основании данных циклической вольтамперометрии (рис. 1 б) было обнаружено, что энергетические уровни молекулярных орбиталей синтезированных структур находятся в необходимых рамках для эффективной сенсibiliзации солнечного света.

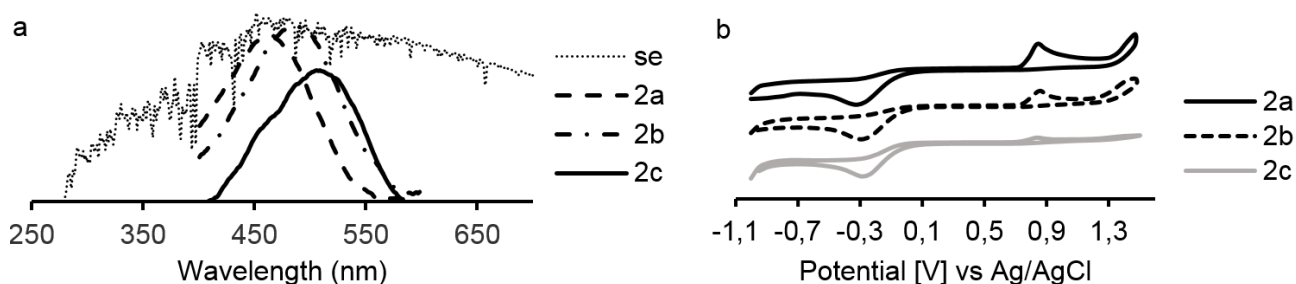


Рис.1. а) Спектры поглощения ТСПу в сравнении со спектром солнечного излучения (se). б)

Циклическая вольтамограмма ТСПу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

**Новое семейство пост-металлоценовых катализаторов,  
содержащих 8-аминохинолиновый фрагмент**

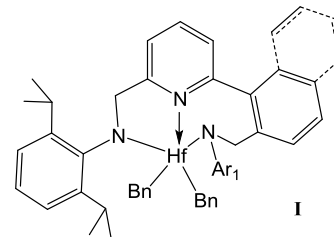
**Шариков М.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

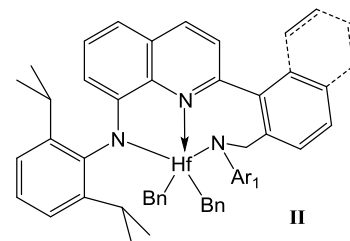
*E-mail: mikhail.sharikov.92@mail.ru*

В последние два десятилетия наблюдается значительный рост количества исследований и публикаций, посвященных пост-металлоценовым катализаторам полимеризации олефинов. Одним из примеров таких катализаторов нового поколения, обладающих превосходными характеристиками, являются системы на основе комплексов гафния **I**, содержащие пиридил-амидный фрагмент в составе лиганда [1].



Комплексы этого типа позволяют получать стереорегулярный полипропилен с высокой молекулярной массой и температурой плавления, что очень необычно для катализаторов на основе комплексов, имеющих  $C_1$ -/ $C_S$ -симметрию. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что геометрия исходного комплекса металла, а также природа заместителей и составных фрагментов лиганда оказывают существенное влияние на стереоспецифичность и активность катализатора, а также физико-химические свойства получаемого полимера. Таким образом, модификация различных структурных фрагментов в пиридил-амидных комплексах представляет значительный научный и практический интерес.

Целями данной работы являлись синтез нового семейства пост-металлоценовых комплексов **II**, содержащих в своем составе лиганды с 8-аминохинолиновым фрагментом, а также исследование влияния строения таких лигандов на свойства соответствующих катализаторов и строение образующегося полипропилена. В докладе подробно рассмотрены синтез лигандов, соответствующих комплексов гафния, результаты исследований строения полученных соединений, результаты каталитических исследований, а также данные о строении полученных полимеров, полученные с использованием различных методов физико-химических исследований.



1. Hagadorn, J. R.; Ganesh, R. N.; Uborsky, D. V.; Borisov, I. S.; Pruss, I. V.; Voskoboynikov, A. Z. Pyridyldiamido transition metal complexes, production and use thereof. Patent Appl. US 20120071616

## Гетероциклизация 1,1-диацилциклопропанов под действием производных гидразина и гидроксилamina в присутствии нуклеофилов

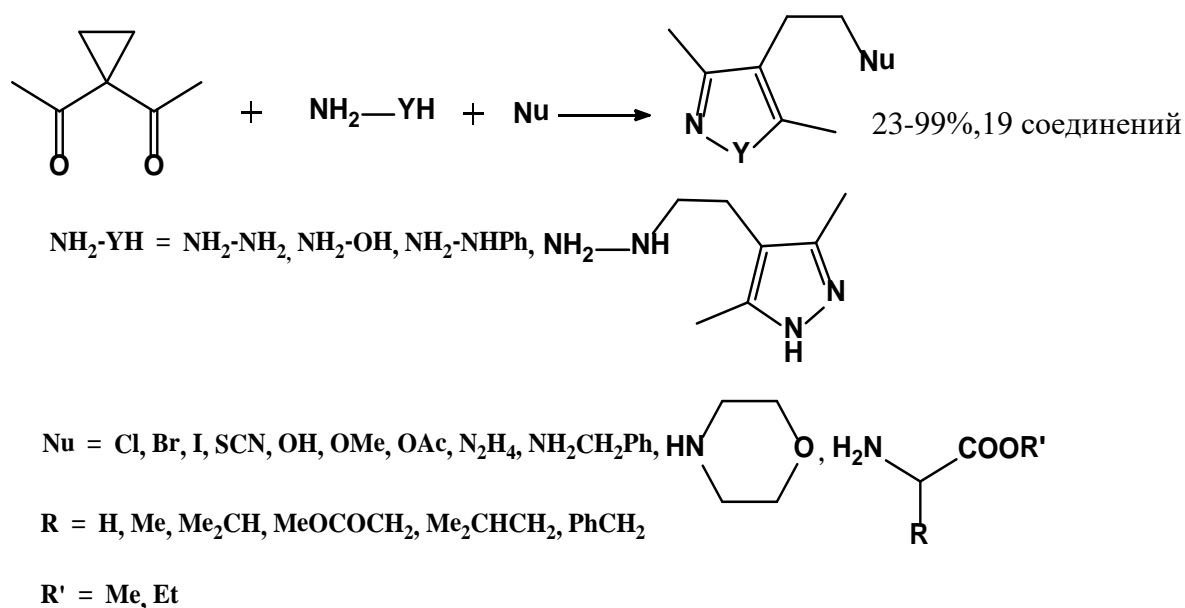
*Шибанов Д.Е.*

*студент VI курса*

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

*E-mail: [deshyb@mail.ru](mailto:deshyb@mail.ru)*

Ранее в нашей лаборатории было показано, что реакция диацетилциклопропана с гидразином и гидроксилaminом в присутствии простейших нуклеофилов приводит к β-Х-этилзамещенным пиразолам или изоксазолам, соответственно [1, 2]. С целью разработки методов синтеза новых производных пятичленных гетероциклов, сочетающих в молекуле 2 фармакофора, в настоящей работе была изучена трехкомпонентная реакция гетероциклизации диацетилциклопропана под действием различных замещенных гидразинов и гидроксилamina с участием эфиров аминокислот в качестве нуклеофилов.



Было показано, что гетероциклизация диацетилциклопропана под действием гидразина в присутствии аминокислот имеет общий характер. Разработанный метод позволяет осуществлять целевой синтез соединений с прогнозируемой биоактивностью.

### Литература

- [1] Zefirov N.S., Kozhushkov S.I., Kuznetsova T.S.// Tetrahedron, 1982, 38, 1693-1697.
- [2] Kokoreva O.V., Averina E.B., Ivanova O.A., Kozhushkov S.I., Kuznetsova T.S.// Chem. Heterocyclic Comp., 2001, 37, 834-839.

# Новые лиганды ряда замещенных п-гидроксibenзотиазолов с повышенной растворимостью в водных средах и их координационные соединения с солями Cu(II) и Ni(II)

Шорохов В.В., Ефремов И.М.

Студент

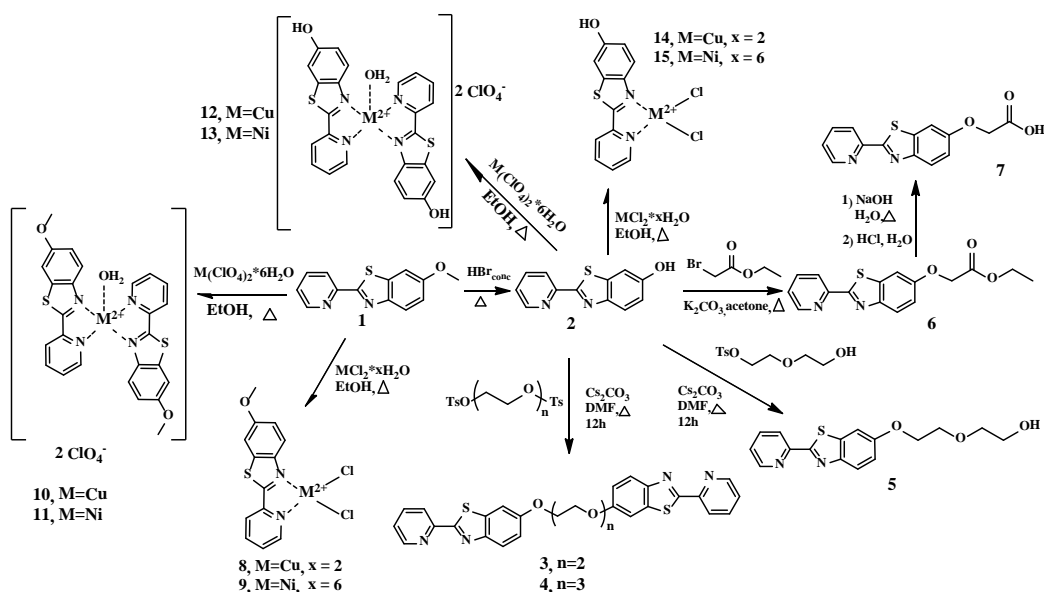
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия

e-mail: vitas.sh@yandex.ru

В настоящее время мировое сообщество ищет способы замедлить старение организма. Частично старение связано со снижением активности супероксиддисмутазы. Данное открытие стимулировало поиск низкомолекулярных аналогов фермента. Хорошие результаты продемонстрировали комплексы переходных металлов с различными гетероциклическими лигандами. Среди последних интерес вызывают производные бензотиазола, показавшие высокую биологическую активность по отношению к различным мишеням. Однако, низкая растворимость как производных бензотиазола, так и их координационных соединений в воде препятствует их дальнейшему биомедицинскому применению.

В настоящей работе были получены метокси- и гидроксизамещенные 2-пиридин-2-ил-бензотиазолы **1**, **2**, а также лиганды **3-7** и комплексы **8-15**, обладающие повышенной водорастворимостью.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00921).

## Синтез электрохромных полимеров, функционализированных производными 1,4-бис(пиридин-4-ил)бензолов.

Шохина Е. А.

Студентка 4 курса

Московский технологический университет, кампус ТХТ,  
естественно-научный факультет, Москва, Россия

E-mail: [lisun7ka@mail.ru](mailto:lisun7ka@mail.ru)

Электропроводящие полимерные материалы находят применение в изготовлении передовых технологических систем, таких как датчики, преобразователи, топливные элементы, электрохромные устройства, солнечные органические элементы, органические светоизлучающие диоды, полевые транзисторы, дисплеи и умные окна[1-2].

В рамках данной работы были получены электропроводящие полимерные пленки с пришитыми к ним низкомолекулярными органическими электрохромами для устройств с электроуправляемым изменением окраски. Для этого были синтезированы мономерные молекулы на основе 1,4-бис(пиридин-4-ил)бензолов, содержащие способные к электрохимической полимеризации фрагменты на основе N-замещенных карбазолов (Схема 1). Электрохимическую полимеризацию полученных мономеров осуществляли в 0,1М растворе  $\text{LiClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  методом циклирования со скоростью 100 мВ/с. Полимерные пленки были получены на поверхности ИТО электрода.

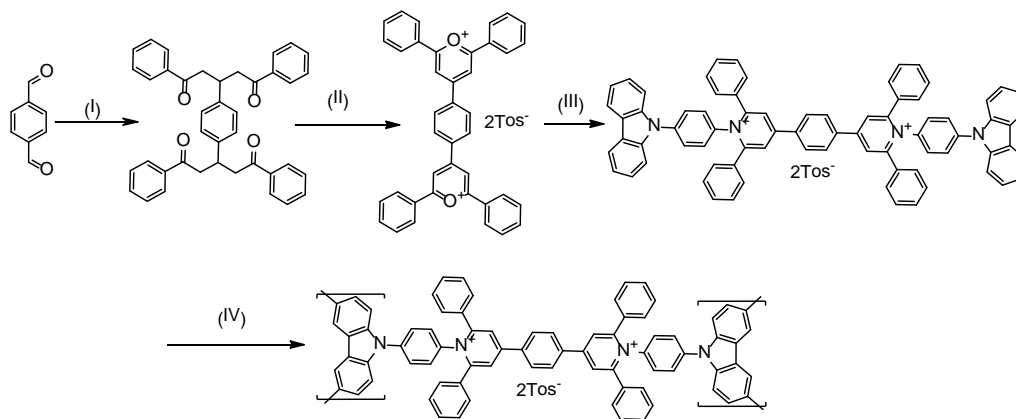


Схема 1.

Автор выражает благодарность сотрудникам исследовательско-технологического отдела функциональных материалов и структур электроники и фотоники АО "ЦНИТИ "Техномаш" Левченко К.С., Чудову К.А. и Шмелину П.С. и кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева МТУ Грицковой И.А

[1] Xian-Yu Deng. Int. J. Mol. Sci. 2011, 12, 1575-1594; doi:10.3390/ijms12031575

[2] Marta Nunes, Mariana Araújo, Joana Fonseca, Cosme Moura, Robert Hillman, and Cristina Freire. Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (22), pp 14231–14243

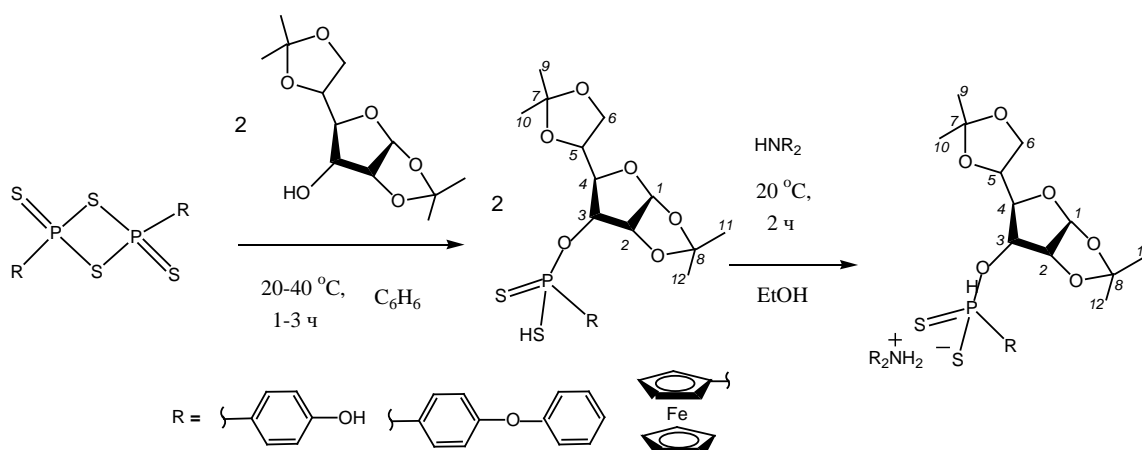
## Ионные структуры на основе дитиокислот фосфора, кеталей моносахаридов и азотистых органических соединений

*Шуматбаев Георгий Геннадьевич*

*Аспирант*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
E-mail: g-shumatbaev@mail.ru*

С целью создания новых биологически активных ионных структур проведены реакции сульфидов фосфора с моносахаридами. В работе применен метод кетонидной защиты некоторых гидроксильных групп. Гидроксильные группы при атоме углерода C<sup>3</sup> в молекулах 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-α-D-аллофуранозы и 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-α-D-глюкофуранозы, при атоме C<sup>6</sup> в 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден-α-D-галактопиранозы, а также при атомах C<sup>3</sup> и C<sup>4</sup> 1,2:5,6-ди-О-циклогексилиден-D-маннита остаются свободными, с участием которых, как установлено, проходят реакции с тетрафосфордекасульфидом и 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с образованием оптически активных дитиофосфорных и дитиофосфоновых кислот.



Полученные дитиофосфорные и дитиофосфоновые кислоты превращены в соли в реакциях с длинноцепными аминами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, 8*R*,9*S*-хинидином, 8*S*,9*R*-хинином, 8*R*,9*S*-цинхонином и 8*S*,9*R*-цинхонидином. Эти соли обладают бактерицидной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-*P*.



## **Наноассоциаты сквалена, стабилизированные ТГФ**

**Юшина А.А., Калистратова А.В.**

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

*E-mail: leighstranger@yandex.ru*

Надмолекулярные наноразмерные комплексы играют важную роль в развитии новых способов доставки лекарств. Перспективной платформой для разработки новых систем доставки лекарств является сквален, использование которого для модификации гидрофильных лекарственных препаратов привело к развитию отдельного направления – скваленирования [1]. Ковалентная модификация лекарственных средств скваленом позволяет получать самоассоциирующиеся наноансамбли с улучшенными фармакологическими свойствами [2].

Нами было обнаружено, что формирование наночастиц сквалена и их стабилизация возможны в присутствии низкомолекулярных компонентов в отсутствие поверхностно активных веществ и не требует ковалентной модификации сквалена, что особенно важно, т.к. селективность получения производных сквалена очень низкая. Сквален в полярных растворителях может образовывать наноассоциаты размером 30-40 нм, стабилизированные низкомолекулярными веществами, такими как ТГФ. Сформированные частицы препятствуют действию на сквален реагентов электрофильного присоединения [3].

Образующиеся комплексы устойчивы при различных концентрациях и пригодны для включения гидрофобных соединений в липидное ядро, формируемое скваленом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 030-2018*

### **Литература**

1. Borrelli S. et al. New class of squalene-based releasable nanoassemblies of paclitaxel, podophyllotoxin, camptothecin and epothilone A // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 85. – P. 179–190.
2. Desmaële D., Gref R., Couvreur P. Squalenoylation: a generic platform for nanoparticulate drug delivery // J. Control. Release. – 2012. – Vol. 161. – №. 2. – P. 609 – 618.
3. Калистратова А.В., Телешев А.Т., Офицеров Е.Н. Надмолекулярные комплексы сквалена в реакции электрофильного присоединения // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – Вып. 10. – С. 121–126.

Синтез и строение *N*-замещённых иодидов 5-оксооктагидроимидазо[4,5-*d*]имидазолия-1Яценко Е. Л.<sup>1,2</sup>

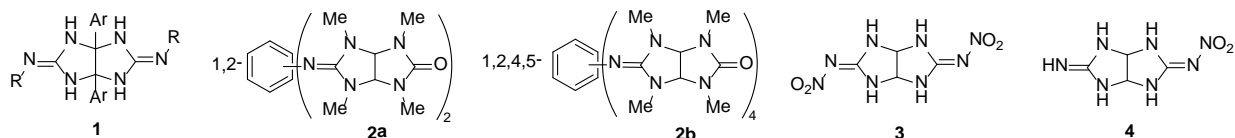
студентка 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, лаборатория азотсодержащих соединений, Москва, Россия <sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.

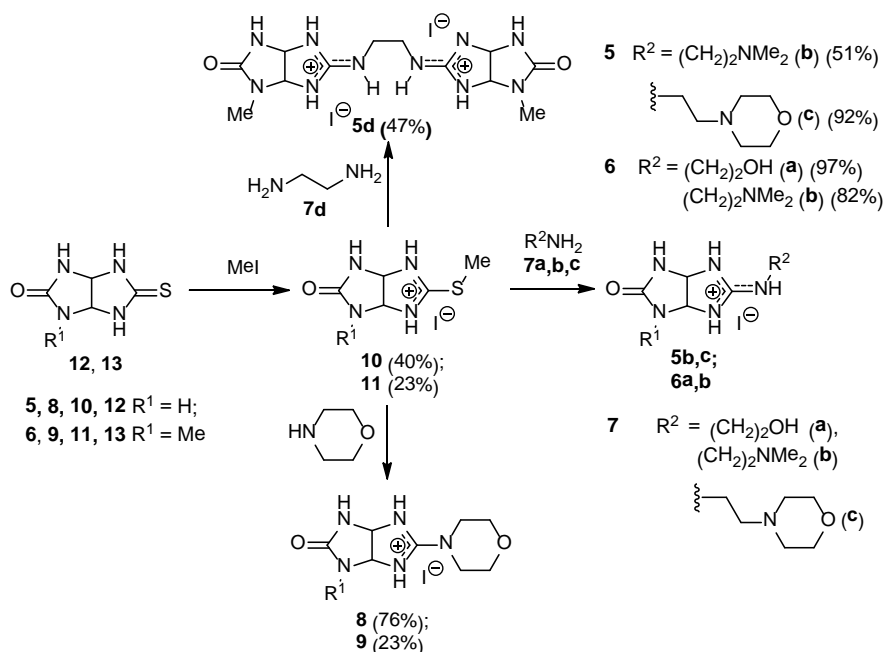
Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимеров, Москва, Россия

[tagazzo@rambler.ru](mailto:tagazzo@rambler.ru)

Среди производных гликольурилов, содержащих гуанидиновые фрагменты, наиболее изучены соединения **1**, которые применяются в качестве антиоксидантов, G-CSF миметиков, противоэпилептических, противосудорожных и антибактериальных средств. Соединения **2a,b** являются производными транквилизатора мебикара, а **3,4** – взрывчатыми веществами.



Целью данной работы является синтез неописанных ранее 4-метил и 4,6-незамещённых иодидов 5-оксооктагидроимидазо[4,5-*d*]имидазолия-1 **5b,c,d**, **6a,b**, **8**, **9** полученных с выходами 23-97% при кипячении в этанольном растворе метилтиурониевых солей **10**, **11** с  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , 2-морфолиноэтанамин или морфолином. Метилтиурониевые соли **10**, **11** синтезировали *S*-метилированием тиогликольурилов **12**, **13** метилиодидом.



Строение новых соединений **5**, **6**, **8-11** подтверждено методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, а также для соединений **8**, **9** проведен РСА.

# РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ

## **Жюри:**

Председатель: к.х.н., доц. Бадун Геннадий Александрович  
Секретарь: к.х.н., доц. Чернышева Мария Григорьевна

к.х.н., в.н.с. Панкратов Д.А., к.х.н., доц. Петров В.Г.,  
к.х.н., доц. Северин А.В., к.х.н., доц. Соболев А.В.,  
м.н.с. Матвеев П.И.

**Теоретическое и экспериментальное исследование радиационных повреждений в матрицах на основе монацита**

**Уланова А.С.<sup>1)</sup>, Зубехина Б.Ю.<sup>2)</sup>**

*<sup>1)</sup> – Филиал МГУ имени М.В.Ломоносова в г. Душанбе, Таджикистан*

*<sup>2)</sup> – АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург, Россия*

*[bashmachok27@gmail.com](mailto:bashmachok27@gmail.com)*

Одной из актуальных задач современной радиохимии является разработка устойчивых в течение длительного времени матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов. На сегодняшний день в качестве подобных матриц используется стекло, которое, как показывает практика, не является устойчивым и склонно к раскристаллизации и растрескиванию как за счет выделения собственных фаз отдельных элементов, так и за счет последствий радиационных повреждений. В качестве альтернативы стеклу рассматриваются кристаллические матрицы, среди которых материалы со структурой монацита привлекают особое внимание. Монациты существуют в природе в течение длительного времени (более миллионов лет), они радиационно-стойкие и обладают широким изоморфизмом, т.е. способны включать в свою структуру значительные количества, например, актинидов.

Однако синтетические образцы монацитов, содержащие  $^{238}\text{Pu}$ , под действием радиационных нагрузок подвержены изменениям, механизм которых до конца не ясен. Целью данной работы является построение теоретической модели радиационной устойчивости монацитов и ее экспериментальная проверка.

Теоретическая часть работы заключалась в разработке библиотеки межатомных потенциалов для монацитов, кристаллохимическом анализе путей диффузии и расчете энергии вхождения примесей, расчете энергетических параметров взаимодействия твердых растворов монацитов. Разработанный согласованный набор частично ионных потенциалов межатомного взаимодействия с эффективными зарядами на атомах обеспечивает отличное описание кристаллических структур всех монацитов и с хорошей точностью воспроизводит доступные в литературе физические свойства этих соединений.

В ходе работы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии были охарактеризованы синтетические образцы лантанового и европиевого монацитов, содержащих плутоний-238 и накопивших значительную дозу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-303-50018).

**Биогеохимические факторы миграции урана в подземных водах вблизи  
шламохранилищ**

**Алдабаев Р.А.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>, Богуславский А.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: rom199592@gmail.com*

В работе представлены данные о влиянии аэробных и анаэробных микробиологических процессов на миграцию урана в верхних водоносных горизонтах (8-12 м), загрязнённых сульфатами и нитратами и уранил-ионами в районе шламохранилища Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК). Концентрация урана в близлежащих участках пласта вод достигала 1-2 мг/л, нитратов до 5 г/л, сульфатов 2-3 г/л.

Целью данной работы являлось получение данных о видовом разнообразии микрофлоры, загрязнённых водоносных горизонтов и роли микробиологических процессов в изменении геохимических параметров миграции уранил-ионов.

На основании анализа генов 16S рРНК установлено, что в пробах, отобранных из наиболее загрязнённых обитают микроорганизмы, способные восстанавливать нитрат, сульфат- и уранил-ионы (рода *Bacillus*, *Lysinibacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Sulfurimonas*). Наибольшее количество клеток в относилось к факультативно-аэробным бактериям, способным использовать для дыхания кислород в аэробных условиях и нитрат-ионы в анаэробных ( $10^7$  кл/мл), численность денитрифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий также была высока ( $10^6$  и  $10^4$ .кл/мл соответственно).

Добавление молочной сыворотки к пробам пластовой жидкости приводило к снижению Eh до -200 мВ за 10 дней при условии концентраций нитрат-ионов 1-2 г/л, что способствовало восстановлению нитрат и сульфат-ионов.

Биогеохимическое моделирование в программе PHREEQC показало, что в условиях водоносного горизонта иммобилизация урана возможна в регионах с высокой концентрацией органических веществ. Наиболее важным микробиологическим процессом является снижение окислительно-восстановительного потенциала благодаря процессам аэробного дыхания. После этого в анаэробных условиях можно ожидать окислительно-восстановительно-зависимую уран редукцию. При наличии сульфат-ионов, анаэробные процессы сульфат- и железоредукции ведут к образованию сульфида железа, который играет роль антиоксидантного буфера в случае кислородной миграции.

Работа поддержана грантом РФФИ №17-05-00707.

**Исследование взаимодействия с водой алюмофосфатных стекол в качестве матриц-консервантов радиоактивных отходов**

*Ананьева К.П.*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

*E-mail: Ananeva13@bk.ru*

Для стран с развивающейся атомной промышленностью одной из основных задач стоит безопасное захоронение радиоактивных отходов (РАО). На ее решение направлены геологические концепции и критерии захоронения отходов. Безопасность размещения РАО в подземных могильниках осуществляется за счет использования так называемого мультибарьерного подхода. В качестве естественного барьера выступает массив пород, а в качестве инженерных барьеров используются матрицы-консерванты, контейнер и буферный слой.

Предполагается, что в момент размещения в подземном хранилище остеклованные ВАО будут представлять собой однородное аморфное вещество. Но, не исключена вероятность того, что еще до захоронения контейнеров, может произойти раскристаллизация Na-Al-P стекла, если во временном хранилище присутствует водяной пар.

Были взяты два образца стекла, раскристаллизованного и аморфного, они были помещены в титановый автоклав с некоторым количеством воды на 1, 3, 10 и 30 суток. С помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) были получены концентрации элементов для каждого раствора. Используя исходные и полученные данные была высчитана интенсивность выщелачивания стекла для каждого образца и построены графики зависимости скорости выщелачивания от времени (Рис. 1).

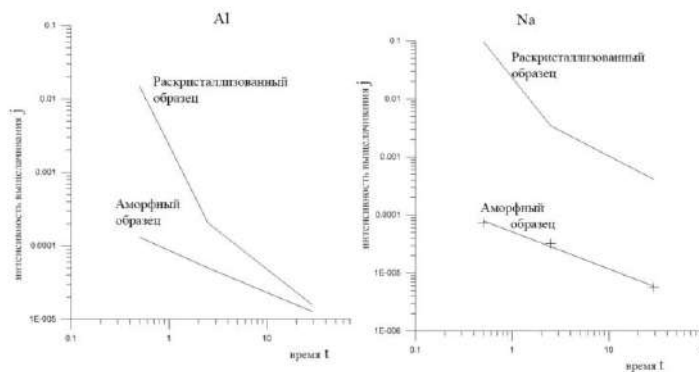


Рис 1. Логарифмическая зависимость интенсивности выщелачивания алюминия и натрия от времени

# Исследование экстракционных свойств пиридиновых фосфиноксидов по отношению к америцию(III) и европию(III)

*Андреади Н.Г.*

*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 актинидов. В данной работе рассмотрены фосфиноксиды на основе пиридина.

Были исследованы экстракционные свойства соединений, перечисленных в табл. 1, для системы «нитробензол-вода». Концентрация азотной кислоты в водной фазе была 3 М, а концентрация экстрагентов была 0,001 моль/л в нитробензоле. Америций ( $^{241}\text{Am}$ ) и европий ( $^{152}\text{Eu}$ ) были добавлены в индикаторных количествах и их содержание в растворах определялось методом гамма-спектрометрии. Данные элементы были выбраны как представители групп трёхвалентных актинидов и лантанидов.

Табл. 1. Экстракционные свойства (коэффициенты распределения и разделения америция и европия) исследуемых экстрагентов

Шифр	R1	R2	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/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	3-этилфенил	3-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

Как видно из таблицы 1, экстрагенты с необъемными заместителями (L1, L4-8) обладают высокими коэффициентами распределения D, а для экстрагентов L2-3 и L9 с объёмными заместителями – коэффициенты распределения крайне малы. Геометрия заместителей R1 и R2 сильно влияет на экстракционную способность у данного класса соединений, что также подтверждается теоретическими расчетами. В результате конформационного анализа (DFT, функционал B3LYP, базис def2-SVP, вращение вокруг связи C<sub>аром</sub>-P) рассчитаны энергии предорганизации лигандов. Полученные значения коррелируют с эффективностью экстракции.

**Изучение динамики образования наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@HS$   
методом мессбауэровской спектроскопии**

***Анучина М.М.***

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

*E-mail: anuchina\_maria@radio.chem.msu.ru*

Коррозионные явления в конструкционных материалах являются нерешенной проблемой нашего времени. Присутствующие в почве влага, кислород, микроорганизмы и соли способствуют разрушению металлов. Значительное влияние на коррозию металлических изделий в почве оказывает важнейший компонент почв - гуминовые вещества (ГВ).

Настоящая работа посвящена исследованию коррозионных процессов металлического железа в водных растворах ГВ методом мессбауэровской спектроскопии (МС). Ранее развитие системы «металлическое железо – раствор ГВ» изучали методами спектрофотометрии, флуоресценции, ДСР, рН и потенциометрии растворов ГВ, ДСК/ТГ, ПЭМ, МС конечных продуктов коррозии. Было установлено, что процесс взаимодействия железа и ГВ состоит из нескольких этапов, которые можно контролировать, опираясь на изменения оптических свойств растворов ГВ. В настоящей работе методом МС получены данные о динамике изменения состояния железа на каждом этапе взаимодействия реагентов. Для этого изучали замороженные до температуры жидкого азота водные суспензии семи проб, отобранных через каждые 24-48 часов из изучаемой реакционной системы «металлическое железо – раствор ГВ». Интерпретацию спектров МС осуществляли в программе Univem MS. Показано, что вся серия выделенных суспензий, полученных в результате взаимодействия металлического железа с ГВ, может быть удовлетворительно описана суперпозицией двух дублетов и двух/трех секстетов, соответствующих различным оксо(гидроксо)соединениям железа (III), соотношение площадей которых изменяется в процессе взаимодействия. Основные параметры модельных подспектров согласуются с данными для таких гидроксосоединений железа (III) как:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$  и  $\delta\text{-FeOOH}$ . Образование наноразмерных частиц указанных соединений приводящее к уширению линий подспектров подтверждается данными ПЭМ для выделенных суспензий.

Таким образом, показано, что процесс коррозии металлического железа под действием ГВ, сопровождается изменением форм существования соединений железа и приводит к образованию стабилизированных наноразмерных частиц.

*Работа выполнена на кафедре радиохимии под руководством в.н.с. Панкратова Д.А.  
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 16-14-00167.*



**Эффект стабилизации растворов марганца (IV) цирконием и возможности его использования в радиохимии и аналитической химии**

**Астафурова М.В.**

*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,*

*факультет экономических наук, Москва, Россия*

*e-mail: astafurova.maria@mail.ru*

При проведении реакции Гияра в растворе, содержащем нитрат циркония, образующийся Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы. Методом рН-метрии показано, что Mn(IV) находится в жидкой фазе в виде двуокиси марганца. Образующаяся в растворе система Zr(IV) – Mn(IV) является физико-химической системой типа «молекула в клетке», где «молекулами» являются ассоциаты гидратированного диоксида марганца, а «клетками» – ячейки трехмерной полимерной структуры полиядерных гидроксокомплексов циркония [1].

Возможности использования данного эффекта в радиохимии и аналитической химии:

- растворы Mn(IV), стабилизированные цирконием, могут быть использованы для получения высокодисперсных сорбентов смешанного состава и концентрирования радионуклидов тория, плутония и америция при анализе водных проб окружающей среды;
- Mn(IV), удерживаемый в растворе полимерной структурой легкогидролизующихся элементов, является индикатором их химического состояния [2]. Данные, полученные для систем Zr(IV)–Mn(IV), Hf(IV)–Mn(IV), Th(IV)–Mn(IV), могут быть использованы при разработке химико-технологических процессов и в аналитической химии;
- результаты исследования полимерной структуры Zr(IV) в растворах различной кислотности могут быть экстраполированы на растворы Pu(IV);
- устойчивость во времени растворов Mn(IV), стабилизированных цирконием, позволяет рекомендовать использование таких растворов в качестве титранта в процессах окислительно-восстановительного титрования.

**Литература**

- [1]. Астафуров В.И. Стабилизация азотнокислых растворов марганца (IV) нитратом циркония // ФЭН-НАУКА. 2012. № 12 (15). С. 5-7.
- [2]. Астафурова М.В., Астафуров В.И. Индикаторный метод исследования полимерной структуры легкогидролизующихся элементов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Т. 4. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 237.

**Исследование механизма сорбции цезия природными и модифицированными ферроцианидными алюмосиликатами из почвенных растворов**

***Блинова М.О.***

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

*Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: smo.ural.russia@gmail.com*

При реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий с целью их введения в сельскохозяйственное использование необходимо осуществление мер по снижению перехода радионуклидов из почвы в растения. Переход радионуклидов из почвы в растения осуществляется через почвенный раствор. Для оценки возможности использования сорбентов для очистки загрязнённых территорий, необходимо исследование механизма сорбции цезия из почвенных растворов.

С использованием метода радиоактивных индикаторов исследованы закономерности кинетики сорбции цезия природными алюмосиликатами и модифицированными образцами на их основе из почвенных растворов. Исследованы физико-химические свойства образцов почвы и химический состав растворов выщелачивания из почв, определены константы скорости сорбции цезия из почвенных растворов, исследовано влияние псевдорadioколлоидов цезия, присутствующих в почвенных растворах, на скорость сорбции цезия.

Показано, что кинетические кривые исходят из начала координат и могут быть описаны двумя прямолинейными зависимостями. Скорость перемешивания раствора влияет на скорость сорбции цезия природными и модифицированными алюмосиликатами только на первой стадии сорбции и только до скорости 480 об/мин.

Коллоидообразование цезия в образцах почвенных растворов исследовали с применением метода ультрафильтрации. Долю псевдорadioколлоидов цезия определяли путём фильтрации растворов через ядерные фильтры различного размера. Установлено, что в исходном растворе присутствуют коллоиды, их доля уменьшается с увеличением скорости перемешивания. Прослежена динамика изменения доли цезия в коллоидах. Можно сделать вывод, что в процессе сорбции происходит частичное разрушение псевдорadioколлоидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00018 мол\_а «Влияние форм состояния цезия в природных водах и почвенных растворах на кинетику сорбции ферроцианидными сорбентами на основе алюмосиликатов».

**Радиохимическое разделение лантанидов и актинидов, получаемых в ядерных реакциях с тяжелыми ионами**

**Бодров А.Ю.** <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ, Дубна, Россия

E-mail: [bodralex07@gmail.com](mailto:bodralex07@gmail.com)

Получение и изучение свойств нейтронно-избыточных ядер тяжелых и сверхтяжелых элементов является одной из актуальных проблем современной ядерной физики и химии. В последнее время возрос интерес к использованию реакций многонуклонных передач, как способу получения нейтронно-избыточных ядер тяжелых и сверхтяжелых элементов. Целью данной работы является выделение нейтронно-избыточных ядер актинидов (An), образующихся в ядерных реакциях с тяжелыми ионами. Разделение An должно быть экспрессным из-за образования ядер с небольшими периодами полураспада (от мин до нескольких дней) и селективным, так как в результате ядерных реакций образуется целый ряд An. Для разделения An(III) традиционно используется метод катионообменной хроматографии под давлением с  $\alpha$ -ОИБ. Данный метод удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к разделению An (III).

Так как лантаниды Ln(III) являются химическими аналогами тяжелых An(III), разработана методика выделения и разделения с использованием радиоизотопов Ln. В качестве меток в работе использовали радионуклиды  $^{173}\text{Lu}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{146}\text{Gd}$ ,  $^{149}\text{Eu}$ , полученные в реакциях расщепления при облучении мишени тантала протонами с энергией 600 МэВ. Проведено разделение на катионообменной смоле Aminex A5 (100 мм×2 мм, 13±2 мкм) под давлением 2 бар. Нанесение выполнено из раствора 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . В качестве элюента использовали  $\alpha$ -ОИБ, pH=4,6 при комнатной температуре. Получены результаты полного разделения пар Lu/Yb, Eu/Gd и ступенчатого разделения Lu, Yb, Gd, Eu. В качестве метода детектирования использовали гамма-спектрометрию. Эффективность выделения составила в среднем 90%. В докладе будут представлены результаты разделения долгоживущих радиоизотопов актинидов, полученных в результате облучения плутониевой мишени пучком ускоренных ионов  $^{48}\text{Ca}$ , спектральные данные выделенных актинидов.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке разделения Маринову Генко (ОИЯИ), Аксенову Николаю (ОИЯИ).

## Технология получения препаратов циркония-89 для ядерной медицины

**Бубенищikov В.Б., Ларенков А.А.**

*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*

*E-mail: [bubenschikov2011@yandex.ru](mailto:bubenschikov2011@yandex.ru)*

Радиофармацевтические препараты (РФП) на основе моноклональных антител являются сегодня одними из наиболее исследуемых во всем мире. Данные препараты обладают более медленной фармакокинетикой чем, например, пептиды. Таким образом, применение короткоживущих радионуклидов ( $^{18}\text{F}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ) является невозможным. Для данных целей весьма привлекательным является позитрон-излучающий радионуклид  $^{89}\text{Zr}$  ( $T_{1/2} = 78,42$  ч.).

Целью данной работы является изучение различных способов выделения  $^{89}\text{Zr}$  и разработка метода получения активной фармацевтической субстанции  $^{89}\text{Zr}$ -оксалат.

Исходя из ранее полученных данных, в своей работе мы использовали методы ионной хроматографии на смолах Dowex 1x8, Chelex-100 (Sigma-Aldrich), ZR-resin (Triskem), Chromafix PS- $\text{HCO}_3^-$  (Macherey-Nagel). Использование гидроксаматно-модифицированной смолы ZR-resin позволяет получать раствор  $^{89}\text{Zr}$ -оксалата с самым низким содержанием примесей металлов и выходом от 90 до 99% в зависимости от состава элюента. Несмотря на это, раствор  $^{89}\text{Zr}$ -оксалата, полученный при применении смолы ZR-resin, не может быть использован для синтеза РФП: полученный продукт содержит ряд примесей и требует дополнительной очистки. Смолы Chelex-100, Chromafix PS- $\text{HCO}_3^-$  также продемонстрировали высокую селективность по отношению  $^{89}\text{Zr}$ .

Использование смолы ZR-resin с последующей дополнительной очисткой на смоле Chelex-100 позволило разработать процедуру получения pH-нейтрального изотонического раствора  $^{89}\text{Zr}$ -оксалата высокой чистоты с радиохимическим выходом  $\geq 90\%$ .

## Восстановление оксида графена гуминовыми веществами

**Буняев В.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vitalii1992@mail.ru*

Графен – двумерный материал, состоящий из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, обладающий исключительными физическими, химическими, механическими, термическими и оптическими свойствами. В настоящее время активно ведутся разработки по восстановлению оксида графена (прекурсора графена) различным спектром восстановителей. Фундаментально установлено два основных метода восстановления: химическое и физическое [1]. В рамках настоящей работы проведено химическое восстановление монослойного оксида графена (ChearTubes, США), гуминовыми веществами различного класса.

Цель данной работы была в определении оптимальных условий восстановления оксида графена гуминовыми веществами. Восстановление проводили фульвокислотами торфа, а также гуминовыми кислотами угля. Для этого к водным суспензиям оксида графена концентрации 3 г/л добавляли растворы гуминовых веществ концентраций 1,74 г/л и 4,1 г/л. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до  $90^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при данной температуре в течение 3 часов, затем центрифугировали при 21000 об./мин после остывания до комнатной температуры. Отбирали надосадочный раствор и промывали осадок водным раствором NaOH (0,005M) с последующим центрифугированием и 3-х кратным промыванием дистиллированной водой. Полученные препараты анализировали с помощью Рамановской спектроскопии. О процессе восстановления судили по отношению интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния в области  $1350\text{ см}^{-1}$  ( $I_D$  мода) и  $1580\text{ см}^{-1}$  ( $I_G$  мода).

Количество сорбированных гуминовых веществ на поверхности оксида графена определяли с применением меченных тритием гуминовых веществ. Для восстановленного оксида графена гуминовыми кислотами было показано, что значение отношения интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния ( $I_D/I_G$ ) уменьшилось на 43% от первоначального значения контрольного образца, что свидетельствует о протекании процесса восстановления.

## Литература

[1] De Silva K.K.H., et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // *Carbon*. 2017. Vol. 119. P. 190–199.

**Синтез фосфорсодержащих соединений со структурой поллуцита, исследование свойств и получение керамики на их основе для иммобилизации цезия**

***Васильева А.А., Трошин А.Н.***

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: [vasileva\\_anastasia\\_94@list.ru](mailto:vasileva_anastasia_94@list.ru)*

Для иммобилизации цезия развитие получают силикатные и фосфатные формы - аналоги минерала поллуцита: водный алюмосиликат натрия и цезия состава  $(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$ . Выбор для этой цели силикатных и фосфатных систем обусловлен тем, что они являются наиболее представительными в породах земной коры.

Интерес представляют Р-содержащие соединения, т.к. низкая температура рекристаллизации, устойчивость к радиационному воздействию и низкая растворимость в воде даже при высоком содержании радионуклидов выгодно отличает их от известных кристаллических матриц. Кроме того, при переработке облученного ядерного топлива отходы могут содержать до 15 вес. %  $P_2O_5$ . Это обусловлено использованием экстракционного процесса с применением трибутилфосфата (PUREX - процесс). Поэтому при формировании матриц может использоваться фосфор, присутствующий в ВАО: принцип «отходы в отходы».

В настоящей работе в качестве форм консолидации цезия изучали Р-содержащие соединения ряда  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , где  $A = Na, K, Rb$ ;  $R = B, Al, Fe$ ;  $0 \leq x \leq 1$ . Их синтезировали в виде порошков золь-гель методом с последующим поэтапным нагреванием при температурах от 600 °С до 800 °С, время термостатирования на каждой стадии 20 ч.

Методами ДСК установили температуры фазообразования: 600-800°С. По данным РФА фазы кристаллизовались в кубической сингонии с пр.гр.  $I4_132$ . Установили границы изоморфного замещения: 1)  $0 \leq x \leq 0.5$  для  $A = Na$  и  $R = B, Al, Fe$ ;  $A = K$  и  $R = Al, Fe$ ; 2)  $0 \leq x \leq 0.75$  для  $A = K$  и  $R = B$ ; 3)  $0 \leq x \leq 1$  для  $A = Rb$  и  $R = B, Al, Fe$ .

С помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеноспектрального микроанализа (РМА) рассчитали экспериментальные составы полученных соединений, которые практически не отличались от ожидаемых.

Методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (SPS) из порошков синтезировали образцы керамики и ее охарактеризовали. Достигнутые значения относительной плотности составили 98–99.5 % при температуре спекания  $T = 700 - 960$  °С и продолжительности  $t = 3 - 5$  мин. Провели гидролитические испытания полученных керамик.

## Квантово-химическое моделирование комплексообразования в системе металл-лиганд для Eu(III) и Tb(III)

**Волкова А.В., Митрофанов А.А.**

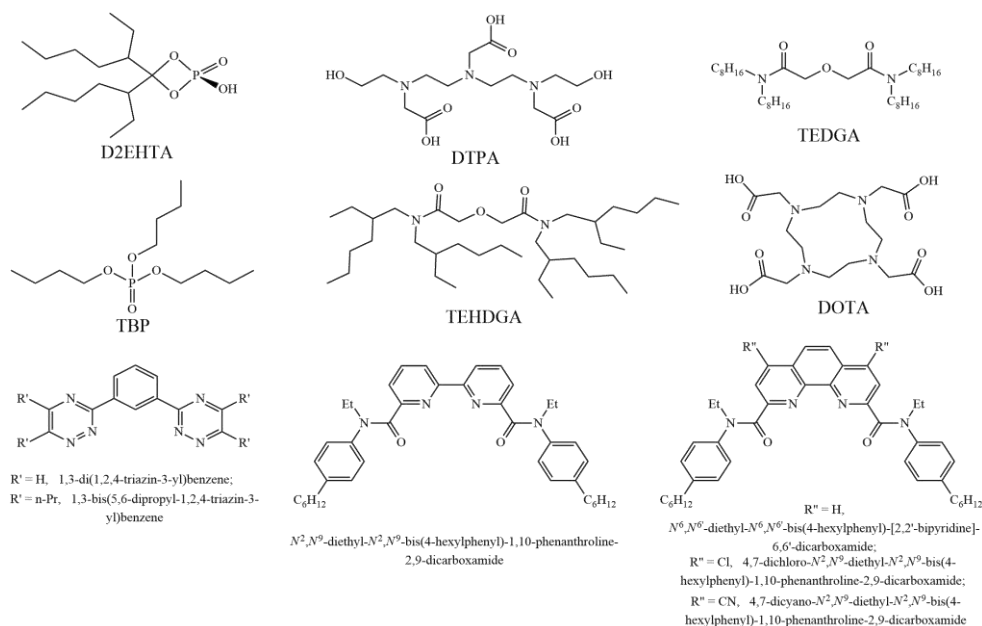
*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: annvolkova96@gmail.com*

Одна из основных проблем атомной энергетики связана с большим количеством радиоактивных отходов. Современные перерабатывающие технологии ОЯТ генерируют значительные объемы жидких высокоактивных отходов, содержащих большие количества различных нуклидов. Возникает проблема выделения из них f-элементов: Am, Cm, наиболее эффективным подходом к решению которой являются экстракционные методы.

Целью данной работы является подбор метода, требующего минимальных затрат вычислительных ресурсов, который позволит смоделировать экспериментальные данные комплексообразования экстрагента с лантаноидами. На данном этапе работы исследовалось комплексообразование лантаноидов Eu(III) и Tb(III).

В качестве лигандов были выбраны:



Используемые методы: полуэмпирический (PM7), DFT с релятивистскими потенциалами, DFT с релятивистским гамильтонианом и полноэлектронными базисами. Используемые программы: MOPAC, Orca. В работе проведено сравнение рассчитанных геометрических параметров лигандов и комплексов полуэмпирическими методами и методом DFT. Рассчитаны энергии связывания металлов с лигандом, проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

## Наноалмазы как носители $^{211}\text{Pb}$ – терапевтического *in vivo* генератора $^{211}\text{Bi}$

Гаращенко Б.Л.<sup>1</sup>, Яковлев Р.Ю.<sup>1,2,3</sup>, Корсакова В.А.<sup>4</sup>

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

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - Рязанский государственный медицинский университет им. И.П. Павлова, Рязань, Россия

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

E-mail: bogdan@garashchenko.ru

Основой разработки и создания высокоэффективных радиофармацевтических препаратов (РФП) является выбор радионуклидов с оптимальными ядерно-физическими характеристиками и их носителей, среди которых важное место может занять наноалмаз. Это связано с его доступностью в промышленном масштабе, уникальным набором физико-химических свойств наноалмаза – сверхмалый размер первичных частиц (4-5 нм), высокоразвитая удельная поверхность (250-400 м<sup>2</sup>/г), наличие на поверхности функциональных групп, а также радиационная стойкость, биосовместимость, нетоксичность и возможность преимущественного накопления в опухоли [1]. Создание РФП на основе частиц наноалмаза с модифицированной поверхностью подразумевает возможность получать наночастицы с заданными размерами и программируемой скоростью десорбции радионуклида в организме, сорбировать радионуклиды в различных химических состояниях, удерживать их на поверхности и обеспечивать адресную доставку.

В работе была изучена сорбция на поверхности модифицированных наноалмазов  $^{211}\text{Pb}$ , который рассматривается как перспективный терапевтический *in vivo* генератор  $^{211}\text{Bi}$  [2]. Подобраны оптимальные условия практически полного извлечения (до 99 %)  $^{211}\text{Pb}$  из водных и физиологических растворов на наноалмазах с привитыми ЭДТА и производными аминокислот в физиологически приемлемом диапазоне pH (6.3 – 7.4).

### Литература

- [1]. Chow, E.K., Zhang, X.-Q., Chen, M., Lam, R., Robinson, E., Huang, H., Schaffer, D., Osawa, E., Goga, A., Ho, D. // Sci. Transl. Med. 2011, Vol. 3. p. 73ra21.
- [2]. Guseva, L.I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009, Vol. 281, №. 3. p. 577.



**Формы  $Np(V)$  и  $U(VI)$  в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных  
отходов**

**Гусев И.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: igusev97@mail.ru*

Одной из актуальных проблем ядерной энергетики является разработка методов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) и их захоронения. Современная концепция, принятая в России, заключается в долгосрочной безопасной изоляции ЖРО в глубинных пластах-коллекторах. Пласт-коллектор – это водоносный горизонт пористых пород, отделенный от верхних водоносных горизонтов (в том числе и питьевых) и от биосферы глинистыми водоупорными слоями для предотвращения вертикальной миграции. Известно, что долгоживущие актиниды  $Np(V)$  и  $U(VI)$  связываются с твердой фазой в условиях пласта-коллектора при pH 4-7. При этом остается не выясненным механизм их связывания и роль продуктов гидролиза катионов ЖРО и песков пласта-коллектора в нем. Таким образом, целью данной работы является определение закономерностей поведения и распределения по формам  $Np(V)$  и  $U(VI)$  в условиях пласта-коллектора ЖРО.

Для этого были проведены эксперименты в гидротермальных условиях (150°C, 50 ч.), в которых варьировались значения pH, присутствие кварца, глины и самих песков пласта-коллектора. Для определения формы нахождения актинидов было проведено кислотное выщелачивание при pH=1,3 и последовательное выщелачивание по методике Тессера.

Для  $U(VI)$  было выяснено, 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, образующимися в результате реакций направленного гидролиза компонентов ЖРО, степень десорбции не превышает 30% (более 5 мес.) Из последовательного выщелачивания видно, что основной формой нахождения урана является нерастворимый остаток. В случае  $Np(V)$ , при кислотном выщелачивании, аналогичный  $U(VI)$  процент десорбции достигается за более короткий промежуток времени (менее недели), что можно объяснить более слабым связыванием актинида с твердой фазой. Также даже при комнатной температуре без изменения pH для нептуния характерна десорбция. Последовательное выщелачивание нептуния показало, что он еще в большей степени находится в труднорастворимом остатке.

**Влияние раскристаллизации алюмофосфатных стекломатриц  
радиоактивных отходов на их изоляционные свойства**

**Гущина Ю.В.**

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

*Институт химии и проблем устойчивого развития, г. Москва, Россия*

*E-mail: [yuliyagushina@yandex.ru](mailto:yuliyagushina@yandex.ru)*

Ключевой проблемой атомной энергетики являются радиоактивные отходы (РАО), образующиеся в ядерном топливном цикле (ЯТЦ) и накопленные в период реализации оборонных программ. Наиболее сложным представляется вопрос обращения с жидкими высокорadioактивными отходами (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Общеизвестным способом обращения с ВАО является их перевод в устойчивые формы (матрицы), обеспечивающие радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. Такой матрицей для иммобилизации отходов высокой активности, получаемой в промышленных условиях в Российской Федерации, является алюмофосфатное стекло. Однако стёкла метастабильны и кристаллизуются со временем. Поэтому особое значение приобретает оценка долговременного состояния таких матриц при временном хранении и особенно после захоронения.

Для оценки поведения стекломатриц были синтезированы образцы алюмофосфатного стекла трёхчасовым плавлением шихты при 1200°C. В качестве имитаторов отходов введены малоактивный U и стабильные изотопы Cs, Ce, Nd, Sr и Ni. Исследовано влияние процесса кристаллизации стекла под воздействием нагретых паров воды на устойчивость матрицы к выщелачиванию. Состав и структура раскристаллизованного стекла, предварительно обработанного паром, изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV. Составы растворов после контакта с этими образцами исследованы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на соответствующем приборе X-Series II в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН). Установлено, что весь объём исследуемого образца сложен агрегатом новообразованных фаз – Na-Al-фосфатами, Sr-Ln-U-фосфатом, Cs-U-фосфатом, а также бесформенными выделениями аморфного вещества. В выщелате Cs, Sr и Ni находятся в растворённой форме, для редкоземельных элементов (РЗЭ) и U существенную роль в контактном растворе играет коллоидная форма. Эти результаты следует учитывать при прогнозировании долговременного поведения остеклованных высокорadioактивных отходов в подземном хранилище и создании оптимальной системы защитных барьеров.

## **Сорбция Eu(III) на наноразмерных Н-титанатах различной структуры**

**Демина В. О.**

*Студентка*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: lera.seredina@yandex.ru*

Одной из основных проблем современной ядерной энергетики является накопление радионуклидов в окружающей среде вследствие их выбросов во время аварий на атомных электростанциях или перерабатывающих заводах. Во время хранения и переработки отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов в почву и сточные воды, помимо прочих продуктов, могут попадать высокоактивные и токсичные элементы, такие как трансплутониевые актиниды (в основном, америций и кюрий) и лантаниды. Таким образом, необходимы материалы и методы для их эффективного извлечения из сточных и грунтовых вод. Америций и кюрий в условиях окружающей среды находятся в основном в трёхвалентном состоянии и по химическим свойствам схожи с Eu(III). Существуют различные материалы для извлечения этих элементов из водных растворов, однако особое внимание в последнее время привлекли наноразмерные Na,H-титанаты из-за ряда преимуществ этих материалов.

Целью данной работы являлось исследование сорбции Eu(III), как аналога Am(III), на наноразмерных Н-титанатах различной структуры: наностержнях и нанотрубках различной длины, а также наносферулитах. Экстракция радионуклида  $^{152}\text{Eu}$  проводилась в водных растворах при различных значениях pH. Соотношение твёрдого вещества к жидкости составляло 1 г/л во всех экспериментах. Для создания необходимой концентрации были использованы растворы стабильного  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  с меткой  $^{152}\text{Eu}$  ( $T_{1/2} = 13,54$  года). Отделение титанатов с сорбированным европием от экстракта проводилось с помощью центрифуги (40 000g в течение 10 минут). Содержание европия в экстракте определялось методом жидкостной сцинтилляционной спектроскопии.

В результате полное извлечение Eu(III) достигалось для всех исследованных образцов при значениях pH 4 и выше. Для исследования десорбции проводился сдвиг pH образцов в более кислую область. Было показано, что сорбция Eu(III) происходит обратимо. Исследованные Н-титанаты различных наноструктур демонстрируют быструю и эффективную сорбцию трехвалентных лантаноидов из водных растворов. Сорбция Eu(III) сильно зависит от ионной силы, но практически не зависит от структуры Н-титанатов. Эти материалы обладают высоким потенциалом для обеззараживания загрязнённых сточных и грунтовых вод.

## Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоуглерода

Дмитриева А.В.<sup>1,2</sup>, Куликова С.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия

<sup>2</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: [avd.msk11@mail.ru](mailto:avd.msk11@mail.ru)*

В процессе эксплуатации реактора БРЕСТ-ОД-300 в нитридном топливе накапливается радиоуглерод  $^{14}\text{C}$ , имеющий период полураспада 5700 лет. При гидрометаллургической переработке СНУП ОЯТ практически весь образованный  $^{14}\text{C}$  выделяется в газовую фазу в виде диоксида углерода. Улавливание углекислого газа осуществляется водным раствором NaOH в циркуляционном режиме, и далее при регенерации орошающего раствора гидроксида натрия используется гидроксид кальция, на этой стадии образуется карбонат кальция ( $\text{Ca}^{12-14}\text{CO}_3$ ), относящийся к радиоактивным отходам (РАО), которые рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность. Из литературных данных выявлено, что обращение с радиоактивными отходами, содержащими  $^{14}\text{C}$ , с использованием промышленных технологий цементирования и остекловывания, а также высокотемпературной керамизации, не является обоснованным как с технологической, так и экономической точек зрения. Особый интерес представляют низкотемпературные минералоподобные фосфатные материалы, прежде всего, магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – синтетический аналог природного минерала К-струвит.

В работе синтезированы образцы МКФ матрицы с иммобилизованным карбонатом кальция ( $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ ) до 50 масс.%. Показано, что полученные компаунды состоят из основной кристаллической фазы  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , их механическая прочность на сжатие составляет  $22 \pm 5$  МПа, что соответствует НП-019-15 – не менее 4,9 МПа. Унос  $\text{CO}_2$  в течение 14 суток при перемешивании, схватывании и последующем твердении МКФ компаундов составляет не более 3 масс.% от исходного  $\text{CaCO}_3$ . Определена высокая гидролитическая устойчивость образцов: скорость выщелачивания карбонат-иона из МКФ компаундов на 28 сутки контакта с водой составляет не более  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), остальных компонентов компаунда – не превышает  $10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Таким образом, установлено, что МКФ матрица является альтернативным вариантом отверждения РАО, содержащих  $^{14}\text{C}$ .

## **Сорбция Cs, Sr и Am донными осадками Карского моря**

**Дурягина Е.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [lizaeny@mail.ru](mailto: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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) в донных осадках Карского моря и моря Лаптевых. Радиоэкологическая обстановка данных районов оценивается как удовлетворительная. Однако малоизученным остался залив Седова, где активность ТРО составляет до 111,8 ТБк. Образец осадка именно из залива Седова был выбран в качестве объекта исследования сорбционных свойств, ввиду проблемы потенциального загрязнения в случае чрезвычайной ситуации.

Образец был проанализирован на гамма-спектрометре с детектором из сверхчистого германия Canberra GR 3818 ( $^{137}\text{Cs}$  – 49,3 Бк/кг). Жидкостно-сцинтилляционной спектроскопией определена активность  $^{90}\text{Sr}$  (менее 0,5 Бк/кг). Проведены рентгенофлуоресцентный анализ, фракционирование по механическому составу и количественный минеральный анализ пробы. Изученный образец донного осадка представлен алевро-пелитами с редкими крупными обломками плохо-окатанных глинистых сланцев и алевролитов.

С целью определения сорбционных свойств осадка, ряд экспериментов проводился в дистиллированной воде; для определения влияния ионной силы раствора, была смоделирована морская вода, имитирующая состав воды Карского моря. Измерения  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{243}\text{Am}$  проводили с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Tri-Carb 2700TR.

В ходе изучения зависимости сорбции Cs, Sr и Am на донных осадках Карского моря от pH установлен ионообменный механизм сорбции Cs, для Am в морской воде определен механизм комплексообразования, в дистиллированной – ионообменный. Для Sr определены различные механизмы сорбции: для морской воды – ионообменный, для дистиллированной – механизм комплексообразования. Установлена кинетика сорбции: Am - порядка 20 часов, Cs – 2 часа, Sr – менее часа.

Получены изотермы адсорбции для Cs, Sr и Eu (использованного в качестве аналога Am) которые наилучшим образом могут быть описаны уравнением Генри, что является следствием малой степени покрытия поверхности адсорбатом однородной поверхности исследуемого образца.

**Сорбционные свойства бентонитов месторождений 10-й Хутор (Россия) и Катч (Индия) по отношению к Cs(I) и Sr(II)**

**Евсюнина М.В.**

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[mashko-ya-e@mail.ru](mailto:mashko-ya-e@mail.ru)

Из всех этапов ядерно-топливного цикла захоронение высокоактивных отходов (ВАО) и отработанного ядерного топлива является критически важной проблемой, так как они представляют наибольшую опасность для окружающей среды и человека в течение длительного времени (до миллионов лет). В России принята концепция захоронения ВАО в скальные породы с применением глин в качестве одного из защитных барьеров. Изоляция отвержденных ВАО обеспечивается тремя инженерными барьерами – матрицей, консервирующей радионуклиды, прочной коррозионностойкой канистрой (из нержавеющей стали), буфером из слабопроницаемого сорбционного материала (обычно бентонита). Природный защитный барьер – геологическая среда.

Основным компонентом бентонита являются глинистые природные минералы группы смектита, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к катионам металлов и слабой водопроницаемостью, что может быть использовано для создания изолирующих барьеров в местах захоронения радиоактивных отходов. Целью данной работы является определение сорбционных свойств бентонитов разного состава из двух месторождений (10-й Хутор, Россия и Катч, Индия) по отношению к Cs(I) и Sr(II).

Были проведены эксперименты по изучению кинетики сорбции Cs и Sr на бентонитах, по определению зависимости сорбции Cs и Sr от pH и ионной силы. Также были построены изотермы сорбции Cs и Sr на бентонитах. Для этого были приготовлены суспензии бентонитов в деионизованной воде с концентрацией 1 г/л. Для определения удельной радиоактивности растворов использовали жидкостно-сцинтилляционный спектрометр.

Изучение кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  показало, что уже в первые минуты сорбция достигает максимальных значений и слабо меняется со временем. Значения сорбции цезия (~85%) выше, чем значения сорбции стронция (~60%). Равновесие устанавливается достаточно быстро как для Cs, так и для Sr (меньше суток).

Сорбция  $^{90}\text{Sr}$  на бентонитах зависит от pH, причем стронций лучше сорбируется на бентоните Катч. Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  на бентоните «10-й Хутор» не зависит от pH, а на бентоните Катч – зависит. Цезий во всем диапазоне pH лучше сорбируется на бентоните «10-й Хутор». С увеличением ионной силы, сорбция как стронция, так и цезия уменьшается, что может свидетельствовать об ионообменном механизме сорбции.

## Выделение $^{177}\text{Lu}$ из облучённой гамма-квантами гафниевой мишени

*Екатова Т.Ю., Казаков А.Г.*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*taisia.ekatova@protonmail.com*

Лютеций-177 (6,7 сут, 100%  $\beta^-$ ,  $E_{\beta(\text{макс})}$  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  $^{177}\text{Lu}$ : облучение нейтронами  $^{176}\text{Lu}$  (прямой метод) и через реакцию  $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$  (косвенный метод). Оба метода имеют недостатки. В случае прямого метода присутствует носитель и возможно образование долгоживущего  $^{178}\text{Lu}$  (160 сут). Косвенный метод требует обогащения Yb; процесс разделения Yb и Lu сложен и включает в себя много стадий, а сечение ядерной реакции мало.

В данной работе предложен прямой метод получения  $^{177}\text{Lu}$  из облучённого гамма-квантами  $^{178}\text{Hf}$ . Данный способ должен иметь явные преимущества перед существующими: не образуется изотоп  $^{177\text{m}}\text{Lu}$ , отсутствует носитель, а химическое разделение гафния и лютеция не представляет трудностей.

В работе использовали изотопы гафния и лютеция, полученные при облучении гафниевой мишени гамма-квантами с энергией 55 МэВ.

Для разделения Hf и Lu была выбрана экстракционная хроматография на сорбенте Ln resin (Triskem Int). Определены параметры взаимодействия Hf и Lu с сорбентом в среде различных минеральных кислот. Найдены оптимальные условия, при которых без носителя количественно выделяется  $^{177}\text{Lu}$ .

В докладе обсуждаются результаты облучения мишеней на основе природного гафния гамма-квантами; приводятся оптимальные условия разделения Hf и Lu от стадии растворения мишени до получения раствора  $^{177}\text{LuCl}_3$  без носителя.

**Изучение форм нахождения  $^{237}\text{Np}$  в природных объектах методом  
последовательных экстракций**

***Емельянов А.М.***

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

*E-mail: ksander93@mail.ru*

Изучение распределения и форм нахождения  $^{237}\text{Np}$  в объектах окружающей среды представляет большой интерес с точки зрения радиоэкологии этого элемента, отличающегося от других трансуранов большей подвижностью в экосистемах и относительно высокой биологической доступностью для живых организмов. Изотопы Np поступают в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия и ядерных взрывов, проводившихся в мирных целях, формирующих глобальные радиоактивные загрязнения, а также с выбросами и сбросами предприятий ЯТЦ.

Миграция Np в экосистемах определяется преимущественно формами его поступления и нахождения в природных биогеоценозах.

Объектами исследования для изучения форм нахождения нептуния служили горизонты дерново-карбонатной почвы, отобранные в зоне воздействия аварийного взрыва «Кратон-3» (Республика Саха). Были исследованы два образца, взятых с разной глубины (0-4 и 20-30 см) которые изучались как с внесенным нептунием, так и без него. Для извлечения форм нахождения нептуния использовали метод Тисье.

Установлено, что в образцах с искусственным загрязнением основное количество нептуния содержится в органическом веществе - 43% и карбонатах - 26% (0-4 см), а в образце (20-30 см), наибольшее содержание нептуния наблюдалось в обменной фракции - 36%. что соответствует хорошему поглощению нептуния гумусовыми кислотами и хорошим взаимодействием с неспецифическим органическим веществом. В естественных образцах наиболее высокое содержание  $^{237}\text{Np}$  обнаружено в органическом веществе - 75%. По сравнению с искусственно загрязненным горизонтом, содержание органической фракции значительно больше, а количество обменной существенно меньше, что может быть связано с длительным нахождением нептуния в системе и закреплении в органическом веществе.

Определение нептуния проводилось на приборе ЛФФ-5, разработанном в ГЕОХИ РАН, основанном на методе определения актинидов по люминесценции кристаллофосфоров. Предел обнаружения нептуния - 0.3 пг на кристаллофосфоре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-17-01212).



## **Синтез смешанных фосфатов La-U-Sr со структурой монацита**

**Жданов Г.А.**

*МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: gleb.zhdanov98@gmail.com*

Проблема утилизации радиоактивных отходов (РАО) играет значимую роль для атомной промышленности по экологическим и экономическим аспектам. На сегодняшний день технология обращения с РАО предполагает создание нескольких изоляционных барьеров. Первичным служит матрица для иммобилизации РАО, которая должна быть устойчивой к воздействиям температуры, воды и радиации. В настоящее время разработаны и внедрены в промышленность стекольные матрицы, однако они подвержены коррозии и разрушению [1]. На сегодняшний день Международное агентство по атомной энергии рекомендует иммобилизовывать РАО в кристаллические структуры подобные минеральным. Стремления получить стабильные материалы, сходные по свойствам с природными, привели к кристаллическим продуктам, типичным примером которых является монацит, минерал, состоящий из фосфатов редкоземельных элементов.

В данной работе рассмотрена способность включения в кристаллическую решетку монацита ионов урана(IV) и стронция(II). Проведено сравнение двух методик синтеза смешанных фосфатов  $\text{La}_{1-x}(\text{U}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_x\text{PO}_4$  с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в качестве источников фосфатной группы. Показано, что уран может быть эффективно встроен в структуру монацита, до, как минимум, 10 масс. %.

### **Литература**

1. Коновалов С.А., Муратов О.Э. // Доклады 5-й Межд. конф. "Радиационная безопасность: обращение с РАО и ОЯТ". СПб. 2002. С. 249.

**Определение констант устойчивости комплексов меди, цинка и свинца методом  
потенциометрического титрования**

*Замуруева Л.С.*

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

*E-mail: Lyubovzam@mail.ru*

Радионуклиды различных металлов находят широкое применение в диагностике и терапии раковых заболеваний. В настоящее время в области ядерной медицины множество исследований посвящены изотопам меди, изотопы цинка и свинца исследованы меньше, но имеют большой потенциал для применения в медицине. Из изотопов данных элементов наибольший интерес представляют изотопы  $^{64}\text{Cu}$  ( $\beta^+$ ,  $\beta^-$ ,  $T_{1/2} = 12,7$  ч.),  $^{67}\text{Cu}$  ( $\beta^-$ ,  $T_{1/2} = 61,8$  ч) и  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  ( $\beta^-$ , ИТ,  $T_{1/2} = 13,8$  ч),  $^{212}\text{Pb}$  ( $\beta^-$ ,  $T_{1/2} = 10,64$  ч), периоды полураспада которых оптимальны для введения нуклидов в организм, а тип и энергия распадов располагает к применению в диагностике (ПЭТ и ОФЭКТ) и терапии.

Для адресной доставки радионуклидов непосредственно к опухолевым клеткам необходимо связать их с биологическими вектором в составе устойчивого комплекса через хелатный 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 (Lig1) и его производное (Lig2), комплексы которых не исследовались ранее.

Определение констант устойчивости комплексов производились с помощью потенциометрического титрования. Для этого предварительно было проведено титрование лигандов для нахождения констант протонирования ( $\log K(\text{Lig1H}) = 9,4$ ,  $\log K(\text{Lig1H}_2) = 15,3$ ,  $\log K(\text{Lig2H}) = 9,8$ ,  $\log K(\text{Lig2H}_2) = 17,1$ ,  $\log K(\text{Lig2H}_3) = 21,5$ ). С помощью титрования комплексов меди, цинка и свинца с бензотриаза-15-краун-5 определены константы устойчивости комплексов. Расчет константы протонирования лиганда и константы устойчивости комплекса производились с помощью программы HyperQuad.

Значения констант устойчивости комплексов с данными металлами увеличиваются в ряду медь > цинк > свинец, их десятичные логарифмы равны 15,6, 18,3 и 23,4 соответственно. Данные значения констант устойчивости позволяют сказать, что эти комплексы представляют интерес для дальнейших исследований с целью применения их производных в ядерной медицине.

**Влияние смешанных карбонатно-кальциевых комплексов уранила на сорбционное поведение U(VI) в водных растворах при повышенных температурах**

**Зарубин М.П.**

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

[mikzart@gmail.com](mailto:mikzart@gmail.com)

Изучение свойств комплексов урана позволяет строить точные модели его поведения и миграции в окружающей среде, разрабатывать более эффективные методики очистки загрязненных вод и создавать материалы для хранения и захоронения ядерных отходов. В последнее время активно изучается поведение урана на различных коллоидных наночастицах, которые могут значительно влиять на его миграцию. Ввиду распространенности кальция в грунтовых системах одной из распространенных форм урана в области нейтральных и слабощелочных значений pH является смешанный кальциевый комплекс карбоната уранила [1]. Целью настоящей работы является исследование поведения данной формы урана на поверхности наночастиц оксида алюминия при повышенных температурах методами классической флуориметрии и время-разрешенной лазерной флуориметрии (TRILFS).

Сначала были изучены физико-химические свойства смешанных комплексов. Для этого получали одно- и двух-кальциевые смешанные комплексы карбоната уранила, состав которых был подтвержден TRILFS, так как комплексы имели характерные времена жизни люминесценции. Затем проводилось флуориметрическое титрование, в ходе которого в растворах карбоната уранила повышали концентрацию ионов кальция, что приводило к формированию и усилению флуоресценции, появлению характерных пиков (карбонат уранила имеет очень слабый собственный сигнал). Из полученных данных, используя относительные интенсивности, рассчитывались константы образования смешанного комплекса. Для дополнительной проверки полученных результатов проводилось обратная процедура флуориметрического титрования с ЭДТА уже образовавшихся смешанных комплексов. Полученные обоими способами результаты были близки к известным в литературе [2]. Таким же способом рассчитывались константы комплексообразования в диапазоне температур 5-70 °C. Затем проводилось флуориметрическое исследование сорбции смешанного комплекса на наночастицах оксида алюминия в том же диапазоне температур.

Литература:

1. Jun-Yeop Lee, Jong-Il Yun. // Dalton Trans., **2013**, 42, 9862.
2. A. Sh. Saleh, Jun-Yeop Lee, Yongheum Joa, Jong-Il Yun. // J. Env. Rad., **2018**, 182, 63–69.

**Поведение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в процессах миграции  
в почвенно-поглощающем комплексе**

***Захарова Т.С.***

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

*Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: tane4ka4767@yandex.ru*

Поступление радионуклидов в почву, темпы их включения в экологические звенья и пищевые цепи в значительной мере зависят от характера их взаимодействия с почвой и миграционной подвижности. Изучение поведения наиболее опасных радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвенно-поглощающем комплексе является актуальной проблемой.

В работе по рекомендуемым методикам определены основные характеристики почвы, влияющие на процессы миграции радионуклидов, такие как: влагоемкость – гравиметрическим методом; обменная емкость – методом титриметрии; гранулометрический состав – методом ситового анализа; кислотность – методом pH-метрии; органическое вещество – методом спектрофотометрии. Методом инфракрасной спектроскопии выявлено наличие функциональных групп карбоксильных, гидроксильных, ароматических структур гуминовых и фульвокислот, позволяющих молекулам почвы участвовать в сорбционных процессах и вступать в ионные, донорно-акцепторные взаимодействия. Минеральная составляющая почв определена с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа.

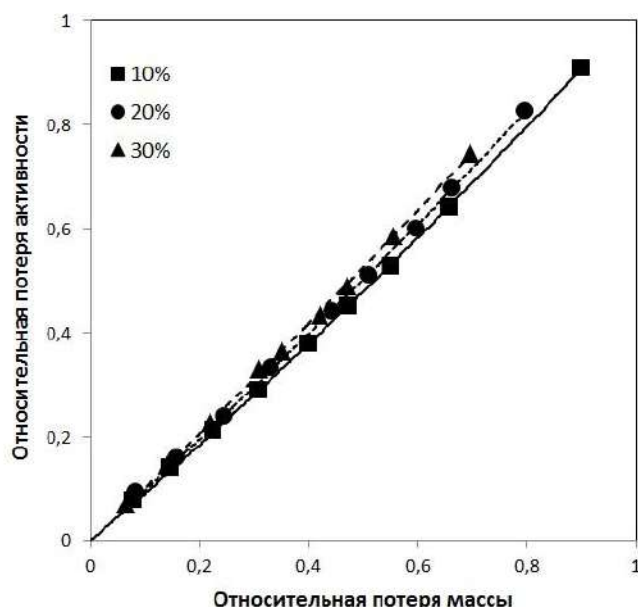
Исследуемая почва характеризуется высоким содержанием гумуса, обменных оснований, радионуклиды в таких почвах фиксируются прочнее. Легкий гранулометрический состав, повышенная кислотность почвенного раствора, избыточная увлажненность и отсутствие глинистых минералов в почве способствуют интенсивной вертикальной миграции радионуклидов. В работе определены сорбционные характеристики почвы в статических условиях в зависимости от диаметра частиц. Почва содержит большое количество кальция, с которым  $^{90}\text{Sr}$  конкурирует и постепенно накапливается.  $^{90}\text{Sr}$  сорбируется почвой в большей степени, чем  $^{137}\text{Cs}$ , наблюдается тенденция к снижению коэффициента распределения с увеличением диаметра частиц почвы.

С использованием закономерностей элюентной и фронтальной хроматографии исследованы процессы вертикальной миграции, выявлены сорбционные характеристики почвенно-поглощающего комплекса в зависимости от pH, солевого фона, форм состояния радионуклидов.

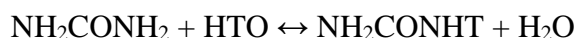
*Выражаю благодарность научному руководителю Недобух Татьяне Алексеевне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

**Термодинамический изотопный эффект трития в растворах мочевины****Звягинцева Т.А., Хорошилова К.Д., Шестаков И.А., Кондакова Ю.В., Сазонов А.Б.***Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: absazonov@mail.ru*

Тритий является биологически значимым радионуклидом. Для оценки дозовой нагрузки, создаваемой излучением инкорпорированного трития, на отдельные клеточные структуры необходимо знать распределение трития между водой и функциональными группами, содержащими азот. Для этого нами были проведены эксперименты с растворами мочевины. Методика проведения эксперимента, анализа и обработки результатов подробно изложена в [1]. Полученные результаты представлены на следующем рисунке, где точки соответствуют экспериментальным данным (293 К), а линии – результатам их обработки.



Квантовохимические расчеты константы равновесия  $K_T$  реакции



были проведены с помощью программы *Firefly* [2]. Результаты представлены в следующей таблице. Можно отметить удовлетворительное согласие экспериментального значения  $K_T$  с результатами неэмпирических расчетов.

Метод	AM1	PM3	SCF RHF	MP-2	Эксперимент
$K_T$ (293 К)	1,58	1,14	1,30	1,31	1,42

**Литература**

- [1] Мариянац А.О., Шестаков И.А., Горшкова О.С., Сазонов А.Б. // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1 (85). С. 80-87.
- [2] Granovsky A.A. Firefly version 8.0.0 //URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. – 2014.

**Очистка питьевой воды от радионуклидов Cs-137 и Sr-90 фильтрами бытового назначения**

***Зенкова К.И.***

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

*Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: kseniya.zenkova@mail.ru*

На сегодняшний день актуальной является проблема очистки питьевой воды, взятой из поверхностных источников, или доочистки воды из централизованных систем водоснабжения в случае возникновения аварийных ситуаций, которые сопровождаются выбросом радионуклидов техногенного происхождения. Одним из вариантов очистки, который можно рассматривать в качестве метода индивидуальной защиты, является применение бытовых фильтров. Наиболее доступными, экономичными и широко распространенными из них являются фильтры-кувшины «Аквафор» и «Барьер», которые и были выбраны для исследования.

Проведено сравнение сорбционных характеристик фильтров бытового назначения «Аквафор» со сменным модулем В100-6 и «Барьер-4» со сменной кассетой Стандарт в условиях эксплуатации по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из водопроводной воды. Определены основные сорбционные характеристики фильтров в статических и динамических условиях (коэффициент распределения, проскок, удерживаемый объем, коэффициент очистки), построены выходные кривые сорбции. Показано, что в рамках ресурса, заявленного производителем (для фильтра «Аквафор» - 300 л), происходит эффективная очистка от радионуклидов цезия (коэффициент очистки – не менее 5) и стронция (коэффициент очистки – не менее 10). Фильтр «Барьер» оказался более эффективным для очистки от радионуклидов стронция, чем цезия. Применение данного фильтра позволяет снизить активности  $^{137}\text{Cs}$  в 2,5 раза и  $^{90}\text{Sr}$  в 5,5 раза при очистке 50 л питьевой воды. Сравнение сорбционных характеристик фильтров (проскок, коэффициент очистки) показывает, что при одинаковом пропущенном объеме фильтр «Аквафор» проявляет лучшие сорбционные свойства по отношению как к радионуклидам цезия, так и стронция.

В ходе проведенного исследования было установлено, что для заявленной цели работы могут быть рекомендованы оба фильтра, они способны эффективно очищать загрязненную воду объемом до 50 – 100 литров в зависимости от уровня загрязнения.

*Выражаю благодарность научному руководителю Недобух Татьяне Алексеевне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

**Мессбауэровская диагностика продуктов взаимодействия  
металлического железа с нитратами натрия и калия**

***Зорин И.В.***

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

*E-mail: zorin\_igor@list.ru*

Перспективным методом получения различных неорганических соединений и материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Этот метод отличает высокая технологичность, простота в управлении и низкая стоимость требуемого оборудования и реагентов. Ранее в [1] была описана технология получения соединений, содержащих железо в высоких степенях окисления (+4, +5, +6) методом СВС. По данной методике возможен синтез материалов позволяющих после выщелачивания водой получать растворы ферратов с различными, в зависимости от составов исходных смесей реагентов, концентрациями. В настоящей работе изучали зависимость от относительного содержания щелочных металлов состава продуктов СВС при взаимодействии металлического железа со смесью нитратов натрия и калия, а также выход феррат-ионов при выщелачивании продуктов СВС. Для этого в работе методом мессбауэровской спектроскопии исследовали продукты взаимодействия смеси нитратов щелочных металлов с избыточным количеством металлического железа. Относительное содержание солей натрия и калия при этом варьировали с шагом не более 10% при сохранении общего содержания нитрат-ионов. Мессбауэровские спектры полученные при комнатной температуре для продуктов СВС всех образцов содержат компоненты относящиеся как к исходному металлическому железу, так и к соединениям железа в степенях окисления от +2 до +4. Относительное содержание соединений железа (+4) в образцах составляло от 1.0 до 14.7%. Выщелачивание полученных продуктов СВС приводит к диспропорционированию соединений железа (+4) до (+6) и (+3) с образованием фиолетовых растворов феррата (+6) отличающихся наличием характеристичных полос поглощения при 510 и 800 нм. По данным спектрофотометрического анализа в работе определена зависимость выхода феррат-ионов от относительного содержания щелочных металлов в исходных прекурсорах.

*[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.*

*Работа выполнена на кафедрах радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством Панкратова Д.А.*

**Исследование возможностей применения  $^{64,67}\text{Cu}$  и  $^{69\text{m}}\text{Zn}$ , как  
радионуклидов в ядерной медицине**

***Иванов И.А.***

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

*E-mail: [ivig4@yandex.ru](mailto:ivig4@yandex.ru)*

Радиофармацевтические препараты являются одними из ключевых способов борьбы с острыми лейкозами наряду с химиотерапией. Комбинация обоих терапевтических методов может повысить эффективность лечения. Одной из ключевых задач такого лечения является снижение побочных эффектов от действия препаратов и радиации на организм. Более интересным является объединение в одном препарате химио- и радио-терапевтических свойств, а также использование приемов тераностики. При этом остается важным как вопрос пролонгации действия препаратов, так и разработка способов их доставки в опухолевые ткани (таргетная терапия).

В данной работе рассмотрена возможность применения радионуклидов  $^{64,67}\text{Cu}$  и  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  (изотопы имеют разные радиофармацевтические возможности) в виде комплексов с 2-аминопиримидином (2-AP), 2-аминопиримидин салицилатом (2-APS) и N(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамидом. В качестве носителей меченых комплексов опробованы различные формы гидроксиапатита, а также гели карбоксиметилцеллюлозы. Эти носители отличаются низкой токсичностью. Способы получения гидроксиапатита позволяют управлять его удельной поверхностью, размером и формой кристаллов. Карбоксиметилцеллюлоза (СМС) широко используется в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. В водных растворах макромолекула СМС образует клубок, во внутреннее пространство которого проникают и удерживаются и катионы металлов, и их лиганды.

Экспериментально получено распределение радиоизотопов цинка на модели мыши. Исследована цитотоксичность СМС и СМС со встроенными в структуру катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и N(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамидом по отношению к лейкозным клеточным линиям.



## **Фазовый и изотопный эффекты бора в системах жидкость - жидкость**

**Иванов П.И.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,*

*Кафедра технологии изотопов и водородной энергетики, Москва, Россия*

*freman.doc@mail.ru*

Стабильные изотопы бора имеют широкое применение в современной ядерной энергетике [1]. Имеющиеся промышленные технологии разделения изотопов бора основаны на методах ректификации и химического изотопного обмена в системах газ-жидкость с использованием трифторида бора  $\text{BF}_3$  и массообменных аппаратов вертикального типа. Применение систем жидкость-жидкость с использованием борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в центробежных экстракторах может служить более экологичной и экономичной альтернативой имеющимся методам. В данной работе изучено фазовое и изотопное равновесие в системах, в которых в качестве одной из фаз используется водный раствор борной кислоты, а в качестве второй фазы – трибутилфосфат и триоктиламин. Для изучения данных систем были специально разработаны методики изотопного [2] и элементного [3] анализов. Полученные значения коэффициентов разделения изотопов бора в системах жидкость-жидкость указывают на конкурентоспособность с промышленными технологиями, причем наблюдаемые изотопные эффекты для жидкость-жидкостных систем наблюдаются при комнатной температуре.

*Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.*

### **Литература**

- [1] Рисованный В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П., Гусева Т.М. Бор в ядерной технике. – Димитровград: НИИАР, 2003. – 345 с.
- [2] Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, №. 6. С. 56-58.
- [3] Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Макеева К.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, №. 6. С. 86-88.

**Связывание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с конъюгатом простатического специфического  
мембранного антигена**

***Калмыкова Т.П.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [taisja2906@rambler.ru](mailto:taisja2906@rambler.ru)*

Радиофармпрепараты на основе простатического мембранного антигена (ПСМА) являются одними из наиболее эффективных средств для диагностики и лечения рака предстательной железы (РПЖ). Молекула ПСМА – это маркер, который позволяет за счет повышенной экспрессии рецепторов на него точно визуализировать опухоли практически всех видов РПЖ, а также метастазов небольшого размера. Таким образом, ПСМА является идеальным биологическим вектором для радионуклидной визуализации, методом ПЭТ-диагностики ( $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ), а также терапии РПЖ ( $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ). Достоинствами радиофармпрепаратов на основе ПСМА являются благоприятная фармакокинетика, высокое накопление в опухоли и быстрое выведение из организма.

В нашей работе мы использовали ПСМА-NODAGA, а также ПСМА-DOTA, синтезированные на кафедре органической химии МГУ. Связывание катионов металлов с лигандами исследовали с использованием перхлоратов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ .

В видимой и УФ – областях ПСМА не дает полос поглощения, при изменении pH, а также в комплексах ПСМА с  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ , наблюдается низкая экстинкция. При этом, в комплексе ПСМА с  $\text{Cu}^{2+}$ , по сравнению со спектром исходного лиганда наблюдается увеличение значения оптической плотности при 263 нм.

Для контроля качества использовался метод ВЭЖХ, для образцов ПСМА-NODAGA с  $\text{Cu}^{2+}$ , измерения проводились по двум длинам волн – 263 нм и 210 нм. Для выбора оптимального режима выделения комплекса использовались различные элюенты: ацетонитрил –  $\text{H}_2\text{O}$ , ацетонитрил – 0,1% ТФУ в  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1% ТФУ в ацетонитриле – 0,1% ТФУ в  $\text{H}_2\text{O}$ . Как наиболее оптимальный был выбран градиентный режим, где элюентами являются: 0,1% ТФУ в  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетонитрил, время выхода составило 6,9 мин.

# Последовательное выщелачивание $^{137}\text{Cs}$ и $^{241}\text{Am}$ из донных осадков водоема В-17 ПО "Маяк"

**Кангина О. А.**

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

E-mail: [kangina1998@mail.ru](mailto:kangina1998@mail.ru)

Производственное объединение «Маяк» (г. Озерск, Челябинская область) было первым предприятием в СССР по производству оружейного плутония. С 1949 г. жидкие радиоактивные отходы среднего уровня активности сбрасывались в близлежащие водоемы. Водоем В-17 («Старое Болото») в настоящее время используется для хранения средне- и низкоактивных отходов. Целью исследования было определить формы нахождения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  и степень их подвижности в донных осадках водоема В-17.

Для последовательного выщелачивания радионуклидов использовали два метода: метод Тессьера и комбинированный метод. В методах исследовали пять фракций: обменная ( $\text{MgCl}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), связанная с органикой ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOCl}$ ), карбонатная ( $\text{NaOAc}/\text{HOAc}$ ), железо-марганцевые оксиды ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) и нерастворимая. Соотношение «осадок:раствор»=1:20 (0,05г:1мл). Раствор от осадка отделяли центрифугированием (эппендорф: 21000 обор/10 мин, флакон: 16000 обор/25 мин). Активность выщелоченного  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  определяли в соответствующем растворе с помощью  $\gamma$ -спектрометра GC 3818 (HPGe CANBERRA) (таблица 1).

Большая часть  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  по методу Тессьера обнаружена в нерастворимой фракции, это может указывать на то, что основной механизм их сорбции в донные осадки – встраивание в кристаллическую решетку глинистых минералов. Комбинированный метод не показал однозначных результатов, что указывает на значимость выбора реагентов и порядок их использования.

Таблица 1. Содержание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$

Фракция	Метод Тессьера		Комбинированный метод	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{241}\text{Am}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{241}\text{Am}$
Обменная	0,9%	0,1%	3,1%	0,0%
Органика	5,6%	1,3%	48,3%	0,0%
Карбонатная	10,3%	5,2%	2,8%	20,9%
Оксиды Fe-Mn	0,9%	7,5%	2,7%	21,1%
Нерастворимая	33,5%	43,2%	15,6%	7,9%

## Мониторинг объемной активности радона в детских учреждениях города Лермонтов

*Карл Л.Э.*

*Российский Университет Дружбы Народов, экологический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: lidiakarl@yandex.ru*

Природные источники ионизирующего излучения (ПИИИ) вносят наибольший вклад в суммарную дозу облучения населения. Основным из них является радиоактивный газ радон ( $^{222}\text{Rn}$ ) и продукты его распада. Дети являются критической группой населения при облучении  $^{222}\text{Rn}$ .

В данной работе представлены результаты мониторинга объемной активности радона интегральным методом измерения в помещениях 17 детских учреждений города Лермонтов. Работа проводилась на базе ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России. В качестве основного средства измерений использовались пассивные экспозиметры РЭИ-4 из комплекта аппаратуры «ТРЕК-РЭИ-1М», размещаемые в обследуемых помещениях на 2 – 4 месяца в теплый и отопительный сезон года.

**Результаты обследования** показали, что среднегодовые значения  $\text{ЭРОA}_{\text{Rn}}$  меняются от 60 до 970 Бк/м<sup>3</sup> и превысили 200 Бк/м<sup>3</sup> в 14 из 17 зданий детских учреждений. Среднее значение  $\text{ЭРОA}_{\text{Rn}}$  за отопительный период составило 321 Бк/м<sup>3</sup>, за теплый период – 242 Бк/м<sup>3</sup>.

Для гигиенической оценки помещений было рассчитано среднегодовое значение дозы внутреннего облучения от радона. Оно составило 9 мЗв/год. Согласно ОСПОРБ 99-2010, если значения эффективных доз облучения от всех основных природных источников излучения от 5 до 10 мЗв/год, то – облучение населения является повышенным.

По полученным значениям в помещениях были составлены схемы распределения  $\text{OA}_{\text{Rn}}$  с целью выявления причин повышенного содержания радона и характера его распределения по зданию. Из результатов обследований следует ряд выводов, в частности:

- нормативное значение  $\text{ЭРОA}_{\text{Rn}}$  на первых этажах зданий превышено в 25 % помещений, на вторых этажах - в 10 %, и на третьих – в 4%;
- в зданиях без подвала среднее значение  $\text{ЭРОA}_{\text{Rn}}$  выше в 1,3 раза, чем в зданиях с подвалом; при этом доля помещений с превышением нормативного значения  $\text{ЭРОA}_{\text{Rn}}$  составляет около 40 %;
- среднегодовая эффективная доза во многих обследованных помещениях превышает 10 – 15 мЗв/год; среднее значение в ряде зданий превышает 5 мЗв/год;
- выявлены здания, нуждающиеся в проведении углубленных обследований с целью планирования радонозащитных мероприятий.

## **Оценка радиационной обстановки на территории некоторых районов Орловской области**

***Кириллова А.Д.***

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

*E-mail: sashak1994@mail.ru*

В результате аварии на Чернобыльской АЭС территория Орловской области подверглась радиоактивному загрязнению. Основным радионуклидом, представляющим опасность для человека, является Cs-137. Из почвы радиоцезий поступает в растения, далее переходит в животных, а затем в организм человека.

Цель работы – исследовать подвергшиеся радиоактивному загрязнению некоторые районы Орловской области.

Задачи работы:

- 1) Измерить уровень МАЭД в различных районах Орловской области.
- 2) Провести гамма-спектрометрический анализ отобранных образцов почвы.

Объект исследования – Орловская область (Дмитровский, Болховский, Залогощенский районы). Для исследования содержания техногенных радионуклидов в почве нами были выбраны 4 точки, которые расположены на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению различного уровня (от 1 до 5 Ки/км<sup>2</sup>; от 5 до 15 Ки/км<sup>2</sup>).

Измерения мощности амбиентного эквивалента дозы (МАЭД) проводили на высоте 1,0 м и 10 см над поверхностью земли с помощью дозиметра ДРГ-08А «Скаут». Измерения активности радионуклидов в счётных образцах проводили при помощи гамма-спектрометра с ПО «Прогресс».

Проведенные измерения показали, что во всех исследуемых точках МАЭД гамма-излучения не превышает значения в  $0,23 \pm 15\%$  мкЗв/ч.

Содержание в почве Cs-137 варьируется в зависимости от места расположения точки отбора проб. Наибольшее значение содержания Cs-137 в почве выявлено в точке №1 - д. Васильевка.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.б.н. Кулиевой Г.А., а также к.г.-м.н. Березкину В.Ю., Щербиной Е.А., сотрудникам кафедры радиэкологии и экотоксикологии факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова.

# Использование $^{11}\text{C}$ -метилирования и $^{18}\text{F}$ -фторэтилирования в синтезе меченых 4-*O*-алкилхонокиолов, потенциальных ПЭТ радиотрейсеров для визуализации нейровоспаления

Киселева М.М.

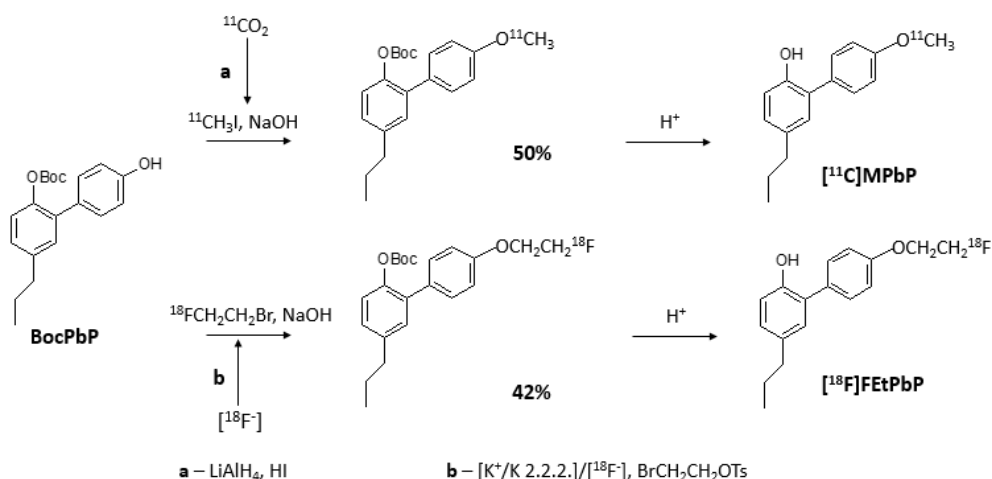
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

[mariakis94@mail.ru](mailto:mariakis94@mail.ru)

Изучение механизмов повреждения нейронов представляет собой актуальную проблему патофизиологии, биохимии, молекулярной медицины. Одним из ключевых механизмов процессов нейродегенерации, как хронической (болезни Альцгеймера, Паркинсона, Хантингтона, рассеянный склероз), так и острой (ишемический инсульт, эпилепсия, травма) является нейровоспаление.

**Цель работы** – создание нового класса радиофармпрепаратов на основе структуры природного неолигнана 4-*O*-метилхонокиола (MX), меченных короткоживущими изотопами фтор-18 ( $T_{1/2} = 119,7$  мин) и углерод-11 ( $T_{1/2} = 20,38$  мин), а также фармакологическая оценка их противовоспалительного действия.

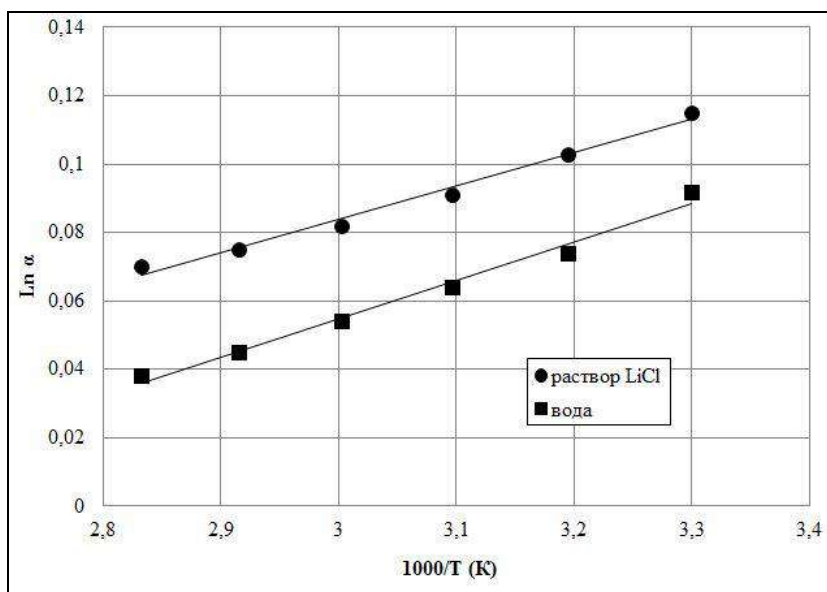
**Результаты.** Впервые получены меченные углеродом-11 и фтором-18 аналоги MX [ $^{11}\text{C}$ ]MPbP и [ $^{18}\text{F}$ ]FetPbP путем  $^{11}\text{C}$ -метилирования и  $^{18}\text{F}$ -фторэтилирования бифенольного соединения с ВОС-защитной группой (BocPbP).



Противовоспалительная активность нерадиоактивного аналога MPbP подтверждена на модели каррагенинового отека лапы у лабораторных мышей путем сравнения с целекоксибом, селективным ингибитором циклооксигеназой 2 (COX-2). При этом не было выявлено существенных различий в их эффективности. Работа выполнена в лаборатории радиохимии ФГБУН Института мозга человека им. Н.П.Бехтерева РАН при сотрудничестве с ФГБУ «НИИ гриппа» МЗ РФ.

**Термодинамический изотопный эффект трития в растворе хлорида лития****Хорошилова К.Д., Кондакова Ю.В.***Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: yulyochick@mail.ru*

Тритий – мягкий  $\beta$ -излучатель, легко обменивающийся с водородосодержащими соединениями, входящими в состав живых клеток, и вызывающий генетические изменения. 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. В связи с этим нами было исследовано изотопное равновесие трития в системе «водяной пар – водный раствор LiCl» при различных температурах  $T$ . Полученные значения коэффициента разделения  $\alpha$  при концентрации LiCl 5% 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  $\epsilon = \alpha - 1$  для раствора соли при 70-80 °С оказывается в два раза больше, чем для чистой воды [1]. Причина такого эффекта – дополнительные электростатические и обменные взаимодействия растворенных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  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.

**Литература**

[1] Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: ИздАТ, 2000. С.189.

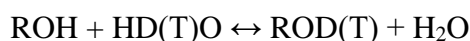
## Гомогенное изотопное равновесие дейтерия и трития в растворах углеводов

Королева В.С., Шестаков И.А.

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

E-mail: [absazonov@mail.ru](mailto:absazonov@mail.ru)

Изотопы водорода обладают наиболее ярко выраженными равновесными эффектами по сравнению с другими элементами периодической системы. Представляет интерес выяснить, каким образом эти изотопы, главным образом радиоактивный тритий, распределяются в живых клетках и насколько правомерно считать это распределение равномерным. В связи с этим в данной работе изучалось распределение дейтерия и трития между водой и молекулами некоторых растворимых углеводов (фруктозы, глюкозы и сахарозы) в зависимости от температуры и концентрации. Эксперимент проводился методом частичного испарения воды из раствора на ротационном испарителе. По результатам определения констант равновесия  $K_D$  и  $K_T$  реакций



были получены следующие закономерности: дейтерий практически не концентрируется в молекулах углеводов:  $K_D = 0,85\text{--}0,95$  для фруктозы,  $1,05\text{--}1,1$  для глюкозы и  $0,95\text{--}1,1$  для сахарозы). Наблюдается слабая зависимость  $K_D$  от концентрации углевода, а также от температуры:  $d\ln K_D/dT < 0$ ;  $\Delta H \approx -0,5$  кДж/моль. В случае трития концентрационная зависимость более существенна. Так,  $K_T = 1,2\text{--}1,3$  для раствора сахарозы с концентрацией 50%, в то время как для 40%-го раствора  $K_T = 1,6\text{--}1,7$ , хотя температурная зависимость в обоих случаях остается слабой.

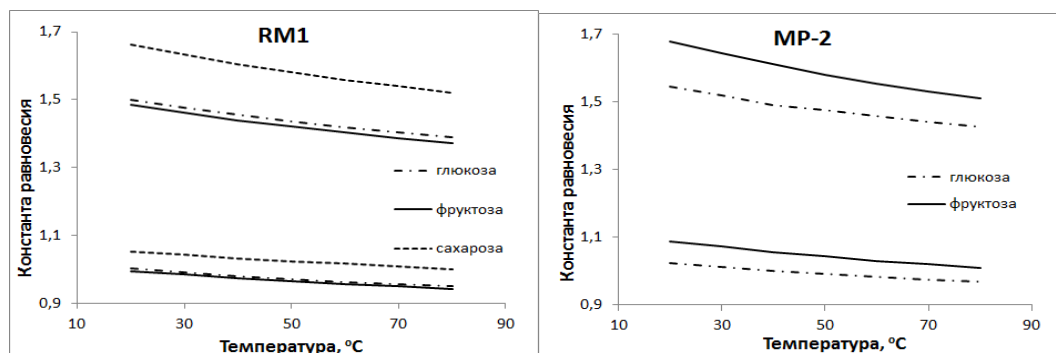


Рис.1 Расчетные зависимости констант изотопного обмена от температуры.

Квантовохимические расчеты констант равновесия изотопного обмена проводились с помощью программы Firefly. Расчеты проводились методами MP-2 (*ab initio*) и RM1 (полуэмпирический). Можно отметить, что оба метода дают значения констант равновесия, которые попадают в экспериментальный интервал (Рис.1).



## Долгоживущие радионуклиды при производстве радиофармпрепаратов на основе $^{18}\text{F}$

**Крот В.О., Свердлов Р.Л., Бринкевич С.Д.**

*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

*e-mail: [crot.vadik@yandex.ru](mailto:crot.vadik@yandex.ru)*

В Республиканском центре позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) на базе РНПЦ ОМР им. Н.Н. Александрова (Минск, Республика Беларусь) с октября 2015 ежедневно производятся  $[^{18}\text{F}]$ фтордезоксиглюкоза,  $[^{18}\text{F}]$ фторхолин и другие меченые  $^{18}\text{F}$  соединения. В процессе наработки радионуклида по реакции  $^{18}\text{O}(\text{p};\text{n})^{18}\text{F}$  при облучении  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  высокоэнергетическими протонами (18 МэВ) происходит активация мишени, в следствие чего наблюдается загрязнение долгоживущими ( $T_{1/2}$  от 5 до 312 суток) радионуклидными примесями радиофармпрепаратов, оборудования и расходных материалов [1].

В настоящей работе с целью обеспечения качества радиофармацевтической продукции и снижения дозовых нагрузок на персонал с использованием  $\gamma$ -спектрометрии проведена идентификация долгоживущих радионуклидов и исследовано их распределение между картриджами сорбционной очистки, регенерированной  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  и готовой лекарственной формой меченых  $^{18}\text{F}$  радиофармпрепаратов.

Показано, что  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Mn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$  практически полностью определяют мощность дозы  $\gamma$ -излучения от радиоактивных отходов, образующихся в ходе синтеза. При этом основная доля активности приходится на регенерированную  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ . Со следовыми значениями активности были также обнаружены  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{92\text{m}}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{184}\text{Re}$ ,  $^{183}\text{Re}$ ,  $^{95}\text{Tc}$  и  $^{96}\text{Tc}$ . Выявленные в работе закономерности распределения радионуклидов объяснены с учетом особенностей технологического процесса и химии радионуклидов.

Обнаружено, что радиоизотопный состав облученной  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ , поступающей на синтез, определяется преимущественно условиями работы мишени (длительностью и периодичностью облучения, энергией протонов, интенсивностью и геометрией пучка) и элементарным составом ее окна, а не примесями обогащенной воды или элементарным составом тела мишени. С учетом полученных в работе результатов разработана технология очистки регенерированной  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  методом дистилляции при атмосферном давлении с последующей цементацией кубовых остатков. Показано, что однократная обработка 1М HCl с температурой 60 °С позволяет полностью удалять долгоживущие радионуклиды с поверхности стеклянной посуды.

### Литература

- [1] Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Барановский О.А., Чиж Г.В., Иванюкович А.А. // Мед. физика. 2018. № 1 С. 1-6.

## **Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов**

**Кузенкова А.С.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*Kyznastyia@mail.ru*

Одной из важнейших задач современной ядерной энергетики является разработка недорогих, простых, эффективных и экологических методов обращения с РАО и реабилитация загрязненных радионуклидами территорий. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется перспективным углеродным наноматериалам. Среди них выделяется оксид графена, который обладает двумерной структурой и представляет из себя монослой углерода с различными функциональными кислородсодержащими группами (эпоксидные, гидроксильные, фенольные и др.). Благодаря своей структуре, а также большой площади удельной поверхности ( $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), дешевизне, простоте получения и нетоксичности, оксид графена нашёл применение в самых различных областях.

Целью данной работы является установление сорбционных свойств оксида графена (ОГ) по отношению к  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{232,233}\text{U}$ . Для её достижения были поставлены следующие задачи: изучение механизмов сорбции радионуклидов на образцах оксида графена (ОГ), синтезированных методами Хаммерса (HGO), Броди (BGO) и Тура (TGO); исследование механизмов взаимодействия мембран на основе ОГ с радионуклидами.

Образцы ОГ были синтезированы следующие методами: метод Хаммерса (окисление графита  $\text{KMnO}_4$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$  с последующей промывкой), метод Тура (окисление графита  $\text{KMnO}_4$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с последующей промывкой) и метод Броди (окисление графита  $\text{HNO}_3$  в среде  $\text{NaClO}_3$  с последующей промывкой). Сорбционные тесты (сорбция  $^{241}\text{Am}$  в присутствии конкурирующего катиона  $\text{Al(III)}$ ) показали, что лучшими сорбционными свойствами обладают HGO и TGO, что подтвердилось исследованием зависимости сорбции  $^{241}\text{Am}$  и  $^{232,233}\text{U}$  от pH. Было отмечено, что  $^{137}\text{Cs}$  сорбируется на всех образцах ОГ значительно хуже и сорбция происходит по механизму ионного обмена.

Были проведены эксперименты по исследованию транспорта радионуклидов через мембраны на основе оксида графена, полученных из полиимида под действием лазера (LIG-мембраны). В зависимости от атмосферы синтеза, были получены гидрофильные (атмосфера кислорода) и гидрофобные (атмосфера аргона) мембраны. Смачиваемость поверхность мембран значительно повлияла на пропускную способность  $\text{U(VI)}$ , но не отразилась на пропускании трития.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01279.

**Сорбция радионуклидов на  $\alpha$ -FeOOH: определение влияния насыщения поверхности и протекания конкурирующих реакций**

*Ларина А.И., Неволин Ю.М.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [fenix446@mail.ru](mailto:fenix446@mail.ru)*

Миграция радионуклидов в окружающей среде определяется физико-химическими реакциями, такими как сорбция, комплексообразование и образование малорастворимых соединений. Поэтому для численного моделирования миграции радионуклидов необходимо понимание и описание механизмов данных процессов.

Оксиды/гидроксиды железа являются одними из самых распространенных минералов и обладают высокой сорбционной способностью, в результате чего они могут оказывать значительное влияние на миграционное поведение радионуклидов в окружающей среде. Поэтому целью данной работы является определение закономерностей сорбции радионуклидов на частицах гетита  $\alpha$ -FeOOH для построения термодинамической модели, описывающей данное взаимодействие.

Эксперименты по установлению зависимостей сорбции радионуклидов от его общей концентрации и pH проводились в пластиковых флаконах в растворе 0,1M NaClO<sub>4</sub> при температуре 25°C. Для разделения фаз использовалось центрифугирование, определение концентрации радионуклидов в растворе проводили путем измерения радиоактивности с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра.

В ходе данной работы проведено исследование зависимости сорбции радионуклидов от степени насыщения поверхности: получены изотермы сорбции Eu(III), Np(V) и U(VI) на гетите. Полученные данные были использованы для моделирования процесса сорбции и при расчете констант реакции равновесия сорбционных реакций. Кроме того, были предприняты попытки поиска универсальной модели, описывающей изотермы сорбции для разных радионуклидов. Была также исследована обратимость сорбционных реакций, для чего были проведены эксперименты по выщелачиванию радионуклидов при pH 1,5.

В данной работе было исследовано влияние сорбции катионов (U(VI), Np(V), Th(IV) и Eu(III)) на коллоидную устойчивость частиц гетита при помощи измерения  $\zeta$ -потенциала.

Были проведены эксперименты для систем, наиболее приближенных к реальной жизни: была использована более сложная твердофазная система гетит-кварц, а также было изучено влияние конкурирующих реакций на сорбцию катионов на гетите.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-00049.

**Методика определения урана-235 в теплоносителе 1 контура исследовательского  
ядерного реактора ИВВ-2М**

*Маркова Ж.Д.*

*АО «Институт реакторных материалов», г.Заречный, Свердловская обл.,*

*Российская Федерация*

*E-mail: irm@irmatom.ru*

Концентрация урана в теплоносителе первого контура исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М определяется с помощью метода пластиковых трековых детекторов (ПТД). Этот метод обеспечивает высокую чувствительность и селективность определения урана. Предел обнаружения урана-235 в теплоносителе не превышает значения  $2 \cdot 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup>, а ошибка – 20%.

Расчет значения концентрации урана и других параметров (например, количество разрядных пятен на ПТД, флюенс нейтронов) выполняется вручную, что приводит к увеличению статистической и систематической погрешности результатов.

В настоящее время рассматриваются возможности автоматизации процесса измерений для их облегчения и минимизации субъективного фактора, упрощения расчетов необходимых параметров. Применяются методы фотографирования с оцифровкой ПТД, и апробируются различные компьютерные программы для обработки получаемых изображений (например, SIAMS Photolab).

**Выводы**

1. Метод пластиковых трековых детекторов используется для определения микроколичеств урана-235 в пробах теплоносителя первого контура исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. Метод отличается селективностью по отношению к урану-235 и имеет низкий предел его обнаружения, который составляет  $2 \cdot 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup>;

2. Получены и проанализированы данные о концентрации урана-235 в теплоносителе в период с 2016 по 2017 год. Концентрация урана-235 в анализируемых технологических средах изменялась в достаточно широком диапазоне, но не превышала значения  $3,00 \cdot 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup> (июнь 2017 г.);

3. Для упрощения расчетных операций и уменьшения погрешности определения концентрации урана необходимо совершенствование способов идентификации и счета разрядных пятен с помощью специализированного оборудования и программного обеспечения.

## Комплекс $\text{Bi}^{3+}$ с азкараун-лигандом и DOTA-тетрапептидом

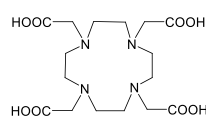
**Матазова Е.В.**

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

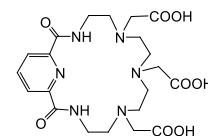
*E-mail: ek.matazova@yandex.ru*

Одним из перспективных радионуклидов для терапии альфа-излучением является  $^{213}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=46$  мин). В качестве хелаторов в настоящее время широко используется азкараун-эфир  $\text{H}_4\text{DOTA}$ . Ранее нами было показано, что азкараун-эфир **L** образует комплексы высокой устойчивости с  $\text{Bi}^{3+}$  при комнатной температуре в отличие от  $\text{H}_4\text{DOTA}$ , в связи с чем одной из целей данной работы стала оценка стабильности комплекса  $^{207}\text{BiL}$  в среде биогенных катионов и сывороточных белков и его биораспределение.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) было показано, что



**H<sub>4</sub>DOTA**



**L**

степень мечения  $>98\%$  достигается уже при  $c(\text{L})=3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , результаты ТСХ в пределах погрешности согласуются с результатами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Было установлено, что в течение, по крайней мере, 1 суток комплекс  $^{207}\text{BiL}$  устойчив в присутствии катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (5 мМ),  $\text{Mg}^{2+}$  (5 мМ),  $\text{Zn}^{2+}$  (0,1мМ), а в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  уже через 15 мин наблюдается диссоциация 70% исходного количества  $^{207}\text{BiL}$ . Устойчивость  $^{207}\text{BiL}$  в сыворотке определяли путём осаждения сывороточных белков этанолом. Было показано, что комплекс  $^{207}\text{BiL}$  более устойчив, чем комплекс  $\text{Bi}^{3+}$  с ациклическим хелатором EDTA, но менее стабилен, чем комплекс с  $\text{H}_4\text{DOTA}$ .

Биораспределение  $^{207}\text{BiEDTA}$  и  $^{207}\text{BiL}$  в здоровых мышах показало в 2-3 раза меньшее накопление  $^{207}\text{BiL}$  во всех органах по сравнению с  $^{207}\text{BiEDTA}$  и быстрое выведение  $^{207}\text{BiL}$  из организма посредством почек, где наблюдалась наибольшая активность  $^{207}\text{BiL}$ .

Одним из путей получения радиофармпрепарата является связывание радионуклида с биологической молекулой, обеспечивающей доставку к раковым клеткам. Ввиду перспективности исследуемого лиганда возможно его конъюгирование с биологическими векторами – пептидами. В качестве такой молекулы может быть использован тетрапептид – производное соматостатина, аналоги которого – октапептиды - уже используются для диагностики и лечения онкологических заболеваний. В первую очередь нами были подобраны условия мечения тетрапептида, конъюгированного с DOTA, катионом  $^{207}\text{Bi}^{3+}$ : 90°C, 30 мин, pH 5-8 – и изучена его устойчивость в сыворотке.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00891.*

**Диагностика методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  процессов зарядовой компенсации в Са-замещенных ортоферритах лутетия**

**Межуев Е.М.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*mezhuevdzeco@gmail.com*

Образцы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  ( $x = 0.003; 0.1; 0.2$ ), содержащие ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в объеме частиц, были синтезированы по модифицированной «цитратной золь-гель методике». Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными и имеют орторомбически искаженную структуру перовскита, пр.гр. *Pbnm*.

Мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  ортоферрита  $\text{Lu}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  при 78 К представляет собой секстет с узкими линиями, отвечающий существованию только одной кристаллографической позиции ионов железа с ненарушенными магнитно-активным и анионным окружениями. Исследование спектров  $^{57}\text{Fe}$  показало, что в образце  $\text{Lu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ , полученном отжигом на воздухе, дефицит заряда, возникающий при замещении  $\text{Lu}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ , компенсируется за счет частичного перехода ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в степень окисления +5. При дальнейшем увеличении значения  $x$  (фаза состава  $\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ) проявился смешанный механизм компенсации, включающий образование, помимо ионов  $\text{Fe}^{5+}$ , кислородных вакансий  $\text{V}_\text{O}$ . Отжиг образца с  $x = 0.1$  в  $\text{H}_2$  при  $400^\circ\text{C}$  привел к восстановлению  $\text{Fe}^{5+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ; в этом случае дефицит заряда  $\text{Ca}^{2+}$  компенсируется за счет образования кислородных вакансий.

Мессбауэровский спектр  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{Lu}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  при 78 К - секстет с узкими линиями, параметры которого ( $H = 149$  кЭ) свидетельствуют о нахождении ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в кристаллографически эквивалентных позициях замещения в подрешетке железа. Замещение  $\text{Lu}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре  $\text{Lu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  привело к появлению второго секстета ( $H = 164$  кЭ). Такое изменение ( $\Delta H = +15$  кЭ) может быть объяснено локальным увеличением угла косвенного обменного взаимодействия в цепочке  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$ , отражающим присутствие по соседству с  $\text{Sn}^{4+}$  более крупного, чем  $\text{Lu}^{3+}$  катиона  $\text{Ca}^{2+}$ . Дефицит заряда катионов  $\text{Ca}^{2+}$  компенсировался избыточным зарядом ионов  $\text{Fe}^{5+}$  на ближайшем возможном от них расстоянии, что проявилось в уменьшении спектрального вклада ассоциатов  $\{7\text{Lu}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+}\}$  до 26% (теоретический вклад  $P_{k=7} = 38\%$ ). Отсутствие влияния ионов  $\text{Fe}^{5+}$  на спектр  $^{119}\text{Sn}$  может быть объяснено тем, что образование цепочек  $\text{Fe}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$  энергетически невыгодно из повышенного (по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$ ) заряда катионов.

## Изучение мечения технецием-99m пептида - производного Exendin

**Ю.А. Митрофанов<sup>1</sup>, А.Я. Марук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*

*E-mail: mitrofanoff.yura@ya.ru*

Пептид Exendin имеет высокое сродство к рецепторам, экспрессируемым на поверхности нейроэндокринных опухолей, что делает его перспективной векторной молекулой для создания диагностических радиофармпрепаратов.

Целью работы является поиск оптимальных условий для мечения производного этого соединения, содержащего 6-гидразинникотиновую кислоту (HYNIC), с помощью <sup>99m</sup>Tc. В соответствии с общепринятой концепцией использования HYNIC [1, 2], в данной работе были использованы трицин (N-[трис(гидроксиметил)этил]глицин) и ЭДДА (этилендиаминдиуксусная кислота) в качестве солигандов. Для восстановления технеция-99m использовался хлорид олова (II).

Было изучено влияние различных факторов на эффективность мечения HYNIC- Exendin технецием-99m (кислотность реакционной среды, концентрации пептида и солиганда, температура проведения процесса). Найдены условия, позволяющие получать меченый пептид с радиохимическим выходом не менее 90%. Изучено хроматографическое поведение исходного пептида и полученных меченых соединений методом ВЭЖХ (время удерживания Exendin и <sup>99m</sup>Tc-HYNIC-ЭДДА/трицин-Exendin составило 5,72 мин и 5,83 мин соответственно). Исследована устойчивость получаемых комплексов в водном растворе и сыворотке телячьей крови: РХЧ остается на уровне 92% в течение 4-х часов.

Полученные комплексы являются многообещающими агентами для создания новых радиофармацевтических препаратов для визуализации инсулинóм с использованием однофотонной эмиссионной компьютерной томографии.

### Литература

- [1] Alberto R. // Comprehensive Coordination Chemistry II. 2004. Vol. 5. P. 127–270.
- [2] King R. C., Surfraz B.-U., Biagini S. C. G. et al. // Dalton Trans. 2007. N 43. P. 4998–5007.

**Комплексообразование катионов меди с лигандами биспидинового типа****Моисеева А.Н.***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [moiseeva.anzhelika94@gmail.com](mailto:moiseeva.anzhelika94@gmail.com)*

В настоящее время изучают возможность применения лигандов биспидинового типа для связывания изотопов Cu-64 (позитронно-эмиссионная томография), Cu-67 (терапия) в ядерной медицине. Эти лиганды демонстрируют хорошие комплексообразующие свойства по отношению к катиону  $\text{Cu}^{2+}$  и отличаются простотой получения, однако в литературе мало данных об их константах комплексообразования, в связи с чем данная работа посвящена изучению комплексообразования катионов меди с лигандами биспидинового типа, включая определение констант комплексообразования и устойчивости в физиологическом растворе.

**Определение**

устойчивости комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с лигандами биспидинового типа L1-L6 проводилось методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования. Результаты представлены в Таблице.

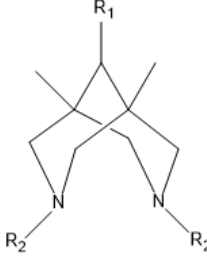
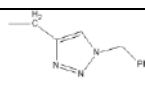
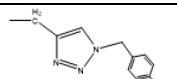
L1		R1= OH; R2= -CH <sub>2</sub> COOH
L2		R1= H; R2= -CH <sub>2</sub> COOH
L3		R1= =O; R2= H
L4		R1= OH; R2= H
L5		R1= =O; R2= 
L6		R1= =O; R2= 

Таблица. Константы устойчивости комплексов меди с исследуемыми лигандами

Лиганд, L	L1	L2	L3	L4	L5	L6
<b>lg(K<sub>уст</sub>[CuL])</b>	14,2±0,05	14,1±0,1	9,2±0,1	11,9±0,1	-	-
<b>lg(K<sub>уст</sub>[CuL<sub>2</sub>])</b>	-	-	-	-	7,9±0,5	8,2±0,8

Полученные значения говорят о том, что наиболее устойчивые комплексы 1:1 образуют лиганды, обладающие карбоксильными группами L1, L2, с которыми далее была изучена устойчивость комплексов с Cu-64, Cu-67 в физиологическом растворе. Для контроля использовали метод тонкослойной хроматографии с последующей автордиографией. Проведённые эксперименты показывают, что комплексы с L1, L2 не диссоциируют в присутствии 0,9% NaCl в течение, по крайней мере, 2 суток.



**Сравнительное исследование взрывопожаробезопасности экстракционных систем на основе амидов дикарбоновых кислот в разбавителе FS-13**

**Никитина Ю.В.<sup>1,2</sup>, Скворцов И. В.<sup>1</sup>, Белова Е.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО РХТУ, г. Москва, Россия

E-mail: nikitina.yulia1616@gmail.com

Один из путей переработки ОЯТ – проведение экстракционных процессов, в которых для выделения минорных актинидов, цезия, стронция и лантанидов из жидких азотнокислых высокоактивных отходов (ВАО) применяются различные модификации UNEX-процесса.

Исследовано влияние ионизирующего излучения на значение нижнего температурного предела распространения пламени для образцов экстракционных систем на основе трех перспективных экстрагентов, а именно ди(N-этил-4-фторанилид)-2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (**1**), ди(N-этил-4-этиланилид)-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (**2**) и ди(N-этил-4-гексиланилид)-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты(**3**) в полярном разбавителе фенилтрифторметилсульфоне (FS-13), облученных ускоренными электронами (доза 0.1 МГр, объем образцов – 10 мл). Экспериментально определены значения нижнего температурного предела распространения пламени для необлученных экстрагентов **1**, **2**, **3**, которые составляют 89, 91,4 и 92,5 °С соответственно, и чистого разбавителя FS-13 - 90,3°С. При растворении в FS-13 значения нижнего температурного предела распространения пламени экстрагентов практически не изменяются.

Установлено, что в условиях проведения экспериментов при нагреве до 95°С происходит интенсивное испарение разбавителя и переход 50% в газовую фазу. Вспышка облученного образца или его самовоспламенение при этом не достигаются. Методом ГХ-МС в газовой фазе обнаружено до 20 % диоксида серы, что свидетельствует о низкой термической стойкости продуктов деструкции разбавителя и объясняет отсутствие воспламенения парогазовой фазы при определении нижнего температурного предела распространения пламени. Основные характеристики пожароопасности, определяющие температурный режим использования горючей жидкости (в отношении исключения воспламенения парогазовой фазы) для разбавителя FS-13, в том числе и облученного, имеют значения значительно выше максимальных рабочих температур технологических операций при регенерации ОЯТ. Следовательно, использование тяжелого разбавителя FS-13 для исследованных диамидов в регламентных условиях проведения экстракционного процесса переработки ВАО не приведет к воспламенению паро-воздушных смесей и экстракционный процесс с использованием разбавителя FS-13 можно считать пожаро-взрывобезопасным.

**Разработка экспресс-метода выделения  $16\alpha$ - $[^{18}\text{F}]$ фтор- $17\beta$ -эстрадиола, радиофармпрепарата для позитронной эмиссионной томографии**

*Николаева В.С.*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [viknik81@yandex.ru](mailto:viknik81@yandex.ru)*

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) – неинвазивный радионуклидный метод функциональной диагностики, который основан на регистрации гамма-квантов, испускаемых радиоизотопом в составе молекулы радиофармацевтического препарата (РФП). Метод ПЭТ применяется для диагностики онкологических заболеваний различной локализации. Известный РФП группы стероидных гормонов,  $16\alpha$ - $[^{18}\text{F}]$ фтор- $17\beta$ -эстрадиол ( $[^{18}\text{F}]$ ФЭС), является агентом для выявления гормон-зависимых опухолей, и, в первую очередь, рака молочной железы – самого распространенного онкозаболевания у женщин. Завершающей стадией синтеза  $[^{18}\text{F}]$ ФЭС является очистка препарата методом препаративной ВЭЖХ. В настоящее время перспективным методом выделения РФП является метод твердофазной экстракции (ТФЭ) на одноразовых картриджах. Метод является удобным, быстрым, не требует участия оператора и полностью соответствует принципам GMP.

**Цель работы.** Целью данной работы является разработка экспресс-метода выделения  $[^{18}\text{F}]$ ФЭС методом ТФЭ с одновременным получением препарата в инъекционно-допустимой форме. Необходимым условием исследования было сохранение всех параметров качества РФП на уровне, достигнутом при выполнении очистки методом препаративной ВЭЖХ.

**Результаты.** Для выделения  $[^{18}\text{F}]$ ФЭС нами были протестированы ряд одноразовых картриджей типов SepPak и OASIS (Waters). Оценка эффективности очистки РФП производилась методом радиоТСХ. После выбора перспективных картриджей был проведен сравнительный анализ количественного выхода очистки и радиохимической и химической чистоты препарата. Был сделан вывод, что выделение  $[^{18}\text{F}]$ ФЭС может производиться методом ТФЭ на картридже OASIS WAX 3cc. Данная работа выполнена в лаборатории радиохимии ФГБУН Института мозга человека им. Н.П.Бехтеревой РАН.

**Литература**

[1] Romer J., Steinbach J., Kasch H. Studies on the Synthesis of  $16\alpha$ - $[^{18}\text{F}]$ fluoroestradiol. Appl Rad Isot, 1996, 47(4):395-399

**Особенности статике и кинетике сорбции цезия модифицированным клиноптилолитом  
в области высоких концентраций цезия в растворе**

**Орлов П.А.**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: orlovpa95@gmail.com*

Исследована статика и кинетика сорбции цезия ферроцианидными сорбентами на основе клиноптилолита в области высоких концентраций цезия в растворе (более 50 мг/л). Установлены особенности зависимостей «lg  $\varepsilon$  - pH», кинетических зависимостей. Сделано предположение о механизме сорбции цезия в области его высоких концентраций в растворе. Для объяснения полученных результатов привлечены методы ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, определения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что зависимости “lg $\varepsilon$  – pH”, имеют максимум в области pH = 5,5 – 6,3 (рис. 1). Кинетика сорбции цезия в области концентраций более 50 мг/л имеет характер трехстадийного процесса с влиянием концентрации цезия на скорость первой и третьей стадии сорбции.

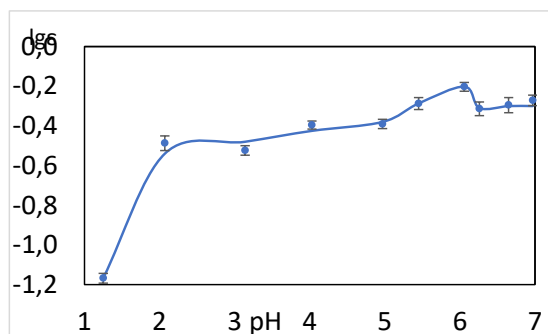


Рис. 1 Изотерма сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл из 0,01 М раствора NaCl

Предположительно, особенности статических и кинетических зависимостей связаны с осаждением из растворов с высокой концентрацией цезия смешанных ферроцианидов в поровом пространстве сорбента. Количество образующейся фазы, её состав и пористость зависят от состава раствора, концентрации цезия в растворе и степени его пересыщения по формирующейся фазе.

*Выражаю благодарность научному руководителю Ворониной Анне Владимировне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

**Возможность использования наногидроксиапатита, как потенциального  
носителя магнитного изотопа  $^{25}\text{Mg}$**

**Пауль М.Э.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [maksimpauls@gmail.com](mailto:maksimpauls@gmail.com)*

Одним из наиболее перспективных материалов для заместительного восстановления органо-тканевых участков в пораженной области организма является гидроксиапатит (ГАП), который уже давно используется в мировой медицине и как лекарственный препарат, и как материал для трансплантатов и имплантатов, и в качестве носителя других лекарственных форм или композитов. Более выраженный лечебный результат возможен при применении биокомпозитов с природными биополимерами или биоактивными металлами, например, с магнием - одним из наиболее распространённых катионов в организме человека. Чтобы оценить перспективы кальций-магниевых фосфатов в составе лечебного композита необходимо как понимание физиологической роли магния в организме человека (в том числе и магнитного изотопа –  $^{25}\text{Mg}$ ), так и особенностей его взаимодействия с ГАП.

Целью работы - исследование механизма и кинетики адсорбции и десорбции на ГАП в широком диапазоне концентраций магния и выявление особенностей структуры и морфологии сорбента после адсорбции. Концентрацию ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  контролировали спектрофотометрически. Фазовый состав препаратов исследовали с помощью РФА. Для выявления состояния поверхностных атомов нанокристаллов ГАП и адсорбированных ионов использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Морфологию изучали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Обнаружено, что основное различие в кинетике сорбции при разных концентрациях магния заключается в динамике выхода кальция в раствор. При более высоких концентрациях происходит незначительное подкисление системы за счет хлорид ионов, приводящее к первоначальному выбросу кальция в раствор, а адсорбция хлорид ионов на поверхности сорбента способствует перекристаллизации с образованием более вытянутых и узких кристаллов ГАП. Изотерма адсорбции состоит как минимум из двух участков, один из которых формально может описываться изотермой Ленгмюра, однако на втором участке наблюдается резкое увеличение адсорбции и возможный выход на следующее плато. По данным РФЭС ионы магния занимают только поверхностные позиции на нанокристалле ГАП и находятся в одном энергетическом состоянии, не влияя на его структуру. В образцах, кроме гидроксиапатита, другие фазы отсутствуют.

**Исследование устойчивости "Сульфида технеция" в биологических жидкостях,  
содержащих альбумин**

**Петров М.Ю.<sup>1,2</sup>**

*1 – Медицинский университет «Реавиз», Москва, Россия*

*2 – Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН*

*E-mail: [mrmonsinordebaque@gmail.com](mailto:mrmonsinordebaque@gmail.com)*

Применение методов ядерной медицины и новых радиофармпрепаратов в диагностике и терапии патологий многих органов и тканей позволяет визуализировать их функциональное состояние и обеспечивает адресную доставку «ядерного скальпеля». Для диагностики таких онкозаболеваний, как рак печени, хорошо себя зарекомендовал радиофармпрепарат «Сульфид технеция» [n2]. Его рениевый аналог может быть эффективным тераностическим агентом. Для оценки химической устойчивости сульфида технеция (или рения) нами выполнена работа по изучению устойчивости его макро-аналога с изотопом Tc-99 в биологических жидкостях, содержащих альбумин. Синтез сульфида технеция проводили по методикам, описанным в [n1, n3]. Пробы TcSx вносили в пластиковые центрифужные пробирки SCT-5ML, содержавшие 3 мл реакционной смеси. Центрифугирование проводилось на центрифуге ОПн-8УМ4.2. Радиометрические измерения производились на низкофоновом ЖС-спектрометре TriCarb 3190 TR/SL. Определение размеров частиц проводили на анализаторе размеров и дзета-потенциала частиц DelsaNano.

Целью тестов было оценить размерные характеристики сульфида технеция и его устойчивость в биологических жидкостях, содержащих альбумин. Было установлено, что размер образующихся частиц находится в широком диапазоне значений – от 0.02 до 12 мкм. Преимуществами с точки зрения активности и безопасности являются: малая радиационная нагрузка препарата на организм человека (140 КэВ (при норме от 100-200 КэВ)) и точное распределение радионуклидной метки в органе (85% действующего вещества)[n4]. Аналитические работы (измерения) выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

**Литература**

К. Э. Герман, Я. А. Обручникова, А. В. Сафонов и др. Ж Неорг. Химии, 2016, Т. 6. № 11. С. 1–6.

[2] IAEA - TECHNICAL REPORTS SERIES No. 466 - VIENNA, 2008

[3] K.E. German, A.A. Shiryaev, A.V. Safonov, Y.A. Obruchnikova, V.A. Ilin, V.E. Tregubova // Radiochimica acta, 2015, V. 103, No. 3, pp. 199-203.

[4] <https://radiopaedia.org/articles/tc-99m-sulfur-colloid-4>

**Получение порошков диоксида урана путем термической денитрации его азотнокислых растворов с использованием микроволнового излучения**

***Пилушенко К.С.***

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

*E-mail: kostjt@mail.ru*

В настоящее время, конечным продуктом переработки отработавшего ядерного топлива являются азотнокислые растворы актинидов. Применяемые сегодня методы перевода нитратных растворов актинидов в их оксиды (АДУ- и АУК-технология), обладают рядом существенных недостатков, такими как: образование большого количества маточных радиоактивных растворов-отходов, длительность процессов, значительное энергопотребление, многостадийность. Применение СВЧ излучения для денитрации азотнокислых растворов нитратов актинидов, позволяет избавиться от вышеперечисленных недостатков.

В данной работе приведены результаты изучения термохимической восстановительной денитрации при воздействии СВЧ излучения азотнокислых растворов U, в том числе содержащих органические восстановители, а также данные о характеристиках полученных порошков  $UO_2$ . При этом было установлено, что основные физико-химические характеристики порошков  $UO_2$ , полученных из азотнокислых растворов, при их термохимической денитрации с использованием СВЧ излучения, соответствуют требованиям к керамическому  $UO_2$ , используемому в технологиях промышленного изготовления ядерного топлива. При этом также показано, что в полученных порошках содержание U(IV) составляет не менее 99.2%, и не менее 99.6% его частиц имеют размеры от 25 до 400 мкм, что также соответствует требованиям к керамическому  $UO_2$ .

Указанные исследования могут служить научной основой создания новой энергоэффективной технологии производства оксидного ядерного топлива, основанной на получении порошков  $UO_2$  или смеси диоксидов (U, Np, Pu)  $O_2$  керамического качества при восстановительном денитрационном термолизе азотнокислых растворов актинидов под воздействием СВЧ излучения. Реализация такой технологии позволит существенно сократить число радиационно-опасных стадий растворения, осаждения, переосаждения, сушки и прокаливания соединений актинидов, а также позволит значительно сократить объемы образующихся при производстве ядерного топлива жидких радиоактивных отходов.

*Работа проведена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00326 а).*

## **Сорбция Cs на глинах Острожанского месторождения.**

***Полякова Т.Р., Семенова А.С.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [pt9160399501@gmail.com](mailto:pt9160399501@gmail.com)*

Для предотвращения распространения радионуклидов, содержащихся в радиоактивных отходах, они должны быть размещены в специально сконструированных хранилищах. Одним из перспективных материалов для использования в качестве инженерных барьеров являются глинистые минералы, обладающих высокими сорбционными и гидроизоляционными свойствами. Новая атомная электростанция Республики Беларусь располагается на территории Острожанского месторождения глин, которые станут естественным инженерным барьером.

Высокомобильный  $^{137}\text{Cs}$  является важным продуктом деления облученного уранового топлива, поэтому для создания модели его поведения в случае попадания в окружающую среду, в работе была изучена сорбция на глинах. В работе была исследована сорбция Cs на исходном образце глины Острожанского месторождения (БГ-И) и на модифицированном образце БГ-Н, обработка которого имитирует воздействие кислотной среды.

Были проведены эксперименты по сорбции Cs в диапазоне значений pH 2-11, концентрации радионуклида  $10^{-9}$ - $10^{-2}\text{M}$ , постоянной ионной силе раствора 0,01M и концентрацией глины 1г/л. Были получены зависимости сорбции от pH, кинетики и изотермы сорбции для обоих образцов глин. Для определения времени установления сорбционного равновесия измеряли сорбцию во временном интервале от 0 до 48 часов. Изотерму строили в интервале концентраций CsCl от  $10^{-9}$  до  $10^{-2}$ . Измерения радиоактивности Cs-137 проводили методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии.

Показано, что сорбционное равновесие в системе Cs-глина достигалось в течение двух часов взаимодействия. Значительное разрушение структуры глины после обработки кислотой не оказало заметного влияния на сорбцию Cs в диапазоне концентраций  $10^{-9}$ - $10^{-6}\text{M}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 17-5304049 )

## Влияние влажности почвы на запас урана в подвижной форме

Попеня М.В.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

marine\_p19@mail.ru

Работа посвящена изучению влияния влажности почвы на содержание урана в подвижной форме. Объектами изучения являлись образцы дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы ( $OK_{II} - 4,5\%$ ,  $PB - 31\%$ ,  $pH_{H_2O} - 7,9$ ,  $pH_{KCl} - 7,0$ ,  $U_{\Sigma} - 35,2$  Бк/кг), содержащие уран естественного и антропогенного происхождения. Метод исследования состоял в выдерживании почвенных образцов с определенными уровнями увлажнения при заданных температурах и последующем определении содержания урана в подвижной форме ( $U_{подв}$ ). Образцы влажностью от 5,5 до 140 % относительно полной почвенной влагоемкости (ПВ) выдерживали в течение 3 недель при температуре  $-18$ ,  $+15$  и  $+30$  °С. Подвижный уран извлекали ацетатно-аммонийным буферным раствором ( $pH\ 4,8$ ). Содержание урана определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC.

Изменение доли подвижного урана ( $aU_{подв}, \%$ ) в зависимости от влажности почвенных образцов, установленные для различных температурных условий, показаны на рис.

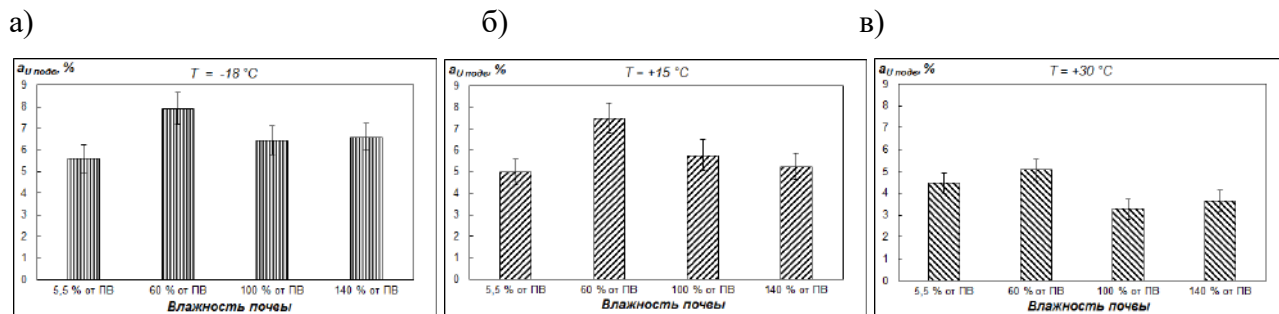


Рис. – Доля урана в подвижной форме от его общего содержания в почве ( $aU_{подв}, \%$ ) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: а)  $-18$ ; б)  $+15$ ; в)  $+30$  °С.

При всех изученных темперах содержание в почве  $U_{подв}$  с ростом влажности почвы от 5,5 до 60 % относительно ПВ увеличивалось, а при влажности почвы более 60 % от ПВ – сокращалось. Наблюдаемое сокращение могло быть обусловлено изменением окислительно-восстановительных условий и восстановлением  $U(VI)$  до  $U(IV)$ , соединения которого отличаются более низкой растворимостью по сравнению с соединениями  $U(VI)$ .

Содержание  $U_{подв}$  в образцах после замораживания было заметно выше, чем в образцах, при положительной температуре, особенно в условиях повышенной влажности. Следовательно, заморозки на почве в период вегетации растений могут приводить к увеличению запаса  $U_{подв}$ , способствуя накоплению урана растительностью.



**Микробные биопленки на породах верхних водоносных горизонтов,  
загрязненных нитрат-ионами и радионуклидами**

***Попова Н.М.***

*Московского Педагогического Государственного Университета, Москва, Россия<sup>1</sup>*

*E-mail: missis\_96@mail.ru*

Прикрепленные формы бактериальных клеток (биопленки) представляют собой термодинамически устойчивые полифункциональные структуры, представленные бактериями разных групп в экзополисахаридном матриксе, служащим для защиты и обеспечивающим плотный контакт с породой. В загрязненных водоносных горизонтах биопленки могут изменять ряд геохимических параметров, влияющих на миграцию компонентов радиоактивных отходов. Целью работы было изучение закономерностей образования биопленок на породах песчаного водоносного горизонта, определение их химических параметров и оценка их влияния на сорбционные характеристики грунтов. Был проведен эксперимент по изучению динамики развития биопленок на песчаных породах, заключающийся в культивировании твердой фазы в жидкой питательной среде с добавлением глюкозы, как источника углерода и донора электронов в дыхательных процессах. Акцептором электронов служил на первом этапе развития кислород, а в последующих - нитрат и сульфат-ионы.

В результате были получены данные активности бактерий; доминирующими видами в составе биопленок были бетапротеобактерии семейств *Comamonadaceae* и *Rhodocyclaceae*, известные способностью восстанавливать нитраты, уран и другие металлы. Во время роста установлено быстрое потребление кислорода в системе и переход на нитратное дыхание. Структура полисахаридов была представлена гликозидными связями преимущественно между рамнозой, фукозой, маннозой, глюкозой, галактозой, глюкозамином, галактозамином. Анализ ИК поверхности пород с биопленками позволил выявить наличие гидроксильных и карбоксильных функциональных групп. В результате появления биопленок на поверхности вмещающих пород установлено увеличение их сорбционной емкости для урана и стронция; для цезия, америция и плутония сорбционная емкость уменьшилась.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №17-17-01212.

**Влияние замещения Cs<sub>2</sub>O на BaO на фазовый состав и структуру натрий-  
алюможелезофосфатных стекол**

**И.Л. Прусаков**

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

*E-mail: [rc-jka@mail.ru](mailto:rc-jka@mail.ru)*

В настоящее время остекловывание является единственной доведенной до промышленной стадии технологией обращения с высокоактивными отходами (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива и реализации военных программ. В большинстве стран для иммобилизации ВАО используют натрий-боросиликатное, а в России - натрий-алюмофосфатное стекло. В ВАО важными из продуктов деления урана являются изотопы цезия, переходящие в стекло. Кроме того, стекла с цезием могут применяться в качестве источников ионизирующего излучения (ИИИ).

С целью изучения влияния распада на фазовый состав и структуру стекла были синтезированы 11 составов натрий алюмо-железо фосфатных стекол с эквивалентной заменой цезия на барий. Учитывая, что масса изотопов цезия, приходящаяся на 1 Ки <sup>137</sup>Cs составляет около 30 мг, активность исходного образца (x=0) составит  $5,37 \times 10^{12}$  Бк (145 Ки). Варка стекол осуществлялась в кварцевых тиглях в электропечи при температуре 1180°C с выдержкой 40 мин. Закаленные образцы получали путем отливки расплава на металлическую пластину, а отожженные – инерционным охлаждением в отключенной печи, что имитирует температурный режим в 200-литровых емкостях на ПО «Маяк». Полученные образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (CuK<sub>α</sub> излучение, Ni фильтр) и ИК-спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21. Все закаленные и отожженные стекла рентгеноаморфны и не имеют кристаллических включений, что является положительным признаком при условии длительного хранения остеклованных отходов.

В ИК-спектрах натриево-цезиевых алюможелезофосфатных стекол присутствуют полосы, ответственные за различные колебания орто- и пирофосфатных групп и мостиков Р-О-Р (от 400 до 600 см<sup>-1</sup> и полосы при 740, 920, 980, 1080 и 1160 см<sup>-1</sup>) в структуре стекла. Ряд полос ниже 700 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связей Al-O и Fe-O. На основе анализа ИК-спектров можно сделать вывод, что принципиальных различий в формах кривых для разных образцов не наблюдается, следовательно, стекла имеют схожую структурную сетку, и она заметно не меняется при эквивалентной замене Cs на Ba, как это имеет место при радиоактивном распаде.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИФХЭ РАН Стефановской О.И. и Стефановскому С.В. за помощь в проведении работы.

**Газофазная конверсия интерметаллидов UPd<sub>3</sub> и URu<sub>3</sub> в водорастворимые соединения урана**

**Путков А.Е., Неволин Ю. М.**

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

*E-mail: andy1995@list.ru*

Одной из химических форм урана и плутония в отработавшем нитридном топливе ядерных реакторов являются соединения состава UMe<sub>3</sub> (Me: Pd, Ru, Rh). Извлечение делящихся материалов из этих соединений представляет собой трудную и на данный момент не решенную технологическую задачу. Для переработки отработавшего топлива быстрых реакторов перспективными считаются процессы газофазного нитрирования и объемного окисления (волоксидации). Исследование поведения интерметаллидов урана UMe<sub>3</sub> (Me: Pd, Ru) в указанных процессах и стало целью настоящей работы.

Исходные интерметаллиды UMe<sub>3</sub> (Me: Pd, Ru) были синтезированы в электродуговой печи из соответствующих простых веществ в атмосфере аргона и охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

В первой серии экспериментов для извлечения урана из UMe<sub>3</sub> использовали атмосферу «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух». Конверсию проводили в герметичном сосуде в интервале температур 70-150°C, времени экспозиции от 1 до 10 часов и расчетном давлении ~2 атм. Продукты конверсии растворяли в воде. Показано, что в случае URu<sub>3</sub> водорастворимых соединений урана не образуется. Конверсия UPd<sub>3</sub> приводит к образованию растворимых соединений урана, однако при этом образуются коллоидные растворы, содержащие палладий. Таким образом, прямое нитрирование вышеописанных интерметаллидов не позволяет перевести уран в водорастворимые соединения.

Следующая часть работы была посвящена извлечению урана из UMe<sub>3</sub> с помощью последовательного проведения процессов их высокотемпературного окисления на воздухе и конверсии в атмосфере «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух». Теоретическая возможность окисления выбранных интерметаллидов была показана с помощью термодинамического моделирования в пакете HSC 6. Данные моделирования были подтверждены экспериментальными дериватограммами окисления UMe<sub>3</sub> в интервале температур 25-1500°C. Далее осуществляли конверсию продуктов окисления интерметаллидов в атмосфере «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух», результаты данных экспериментов в настоящее время обрабатываются. Таким образом, показана возможность окисления интерметаллидов UPd<sub>3</sub>, URu<sub>3</sub> для дальнейшей конверсии содержащегося в них урана в водорастворимые соединения.

## Жидкостная экстракция f- и d-элементов диамидами бипиридилдикарбоновых кислот

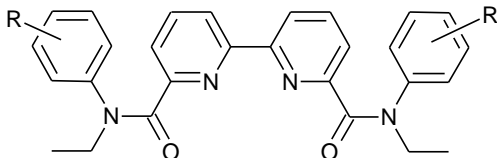
**Разумова Е. П., Матвеев П.И.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: elizaveta\_razumova@list.ru*

Отделение минорных актинидов (An) от лантанидов (Ln) является одной из до сих пор не решённых химических задач по переработке высокоактивных отходов (ВАО). Одними из перспективных соединений для разделения An и Ln в настоящее время являются амиды N-гетероциклических карбоновых кислот. Целью данной работы является исследование экстракционной способности новых представителей диамидов бипиридилдикарбоновых кислот по отношению к f- и d-элементам. Экстракцию d-элементов необходимо изучать поскольку в ВАО содержатся катионы Fe(III), Zr(IV) и т.д. Также этот класс соединений может являться перспективной основой для сенсоров на катионы токсичных металлов, таких как Cd, Hg и Pb.

№ лиганда	(R)	
1	метокси-группа в мета	
2	2,5 - диметил	
3	3,4 - диметил	
4	3,5 - диметил	
5	2,4 - диметил	
6	трет-бутил в о-положении	

Все экстракционные эксперименты были проведены в системах 0,05 М раствор лиганда в нитробензоле – 3 М азотная кислота. Было показано, что данные соединения можно использовать для отделения An(III) от Ln(III). Также показаны нехарактерные для нептуния высокие значения коэффициента распределения. Это может быть связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию более экстрагируемой формы нептуния. Для лантанидов было показано, что коэффициент распределения зависит от радиуса катиона нелинейно - для всех лигандов наблюдаются максимум экстракции на Nd, а для имеющих метил в положении 2 фенильного кольца - ещё и второй на Lu. Показана высокая эффективность экстракции Cd по сравнению с другими двухзарядными катионами. Результаты были получены при поддержке РФФ – грант № 16-13-10451.

**Количественная оценка сорбции радионуклидов на различных минеральных фазах пород Нижнеканского гранитоидного массива**

***Родионова А.А.***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: skigirla@mail.ru*

Для устойчивого развития атомной энергетики нельзя оставлять без внимания проблему безопасного обращения с высокоактивными отходами (ВАО). Захоронение в глубоких слабопроницаемых геологических формациях, обладающих достаточной долговременной стабильностью, является наиболее предпочтительным и безопасным способом изоляции ВАО от биосферы. В настоящее время в России реализуется проект по созданию долговременного хранилища ВАО в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ) на участке «Енисейский» на глубине 400-500 метров.

Одной из ключевых задач является получение данных по распределению радионуклидов (РН) на минералах пород, которые в дальнейшем позволят провести моделирование миграционного поведения РН в среде вмещающих пород, представленных различным минеральным составом и характеризующихся различными параметрами пористой среды.

Распределение РН на образцах пород участка «Енисейский» было изучено на примере  $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $^{226}\text{Ra}(\text{II})$ ,  $^{241}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{239}\text{Np}(\text{V})$ ,  $^{233}\text{U}(\text{VI})$  методом цифровой радиографии с запасающими пластинами «Imaging Plate» (Cyclone Storage System, Perkin Elmer). В результате были получены цифровые радиограммы, по которым было установлено пространственное распределение сорбированных РН. Определение минералов, входящих в состав образцов, проводили при помощи растровой электронной микроскопии с рентгено-спектральным микроанализом (РЭМ с РСМА). С целью количественной оценки распределения РН по минеральным фазам образцов была разработана методика анализа радиограмм, основанная на применении программы ImageJ, и получены данные по относительной эффективности сорбции РН на минеральных фазах.

Было установлено, что  $\text{Ra}(\text{II})$  преимущественно сорбировался на слюдах (мусковит), глинистых минералах и цеолитах по механизму ионного обмена. Актиниды  $\text{Am}(\text{III})$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{Np}(\text{V})$ , для которых характерны реакции комплексообразования на поверхности минералов, преимущественно сорбировались на фосфатах (апатит, монацит), карбонатах (кальцит), Fe-, Ti- содержащих минералах (магнетит, ильменит). В сравнении с вышерассмотренными актинидами, фосфаты и Fe-, Ti- содержащие минералы оказались неспецифичными для сорбции  $\text{U}(\text{VI})$ , который в основном сорбировался на слюдах и на карбонатах.

## Определение форм нахождения $^{137}\text{Cs}$ и $^{241}\text{Am}$ в донных осадках и тростнике

Рожкова А.К.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

[rozhkovaak@gmail.com](mailto:rozhkovaak@gmail.com)

Донные осадки играют роль «геохимического барьера» в процессах миграции радионуклидов. Подвижность/доступность 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, их сложным особым минералогическим и химическим составом и т. д. Целью этого исследования является определение форм нахождения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  в донных осадках и тростнике водоема В-17 ПО «Маяк».

В результате полевых работ были отобраны следующие образцы: вода, донные отложения, тростник (*Phragmites australis*). Образцы растений были отмыты от донного осадка, высушены на воздухе и разделены на корни, стебли и листья. Все образцы были проанализированы с использованием гамма-спектрометра (Canberra GR 3818). Последовательное выщелачивание проведено по следующей методике: 1) вода, имитирующая по составу солей и pH воду из В-17 (водорастворимая) → 2)  $\text{MgCl}_2$  (обменная) → 3)  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (связанная с карбонатами) → 4)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (Fe-Mn оксидная) → 5) 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (связанная с органикой) → 6)  $\text{HNO}_3(\text{конц.})/\text{HF}$  (нерастворимая).

Максимальная активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  сосредоточена в донных осадках и корнях тростника. Минимальная активность обнаружена в воде и листьях тростника.

Последовательное выщелачивание радионуклидов из осадков выявило максимум  $^{137}\text{Cs}$  в нерастворимой фракции (43,3%), а также во фракции, связанной с карбонатами (11,1%). Максимум  $^{241}\text{Am}$ , обнаружен в основном в карбонатной фракции (42%), связанной органическим веществом (20%) и Fe-Mn оксидной (15%). Результаты предполагают, что наиболее вероятный сорбционный механизм Cs – встраивание в кристаллическую решетку минералов, и это является проблемой для его десорбирования. Америций образует комплексы с карбонатами и может быть десорбирован с использованием кислот. Последовательное выщелачивание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  из растений показало, что в корнях радионуклиды ведут себя как в донных осадках (максимальная активность относится к нерастворимой фракции). Но для листьев и стеблей максимум был обнаружен в водорастворимой фракции. Это означает, что  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  сорбируются на поверхности тростника по механизму ионного обмена.

**Комбинированное радиационно-ультразвуковое воздействие на терафтал и  
бактериальные клетки *Lactobacillus casei***

**Саранцев А.В.**

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

E-mail: [alexfm283@mail.ru](mailto:alexfm283@mail.ru)

В настоящее время в современной онкологии активно развивается использование нескольких терапевтических факторов одновременно. Однако механизм сочетанного воздействия не до конца изучен, поэтому важно понимать, как работают те или иные факторы совместно. В данной работе изучалось комбинированное воздействие радиационного и ультразвукового излучений на различные модельные объекты.

Для исследования были выбраны: соносенсебилизатор октакарбокситфаллоцианин кобальта (терафтал) и бактерии *Lactobacillus casei*.

Ионизирующее облучение объектов осуществляли на установке  $\gamma$ -400  $^{137}\text{Cs}$  (2 Гр/мин), ультразвуковое - на установке «Альбедо» (частота 0,8 МГц, диапазон интенсивности от 0,5 до 5 Вт/см<sup>2</sup>, контактная среда – дистиллированная вода). Время гамма воздействия варьировали от 20 мин до 40 мин, ультразвукового от 10 мин до 1 часа. Результаты воздействия оценивали спектрофотометрически (для терафтала и щелочной фосфатазы) и по выживаемости тестовой бактериальной культуры по сравнению с контролем. Бактерии *Lactobacillus casei* в ходе воздействия находились в жидкой среде в виде суспензии в изотоническом растворе. Бактерии культивировали используя обрат с добавлением агарозы (15%) при температуре 37°C в течение 24 часов. Результат оценивали по количеству КОЕ в контроле и опыте.

Проведена оценка совместного действия ультразвука кавитационной частоты, и гамма-излучения на бактерии *Lactobacillus casei*. Выявлено увеличение эффекта выше суммарного на 5-25%. Обнаружено, что последовательность воздействия влияет на эффект - при первичном воздействии ионизирующего излучения с последующим озвучиванием гибель клеток увеличивалась.

Проведены эксперименты с терафталом. Показано, что незначительное увеличение введённой энергии за счёт гамма-излучения (Г30) – примерно около 0,1 энергии ультразвука приводит к существенному ускорению процесса деструкции терафтала.

Итогом работы должно стать понимание механизма комбинированного воздействия ионизирующего излучения и ультразвука, что может быть направлено на увеличение эффективности использования методов подобной терапии в медицине, в частности, в онкологии.

## **Закономерности сорбции Eu(III) на глинах различного происхождения**

**Семенкова А.С., Верма П. К.**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный Институт Хоми Бхабха, Мумбаи, Индия*

E-mail: [annamik88@rambler.ru](mailto:annamik88@rambler.ru)

Важной задачей ядерной энергетики является изолирование от биосферы высокоактивных отходов, образующихся в результате деятельности. Принятая концепция глубоких геологических хранилищ основана на системе мультибарьерной изоляции отходов. Благодаря высокой сорбционной способности и ёмкости глинистых минералов, их способности к набуханию и низкой водопроницаемости, они рассматриваются как перспективные материалы для геотехнических и геологических барьеров. Натуральные глинистые минералы предполагаются в качестве основного компонента буферного барьера. Учитывая большие периоды полураспада актинидов, необходимо создать модель, способную адекватно прогнозировать их поведение в окружающей среде в течение длительного периода времени. Для решения поставленной задачи необходимо определить основные параметры, влияющие на сорбцию каждого из радионуклидов. Целью данной работы стало определение зависимости сорбции Eu(III) (как химического аналога Am(III), Cm(III), а также других лантанидов) от его концентрации, значения pH, а также структурных особенностей глин

В работе на примере ряда чистых и модифицированных глин рассмотрено влияние их структурных особенностей (структуры 2:1 и 1:1), катионного состава (Na/Ca форма) и содержания примесей (гетит) на сорбцию Eu(III) в диапазоне концентраций его концентраций ( $10^{-11}$  -  $10^{-6}$ М) при pH 2-10 в среде 0,01М и 1М NaClO<sub>4</sub>.

Показано, что в среде 0,01М NaClO<sub>4</sub> Eu(III) количественно сорбируется на всех рассмотренных глинах, при этом зависимости сорбции не зависят от значения pH. Однако при переходе к 1М NaClO<sub>4</sub> начинает отчетливо прослеживается зависимость сорбции от кислотности среды, что свидетельствует об изменении основного механизма взаимодействия Eu(III) с глинистыми минералами.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-00049).



## **Адсорбция лизоцима на наноалмазах детонационного синтеза**

**Синолиц А.В**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

[mighty-mouser@yandex.ru](mailto:mighty-mouser@yandex.ru)

Детонационные наноалмазы (DND) имеют широкую сферу применения благодаря выдающимся механическим и оптическим свойствам, и их взаимодействию с биологическими объектами [1]. Лизоцим является антибактериальным агентом, ферментом с белковой структурой, присутствует во многих средах организма. В данной работе изучается взаимодействие протеинов на примере лизоцима с детонационными наноалмазами.

В работе использовали DND производства PlasmaChem (Германия) и AdamasNano (США). Размер первичных частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Готовили водные суспензии DND по методике, приведенной в работе [2]. С помощью динамического рассеяния света и капиллярного электрофореза были измерены размеры агрегатов DND производства PlasmaChem и AdamasNano в водной среде и значения электрокинетического потенциала, которые составили  $21,3 \pm 1,7$  мВ и  $26,8 \pm 2,1$  мВ, соответственно.

Адсорбцию лизоцима на наноалмазах проводили из водного раствора. Для определения адсорбции использовали меченый тритием лизоцим, полученный методом термической активации трития [2]. Концентрацию лизоцима на поверхности наноалмазов устанавливали методом радиоактивных индикаторов по активности меченого соединения. В суспензиях с нанесенным лизоцимом в водной среде значения электрокинетического потенциала увеличились и составили  $30 \pm 5$  мВ и  $31 \pm 6$  мВ, соответственно.

Таким образом, в работе на примере лизоцима показано, что адсорбция лизоцима на детонационных наноалмазах различных марок практически одинакова. Обнаружено, что при увеличении количества адсорбированного лизоцима увеличивается  $\zeta$ -потенциал, что указывает на то, что суспензии наноалмазов с адсорбированным лизоцимом более стабильны, чем исходные.

## **Литература**

- [1] Shenderova O.A., McGuire G.E. // Biointerfaces. 2015. V. 10. P. 030802.
- [2] Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A. // Diamond Related Materials 2015. V. 55. P. 45–51.

## **Влияние содержания оксидов отходов на характеристики боросиликатных стекол для их иммобилизации**

**Скворцов М.В.,<sup>1,2</sup> Стефановская О.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Россия, Москва*

*E-mail: shtak@inbox.ru*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Россия, Москва*

*E-mail: serge.stefanovsky@yandex.com*

В настоящее время к наиболее эффективным методам иммобилизации средне- и высокоактивных отходов (ВАО) относится остекловывание. В связи с этим разрабатываются составы стекол, отвечающие ряду требований [1]. Для остекловывания ВАО ОЯТ ВВЭР наиболее перспективными считаются боросиликатные стекла. Упрощенные составы ВАО (в пересчете на оксиды, масс.%): Cs<sub>2</sub>O – 8,14; BaO – 5,64; SrO – 3,63; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,7; ZrO<sub>2</sub> – 8,23; Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,25; RuO<sub>2</sub> – 6,2; REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34,54 (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); NiO – 0,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,1; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,13; Na<sub>2</sub>O – 14,64. (в скобках – оксиды-имитаторы ВАО). Составы стекол с имитаторами ВАО (в масс. %): (1) ВАО–20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,6; SiO<sub>2</sub>–44; K<sub>2</sub>O – 10; Na<sub>2</sub>O – 6,4. (2) ВАО–25; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–18,375; SiO<sub>2</sub> – 41,25; K<sub>2</sub>O–9,375; Na<sub>2</sub>O – 6. (3) ВАО – 30; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17,15; SiO<sub>2</sub> – 38,5; K<sub>2</sub>O – 8,75; Na<sub>2</sub>O – 5,6. (4) ВАО – 35; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15,925; SiO<sub>2</sub> – 35,75; K<sub>2</sub>O – 8,125; Na<sub>2</sub>O – 5,2.

Стекла варили при температуре 1200 °С и выдерживали 1 ч, затем часть каждого расплава выливали на металлический лист (закалка), остальное охлаждали в тиглях в остывающей печи (отжиг). По данным рентгенофазового анализа полученные закалкой и отжигом образцы были подвержены частичной кристаллизации. На поверхности и в объеме найдены 2 кристаллические фазы: бадделеит (ZrO<sub>2</sub>) и кварц (SiO<sub>2</sub>). Бадделеит является продуктом кальцинации ВАО, а кварц – продуктом неполного растворения кремнезема в боросиликатном расплаве.

По данным ИК спектроскопии при увеличении содержания имитатора ВАО от 20 до 35 масс.% максимумы полос поглощения в диапазонах 850-1250 см<sup>-1</sup> и 700-800 см<sup>-1</sup> незначительно смещаются в сторону меньших волновых чисел, демонстрируя повышение доли тетраэдров SiO<sub>4</sub> с меньшим числом мостиковых ионов кислорода, что указывает на общее понижение степени связности структурной сетки стекла.

### **Литература**

[1] S.V. Stefanovsky, S.V. Yudintsev, R. Giere, G.R. Lumpkin. Nuclear Waste Forms // Energy, Waste and the Environment: a Geological Perspective. Geological Society, London. 2004. V.236. p. 37-63

## Радиационная стойкость диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты: экспериментальные и теоретические исследования

**Смирнова А.А.**

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

*smirnova.anastasia2304@gmail.com*

Актуальной проблемой атомной энергетики является огромное количество накопленных жидких высокоактивных отходов (ВАО). Выделение минорных актинидов из ВАО и их дальнейшее «дожигание» в реакторах 4-го поколения позволит в долгосрочной перспективе снизить активность захораниваемых отходов. Основным промышленным процессом для задач выделения и разделения является жидкостная экстракция. Из-за высокой активности перерабатываемых растворов необходимо учитывать влияние радиолиза на экстрагенты при разработке новых экстракционных систем.

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование устойчивости к гамма-облучению растворов в нитробензоле трёх диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты, отличающихся заместителями в 4 и 7 положениях фенантролинового фрагмента (Рис. 1). Экспериментально изучена экстракционная способность лигандов по отношению к Am(III) и Eu(III) до и после облучения. Состав продуктов радиолиза устанавливался методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Расчетная часть работы связана с теоретической оценкой возможных продуктов радиолиза, а также направлена на изучение механизма радиолитической деградации фенантролиновых лигандов. Расчеты проведены методом DFT (D3-B3LYP, MA-def2TZVPP уровень теории).

В результате было исследовано действие гамма-излучения до значений поглощенных доз в 300 кГр, рассчитаны индексы Фукуи, характеризующие реакционную способность соединений по отношению к разным типам реакций, и порядки связей по Майеру для оценки наиболее слабых химических связей в экстрагентах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №16-53-48013\17 ИНД оми*

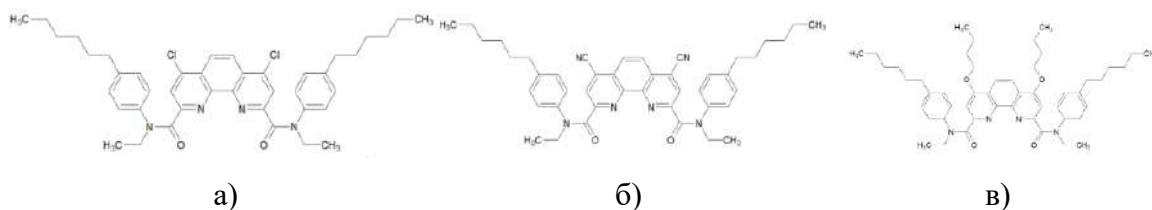


Рисунок 1. Лиганды, изученные в работе: а) PhenCl, б) PhenCN, в) BuOPhen.

# Синтез водорастворимых лигандов на основе пиразин-тетракарбоновой и гексаазатрифениленгексакарбоновой кислот и экстракция Am(III), Cm(III) и лантаноидов в их присутствии

Согласов И.А.<sup>1</sup>, Матвеев П. И.<sup>1</sup>, Лавров Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН, Москва

E-mail: [IS-3594@yandex.ru](mailto:IS-3594@yandex.ru)

Водорастворимые амиды N-гетероциклических кислот являются перспективными Ам-селективными комплексонами, поскольку их органорастворимые аналоги демонстрируют высокую селективность к актинидам – коэффициент разделения SF(Am/Eu) достигает 60-70.

Целью данной работы был синтез новых водорастворимых лигандов на основе пиразин-тетракарбоновой и гексаазатрифениленгексакарбоновой кислот (Рис. 1-4) и установление их влияния на эффективность разделения Am(III), Cm(III) и лантаноидов методом жидкостной экстракции. Исходным соединением для синтеза **A1** был фенилендиамин. Из него получали 3,4-диаминофеназин, который затем окислялся перманганатом калия до пиразинтетракарбоновой кислоты. Соответствующие амиды (**A2** и **A3**) получали через метиловый эфир кислоты. Лиганд **B1** был получен из глиоксаля путем конденсации в натриевую соль тетрагидрокси-пара-бензохинона с последующим гидролизом и окислением до гексакетоциклогексана. Затем проводилось присоединение диаминамалоннитрила и гидролиз нитрильных групп до карбоксильных.

Экстракция проводилась при соотношении фаз 0,5:0,5 мл. В качестве органических фаз использовались: ТБФ без разбавителя, 0,25 М ТОФО в толуоле и 0,1 М ТОДГА в Ф-3. Исходная водная фаза содержала индикаторные количества <sup>241</sup>Am, <sup>244</sup>Cm и <sup>152</sup>Eu или группу лантаноидов при их суммарном содержании 10<sup>-4</sup> М. Также в водной фазе варьировалось содержание лиганда, азотной кислоты и нитрата натрия.

Наибольшую растворимость в воде продемонстрировала пиразинтетракарбоновая кислота – >0,1 М, наименьшую - **B1** – порядка 10<sup>-4</sup> М. Тем не менее, именно комплексон **B1** показал наибольшее увеличение селективности. Его введение в систему с 0,25 М ТОФО приводило к 15-кратному росту селективности экстракции от SF(Eu/Am) = 1,1 до SF(Eu/Am) = 16 при pH = 2.

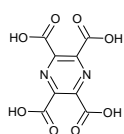


Рис. 1. (**A1**).

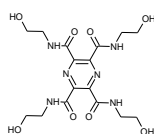


Рис. 2. (**A2**).

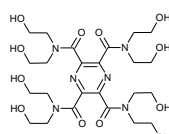


Рис. 3. (**A3**).

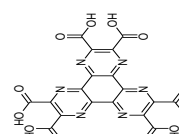


Рис. 4. (**B1**).

**Влияние растворителя на экстракционные системы для разделения  
Am(III)/Eu(III) на основе диамидов 1,10-фенантролин дикарбоновых кислот**

**Спиридонов Е.А.**

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

*E-mail: [sedris180@gmail.com](mailto:sedris180@gmail.com)*

Основной проблемой современной ядерной энергетики является накопление высокоактивных ядерных отходов (ВАО) после переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). В долгосрочной перспективе основной вклад в радиоактивность ВАО вносят изотопы америция. Одним из основных параметров разделения является селективность – коэффициент разделения пары актинид/лантанид, зависящий от лиганда и растворителя.

Целью данной работы являлось установление термодинамических параметров экстракции Am(III) и Eu(III) растворами лигандов PhenCN и PhenCl (рис.1) в растворителях: 1,2-дихлорэтан, октанол, нитробензол, толуол. Экстракция проводилась при концентрации лигандов 0,05 моль/л, водная фаза содержала индикаторные количества америция-241 и европия-152 и 3 моль/л азотную кислоту. Содержания металлов в обеих фазах определялись гамма-спектрометрически. Термодинамические параметры были извлечены из зависимости логарифма константы экстракции от обратной температуры. Также методом малоуглового рентгеновского рассеяния и динамического светорассеяния были исследованы органические растворы при концентрации 0,05 и 0,1 моль/л лигандов.

Для обоих лигандов было показано падение экстракционной эффективности и коэффициента разделения с ростом температуры во всех растворителях. Лиганд PhenCN демонстрирует наибольшую селективность в растворителе нитробензоле, а лиганд PhenCl в октанол. Показано образование ассоциатов в растворах октанола, толуола и нитробензола. Размер ассоциатов в октанол оказался больше, чем для толуола и нитробензола – 3 нм против 2 нм. Содержание ассоциатов увеличивалось с ростом содержания азотной кислоты в водной фазе, предварительно контактировавшей с органической. В дихлорэтано ассоциатов не было обнаружено, что согласуется с полученными данными о больших значениях изменения энтропии экстракции металлов в этом растворителе.



Рис. 1. Структура лигандов PhenCN и PhenCl

**Влияние условий получения гипса и кальцита на морфологию их микрочастиц и на сорбцию ими стронция-90**

*Твердохлеб Д.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: dtverd4@gmail.com*

С развитием атомной энергетики и расширением практического использования радионуклидов все более серьезный характер приобретает проблема утилизации радиоактивных нуклидов –долгоживущих продуктов деления. Актуальной остается задача концентрирования и извлечения таких радионуклидов из водных растворов и перевода их в форму, характеризующуюся слабой миграционной способностью в окружающей среде. Важнейшие требования к коллекторам таких радионуклидов – удовлетворительная сорбционная ёмкость, радиационная стойкость, стабильность при длительном хранении, толерантность к окружающей среде, низкая стоимость.

Указанным требованиям могут удовлетворять неорганические сорбенты, аналоги которых имеются в окружающей среде. Извлечение из водных растворов одного из самых опасных для нас продукта деления – стронция-90 возможно с использованием таких природных неорганических сорбентов, как гипс и кальцит. Способность этих сравнительно простых по составу неорганических (и, следовательно, достаточно радиационно стойких) веществ как к поверхностному, так и к объемному захвату из водной среды радионуклидов давно известна. Задача состоит в том, чтобы найти такие условия искусственного приготовления этих сорбентов, которые обеспечат оптимальное удовлетворение изложенных выше требований к сорбентам и сорбционным процессам с их участием.

В данной работе предпринята попытка изучить процесс формирования микрокристаллов гипса и кальцита и найти условия получения этих сорбентов в форме, наилучшей для извлечения указанных радионуклидов из водной среды. Морфология синтетических образцов этих сорбентов охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образцы охарактеризованы также по данным РФА и низкотемпературной адсорбции по БЭТ. С использованием данных спектрофотометрического определения индукционного периода формирования микрочастиц сорбентов найдена работа образования критического зародыша для нескольких образцов гипса. Изучена динамика сорбции микроколичеств ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , меченных стронцием-90 + иттрием-90, из нейтральных водных растворов при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  на ряде образцов кальцита и гипса, а также динамика сокристаллизации указанных радионуклидов с микрокристаллами гипса.

Исследование анионообменных смол для применения в генераторе  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ 

Титченко Н.А.

РХТУ имени Д.И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия

E-mail: NikolayTitchenko@yandex.ru

Скандий-44 как  $\beta^+$  излучатель ( $T_{1/2} = 3,9$  часа, выход  $\beta^+$  94%) представляет интерес для применения в ПЭТ-диагностике и может быть получен из генератора  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ , что является наиболее удобным в условиях медицинских учреждений.

В данной работе проводилось исследование ионообменных смол DOWEX 1-X8 и TEVA (TrisKem Int.). Активная группа в Dowex 1-X8 представлена тем же четвертичным аммониевым основанием с одним алкильным и тремя арильными заместителями, что и в AG 1-X8, исследованной для  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  генератора в [1], а в смоле TEVA – все четыре заместителя алкилы. Проверка коэффициентов распределения катионов титана и скандия в статических условиях для TEVA подтвердила возможность использования элюентов, применяемых в [1], для элюирования скандия с колонки на основе TEVA.

Были подготовлены две колонки, заполненные смолами DOWEX 1-X8 и TEVA, с одинаковыми параметрами:  $l=110$  мм,  $V=2,5$  мл. На каждую колонку было загружено по 10 кБк  $^{44}\text{Ti}$ . Для элюирования был использован раствор 0,005 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,065 М  $\text{HCl}$  (далее элюент), описанный в [1]. Контроль содержания  $^{44}\text{Sc}$  в каждой фракции (1мл) осуществлялся методом гамма-спектрометрии по линиям  $E=511$  и 1157 кэВ. Согласно полученным кривым элюирования для DOWEX 90%  $^{44}\text{Sc}$  выходит с колонки в широком интервале фракций 14-37 мл, в то время, как для TEVA – в 3-6 мл. Суммарно элюированные растворы  $^{44}\text{Sc}$  для DOWEX в таких условиях содержат около 4,4 кБк (44% от активности исходного раствора), для TEVA – 7,8 кБк (78%). Согласно автораддиограммам  $\text{Ti}$  локализуется в зоне загрузки как для DOWEX, так и для TEVA. После пропускания 1500 мл элюента через колонку с DOWEX центр пятна  $^{44}\text{Ti}$  смещается в направлении тока элюента приблизительно на 25 мм, а само пятно растягивается вдоль колонки (рис.1). Для TEVA за 16 элюирований по 10 мл центр пятна сдвинулся на 5 мм. В случае DOWEX в элюированных 1500 мл суммарно наблюдается проскок 1 Бк  $^{44}\text{Ti}$ .

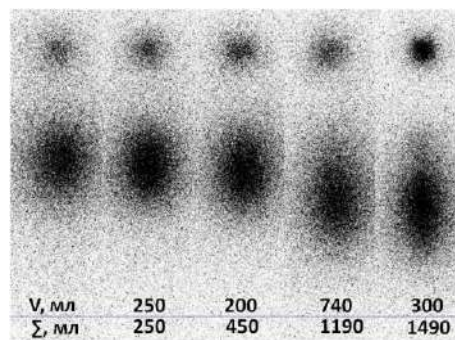


Рис. 1. Динамика движения  $\text{Ti-44}$  по колонке с DOWEX

[1] D. V. Filosofov, N. S. Loktionova and F. Rösch: A  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  radionuclide generator for potential application of  $^{44}\text{Sc}$ -based PET-radiopharmaceuticals, *Radiochim. Acta* 98, 149–156 (2010).

**Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки  
отработанного ядерного топлива**

**Тишкина А.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*e-mail: ravanndm1@mail.ru*

Развитие пирохимических технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) как нового метода замыкания ядерного топливного цикла является актуальным направлением для исследования. Цель данной работы: исследование способа иммобилизации отходов пирохимической переработки в матрицах на основе бентонитовой глины. Задачи: синтез образцов керамики различного состава на основе бентонитовой глины в разных условиях термообработки; выбор оптимальных условий термообработки на основании фазового анализа образцов керамики; изучение устойчивости образцов керамики к выщелачиванию

На первом этапе работы были синтезированы образцы керамики различного состава, содержание по массе эвтектической смеси LiCl-KCl составило 5%, 10%, 20%, 30%, 50%. Синтез проведён при отжиге в течение 24 часов в диапазоне температур 600-900°C. Структура полученной керамики исследована методом РФА, согласно которому керамики представляют собой многофазные образцы. Показано, что увеличение содержания хлоридов снижает спекаемость керамики, и при содержании выше 30% получение устойчивых образцов возможно только для температур выше 700°C. Для синтеза исследуемых образцов была выбрана температура 900°C как наиболее оптимальная.

Для дальнейшего исследования синтезированы образцы керамики с содержанием CsCl ( $m[\text{CsCl}] : m[\text{KCl}, \text{LiCl}_{\text{эвт}}] = 1:100$ ) и массовым содержанием смеси хлоридов 5%, 10%, 20%, 30%. Образцы керамики были подвергнуты выщелачиванию в деионизированной воде в течение 1, 2, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток. Полученные растворы проанализированы методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. Выщелачивание  $\text{Cs}^+$  не превышает  $4,1 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки),  $2,1 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки),  $3,3 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки),  $6,4 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки) для образцов с содержанием хлоридов 5%, 10%, 20%, 30% соответственно. Керамика на основе бентонита обладает высокой устойчивостью к выщелачиванию при значительном содержании щелочных ионов.

Сделаны следующие выводы: определен фазовый состав керамики при различных условиях термообработки; все образцы являются многофазными, спекаемость керамики снижается с повышением содержания хлоридов.



**Изучение поведения мешающих радионуклидов в методике определения  
изотопов радия в природных водах**

**Томашова Л.А.**

*Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, физико-технологический  
институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: tomashoval@yandex.ru*

Определение радия в питьевых водах является актуальной и социально-значимой задачей. Будучи аналогом кальция, он способен выщелачиваться из урановых и ториевых минералов и мигрировать в составе природных вод. В организме радий проявляет себя как типичный остеотропный радионуклид, связываясь в костной ткани. Радий, присутствующий в природных водах, может быть представлен одним или несколькими из четырех изотопов ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ).

Методика анализа радия в подземных питьевых водах, разработанная на кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ, включает в себя сорбционное концентрирование радия из необработанной пробы воды в динамическом режиме на сорбенте Т-5 (гидратированный диоксид титана), десорбцию раствором соляной кислоты, корректировку pH, сорбцию радия на тонкослойном диоксиде марганца ( $\text{MnO}_2$ –ТАЦ) и измерение источника.

Ряд природных радионуклидов может мешать определению радия. Так, альфа-излучение  $^{234}\text{U}$  (4,78 и 4,72 МэВ) обладает энергией близкой к энергии излучения  $^{226}\text{Ra}$  (4,78 и 4,6 МэВ), из-за чего пики на полученном альфа-спектре будут перекрываться. Альфа-пики  $^{228}\text{Th}$  (5,42 и 5,34 МэВ) будут частично перекрываться с пиками  $^{224}\text{Ra}$  (5,69 и 5,45 МэВ). Определению радия-228 будут мешать все бета-излучатели. Таким образом, представляло интерес изучить поведение потенциально мешающих элементов в данной методике.

Были проведены эксперименты на модельных растворах, меченных радионуклидами  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Bi}$ . По результатам экспериментов было определено, что около 90 % тория сорбируется на сорбенте марки Т-5, при этом после десорбции радия он почти весь остается в колонке. В итоге в конечном источнике остается только до 3 % начальной активности тория. Висмут плохо сорбируется и на Т-5, и на тонкослойном диоксиде марганца, вследствие чего конечный выход висмута не превышает 1 % от начальной активности. Конечный выход урана не превышает 2 % от начальной активности. Таким образом, разработанная методика определения радия является достаточно селективной.

**Изучение роли коллоидов в транспорте радиоактивного цезия на примере  
Семипалатинского испытательного полигона**

***Торопов А.С.***

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,  
Россия*

*torop990@gmail.com*

Радионуклид  $^{137}\text{Cs}$  является одним из определяющих дозовую нагрузку на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП). Водная среда является основным путем транспорта радионуклидов, на дальние расстояния. Известно, что коллоидные частицы могут значительно ускорить скорость перемещения радиоактивных элементов, а коллоидный транспорт является наиболее опасным с экологической точки зрения. В рамках исследования проводили изучение распределения форм нахождения  $^{137}\text{Cs}$  методом каскадного фракционирования с набором фильтров от 3 нм до 10 мкм в водных объектах СИП – водотоков штолен площадки «Дегелен», а водоемов площадок «Опытное поле» и «Телкем».

Характеризацию коллоидов проводили с помощью методов фотокорреляционной спектроскопии, регистрации пробоя лазерного излучения, фракционирования частиц в асимметричных потоках с мультidetекторным сопряжением.

Установлено, что средний гидродинамический диаметр частиц колеблется в пределах 280-400 нм. При этом также фиксируется второй максимум для частиц с размерами 1-5 нм, что может быть соотнесено с гумусовыми кислотами. Значения дзета-потенциала для исследованных объектов варьировалось в пределах от -25 до -40 мВ, что близко к границе устойчивости коллоидных систем.

При изучении форм нахождения радионуклидов в водных объектах СИП было установлено, что порядка 30 %  $^{137}\text{Cs}$  в воде водотока штольни 177 площадки «Дегелен» было связано с частицами различного размера, оставшуюся часть составила растворенная форма, в воде водотока штольни 503 и озера Телкем-2 его удельная активность была ниже предела обнаружения. В воде воронки В-1 площадки «Опытное поле» на сумму коллоидных форм радиоцезия (фракции с размерами от 3 до 450 нм) приходилось 45 % от всех форм нахождения, треть радионуклида находилась во взвешенной форме (крупнее 450 нм), оставшаяся часть приходилась на растворенную форму. Такое распределение отличалось от других водоисточников и могло быть связано с характером поступления  $^{137}\text{Cs}$  в воду данного водоема – вымывание из грунта, слагающего гребень и склоны воронки В-1. Вода этого водоема содержит высокие концентрации растворенного органического вещества ( $35 \pm 3$  мг/л), что может способствовать переходу данного радионуклида в псевдоколлоидную форму.

## Авторадиолитическое разложение 2-[ $^{18}\text{F}$ ]фтордезоксиглюкозы

*Тугай О.В., Сладкова А.А.*

*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

*E-mail: tugay.olya@mail.ru*

2-[ $^{18}\text{F}$ ]фтордезоксиглюкоза (ФДГ) является основным диагностическим препаратом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), с ее использованием проводится порядка 70% исследований [1]. Хранение ФДГ приводит к ее разложению под действием собственного излучения радионуклида F-18, в следствие чего происходит накопление остеотропного [ $^{18}\text{F}$ ]фторида и снижение радиохимической чистоты препарата в целом. В результате увеличивается дозовая нагрузка на красный костный мозг и ухудшается распределение радиоактивной метки между опухолевыми и здоровыми тканями. В настоящей работе изучена кинетика авторадиолитического разложения ФДГ в водных растворах объемом 1,5 и 8 мл с начальными активностями от 1 до 5 ГБк/мл. Радиохимическую чистоту препарата контролировали методами радио-ТСХ и радио-ВЭЖХ на протяжении 8 часов (назначенный срок хранения) с двухчасовыми интервалами между вскрытием проб. Концентрацию этанола измеряли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Установлено, что основным механизмом авторадиолитического разложения ФДГ является элиминирование [ $^{18}\text{F}$ ]фторида, которое ускоряется при возрастании начальной объемной активности ФДГ в диапазоне от 1 до 5 ГБк/мл и снижается по мере увеличения концентрации этанола, как остаточного растворителя. Показано, что при хранении ФДГ концентрация этанола уменьшается, и накапливается продукт его радиационно-индуцированного окисления – ацетальдегид. Для идентичных растворов ФДГ с начальной активностью 5 ГБк/мл после 8 часов хранения удельная активность [ $^{18}\text{F}$ ]фторида значительно выше для растворов объемом 8 мл по сравнению с 1,5 мл, что может свидетельствовать о способности кислорода воздуха ингибировать реакции дегалогенирования. Обнаружено, что увеличение температуры хранения растворов с 25 до 40 °C не приводит к интенсификации радиационно-индуцированного разложения радиофармпрепарата. При выполнении работы экспериментально обоснован срок хранения 8 часов для растворов ФДГ с начальной активностью до 5,4 ГБк/мл при концентрации этанола не менее 0,06 %.

## Литература

[1] Бринкевич С.Д., Суконко О.Г., Чиж Г.В., Полуйко Ю.Ф. // Мед.-биолог. проблемы жизнедеятельности. 2014. No. 1 (11). С. 151-162.

## Новые трикарбонильные комплексы технеция и рения с эфирами $\omega$ -изоцианкарбоновых кислот

**Тюпина М.Ю.**

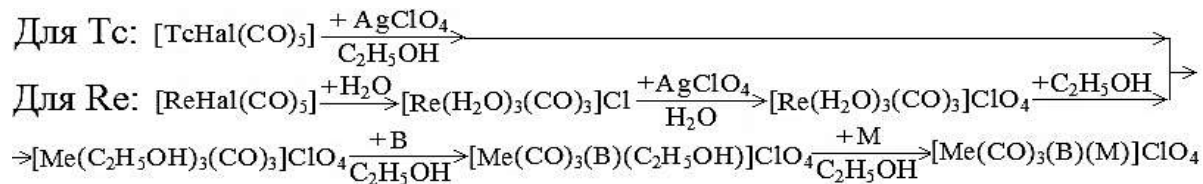
Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: mtupina@mail.ru*

В настоящее время для введения метки технеция и рения в биомолекулы используются трикарбонильные комплексы с громоздким координационным узлом. Ранее нами были проведены эксперименты по получению пентакарбонильных комплексов технеция и рения с производными жирных кислот для уменьшения негативного влияния координационного узла на нативные свойства биомолекулы за счет минимизации его размера [1]. При изучении устойчивости данных молекул было выяснено, что они устойчивы к термическому разложению, но не устойчивы по отношению к белкам плазмы крови.

Целью работы является синтез «2+1» трикарбонильных комплексов технеция и рения со сложными эфирами  $\omega$ -изоцианкарбоновых кислот и изучение полученных конъюгатов.

При проведении синтеза использовали следующие лиганды: монодентантный (М) - этил изоцианацетат, бидентантные (В) - 2,2'-бипиридил (bipy) и 1,10-фенантролин (phen). Получены устойчивые трикарбонильные комплексы металлов (Me) по следующей схеме:



Продукты были выделены в виде зелено-желтых и коричневых монокристаллов для комплексов с  $\text{bipy}$  и  $\text{phen}$ , соответственно, пригодных для рентгеноструктурного анализа и охарактеризованы методами ИК спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографией и элементного анализа. ИК спектры в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в карбонильной области имеют характерные полосы для трикарбонильных соединений технеция и рения, а также координированной изоцианидной группы – 2164 и 2218  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким образом, показана возможность получения устойчивых «2+1» трикарбонильных комплексов технеция и рения со сложными эфирами  $\omega$ -изоцианкарбоновых кислот и достаточно компактным координационным узлом.

## Литература

- [1] Miroslovov A.E., Polotskii Yu.S., Gurzhiy V.V., Ivanov A.Yu., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V. et al. Technetium and rhenium pentacarbonyl complexes with C<sub>2</sub> and C<sub>11</sub> ω-isocyanocarboxylic acid esters // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53. P. 7861–7869.

## **Изучение сорбции Ti и Sc для моделирования изотопного генератора**

**Фуркина Е.Б.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: furkina-k@yandex.ru*

Современное развитие медицины требует повышения эффективности диагностики различных заболеваний. Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) – один из современных методов диагностики, и одной из важных научных задач является поиск новых радионуклидов для ПЭТ.

Скандий-44 благодаря своим характеристикам является перспективным радионуклидом для ПЭТ. В данной работе рассматривается получение этого радионуклида из материнского титана-44. Для моделирования изотопного генератора необходимо выбрать оптимальный сорбент исходя из данных о сорбции титана и скандия. Для изучения сорбции выбраны силикагелевые и неорганические сорбенты, а также катионообменные смолы. Была изучена сорбция скандия и титана в соляной и азотной кислотах в широком диапазоне концентраций (0,01 М – 10 М). Результаты эксперимента контролировались гамма-спектрометрически и спектрофотометрически.

**Использование перспективных нанопористых адсорбентов в процессах  
разделения инертных газов при стандартных условиях**

**С.М. Шайдуллин<sup>1,2</sup>, И.Г. Тананев<sup>2</sup>, М.Б. Ремизов<sup>1,2</sup>, Ю.А. Занора<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГУП «ПО «Маяк», город Озерск, Российская федерация

<sup>2</sup>ОТИ НИЯУ МИФИ, город Озерск, Российская федерация

*shaidullinsergey@gmail.com*

При переработке отработанного ядерного топлива выделяется большое количество радиоактивного  $^{85}\text{Kr}$  и стабильного Хе. Пока их еще можно сбрасывать в атмосферу: масштабы загрязнения так же невелики, как и масштабы производства. Но темпы развития атомной энергетики в мире таковы, что уже в следующем десятилетии локальные загрязнения атмосферы изотопами  $^{85}\text{Kr}$  могут подойти к опасному рубежу. Именно химическое улавливание этих газов представляется наиболее перспективным [1].

Газовый выброс заводов по регенерации ядерного топлива может стать сырьевым источником получения ксенона примерно в 400 раз более богатого, чем воздух. На одном радиохимическом заводе, перерабатывающем 5 т/сут. ядерного топлива, можно получать до 1 млн. литр/год стабильного ксенона [2].

В данной работе проведены исследования процесса концентрирования и разделения Хе и  $^{85}\text{Kr}$  на нанопористых адсорбентах на основе активированного угля. Показана эффективность работы адсорбентов при работе в модельной газовой смеси. Исследования свойств адсорбентов выявило наличие эффектов разделения ксенона и криптона, наилучшим образом себя показали сорбенты АУ-4 и АУ-6, которые при атмосферном давлении и комнатной температуре полностью сорбируют ксенон и криптон. В потоке гелия, криптон полностью десорбировался в течение 20-30 часов. При этом десорбции ксенона не произошло. Провели испытания на установке «Криптон» при значении объемной активности  $0,67 \cdot 10^{10}$  Бк/дм<sup>3</sup> по  $^{85}\text{Kr}$ . Было выявлено, что при температуре 20 °С нанопористый сорбент АУ4 объёмом 425 см<sup>3</sup> содержит при давлении 1,0 кгс/см<sup>2</sup> – 14 литров ксенона. Также показано, что сорбент АУ4 обладает достаточной радиационной стойкостью к воздействию радиационного фактора  $^{85}\text{Kr}$ , поскольку следов распада адсорбента при проведении анализа не было выявлено.

**Литература**

- [1] С.Л. Белопухов, С.Э. Старых. Физическая и коллоидная химия. Основные термины и определения. Учебное пособие. – М.: ООО «Проспект». 2015. – 259 с.
- [2] В.И. Землянухина, Е.И. Ильенко, А.Н. Кондратьева и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоатомиздат. 1983. – 277 с.

**Наногидрок시아патит, как потенциальный носитель радиофармпрепаратов,  
содержащих цинк-69m**

*Шаламова Е.С.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: katty.e.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 (область тераностики), является перспективным направлением в ядерной медицине. Таким типом РФП может стать препарат на основе короткоживущего нуклида  $^{69m}\text{Zn}$  ( $T_{1/2}=13,7$  ч, гамма-излучатель,  $E_\gamma=438$  кэВ), связанного с ингибитором NO-синтазы (цитостатик) и нанесенным на гидрок시아патит (ГАП). Последний выступает в роли транспортера. ГАП ( $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ) - биосовместимый материал, основной компонент костной и зубной ткани человека. Биологические функции ГАП определяются размером его частиц, морфологией и кристалличностью. На эти характеристики влияет наличие и природа внедренного в ГАП иона металла.

В данной работе рассматривается введение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в ГАП при его синтезе, и влияние этих ионов на структуру, размер и морфологию образующихся частиц и на цитотоксичность препарата. Были синтезированы препараты ГАП, допированные ионами цинка с различным соотношением  $\text{Zn}/\text{Ca}$ . Часть полученного материала подвергали термической обработке ( $900^\circ\text{C}$ , 3 ч). Образцы исследовали методами РФА, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), ТЭМ высокого разрешения, МТТ-теста. Содержание ионов цинка и кальция в маточном растворе определяли методом ICP-MS. 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 в зависимости от доли введенного цинка. Высокотемпературная обработка приводит к образованию смешанных  $\text{Zn}-\text{Ca}$  фосфатов. Обнаружено, что ионы цинка равномерно распределены по поверхности (и, вероятно, по объему) нанокристаллов. Все полученные образцы проявляют крайне низкую цитотоксичность в МТТ-тесте. Таким образом, полученные образцы ГАП могут выступать в роли нецитотоксичных спейсеров для РФП.

## Радионуклидный подход к изучению свойств системы лизоцим—НПАВ

**Шнитко А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [alshnit@mail.ru](mailto:alshnit@mail.ru)*

В настоящей работе приведено исследование взаимодействия лизоцима с неионогенными поверхностно-активными веществами (НПАВ). Использовали блоксополимеры пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО) состава  $\text{ЭО}_a\text{ПО}_b\text{ЭО}_a$ , известные как плуроники, P123 ( $a = 20, b = 70$ ) и F127 ( $a=100, b=5$ ), также полиоксиэтиленлауриловый эфир  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$  – Бридж-35.

Для изучения взаимного влияния белка и НПАВ при распределении в системе водный раствор – ксилол использовали меченные тритием вещества и метод сцинтиллирующей фазы. Эксперимент проводили при концентрациях лизоцима 0,1 и 0,5 г/л. Концентрацию плуроников варьировали в диапазоне от 0,005 до 0,3 долей 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, а также в фосфатных буферных растворах с разной ионной силой ( $\text{pH } 7,3 \pm 0,1$ ).

Из данных, полученных с помощью методов сцинтиллирующей фазы и тензиометрии определены параметры межмолекулярного взаимодействия между белком и НПАВ в поверхностном слое для плуроника P123 и Бридж-35 по модели Файнермана. С использованием определенных параметров была рассчитана адсорбция белка и ПАВ в составе адсорбционного слоя на границе раздела водный раствор-воздух.

Для изучения ориентации лизоцима на границе водный раствор-воздух в присутствии плуроника P123 и Бридж-35 на границе раздела фаз водный раствор-воздух использовали обработку адсорбционного слоя атомарным тритием с последующим выделением белка, его тотального гидролиза и определением радиоактивности аминокислотных остатков. Эксперимент проводили при концентрации лизоцима 0,5 г/л концентрациях НПАВ 0,009 ККМ и 0,09 ККМ для плуроника P123 и 0,07 ККМ и 0,7 ККМ для Бридж-35. Об ориентации белка в поверхностном слое судили по отношению удельной радиоактивности Phe/Pro.

Показано, что образование гидрофильных комплексов между лизоцимом и НПАВ посредством гидрофобных взаимодействий происходит даже при концентрации НПАВ меньших ККМ. Наблюдалось 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.



**Почвы как компонент, определяющий ослабление дозовых нагрузок на биоту в условиях радиоактивного загрязнения**

***Щербина Е.А.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*факультет почвоведения, Москва, Россия*

*E-mail: elizaveta1202@mail.ru*

Почва является одним из главных компонентов окружающей среды, который оказывает существенное влияние на формирование и ослабление дозовой нагрузки на биоту от внешнего облучения в связи с миграцией радионуклидов по профилю. Одно из важнейших свойств почвы, определяющих дозу внешнего облучения – экранирующая способность. Экранирующую способность почв можно использовать при устройстве временных хранилищ РАО, при прогнозе и оценке дозовых нагрузок на человека и биоту в условиях радиоактивного загрязнения.

Цель: изучить ослабление дозовых нагрузок различными грунтами и почвой в условиях радиоактивного загрязнения.

Задачи: 1) Постановка модельного эксперимента по определению коэффициента массового ослабления: а) различными почвами и грунтами (песок, торф, чернозём); б) в зависимости от мощности их слоя; 2) Расчет коэффициентов массового ослабления на основе элементного состава почв и грунтов, расчёт МЭД по формуле узкого пучка; 3) Сравнение полученных результатов.

По полученным данным в ходе работы были выявлены зависимости от толщины слоя ослабления по песку, чернозёму и торфу, и зависимость от увлажнения.

По проделанной работе можно сделать выводы:

- 1) Больше всех из взятых почв и грунтов ослабляет мощность дозы песок и меньше всех торф.
- 2) Чернозём во влажном состоянии снижает МЭД в 1,4 раза эффективнее, чем в воздушно-сухом.
- 3) Между экспериментальными и расчётными по узкому пучку данными в экспериментах отмечается существенная разница, которая, видимо, связана с тем, что в данных почвах и грунтах оказывает влияние фактор накопления и в дальнейшей работе необходимо использовать формулу широкого пучка.

*Автор выражает огромную благодарность за помощь в работе научному руководителю д.б.н., профессору Щеглову А.И., к.б.н., старшему преподавателю Манахову Д.В. кафедры радиоэкологии и экотоксикологии, Афиногенову А.М. и всему коллективу кафедры радиохимии МГУ им. М.В. Ломоносова.*

## Комплексы европия с конъюгатами DOTA-тетрапептид и DOTA-пентапептид

*Якушева А.О.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: angie.chem.msu@gmail.com*

Среди различных онкологических заболеваний выделяют нейроэндокринные опухоли, которые характеризуются повышенной экспрессией соматостатиновых рецепторов на своей поверхности. Для лечения данных заболеваний был разработан ряд аналогов гормона соматостатина, одним из которых является октапептид октреотид. Также предполагается, что критически важным для сохранения активности таких пептидов является наличие в них последовательности Phe—Trp—Lys—Thr. Установлено, что короткие пептиды, включающие эту последовательность, обладают цитотоксической и противоопухолевой активностью.

Целью данной работы является оценка перспективности использования меченых коротких пептидов как потенциальных радиофармпрепаратов. В качестве радионуклида выбран  $^{152}\text{Eu}$ , который образует устойчивый комплекс с макроциклическим лигандом DOTA.

В первую очередь были подобраны условия для анализа исследуемых комплексов с помощью тонкослойной хроматографии. В результате анализа полученных хроматограмм с помощью автордиографии четкое разделение пятен свободного  $\text{Eu}^{3+}$  и комплекса Eu-DOTA-пептид наблюдалось только в случае применения силикагеля и элюента на основе пиридина. Далее были подобраны оптимальные условия синтеза меченного комплекса: концентрация конъюгата, pH, температура и продолжительность синтеза. Максимальная степень мечения составила 96% при концентрации лиганда  $3 \times 10^{-4}$  М. Также полученные комплексы были проанализированы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Устойчивость полученных комплексов в физиологическом растворе проверяли с помощью тонкослойной хроматографии, она составила 94% от исходной активности в течение 90 минут. Устойчивость в сыворотке проверяли путем осаждения сывороточных белков этанолом и анализа маточного раствора с помощью гамма-спектрометрии, при этом в течение 4 часов устойчивость комплекса сохраняется на уровне 80%.

Сродство исследуемых пептидов к рецепторам соматостатина оценивалось с помощью расчетных методов. По аминокислотной последовательности всех рецепторов были получены третичные структуры, и рассчитаны энергии связи макромолекулы рецептора и молекулы лиганда методом молекулярного докинга. Результаты, полученные для коротких пептидов, иллюстрируют возможность их использования в качестве лигандов соматостатиновых рецепторов.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I

## Жюри:

Председатель: д.х.н., в.н.с. Курамшина Гульнара Маратовна  
Секретарь: к.х.н., ст. преп. Колесникова Инна Николаевна

д.х.н., проф. Фельдман В.И., д.х.н., проф. Цирлина Г.А.,  
д.ф.-м.н., зав. каф. Столяров А.В., д.ф.-м.н., доц. Пазюк Е.А.,  
к.ф.-м.н., в.н.с. Пупышев В.И., к.ф.-м.н., доц. Безруков Д.С.,  
к.х.н., доц. Ермилов А.Ю., к.ф.-м.н., с.н.с. Лайков Д.Н.,  
к.х.н., с.н.с. Богданова Ю.Г.

## Механизм безызлучательной электронной релаксации мета хромофора зелёного флуоресцентного белка

*Авдонин Иван Сергеевич*

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: avdonin@yahoo.com*

Известно, что релаксационная динамика оптически возбуждённого аниона хромофора зелёного флуоресцентного белка протекает порядка пикосекунд. В то же время, его мета-изомер (Рис. 1) имеет гораздо более долгоживущее возбуждённое состояние, при этом не флуоресцирующее в растворе и газовой фазе. Цель работы – исследовать механизм безызлучательной электронной релаксации аниона мета-хромофора зелёного флуоресцентного белка в газовой фазе при оптическом возбуждении. Используя метод XMCQDPT2/CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ, мы показали, что  $S_1$  состояние мета-хромофора оптически тёмное и фотовозбуждение приводит к оптическому переходу  $S_0$ - $S_2$ . Были найдены три конических пересечения, связывающие между собой состояния  $S_2$ ,  $S_1$  и  $S_0$ , играющие ключевую роль в релаксационной динамике мета-хромофора в газовой фазе. Изначально релаксационный процесс из  $S_2$  состояния в состояние  $S_1$  протекает безбарьерно вдоль одной из ветвей. Наличие барьера вдоль пути минимальной энергии на поверхности  $S_1$  состояния, ведущего из плоской структуры минимума в крайне скрученную структуру конического сечения  $S_1/S_0$ , значительно увеличивает продолжительность релаксации. Используя теорию РРКМ, мы оценили время жизни возбуждённого состояния, которое составило порядка 13 нс. Эта оценка согласуется с экспериментальными данными, полученными газофазовой фемтосекундной фотоэлектронной спектроскопией с временным разрешением.

Автор благодарен руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01276 с использованием суперкомпьютерного комплекса Московского университета.

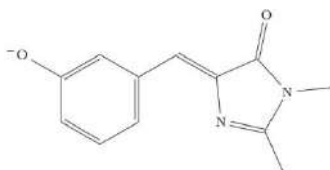


Рис. 1. Мета-изомер аниона хромофора зелёного флуоресцентного белка.

## Изучение структуры молекулы тетрамезина в газовой фазе

*Агеев Г.Г.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [g26wanderer@gmail.com](mailto:g26wanderer@gmail.com)*

Тетрамезин [1,2-бис(3,3-диметилдиазирдин-1-ил)этан] – новый психотропный препарат, который обладает выраженной антидепрессантной активностью и значительно менее токсичен, чем известные антидепрессанты имипрамин и ниаламид. Целью данной работы является изучение равновесной структуры молекулы тетрамезина методом газовой электронографии (ГЭ) с использованием квантово-химических (КХ) расчетов.

Дифракционные картины получены на приборе ЭГ-100М в лаборатории электронографии при температуре 358 К в условиях высокого вакуума ( $3.0 \cdot 10^{-5}$  мм Hg) для длинного (LD = 362.3 мм) и короткого (SD = 193.9 мм) расстояний между соплом испарителя и фотоплёнкой. В результате первичной обработки этих данных получены полные интенсивности рассеяния электронов на молекулах тетрамезина.

Необходимые для структурного анализа ГЭ исходные величины получены с помощью КХ расчетов, которые были проведены в приближениях B3LYP/сс-pVTZ и на более высоком уровне – MP2(full)/сс-pVTZ. В обоих приближениях оптимизирована геометрия и получены квадратичные силовые поля, причем результаты хорошо согласуются между собой. Кроме того в случае B3LYP рассчитаны ангармонические кубические поля. Расчет показывает, что в структурном анализе данных ГЭ следует рассматривать 2 равновесные формы молекулы тетрамезина – мезо-форму симметрии  $C_i$  и энантиомерную форму симметрии  $C_2$ . При этом возможны 2 энантиомерные формы, являющиеся зеркальным отражением друг друга и неразличимые для ГЭ. Полученные КХ результаты соответствуют экспериментальным данным метода газовой хроматографии [1]. Согласно расчетам мезо-форма примерно на 1.5 ккал/моль ниже по энергии, чем энантиомерная. Нормально-координатный анализ на основе рассчитанных гармонических силовых полей приводит к заключению, что в мезо-форме и в энантиомере существует несколько движений большой амплитуды, которые нужно учесть в рамках динамической модели ГЭ: вращение вокруг центральной связи  $C_{eth}-C_{eth}$  этанового фрагмента, 2 вращения вокруг связей  $C_{eth}-N_{cyc}$  и 2 движения изгиба угла  $C_{eth}-C_{eth}-N_{cyc}$ .

### Литература

1. Kamuf M., Trapp O. Stereodynamics of Tetramezine. // Chirality. 2011. V, 23. P. 113–117.

## Супрамолекулярные гидрогели на основе L-цистеина и ацетата серебра

<sup>1</sup>Адамян А.Н., <sup>1</sup>Хижняк С.Д., <sup>1</sup>Пахомов П.М., <sup>2</sup>Мехтиев А.Р.

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>2</sup>ФГБНУ «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии

им. В.Н. Ореховича», Москва

E-mail: annadamyan1@rambler.ru

Низкоконцентрированные супрамолекулярные гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин и солей серебра являются интересным объектом для изучения механизма гелеобразования в наноструктурированных системах на основе низкомолекулярных соединений, принимая во внимание простоту их синтеза и практическую значимость. Гелеобразование в таких системах является сложным процессом, основанным на процессах самоорганизации. Основная цель работы – изучение процесса гелеобразования в системах на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра с помощью различных физико-химических методов – УФ и ИК-спектроскопии, метода динамического светорассеяния (ДСР), рН- и кондуктометрии, вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Установлено, что после смешивания исходных растворов L-цистеина и ацетата серебра при условии избытка ионов серебра в системе в результате процессов самосборки происходит образование супрамолекулярных цепочек  $(-AgS(R)\cdots AgS(R)\cdots AgS(R)-)_n$ , где R – остаток аминокислоты. В результате формируется прекурсор геля – цистеин-серебряный раствор (ЦСР). Образование гидрогеля инициируется добавлением электролита (сульфата или хлорида различных металлов), при этом анионы электролита действуют как линкеры, приводящие к уплотнению супрамолекулярных цепочек и формированию трехмерной сетки.

Экспериментально установлено, что в ЦСР при концентрации L-цистеина 0,6 мМ происходит формирование супрамолекулярных цепочек, о чем свидетельствует появление в электронном спектре образца полос поглощения с максимумами 314 и 394 нм. Применение в качестве инициаторов гелеобразования хлоридов (NaCl, NiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>) согласно данным УФ спектроскопии приводит к существенным изменениям в электронной конфигурации супрамолекулярных фрагментов. С помощью ДСР установлено, что в системах формируется агрегаты, размер и Z-потенциал которых имеют концентрационную зависимость. Различный механизм формирования гелей на основе ЦСР под влиянием хлоридов и сульфатов различных металлов подтверждается результатами ИК спектроскопии, ПЭМ и рН метрии. Установлено, что образцы ЦСР проявляют цитотоксическую активность по отношению к клеткам карциномы молочной железы человека линии MCF-7.

**Моделирование конформационных переходов гуанозинтрифосфат-связывающих белков**

*Алания Е.Л.*

*студент*

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

*E-mail: ealanya@mail.ru*

Белки Ras относятся к малым G-белкам и участвуют в передаче клеточного сигнала посредством ГТФ-азного цикла. Лимитирующей стадией данного цикла является реакция гидролиза гуанозинтрифосфата (ГТФ) до гуанозиндифосфата (ГДФ) и неорганического фосфата (Pi). Сами белки Ras обладают низкой ГТФазной активностью, но ускоряются в присутствии ГТФаз-активирующих белков (GAP) [2]. При этом белки Ras отличаются в конформациях в зависимости от того, связаны они с ГТФ или ГДФ. И эта разница в конформационном состоянии определяет их активность: так связанные с ГТФ белки Ras активны (форма способная к передаче сигналов), а связанные с ГДФ – неактивны [3]. В данной работе будут исследованы конформационные переходы после диссоциации комплекса Ras-GAP с продуктами гидролиза ГТФ. Анализ конформационных переходов будет осуществлен с помощью следующих методов : модель состояний Маркова и динамических сетевой анализ [1,4].

**Литература**

1. Malmstrom R. D., et al. Application of molecular-dynamics based markov state models to functional proteins.//Journal of chemical theory and computation. – 2014. – №. 10.7– С. 2648-2657.
2. Phillips R. A. et al. The mechanism of Ras GTPase activation by neurofibromin //Biochemistry. – 2003. – Т. 42. – №. 13. – С. 3956-3965.
3. Scheffzek K., et al. The Ras-RasGAP complex: structural basis for GTPase activation and its loss in oncogenic Ras mutants.// Science. – 1997. – Т. 277. – №. 5324. – С. 333-339.
4. VanWart, A. T., et al. Exploring residue component contributions to dynamical network models of allostery. //Journal of chemical theory and computation. – 2012. – №. 8.8. – С. 2949-2961.
5. Wey M. et al. Kinetic mechanisms of mutation-dependent Harvey Ras activation and their relevance for the development of Costello syndrome //Biochemistry. – 2013. – Т. 52. – №. 47. – С. 8465-8479.

**Изменение вязкостных свойств гидрогелей  
от времени «старения» цистеин-серебряного раствора**

**Андрианова Яна Вячеславовна**

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

*E-mail: [nuri-chan-87@mail.ru](mailto:nuri-chan-87@mail.ru)*

В настоящее время особый интерес представляют гидрогели, полученные на основе биоактивных веществ с низким содержанием дисперсной фазы ( $\sim 0,01$  М) в растворе [1]. Гидрогели в данной работе получали на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) путем введения инициатора гелеобразования (хлориды различных металлов). Целью работы является изучение процесса самоорганизации и гелеобразования в ЦСР с помощью реологических исследований методами вискозиметрии и динамического светорассеяния (ДСР).

ЦСР получают при смешивании водных растворов исходных компонентов концентрацией 0,03 М при молярном соотношении L-цистеина и  $\text{AgNO}_3$  (1.00:1.27). В качестве электролитов - инициаторов гелеобразования - использовались хлориды следующих металлов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ . Вязкость растворов и гелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре, прочностные свойства гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [1]. Процесс самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне исследовали методом ДСР (Zetasizer Nano фирмы «Malvern»). С помощью пятибалльной шкалы удалось оценить прочностные свойства гидрогелей с разными инициаторами и определить наиболее подходящие концентрации компонентов. Методом вибрационной вискозиметрии проведены количественные измерения вязкости полученных гидрогелей, установлено соответствие между прочностными и реологическими свойствами системы. Установлено соответствие между процессами самоорганизации, приводящими к гелеобразованию, и временем «старения» ЦСР. Полученные данные свидетельствуют о росте размеров фрактальных кластеров из супрамолекулярных цепей меркаптида серебра в ходе созревания и старения ЦСР и образовании пространственной гелевой сетки с  $\text{MeCl}_n$ .

**Литература**

1. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 272 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К), государственного задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП Тверского государственного университета и программы У.М.Н.И.К. (государственный контракт №5334ГУ1/2014 от 24.03.15).*



## Электрофлотационное извлечение труднорастворимых РЗМ из многокомпонентной системы

*Ачкасов М.Г.*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия*

*E-mail: mgggl@yandex.ru*

В технологии получения концентрата редкоземельных элементов одна из сложных стадий - это получение труднорастворимых карбонатов РЗМ и их многоступенчатая фильтрация. Одним из наиболее простых и экономически выгодных методов является электрофлотация. Электрофлотация основана на проведении электролиза воды на нерастворимых электродах и флотационном эффекте [1].

Извлечение труднорастворимых соединений редкоземельных (Ce, La, Nd, Pr, Sm) металлов проводили в лабораторном электрофлотаторе [2]. Результаты электрофлотационного извлечения труднорастворимых РЗМ из многокомпонентной системы представлены в таблице № 1.

Таблица № 1 - Влияние pH и концентрации осадителя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на степень электрофлотационного извлечения РЗМ

pH	$\alpha$ , %									
	1 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$					0,5 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$				
	<i>Ce</i>	<i>La</i>	<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>Sm</i>	<i>Ce</i>	<i>La</i>	<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>Sm</i>
5,0	45	5	7	6	3	56	24	19	30	9
7,0	41	33	31	35	50	31	37	36	36	35
9,0	93	93	93	93	95	43	42	40	42	41

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ ;  $C(\text{СептаПАВ ХСВ.50}) = 5 \text{ мг/л}$ ;  $J_v = 0,4 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ мин}$ .

Как видно из таблицы №1, оптимальное значение для электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений РЗМ равно 9.0, в присутствии карбоната натрия в количестве 1 г/л. Значение степени извлечения может достигает 93 – 95% за 20 минут обработки.

### Литература

[1] Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. Химия, Москва, 2007. 307 с.

## Флуоресцентные свойства гидроксипроизводных 2-стильбазола

**Балакирева О.И.**

ФГБОУ ВО "МГУ им. Н. П. Огарёва", Саранск, Россия

E-mail: olja.balakireva@mail.ru

В настоящее время как в фундаментальных, так и в прикладных биологических и медицинских исследованиях продолжает увеличиваться доля аналитических методов, основанных на регистрации флуоресценции. Одновременно растет число работ по выявлению потенциальной способности различных флуорофоров выступать в роли своеобразных «молекулярных репортеров», сообщающих о физико-химических факторах своего окружения в условиях живых систем [1], например, об уровне содержания активных форм кислорода в клетке. Для этих целей тестируются различные обладающие флуоресцентными свойствами природные антиоксиданты, например, ресвератрол [2].

В работе были изучены флуоресцентные свойства ряда полученных нами ранее [3] синтетических аналогов ресвератрола с остовом 2-стильбазола. Для всех веществ были оценены спектры поглощения и флуоресценции, а также квантовый выход флуоресценции. Установлено, что спектры поглощения исследованных соединений характеризуются наличием интенсивной полосы в области 320-340 нм, а спектры флуоресценции имеют максимумы в видимой области (400-440 нм). Таким образом, для указанных соединений величины стоксовых сдвигов составляют 80-100 нм. Рассчитанные величины относительных квантовых выходов (стандарт – 2-аминопиридин) в несколько раз превышают соответствующее значение для *транс*-ресвератрола.

Таким образом, для исследуемых соединений установлено наличие интенсивной флуоресценции в видимой области спектра, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных «молекулярных репортеров».

Автор благодарит за помощь научного руководителя к.х.н., доцента Семенова А.В.

### Литература

- [1] Lakowicz, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, 2006.
- [2] Deak M., Falk H. On the Chemistry of the Resveratrol Diastereomers // Monatshefte fuer Chemie. 2003. Vol. 134. Issue 6. P. 883–888.
- [3] Semenov A.V., Balakireva O.I., Tarasova I.V., Burtasov A.A., Semenova E.V., Petrov P.S., Minaeva O.V., Pyataev N.A. Synthesis, theoretical and experimental study of radical scavenging activity of 3-pyridinol containing *trans*-resveratrol analogs // Med.Chem.Res. 2018. DOI: 10.1007/s00044-018-2150-8.

**Светоиндуцированное разделение зарядов в органическом донорно-акцепторном композите PCDTBT/PC<sub>70</sub>BM**

**Белецкая Е.А.**

*Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия*

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия*

*E-mail: liza.beletskaya@gmail.com*

Из всех известных способов использования энергии Солнца наиболее эффективный и проверенный — фотоэлектрический, с помощью полупроводниковых солнечных батарей. В настоящее время в качестве основы для солнечных фотоэлементов используются неорганические вещества, такие как кремний. Но такие фотоэлементы обладают высокой стоимостью. Поэтому на данный момент наибольшее внимание уделено органической фотовольтаике. Во-первых, основы для органических фотоэлементов дешевы, по сравнению с неорганическими, во-вторых, обладают более удобными физическими свойствами, в-третьих, в таких элементах можно варьировать свойства молекул, а, следовательно, и характеристики элементов.

В полимерных солнечных батареях используются смеси сопряженных полимеров с производными фуллерена (C<sub>60</sub>). В такой смеси полимер выступает в качестве донора, с которого фотовозбужденный электрон переходит на акцептор (фуллерен). Так образуется состояние переноса заряда (charge transfer, CT). Заряды разного знака затем перемещаются к электродам: электроны по молекулам акцептора, а дырки по полимерным цепям. Времяразрешенные эксперименты ЭПР показали, что CT-состояние представляет собой спин-коррелируемую радикальную пару.

Мощный инструмент для исследования спин-коррелируемых радикальных пар — это электронное спиновое эхо вне фазы. В данной работе был получен светоиндуцированный стационарный ЭПР спектр, зарегистрирован сигнал электронного спинового эха вне фазы, представлена зависимость интенсивности эха вне фазы от задержки от задержки между микроволновыми импульсами для композита PCDTBT/PC<sub>70</sub>BM. Определено среднее расстояние между электроном и дыркой в состоянии с переносом заряда — 5 нм при T = 80K.

## **Синтез и исследование фотохромного поведения нового поданда**

**Беликов Н.Е., Мельникова И.А., Демина О.В., Ходонов А.А.**

*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: nikolay@belikov.me*

Фотохромные ионофоры и искусственные рецепторы, позволяющие контролировать процесс комплексообразования и свойства образующихся продуктов с помощью освещения образца светом с определенной длиной волны, привлекают особый интерес исследователей в различных областях. Материалы и системы на их основе обладают высоким потенциалом для практического применения в ряде важнейших областей техники, промышленности и медицины.

Цель настоящей работы состояла в дизайне и разработке способа получения нового гибридного фотохромного лиганда — диэтилового эфира N-{[6-нитро-1',3',3'-триметилспиро([2H]-1-бензопиран-2,2'-индолин)-5'-ил]метил}иминодиуксусной кислоты, исследование его фотохромного поведения и спектрально-кинетических характеристик.

Для получения нового гибридного фотохромного лиганда нами впервые была использована направленная модификация формильной группы в 5'-положении молекулы исходного фотохрома с применением эффективной экспериментальной процедуры органического синтеза — восстановительного аминирования в присутствии триацетоксиборгидрида натрия и избытка аминокомпонента в среде дихлорометана. Выход целевого фотохромного лиганда составил 43%. Целевое соединение было наработано в препаративных количествах и его строение было подтверждено данными <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Были исследованы спектры поглощения и флуоресценции нового поданда в растворах этанола и толуола, а также кинетика образования и обесцвечивания его фотоиндуцированной мероцианиновой формы. Как следует из полученных данных в процессе УФ-облучения образца появляется новая полоса поглощения при 538 нм, обусловленная образованием мероцианиновой формы, что подтвердило наличие у него выраженных фотохромных свойств. При дальнейшем облучении видимым светом данная полоса исчезает. Проведено изучение влияния катионов различной природы на спектрально-кинетические параметры фотохромного поведения поданда в растворе ацетонитрила.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ (проект № 16-03-0571а).

## Ионный транспорт через мембраны анодного оксида алюминия

**Берекчиян М.В.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [mikhail.berekchiyan@yandex.ru](mailto:mikhail.berekchiyan@yandex.ru)*

Проблема разделения смесей возникла невероятно давно в совершенно разных сферах деятельности. Известно, что наиболее удачно с этой задачей справляются мембраны. Например, уже разработано множество методов мембранного разделения жидких смесей. Однако некоторые важные проблемы всё ещё требуют усовершенствования. Среди таковых фильтрация растворов, опреснение и очистка воды. Более того, сейчас нет единой модели ионной диффузии через пористые среды, обладающей предсказательной способностью. В связи с этим, целью данной работы было изучение эффективного коэффициента диффузии  $D_e$  ионов в нанопорах для построения модели ионного транспорта через пористые среды.

Мембраны анодного оксида алюминия с диаметром пор от 20 до 100 нм были выбраны как идеальный модельный объект. Образцы синтезировали анодным окислением алюминия в 0,3М растворе  $H_2C_2O_4$  при различных напряжениях. Затем удаляли металлическую подложку и барьерный слой. Структуру мембран изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Измерение  $D_e$  проводили в ячейке, состоящей из двух отсеков, разделённых мембраной. Концентрацию ионов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Установлено, что  $D_e$  ионов при низких концентрациях сильно зависят от pH раствора вследствие влияния pH на мембранный потенциал  $\Delta\Phi_m$  и диффузии  $H^+$ , которые обладают наибольшей подвижностью. В результате происходит снижение  $D_e$  катионов и увеличение  $D_e$  анионов вследствие сохранения электронейтральности раствора. Повышение концентрации соли приводит к уменьшению влияния pH и выравниванию  $D_e$  катионов и анионов, которые, тем не менее, остаются ниже объёмного коэффициента диффузии  $D_0$ . Стоит отметить, что  $D_e$  катионов снижается с увеличением их заряда вследствие возрастания электростатических взаимодействий с поверхностью мембраны и другими частицами. Кроме того, изучено влияние микроструктуры мембран на  $D_e$ . Установлено, что  $D_e$  ионов не зависят от толщины мембраны. В то же время, уменьшение диаметра пор приводит к резкому снижению  $D_e$  вследствие усиления взаимодействия ионов со стенками поры. По всей видимости, это связано с различным содержанием функциональных групп на поверхности оксида, синтезированного при разных напряжениях, от которых зависит формируемый диаметр пор.

Таким образом, в рамках данной работы были получены эмпирические зависимости  $D_e$  от pH раствора, концентрации и природы ионов, толщины мембраны и диаметра пор.

**«Жидкие электролиты для натрий-ионных аккумуляторов»**

**Бонарь Д.Я.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bonardaniil@gmail.com*

На сегодняшний день одной из наиболее актуальных задач в области мировой энергетики является разработка новых технологий хранения электроэнергии. Одними из самых перспективных кандидатов на замену распространённым литий-ионным аккумуляторам являются натрий-ионные аккумуляторы. Соответственно, возникает потребность в электролитах, обеспечивающих стабильную работу аккумулятора в течение многих циклов заряда и разряда

Хорошей ионной проводимостью, а также относительной простотой получения обладают жидкие электролиты [1], представляющие собой раствор солей натрия в органическом полярном растворителе или смеси растворителей с возможными функциональными добавками.

В данной работе электролиты для натрий-ионных аккумуляторов были приготовлены на основе предложенных ранее солей [2,3] ( $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaPF}_6$ ) и таких растворителей, как этиленкарбонат (EC), пропиленкарбонат (PC), тетраметиленсульфон (TMS). Также было изучено влияние фторэтиленкарбоната (FEC) как функциональной добавки. Свойства полученных растворов были исследованы при гальваностатическом циклировании в электрохимической ячейке с металлическим натрием в качестве отрицательного электрода и положительным электродом на основе  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON. Также свойства полученных электролитов были изучены методом циклической вольтамперометрии с катодом на основе сажи.

**Литература**

- [1] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon and M. R. Palacin. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. // Energy Environ. Sci., 2012, № 5, С. 8572–8583
- [2] A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M. R. Palacín. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. // J. Mater. Chem. A, 2015, № 3, С. 22-42.
- [3] Bhide A, Hofmann J, Durr AK, Janek J, Adelhelm P. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ . // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, № 16, С. 1987–1998.

**Асимптотическое поведение дипольных моментов электронных переходов и матричных элементов спин-орбитального взаимодействия двухатомных молекул на диссоциационном пределе: неэмпирическое моделирование на примере гетероядерных димеров щелочных металлов LiRb, NaK и NaRb.**

**Бормотова Е.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bormotova@laser.chem.msu.ru*

Поиск наиболее эффективных путей лазерному синтезу и спектральному исследованию уникальных свойств молекулярного Бозе-Эйнштейн конденсата привел к необходимости в прецизионных знаниях энергетической структуры и радиационных свойств синтезируемых двухатомных молекул вблизи порога их диссоциации [1]. Современные методы лазерной сборки устойчивых ансамблей ультрахолодных молекул используют высоко лежащие электронно-колебательно-вращательные уровни слабосвязанных атомных пар, оптические характеристики которых крайне чувствительны к особенностям асимптотического поведения кривых потенциальной энергии (ПЭ), матричных элементов (МЭ) спин-орбитального взаимодействия (COV), а также дипольных моментов электронных переходов (ДМП) при больших значениях межъядерных расстояний  $R$ .

В данной работе, в рамках квантово-химических расчетов высоко уровня, были получены адиабатические ПЭ, ДМП и МЭ COV для всех электронных состояний, сходящихся к первым трём диссоциационным пределам (ДП) молекул LiRb, NaRb, и NaK. На основе неэмпирических данных и аналитической теории возмущений дисперсионных взаимодействий, удалось установить, что ДМП и COV между состояниями, сходящимися к разным ДП, линеаризуются как функция  $R^{-3}$ , в то время как COV между состояниями, сходящимися к одному ДП, линеаризуются как  $R^{-6}$ . Для всех ДМП и COV определены численные параметры асимптотического взаимодействия и установлены закономерности их поведения в зависимости от пространственной симметрии комбинирующих электронных состояний.

**Литература**

- [1] Е. А. Пазюк, А. В. Зайцевский, А. В. Столяров, М. Таманис, и Р. Фербер. Оптимизация и контроль лазерного синтеза ультрахолодных димеров щелочных металлов. // *Успехи химии*, 2015 Т. 84. № 10 С. 1001-1020.
- [2] E.Bormotova, S.Kozlov, E. Pazyuk, and A. Stolyarov. Long-range behavior of the transition dipole moments of heteronuclear dimers XY (X, Y = Li, Na, K, Rb) based on ab initio calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018 Т. 20 №3 С. 1889-1896.



**Внутримолекулярные водородные связи и электронное строение  
тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина**

**Веретенников В.В., Мерлян А.П., Отлёттов А.А.**

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

*E-mail: arseney\_otlyotov@mail.ru*

С помощью DFT расчетов в приближении B3LYP/pcseg-2 определено строение различных таутомеров тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина (**ТДАННр**), отличающихся положением протонов внутри координационной полости. Для оценки энергии внутримолекулярных водородных связей использовались два различных подхода:

NBO-анализ распределения электронной плотности и теория AIM. Основная структура **ТДАННр** (рис. 1) соответствует энергетическому минимуму, в то время как остальные NH – таутомеры обладают значительно большей энергией (на 39.2 кДж/моль и более).

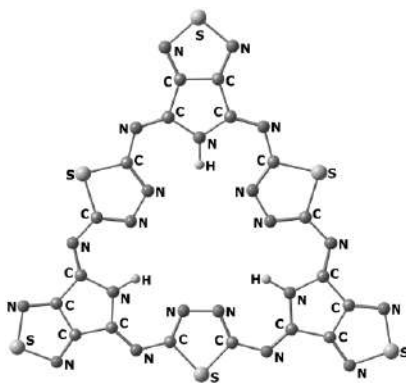


Рис.1. Модель молекулы **ТДАННр** с обозначением атомов.

Формально в основном таутомере **ТДАННр** реализуются шесть внутримолекулярных водородных связей N...H. Миграция протонов внутри полости макроцикла приводит к уменьшению числа водородных связей, однако, как показывают результаты расчетов NBO и AIM, образующиеся при этом более короткие связи N...H (~1.95 Å) стабилизируют структуру молекулы в большей степени, чем длинные связи N...H (~2.20 Å) в основном таутомере (рис. 1). Таким образом, предпочтительность основного таутомера **ТДАННр**, по-видимому, не связана со стабилизацией за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Для выяснения причины этой особенности, обнаруженной для **ТДАННр**, запланированы дальнейшие исследования геометрического и электронного строения аналогичных соединений.

*Исследование поддержано грантом Российского научного фонда  
(проект № 17-73-10198)*



## Получение адсорбента на основе терморасширенного графита

**Войташ А. А.**

*Донецкий национальный технический университет, факультет Экологии и химической технологии, Донецк, Украина*

*E-mail: anna.voytash@gmail.com*

Особое распространение в последние годы приобрели разработки, посвященные получению пористых углеродных материалов. Значительные перспективы представляет терморасширенный графит (ТРГ), который активно применяется при ликвидации нефтяных разливов, в производстве термо- и коррозионно-стойких уплотнителей, огнезащитных покрытий, а также используется в качестве углеродных подложек для палладиевых катализаторов, которые применяются в процессах синтеза органических соединений.

Терморасширенный графит получен при обработке исходного графита марки ГТ-1 (Завальевское месторождение, Украина) концентрированной азотной кислотой с последующим соинтеркалированием уксусной кислотой и этилформиатом. Термическое расширение соединений соинтеркалирования графита (ССГ) проводилось в режиме термоудара в муфельной печи при 900 °С. Для количественной характеристики способности ССГ к терморасширению использовали коэффициент вспучивания ( $K_v$ ), определяемый как отношение объема полученной графитовой пены к массе навески ССГ. Коэффициент вспучивания полученного ССГ составил 380 см<sup>3</sup>/г. Использование соинтеркалантов приводит к повышению значения коэффициента вспучивания по сравнению с нитратом графита ( $K_v = 249$  см<sup>3</sup>/г).

С помощью ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии изучена сорбционная способность полученного ТРГ по отношению к ряду органических растворителей. Значение сорбционной емкости составляет: по ацетонитрилу – 60 г/г сорбента, по ацетону – 27 г/г сорбента, по трет-бутиловому спирту – 57 г/г сорбента. Гравиметрическим методом определена сорбционная емкость ТРГ по отношению к бензолу (71 г/г сорбента), нефти (62 г/г сорбента), машинному маслу (43 г/г сорбента).

ТРГ является перспективным сорбентом благородных металлов. Изучена сорбция Pd-катализаторов полученным отслаиваемым графитом из реакции перекрестного сочетания после экстракции целевого продукта. В работе использован синтез 2-хлор-3-фенилпиридина. По результатам СЭМ образец терморасширенного графита содержит 26,48 % Pd.

Таким образом, показаны перспективы применения терморасширенного графита, полученного на основе ССГ, в качестве сорбента для органических веществ и носителя для палладиевых катализаторов.

## Корреляция между геометрическими и спектральными параметрами в комплексах фосфиновых кислот с водородной связью OHN

*Гиба И.С., Муллоярова В.В.*

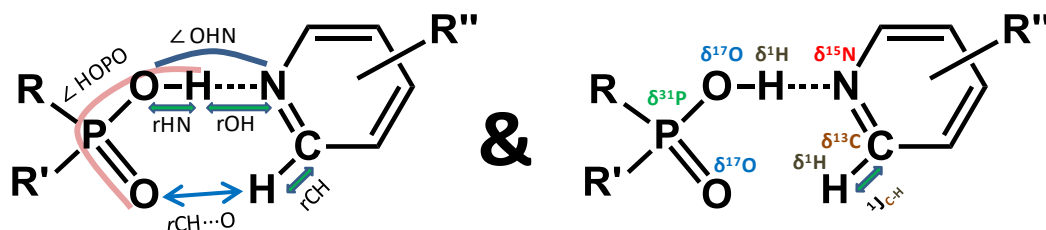
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [johnsgiba@gmail.com](mailto:johnsgiba@gmail.com)*

Фосфорсодержащие кислоты обладают группами POH и P=O и, тем самым, способны участвовать в образовании водородных связей как донор и как акцептор протона [1]. Несмотря на то, что межмолекулярные комплексы с участием фосфорсодержащих кислот упоминаются в литературе часто, сведения об определении геометрии водородных связей по спектрам  $^{31}\text{P}$  ЯМР обрывочны [2].

Данная работа посвящена изучению межмолекулярных комплексов с водородной связью, образованных с участием фосфиновых кислот  $\text{RR}'\text{POOH}$  ( $\text{R}, \text{R}' - \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) и ряда замещённых пиридинов в качестве оснований. Комплексы изучались при помощи низкотемпературной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , в растворе в смеси дейтерированных газов-фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , а также моделировались с использованием квантово-химических расчетов на уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p).

Целью работы было экспериментально и теоретически изучить серию модельных комплексов фосфиновых кислот с азотистыми основаниями с водородной связью типа  $\text{POO} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  и найти корреляцию между геометрическими и спектральными параметрами для дальнейшего определения строения межмолекулярных комплексов по спектрам ЯМР.



Показано, что химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  ЯМР определяется не только положением мостикового протона в водородной связи OHN, то и дополнительными взаимодействиями, такими как водородная связь CHO между орто-протоном замещенного пиридина и группой P=O фосфиновой кислоты.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-13-00050.

### Литература

- [1] Mulloyarova V.V., Giba I.S., Kostin M.A., Denisov G.S., Shenderovich I.G., Tolstoy P.M.. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 4901-4910.  
[2] Shenderovich I. G.. J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 26689–26702.

## Идентификация структурных изомеров хелатных комплексов $[\text{Cu}(\text{L-phe})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{DL-phe})_2]$ методами ИК спектроскопии МНПВО и квантовохимическим моделированием

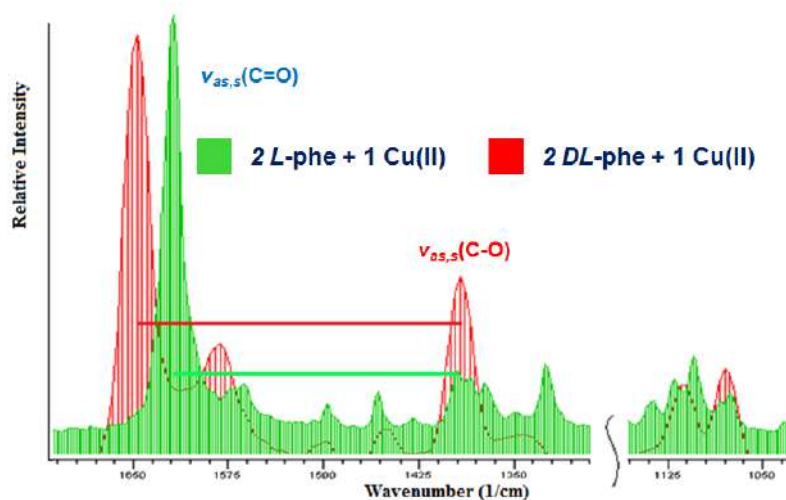
Гизатов Р.Р.

Бакирский Государственный Университет, Уфа, Россия

E-mail: y3yrpator@mail.ru

Известно, что хелатные аминокислотные комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  обладают антибактериальным и противогрибковым действием. Кроме того, подобные соединения принимают участие в самосборке белковых молекул и могут рассматриваться в качестве моделей активных центров медьсодержащих ферментов [1].

В докладе приводятся данные, полученные в реакции комплексообразования  $\text{Cu}(\text{II})$  с *L*- и *DL*-фенилаланином (pheH) [2]. Так, в ИК спектрах МНПВО хелатных комплексов  $[\text{Cu}(\text{L-phe})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{DL-phe})_2]$  наблюдалось значительное различие в максимумах характеристических полос поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$  и их интенсивности (рисунок). Этот результат свидетельствует об образовании хелатов, принципиально отличающихся расположением функциональных групп в кристаллической структуре. По-видимому, в данном случае, важную роль играет расположение фенильных заместителей в пространстве.



С целью проверки этого предположения были произведены теоретические квантовохимические расчёты различных конформеров комплексов  $[\text{Cu}(\text{L-phe})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{DL-phe})_2]$  (метод M06-L/6-311+G(d)). Полученные структуры соответствовали локальным минимумам, а также данным РСА для  $[\text{Cu}(\text{L-phe})_2]$ . Оказалось, что ИК спектры изученных конформеров комплексов  $[\text{Cu}(\text{L-phe})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{DL-phe})_2]$  также имеют существенные отличия.

Полученные результаты могут использоваться в идентификации оптически активных и рацематов фенилсодержащих аминокислот и их производных.

### Литература

- [1] Kruppa, M., Konig, B. // Chem. Rev., 2006. P. 3520-3560;
- [2] 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-( $\alpha$ -Amino Acids) Copper(II) complexes // J. Mol. Struct., 2017. T. 1137. P. 260-266.

**Совмещение оптического и потенциостатического методов исследования коррозионного-электрохимического поведения углеродистых трубных сталей. Влияние кремнийорганических нанослоев на локальное растворение**

*Гладких Н.А., Петрунин М.А., Рыбкина А.А.*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина*

*Российской академии наук, лаборатория коррозии металлов в природных условиях,*

*Москва, Россия*

*E-mail: Fuchsia32@bk.ru*

Использование полимерных покрытий снижает коррозионную опасность при эксплуатации подземных магистральных нефте- и газопроводов. Одним из путей повышения межфазных взаимодействий на границе раздела фаз металл/полимер, является введение в систему дополнительного промежуточного слоя. Кремнийорганические соединения часто используются для улучшения адгезионных свойств полимеров в композиционных материалах. Оптическая “in situ” микроскопия является неразрушающим методом фиксирования кинетических изменений состояния поверхности металла, как при коррозии, так и поляризации. Совместное использование оптических и электрохимических методов исследования позволяет зафиксировать, изучить и охарактеризовать процесс локального дефектообразования в области катодной защиты подземных сооружений.

Цель работы - изучение механизма дефектообразования на трубных сталях при совмещении метода циклического потенциостатического импульса (ЦПИ) и колориметрического анализа раствора при циклической потенциостатической поляризации, а также влияние поверхностных самоорганизующихся кремнийорганических нанослоев на локальное дефектообразование. По итогам работы, были получены следующие результаты: «In situ» микроскопия позволила зарегистрировать появление дефектов в растворе имитирующем, грунтовый электролит. Удалось зафиксировать количество локальных дефектов на поверхности металла, оценить их внешние размеры и изменение этих параметров в ходе эксперимента. При ЦПИ также зафиксированы дефекты. Однако его влияние неоднозначно. С одной стороны наблюдается увеличение плотности заполнения поверхности дефектами от 30 до 200% на трубных сталях. С другой – уменьшение размеров индивидуального дефекта почти в 2 раза. Изучено влияние винилсиланов (ВС) на возникновение и развитие дефектов. ВС оказывают ингибирующее воздействие на локальное растворение стали. Их можно использовать с целью торможения процесса КРН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов № 16-18-00445, 17-03-00232).

**Peculiarities of the ccCA method applied to aluminum clusters:  $Al_n^x$ ,  $n = 2, 3$ ,  $x = 0, \pm 1$** **Dmitry N. Govorov**4<sup>th</sup> year undergraduate student

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mail: dishu1@icloud.com

Due to the development of the correlation-consistent composite approach (i.e. ccCA) it has become possible to minimize time and costs of highly accurate modeling of thermochemical properties [1].

The goal of the present work is to apply the ccCA to aluminum clusters [2]. In our work it was determined that B3LYP functional is unable of providing accurate structures of  $Al_2$  and oppositely for  $Al_3$  species. It was suggested that for the systems of multireference character, e.g.  $Al_2$ , to use functionals containing no more than 28% of Hartree-Fock exchange contribution [2]. Basing on the suggestion, TPSSh and M11-L functionals were chosen to optimize geometry and compute vibrational frequencies. Our results are only partially consistent with presented by Kiohara and coworkers [2]. In our conclusion, the functionals listed, including B3LYP, cannot be used for the accurate modeling of the given compounds for this reason.

*Table 1*

Bond lengths and vibrational frequencies of  $Al_2$  computed by the DFT compared to the experimental values

<i>Exchange-correlation functional</i>	<i>Bond length, Å</i>	<i>Vibrational frequency, <math>cm^{-1}</math></i>
<b>B3LYP</b>	2,505	330
<b>TPSSh</b>	2,48	356
<b>M11-L</b>	2,519	332
<b>Experimental values:</b>	2,701±0,002	286
<b>The basis set used for all computations is aug-cc-pV(T+d)Z</b>		

**References**

1. DeYonker N. J. et al. Towards the intrinsic error of the correlation consistent Composite Approach (ccCA) // Molecular Physics. – 2009. – T. 107. – №. 8-12. – C. 1107-1121.
2. Kiohara V. O. et al. DFT and CCSD (T) electronic properties and structures of aluminum clusters:  $Al_n^x$  ( $n = 1-9$ ,  $x = 0, \pm 1$ ) // Chemical Physics Letters. – 2013. – T. 568. – C. 42-48.

## **Влияние сульфатирования арабиногалактана на его спектроскопические свойства**

**Грязнова А. А.<sup>1</sup>, Томилин Ф. Н.<sup>1</sup>, Васильева Н. Ю.<sup>1</sup>, Маляр Ю. Н.<sup>1</sup>, Казаченко А. С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирский Федеральный Университет,  
химический факультет, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*E-mail: [Anastasia.030597@mail.ru](mailto:Anastasia.030597@mail.ru), [felixnt@gmail.com](mailto:felixnt@gmail.com), [vasilyeva.nata@mail.ru](mailto:vasilyeva.nata@mail.ru),  
[yumalyar@gmail.com](mailto:yumalyar@gmail.com), [leo\\_lion\\_leo@mail.ru](mailto:leo_lion_leo@mail.ru)*

Перспективным направлением мирового научно-технического прогресса в области изыскания новых материалов биогенного происхождения является изучение способов получения, свойств и применения арабиногалактана. В последние годы исследования биологической активности арабиногалактана резко активизировались. Этому способствуют такие его свойства, как высокая растворимость в воде, уникально низкая вязкость растворов, узкое молекулярно-массовое распределение. Соединение является экологически чистым и полностью распадается в природных условиях.

Целью работы является исследование влияния сульфатирования арабиногалактана на его спектроскопические свойства. Квантово-химические расчёты молекулы АГ проводили с использованием метода теории функционала плотности (ТФП), модели PCM, гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31+G(d) (B3LYP/6-31+G(d)) программы GAMESS. ИК-спектры рассчитаны с использованием модели PCM и метода HESSIAN. На первом этапе были построены конформеры арабиногалактана. Отличие структур состояло в различном расположении гидроксогрупп относительно бензольного кольца. Изучены и сравнены длины связей и величины углов в соответствующих молекулах, а также молекулярные орбитали (МО) АГ в вакууме и воде. Рассматриваемая геометрия молекулы имеет  $\pi$ -систему. Сульфатирование мономера арабиногалактана проводили в положения 2; 4; 6 и 2,4, т.к. в работе [1] установлено, что преимущественно сульфатируются гидроксильные группы АГ, находящиеся при С<sub>2</sub> и С<sub>4</sub> углеродных атомах основной галактановой цепи, и первичная гидроксильная группа, находящаяся при С<sub>6</sub>-атоме углерода концевых звеньев галактозы основной и боковой цепи. Теоретические результаты ИК-спектров, полученные при расчёте арабиногалактана, а также его сульфатированных производных, в вакууме и воде, хорошо согласуются с экспериментом [1].

### **Литература:**

1. Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П., Казаченко А.С., Djakovitch L., Pinel C. Сульфатирование арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 87-95.

**Фотолюминесцентные свойства металлоорганических каркасов на основе порфиринов цинка на темплатных слоях оксида графена**

**Гусарова Е.А.**

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

*E-mail: liisagus@mail.ru*

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) представляют собой кристаллические координационные полимеры, сконструированные из металлокластеров и органических молекул. Каркасные структуры на основе порфиринов сочетают высокую стабильность с синтетической и функциональной универсальностью в упорядоченной пористой структуре, что делает их особенно перспективными в качестве современных материалов для оптоэлектроники, катализа и т.д. Основная проблема при интеграции таких МОК с различными функциональными платформами связана с разработкой стратегии их сборки на твердых поверхностях и методов исследования таких систем.. В нашей лаборатории впервые были получены тонкие пленки МОК на основе тетракарбоксил-замещенного порфирина цинка (ZnTCPP) с помощью эпитаксиального послойного осаждения органических линкеров и ацетата цинка как координирующего металлокластера на поверхности монослоев оксида графена (ОГ) на твердых подложках. Металлокластеры обеспечивают как взаимодействие молекул порфирина с поверхностью ОГ с образованием плотно упакованного слоя, так и их последующую интеграцию в структуру МОК. Кристаллическая структура МОК была подтверждена с помощью рентгеновской дифракции. В работе впервые были изучены флуоресцентные свойства пленок МОК на основе ZnTCPP и выявлена угловая зависимость поляризации люминесценции в таких системах. Дальнейшее развитие предложенного метода анализа оптических свойств МОК на твердой поверхности в сочетании с рентгеновскими методами открывает возможность для разработки принципиально нового подхода к определению упаковки молекул дискотических флуорофоров в слоистых ультратонких пленках.



**Фотопроцессы бис-(диэтиламинобензилиден)циклопентанона в ацетонитриле**  
**В.Н. Гутров<sup>1</sup>, Г.В. Захарова<sup>1</sup>, Ф.С. Зюзькевич<sup>1</sup>, В.Н. Нуриев<sup>1,2</sup>, С.З. Вацадзе<sup>1,2</sup>, С.П.**  
**Громов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН  
119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, кор.1

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова 119232, Москва, Воробьевы  
горы, 1

E-mail: vomt558@gmail.com

Кросс-сопряженные диеноны в настоящее время привлекают внимание широкими возможностями применения, прежде всего в биологии и медицине [1]. Неотъемлемым свойством диенонов является их существование в виде E- и Z-изомеров, переходы между которыми можно инициировать под действием различных факторов. Понимание фотохимических превращений в кросс-сопряженных диенонах важно для создания супрамолекулярных систем и требует детального исследования их свойств.

В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические характеристики 2,5-бис-(4-диэтиламинобензилиден)циклопентанона (А) в воздушнонасыщенном и обескислороженном ацетонитриле. При импульсном лазерном фотовозбуждении А образуется продукт В, как через синглетно-возбужденное, так и триплетное состояние А [2]. Продукт В способен к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние с временем жизни 1 мкс в обескислороженном растворе. Фотоиндуцированный переход А в В происходит за время меньше 1 мкс. Продукт В обнаруживает способность к фотоиндуцированному переходу в исходный А, протекающему как через синглетно-возбужденное, так и через триплетное состояние В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-13-00076).

Литература:

1. U. Cersosimo, A. Sgorbissa, C. Foti, et. all. Synthesis, Characterization and Optimization for in Vivo Delivery of a Non-Selective Isopeptidase Inhibitor as New Anti-Neoplastic Agent// J. Med. Chem., 2015, № 58, P. 1691.
2. Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев и др. Фотоника бис-(диэтиламинобензилиден)циклопентанона и его бис-азакраунсодержащего аналога в ацетонитриле. //Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 29.



## **Очистка сточных вод гальванохимических производств от ионов меди**

**Давыдова Т.В.**

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

*факультет инженерной химии, Москва, Россия*

*E-mail: tdavydkova@muctr.ru*

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, ввиду образования большого количества жидких отходов, содержащих компоненты технологических растворов и электролитов [1]. Проблемы создания современных экономических и экологических способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов стоят очень остро.

Наиболее эффективным методом извлечения тонкодисперсных коллоидных систем гидроксидов металлов является электрофлотация [2].

Проведены лабораторные исследования по электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений (гидроксидов) Cu в составе многокомпонентных систем из технологического раствора KCl (концентрирование 100 г/л) с содержанием фоновых солей 1 г/л. Общая концентрация ИТМ – 100 мг/л по 20 мг/л. Дополнительно использовалась фильтрационная доочистка растворов и сточных вод.

Максимальная эффективность извлечения меди в условиях хлоридного фона за первые 5 минут достигает 99 % с катионным флокулянтom SUPER FLOC C-498 (K). Флокулянты - ZETAG 7565 (K), PRAESTOL 857 (K), PRAESTOL 859 (K) оказали положительное влияние на степень извлечения, так как спустя 20 минут она составила 99 %, 98 % и 96% соответственно. Фильтрация раствора до электрофлотационного процесса говорит о том, что присутствует дисперсная фаза, которую в последствие удалось извлечь полностью при помощи электрофлотации. Можно сказать, что медь в составе многокомпонентной системы извлекается хорошо.

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] Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М., 1998.
- [2] Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисилenko П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М., 2007.

## Особенности электроосаждения плёнок сульфида кадмия из электролита на основе $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Демиденко И.В., Вербина А.В.*

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, физико-математический факультет, Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика*

*E-mail: [demidenko.vanya@list.ru](mailto:demidenko.vanya@list.ru)*

Одним из самых распространенных составов водных электролитов, применяемых при осаждении сульфида кадмия ( $\text{CdS}$ ), являются электролиты на основе тиосульфата натрия и растворимой в воде соли – сульфата [1,2], хлорида [3], нитрата кадмия [4].

В данной работе представлены результаты по электрохимическому синтезу сульфида кадмия из электролита на основе сульфата кадмия и сульфита натрия. Предлагаемый электролит позволяет получать плёнки, обладающие зеркальной поверхностью с хорошей отражающей способностью, скорость роста плёнок в 10 раз превышает аналогичный показатель, полученный в электролите на основе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при прочих равных условиях.

С другой стороны, рассматриваемый электролит имеет ограничения по сроку службы. В процессе осаждения плёнки электролит истощается и становится непригодным для продолжительного использования. При достаточно длительном использовании электролита катодная плотность тока, соответствующая потенциалу осаждения, стремится к нулю. Такого рода деградация электролита объясняется убыванием концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  в растворе, являющимся источником серы в реакции образования  $\text{CdS}$ , что подтверждается исследованием зависимости концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  в электролите от длительности осаждения. Данные исследования были проведены посредством окислительно-восстановительного титрования проб электролита, отбираемых через равные интервалы времени. Нестабильность сульфит иона в кислой среде или при относительно высокой температуре объясняет характерную для рассматриваемого электролита тенденцию к сокращению срока службы с ростом температуры или при понижении его водородного показателя. Учёт механизма деградации электролита позволил подобрать условия осаждения, при которых электролит более стабилен и способен сохранять работоспособность в течение продолжительного времени.

### Литература

- [1] Kim Y., Jung J., Kim S., Chae W.S., // Materials Transactions 2013. V. 54, N 8. P. 1467–1472.
- [2] Power G.P., Peggs D.R., Parker A.J., // Electrochim. Acta 1981. V.26. N 5. P. 681-682.
- [3] Ли Т. А., Ключко Н. П. // Радиофизика и электроника. 2007. Т. 12. № 2. С. 367-371.
- [4] Mammadov M. N., Elrouby M // Int. J. Thin Film Sci. Tec. 2012 V.1. N2. P. 43-53.

## Теоретико-информационный анализ экспериментальной электронной плотности в силикатах

*Дубина А.П.*

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

*факультет естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: dubina.alexandra1997@yandex.ru*

Теория информации позволяет оценить степень структурированности трехмерной скалярной функции распределения электронов в координатном пространстве, электронной плотности (ЭП). Мы анализируем энтропию распределения неоднородного электронного газа по координатам (энтропию Парра), которая определяется распределениями ЭП и кинетической энергии электронов кристалла. Важно, что межатомный перенос заряда пропорционален потере информации, необходимой для точного описания корреляции электронов. В катионах корреляция электронов слаба и информационные потери малы, в анионах они увеличиваются с ростом корреляционных взаимодействий, отражающих нелокальность электронных свойств кристалла.

По аналогии с энергией связи кристалла, введено понятие локальной информационной энтропии связывания [1], являющейся разницей между величиной свойства для связанных атомов и невзаимодействующих атомов, помещенных в положения атомов в кристалле (прокристалл). Мы применили изложенный подход к характеристике экспериментального распределения ЭП в силикатах - фенаките и топазе. Обнаружено, что межатомный перенос заряда вдоль линии частично ионной связи локально уменьшает интегральную энтропию  $S$  в бассейне атома – акцептора электронов, и локально увеличивает ее в бассейне атома-донора по сравнению с прокристаллом. Это отражает изменение притяжения электронов к ядрам соответствующих атомов. Гибридизация орбиталей также локально увеличивает энтропию в области валентных и неподелённых электронных пар. Локальный знак функции показывает какой эффект доминирует в каждой точке рассматриваемой системы. Полное межатомное перераспределение энтропии связывания отражает суммарное действие всех перечисленных факторов.

Полученные результаты позволяют использовать теоретико-информационный подход для анализа электронной плотности в кристаллах и интерпретировать компоненты химического связывания, имеющие различную природу.

### Литература

1. Tsirelson V. G., Nagy A. Binding entropy and its application to solids //The Journal of Physical Chemistry A. 2009. T. 113. №. 31. С. 9022-9029.

**Бислойные порфирин-графеновые темплаты для самосборки металл-органических каркасов**

***Ермакова Е.В.***

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

*E-mail: evermakova92@gmail.com*

Предложена новая стратегия формирования бислойного порфирин-графенового темплата для инициирования сборки различных органических или гибридных пленок, в том числе, поверхностных металл-органических каркасов, на твердых подложках [1]. Эта стратегия включает одношаговую сборку бислоя на поверхности жидкости из организованного монослоя функционализированного порфирина и адсорбционного слоя оксида графена. Для монослоев цинковых комплексов тетрапиридилпорфирина и тетракарбоксифенилпорфирина на поверхности деионизированной воды, водного раствора ацетата цинка, водного раствора оксида графена (ОГ) и водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка методами поверхностных весов Ленгмюра, *in situ* оптоволоконной УФ-Вид спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии определена молекулярная организация пленок и продемонстрировано влияние на нее катионов цинка и/или адсорбционного слоя ОГ. Природа мезо-заместителей порфиринов влияет как на структуру бислоя на поверхности жидкости, так и на морфологию бислоев, перенесенных на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт. Предлагаемый нами подход интересен тем, что при переносе бислоя из прочно связанных слоев порфирина и ОГ на твердую подложку влияние последней на изменение структуры органического слоя экранируется слоем ОГ. В тоже время, благодаря особенностям ОГ, бислой прочно закрепляется на твердой подложке, что препятствует его десорбции при наращивании пленки методами ЛБ или послойной сборки. Одним из важнейших достоинств предлагаемой стратегии является возможность создавать темплаты на твердых подложках любой природы без использования самоорганизованных монослоев.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Арсланову В.В.

**Литература**

[1] Ermakova E. V., Enakieva Yu. Yu., Meshkov I. N., Baranchikov A. E., Zvyagina A. I., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu., Kalinina M. A., Arslanov V. V. Bilayer Porphyrin-Graphene Templates for Self-Assembly of Metal-Organic Frameworks on the Surface // *Macroheterocycles*. 2017. Т. 10. № 4-5 С. 496-504.

**Радиационно-химические превращения C<sub>2</sub> углеводородов в условиях матричной изоляции**

**Засимов П.В.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bulgacov2012@yandex.ru*

Получение информации о радиационно-индуцированной эволюции вещества в космическом пространстве является одной из ключевых задач астрохимии. Наряду с моделированием радиационной химии льдов «реального» астрохимического состава, важный вклад в понимание астрохимических процессов могут внести исследования с использованием матричной изоляции. C<sub>2</sub> углеводороды (ацетилен, этилен и этан) найдены в атмосфере Титана, в комках комет и являются распространенными компонентами межзвездных льдов [1, 2]. Целью данной работы является изучение радиационно-химических превращений этана, этилена и ацетилена в условиях матричной изоляции.

Газовые смеси C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>/Ng (x = 2, 4, 6; Ng = Ar, Kr, Xe; соотношение 1:1000) осаждались на охлаждаемую подложку криостата и облучались рентгеновским излучением (E<sub>эфф</sub> = 20 кэВ). Продукты радиационно-химических превращений идентифицировались методом ИК-спектроскопии.

Проведенные эксперименты показали, что радиолиз C<sub>2</sub> углеводородов в матрицах твердых благородных газов приводит к их дегидрированию: из ацетилена при облучении образуется C<sub>2</sub>H<sup>•</sup>, из этилена – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>•</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, а из этана – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Наряду с этим, при более высоких дозах происходит дальнейшее дегидрирование продуктов радиолиза исследуемых соединений. На основании произведенных количественных измерений, обнаружено, что радиационная стойкость исследуемых молекул возрастает в ряду C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Установлено, что природа матрицы существенно влияет на соотношение каналов радиолиза. По результатам работы предложен вероятный механизм радиолиза ацетилена, этилена и этана в матрицах твердых благородных газов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00859-mol\_a).

**Литература**

1. Hudson R. L., Moore M. H., Raines L. L. Ethane ices in the outer Solar System: Spectroscopy and chemistry // *Icarus*. 2009, V. 203, No. 2, p. 677-680.
2. Zhou L., Maity S., Abplanalp M., Turner A., Kaiser R. I. On the radiolysis of ethylene ices by energetics electrons and implications to the extraterrestrial hydrocarbon chemistry // *Astrophys. J.* 2014, V. 790, No. 1, p. 38-48.

## **Изучение физико-химических свойств новых кристаллических фаз метацетамола**

***Земцова В.М.***

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: vicizemts49@gmail.com*

Изучение различных форм фармацевтических материалов представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и для фармацевтической промышленности, поскольку характеристики лекарственных препаратов напрямую зависят от их структуры. Разные формы твердого вещества обладают различными свойствами, такими как растворимость, скорость растворения, термодинамическая стабильность и, что важно для фармацевтики, биодоступность. Среди большого разнообразия твердых форм, включающего в себя кристаллические и аморфные структуры, наибольший интерес для исследований представляют сокристаллы, гидраты и полиморфные модификации.

На сегодняшний день актуальной проблемой остается предсказание условий для получения определенной формы. Процесс кристаллизации конкретной фазы определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Прямое изучение влияния этих факторов можно реализовать посредством изучения физико-химических свойств уже известных форм и интервалов их структурной устойчивости.

Как правило, модельными системами для изучения условий получения, стабильности и свойств различных форм служат уже существующие лекарственные препараты. Ярким примером таких систем служит парацетамол – ненаркотический анальгетик и антипиретик, для которого было получено и исследовано большое количество различных фаз. Актуальность изучения и поиска различных форм этого вещества обусловлена его токсичностью, а также плохой прессуемостью формы I, используемой в промышленности. Одной из возможных альтернатив парацетамола может быть метацетамол – его структурный аналог, для которого на данный момент известно мало данных о наблюдаемых твердых формах, их свойствах и условиях получения.

В данной работе были получены новые формы метацетамола. Для определения фазового состава и кристаллической структуры этих форм применялись методы рентгеноструктурного анализа, порошковой дифракции и ИК-спектроскопии. Были исследованы их физико-химические свойства с помощью различных теоретических и экспериментальных методов. Была изучена растворимость форм в различных растворителях (вода, спирт, ТГФ и другие), определены термодинамически стабильные формы для равновесных систем «растворитель – твердая фаза».

**Влияние добавок водяного пара на процесс матричной  
конверсии метана в синтез-газ**

**Зимин Я.С.<sup>1</sup>, Комаров И.К.<sup>1</sup>, Озерский А.В.<sup>2</sup>**

*Студент*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии<sup>1</sup>,*

*ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова<sup>2</sup>*

*Москва, Россия*

*E-mail: [rukys@yandex.ru](mailto:rukys@yandex.ru)*

В предшествующих работах [1,2] была показана высокая эффективность реакторов матричного типа. Использование в качестве окислителя технического кислорода показало, что методом матричной конверсии метана можно получать высокий выход синтез-газа с низким содержанием азота [2]. Но при этом, температурный режим конверсии крайне чувствителен к изменению входных параметров, матричное горение сопровождалось локальными перегревами матрицы и проскоками пламени в камеру смешения.

Экспериментально показано, что проведение матричной конверсии метана в синтез-газ в присутствии водяного пара стабилизирует температурный режим внутри матричного конвертора, что позволяет варьировать условия проведения конверсии в динамическом режиме в рамках одного эксперимента с целью оптимизации процесса.

Таким образом, максимально достигнутые на сегодняшний день показатели процесса: содержание водорода в сухом синтез-газе до 56 %<sub>мольн</sub>, СО – 32 %<sub>мольн</sub> (соотношение  $H_2/CO=1.8$ ). Суммарное содержание углеводородов  $C_{2+}$  до 2 %<sub>мольн</sub>,  $CO_2$  до 7 %<sub>мольн</sub>, конверсия метана до 85 %. Также стоит отметить, что добавка водяного пара позволяет увеличить удельную производительность конвертера по метану на 30 % за счет стабилизации температуры внутри матричного блока.

**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, Выпуск. 11, С. 1450-1458.
2. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов А.В. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота. Горение и взрыв. 2017. Т.10. №1. С.18-23.



**Исследование наноэмульсий индивидуальных парафинов и их смесей методами динамического и статического рассеяния света. Размер, дзета-потенциал и температуры фазовых переходов.**

*Иванова Д. Д.*

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

[ivanovad.97@mail.ru](mailto:ivanovad.97@mail.ru)

Методом ультразвукового диспергирования были приготовлены наноэмульсии индивидуальных парафинов ( $C_{19}H_{40}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ,  $C_{21}H_{44}$ ,  $C_{23}H_{48}$  и  $C_{28}H_{58}$ ) в воде без добавления ПАВ. Так же были приготовлены 5 образцов наноэмульсий из смеси парафинов  $C_{23}H_{48}$  и  $C_{28}H_{58}$  с процентным содержанием легкоплавкого компонента 16.6%, 33.3%, 50%, 66,6% и 83.4%. Измеренный методом динамического рассеяния света радиус полученных эмульсий был около 100 нм, а дзета-потенциал около -35 мВ [1]. Используя метод динамического и статического рассеяния света, были проведены исследования приготовленных образцов эмульсий в широком интервале температур [2]. Аналогичная техника и методика ранее была использована для определения фазовых переходов в везикулах [3]. Хорошо известно, что метод динамического и статического рассеяния света хорошо себя зарекомендовал для исследований критических явлений и процессов агрегации и солюбилизации [4]. В представленной работе показано, что фазовые переходы жидкость-твердое тело (плавление/кристаллизация) и твердое-твердое тело (ротаторные фазы парафинов) в приготовленных образцах эмульсий сопровождаются яркими особенностями на измеряемых температурных зависимостях интенсивности рассеянного света. Это позволяет определить температуры фазовых переходов парафинов в исследуемых образцах.

**Литература**

1. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Исследование эмульсий индивидуальных парафинов методами динамического и статического рассеяния света // Материалы VI Всерос. конференции. 2017 г. Ив.: Иван. гос. ун-т. 2017. С. 102-105.
2. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{58}$  и их смесях // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2017, Т. XXXI. № 4 (185). С. 88 -90
3. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. 2012. т. 142. С. 1258.
4. Robertson A.E., Phan D.H., Macaluso J.E., Anisimov M.A., Kuryakov V.N., Yudin I.K., Jouravleva E.V., Bertrand C.E. Mesoscale solubilization and critical phenomena in binary and quasy-binary solutions of hydrotropes // Fluid Phase Equilibria. 2016. Т. 407. С. 243-254.



**Молекулярная подвижность флюидов в углеродном мезопористом материале:  
компьютерное моделирование**

**Иванова Е.А., Сизова А.А., Бродская Е.Н.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*elena\_130596@inbox.ru*

Разделение промышленных газовых смесей и выделение из них  $\text{CO}_2$  с последующим его захоронением и утилизацией является важной экологической задачей. Одной из перспективных технологий извлечения углекислого газа считается адсорбционное разделение газовых смесей. Эффективность процесса зависит от характеристик адсорбента и поведения в нем адсорбата. Подобную информацию на молекулярном уровне позволяют получить методы компьютерного моделирования.

В настоящей работе исследовалась диффузия газовой смеси  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (1:1) в углеродном мезопористом материале СМК-5, модифицированном ацетонитрилом и водой. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики в каноническом ансамбле при температуре 298 К и различных давлениях адсорбируемой смеси. Количество преадсорбированных добавок в порах составляло 0%, 6% и 20 масс.%.

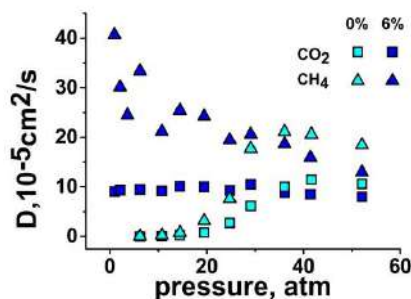


Рис. 1. Коэффициенты диффузии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в СМК-5 в присутствии ацетонитрила.

В результате работы для всех перечисленных систем определены как трехмерные коэффициенты самодиффузии  $D$ , так и коэффициенты диффузии вдоль поры (в выделенном направлении). Кроме того, рассчитан профиль значений  $D$  относительно стенок поры, что позволяет судить о подвижности молекул на различном удалении от адсорбента. Показано, что с повышением содержания преадсорбированного модификатора коэффициенты диффузии газов повышаются при малых и средних давлениях по сравнению с адсорбентом без добавок (Рис. 1). При этом, добавка ацетонитрила делает различия в подвижностях углекислого газа и метана более существенными, что может способствовать повышению эффективности разделения газовой смеси в углеродном материале СМК-5.

**Синтез металлических наночастиц, стабилизированных неионогенными  
полимерами в неводных средах**

***Иванова Я.О.***

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

*E-mail: yana.emris@gmail.com*

Синтез наночастиц металлов в последнее время вызывает все больший интерес у исследователей. Благодаря промежуточному положению, которое занимают наночастицы при переходе от макрообъектов к отдельным атомам, они обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать их в различных областях науки и техники. В частности, наночастицы серебра обладают бактерицидной активностью [1], а наночастицы палладия широко известны как катализаторы для разнообразных реакций [2].

Достаточно большое число публикаций посвящено синтезу наночастиц металлов в водной среде, в то время как работ, посвященных синтезу в среде органических растворителей, значительно меньше, поэтому в данной области остается ряд нерешенных проблем, связанных с получением устойчивых золей металлов в неводных растворах [3].

Целью данной работы являлось получение золей серебра и палладия в среде органических растворителей, при этом в качестве стабилизаторов использовались неионогенные полимеры различного строения. Полученные золи были исследованы при помощи УФ-спектроскопии и электронной микроскопии. Было изучено влияние концентрации и химической структуры стабилизирующего полимера на агрегативную устойчивость полученных золей. Показано, что наиболее эффективными стабилизаторами являются полимеры с разветвленной структурой. Произведен сравнительный анализ влияния природы растворителя, восстановителя и стабилизатора на свойства полученных золей; установлено, что размер и дисперсность полученных золей существенно зависит от природы растворителя и структуры стабилизирующего полимера. Также была исследована устойчивость полученных золей серебра к УФ-излучению и действию электролитов.

**Литература**

- [1] Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т.77. №3. С. 242-269.
- [2] Губин С.П. Наночастицы палладия // Рос. хим. журн. 2006. Т.50. №4. С. 46-54.
- [3] Беспалов А.В., Буикликий В.Д. Исследование процессов агрегации золей серебра, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003 в изопропанолe // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т.58. №4. С. 38-40.

**Определение теплот адсорбции органических растворителей на поверхности  
углеродных наноматериалов**

***Ильгова Екатерина Андреевна***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: ilgova.ekaterina@gmail.com*

Существует большое количество загрязнителей, которые представляют опасность для воздушных и водных сред. Углеродные наноматериалы (УНМ) используют для удаления загрязняющих веществ из воздушных и водных потоков ввиду их химической инертности, высокой удельной площади поверхности по сравнению с другими угольными адсорбентами, а также возможности введения в их структуру гетероатомов для максимизации селективности адсорбции соединений с различными функциональными группами.

Целью данной работы являлось определение теплот адсорбции органических растворителей, содержащих различные функциональные группы, на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) и малослойных графитовых фрагментов (МГФ), а также допированных азотом УНМ. Синтез УНМ осуществлен пиролитическим разложением бензола (УНТ и МГФ) и ацетонитрила (N-УНТ и N-МГФ). Теплоты адсорбции органических паров на поверхности УНМ рассчитывали по уравнению:  $q_{st} = R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ , проводя измерения при 20 и 30 °С на установке DVS Advantage. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены значения удельной площади поверхности ( $S_{вет}$ ) адсорбатов. Термический анализ материалов проведен на приборе для синхронного термического анализа NETZSCH STA 449PC LUXX. Элементный анализ образцов проведен на РФЭС-спектрометре Axis Ultra DLD.

Результаты низкотемпературной адсорбции азота согласуются с данными по органическим растворителям, хотя значения  $S_{вет}$  в среднем завышены на 20%. Например, для ацетона получены значения теплоты адсорбции -34,1, -33,5, -35,8 кДж/моль для УНТ, N-УНТ, N-МГФ соответственно, однако для МГФ - -38,4 кДж/моль. Установлено, что на величину теплоты адсорбции и на значение удельной площади поверхности УНМ влияют молекулярные площадки органических растворителей, их дипольные моменты, функциональные группы, входящие в их структуру, а также морфология УНМ.

## Депрессорное воздействие на высоковязкую нефть малых добавок растворителей

**Ильясов Р.А., Тимиргалиева А.Х.**

*Казанский национальный исследовательский*

*технологический университет, факультет нефти и нефтехимии, Казань, Россия*

*E-mail rustam.ilyasov@mail.ru*

Проблема добычи и транспортировки высоковязкой нефти продолжает оставаться актуальной. Одним из способов снижения вязкости нефти является добавка углеводородных растворителей. Однако, многие исследования указывают на видимый депрессорный эффект таких добавок лишь при высоких концентрациях растворителя (более 5% об.). В данной работе показано, что максимальная относительная эффективность добавки композиционного или углеводородного (гептан) растворителя достигается уже при концентрации 0,4% об. Испытания проводились на капельном склон-реометре Депар-022 [1] при  $t=20^{\circ}\text{C}$ , угол наклона  $\alpha=45^{\circ}$ , объеме дозирования  $v=0,2$  мл. с образцом нефти Ашальчинского м/р и содержанием асфальтенов 10% масс. Кинетика течения образцов описывалась степенной функцией  $L = A \cdot \tau^B$ . За меру кинематической вязкости принималась величина  $1/AB$ .

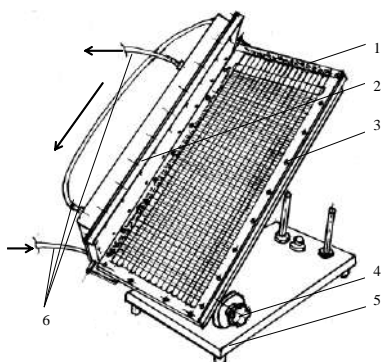


Рисунок 1. Склон-реометр Депар-022

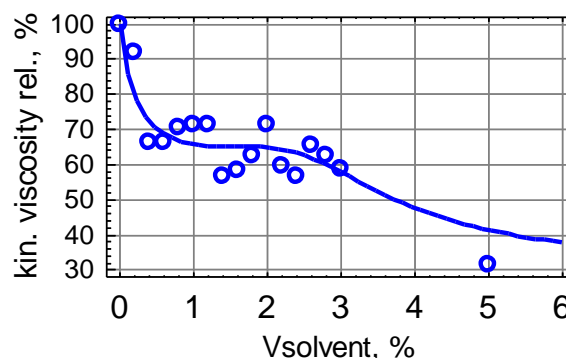


Рисунок 2 – Вязкость (отн.) нефти при малых добавках композиционного растворителя.

Резкое снижение вязкости нефти наблюдается уже при добавлении 0,4% об. растворителя. Вязкость при этом снижается на 33%. В области добавок от 0,6 до 2,6% вязкость практически не менялась (рис. 2).

### Литература

1. Николаев В.Ф. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромысловой химии и моторных топлив. М., 2012.

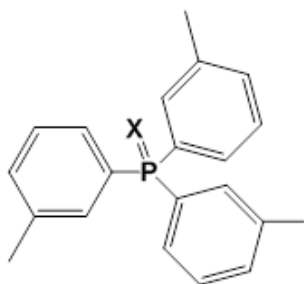
**Полярность и конформационный анализ  
трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов**

**Исмаилова Р.Р., Кузнецова А.А.**

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

*E-mail: [ism.rezeda@gmail.com](mailto:ism.rezeda@gmail.com)*

Металлокомплексы, содержащие в качестве лигандов трис(3-метилфенил)фосфин и его халькогениды, находят широкое применение как фоточувствительные материалы [1], противоопухолевые препараты [2], катализаторы процессов полимеризации [3].



X = НЭП (1), О (2),

S (3), Se (4)

Трис(3-метилфенил)фосфин **1**, его оксид **2**, сульфид **3** и селенид **4** были получены в исследовательской группе академика Трофимова Б.А., ИрИХ им. А.Е Фаворского СО РАН.

Впервые определена полярность и осуществлен конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов в растворе бензола с использованием методов дипольных моментов (второй метод Дебая), ИК спектроскопии и квантовой химии DFT [B3PW91/6-31G(d)]. Проведен сопоставительный анализ особенностей строения **1-4** с имеющимися данными для замещенных фосфинхалькогенидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00100).*

*Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Верещагиной Я.А. и к.х.н. Чачкову Д.В.*

**Литература**

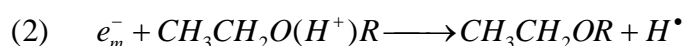
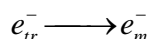
1. Bappler F., Zimmer M., Dietrich F., Grupe M., Wallesch M., Volz D., Brase S., Gerhards M., Diller R. Photophysical dynamics of a binuclear Cu(I)-emitter on the fs to  $\mu$ s timescale, in solid phase and in solution // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 29438-29448.
2. Khan Sh.Z., Amir M.K., Ullah I., Aamir A., Pezzuto J.M., Kondratyuk T., Belanger-Gariepy F., Ali A., Khan S., Zia-ur-Rehman. New heteroleptic palladium(II) dithiocarbamates: synthesis, characterization, packing and anticancer activity against five different cancer cell lines // Appl. Organometal. Chem. 2016. V. 30. P. 392–398.
3. Yoda H., Nakatari K., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. Ethanol-mediated living radical homo- and copolymerizations with  $cp^*$ -ruthenium catalysts: Active, robust, and universal for functionalized methacrylates // Macromolecules. 2010. V. 43 (13). P. 5595-5601.

**Реакции избыточных электронов с диоксидом углерода в молекулярных матрицах****Истомина А.А.***Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-Mail: A Istomina@rad.chem.msu.ru*

Молекула диоксида углерода не обладает газофазным сродством к электрону. Между тем, известно, что диоксид углерод может выступать в качестве акцептора электронов, возникающих в радиационно-химических и фотохимических процессах в конденсированных средах. Исследование особенностей таких реакций и роли среды может помочь в понимании образования органических соединений под воздействием излучений. В данной работе были исследованы реакции избыточных электронов с молекулами  $\text{CO}_2$  в стеклообразных матрицах различной полярности с использованием методов ЭПР и оптической спектроскопии.

Стеклообразные растворы, содержащие различные концентрации  $^{13}\text{CO}_2$  в диэтиловом эфире и этаноле облучали при 77 К рентгеновским излучением с эффективной энергией 20 кэВ. Для пострadiационного фотолиза использовались светодиоды с максимумами испускания при 850 и 530 нм. По данным оптической спектроскопии в диэтиловом эфире радиационно-индуцированные электроны эффективно захватываются  $\text{CO}_2$ . В матрице этанола, для которой характерны более глубокие физические ловушки для электронов, значительное количество стабилизированных электронов наблюдается даже при больших концентрациях  $\text{CO}_2$ . В спектрах ЭПР в обоих случаях фиксируется анизотропный сигнал анион-радикала  $^{13}\text{CO}_2^{\cdot-}$ ; кроме того, в случае диэтилового эфира при больших концентрациях диоксида углерода получены свидетельства образования димерных анион-радикалов  $^{13}\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ .

Реакции, протекающие при фотовозбуждении захваченных электронов, можно представить следующей схемой:



Соотношение каналов реакции (1) – (3) различается в матрицах эфира и этанола.

В целом, в работе показано, что эффективность реакций избыточных электронов с молекулами диоксида углерода в стеклообразных молекулярных средах зависит как от природы матрицы, так и от энергии электрона.

**Особенности распределения внутреннего электронного давления в конформерах  
C5 диамида глютаминовой кислоты: первые наблюдения**

**Казимир А.Р.**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: alex.gamma95@gmail.com*

Нековалентные взаимодействия определяют свойства веществ в газовой фазе и конденсированном состоянии. Изучение таких взаимодействий в биологических системах позволяет решать задачи, связанные с организацией трехмерных белковых структур. Объектом нашего исследования является молекула диамида глютаминовой кислоты ( $\text{CH}_3\text{CO-Glu-NHCH}_3$ ), имеющая длинную и гибкую боковую цепь. На примере трех наиболее устойчивых конформеров C5 диамида глютаминовой кислоты показано, что нековалентные взаимодействия замыкают псевдоциклы, устойчивость которых различна. По данным QTAIMS [1] в близких к структурной катастрофе (неустойчивых, стремящихся к раскрытию) псевдоциклах, две критические точки (3, +1) и (3, -1) расположены достаточно близко друг к другу. С помощью анализа внутреннего давления электронного континуума [2] в этих конформерах получены картины распределения его кинетической и обменной компонент. Показано, что вдоль линий нековалентных взаимодействий электронная среда разрежена, тогда как вдоль ковалентных связей - сжата. Отметим, что в распределении кинетической компоненты электронного давления между атомами, нековалентные взаимодействия между которыми замыкают устойчивые псевдоциклы, наблюдается седловая точка, а в случае неустойчивых псевдоциклов седловая точка отсутствует. На картинах распределения обменной компоненты для устойчивых псевдоциклов на линиях этих нековалентных связей наблюдаются минимумы, в то время как для неустойчивых псевдоциклов минимумов не выявлено.

**Литература**

- [1] Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М., 2001.  
[2] Tsirelson V.G., Stash A.I., Tokatly I.V. Bonding in Molecular Crystals from the Local Electronic Pressure Viewpoint // Mol. Phys. 2016. Vol. 114. P. 1260-1269.



## **Моделирование электронно-колебательных спектров нежёстких биологических хромофоров**

***Каморзин Б.Б.***

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

*mr.kamorzin@yandex.ru*

В работе разработан и программно реализован метод расчёта интенсивности вибронных переходов в случае произвольного одномерного потенциала для определённых мод большой амплитуды. Метод основан на решении прямой задачи для одномерной модели заторможенного внутреннего вращения молекулы. Полный вибронный спектр рассчитывается в виде свёртки торсионного спектра со спектром всех остальных  $3N-7$  колебательных мод, рассчитываемым в рамках временного формализма Лакса, основанного на преобразовании Фурье автокорреляционной функции, получаемой в модели смещённых многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами. Разработанный подход позволяет учитывать динамику определённых степеней свободы в сильно ангармонических потенциалах на квантовом уровне, что особенно важно для «нежёстких» биологических хромофоров. Разработанный метод также позволяет явно учитывать зависимость интенсивности электронного перехода от ядерной конфигурации системы, таким образом, выходя за рамки приближения Кондона. С помощью разработанного метода проведено моделирование и анализ структуры и ширины вибронных полос в оптических спектрах протонированного основания Шиффа ретиналя – хромофорной группы белков зрительной рецепции. Установлен доминирующий вклад неоднородного уширения электронно-колебательного спектра  $S_0-S_1$  перехода, связанного с наличием движения большой амплитуды в основном электронном состоянии – заторможенного внутреннего вращения бета-иононового кольца протонированного основания Шиффа ретиналя. Показано, что ширина спектра и его форма существенным образом зависят от температуры. На основе полученных данных о фотопоглощении хромофора в газовой фазе предложен молекулярный механизм цветного зрения – поглощение всего видимого диапазона одним и тем же хромофором, входящим в состав всех зрительных пигментов.

Автор благодарен Щербинину А.В. и Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01276 с использованием суперкомпьютерного комплекса Московского университета.



## **Эффекты растворителя в реакциях ферментативного катализа**

**Капуста Д. П., Фирсов Д.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: limaka@mail.ru*

Активные каталитические центры некоторых ферментов, например, матриксной металлопротеиназы ММР-2 [1-2] или  $\beta$ -лактамазы, находятся на поверхности белковой субъединицы, что приводит к их непосредственному контакту с растворителем. Для корректного моделирования катализа данными ферментами необходимо правильно описывать взаимодействия растворителя с атомами активного центра.

Для описания взаимодействий между растворителем и атомами фермент-субстратных комплексов соответствующих белков использовался электростатический потенциал, рассчитанный на основе параметров силовых полей CHARMM36. Были исследованы зависимости электростатического потенциала, создаваемого молекулами растворителя на некоторых атомах активного сайта фермент-субстратного комплекса, от: 1) формы сольватного окружения, 2) размера сольватного окружения, 3) модели, описывающей молекулы воды. Зависимости электростатического потенциала были рассчитаны как для единичной структуры фермент-субстратного комплекса, так и вдоль молекулярно-динамической (МД) траектории. Форма сольватной оболочки влияет на значение потенциала, создаваемого растворителем, причем, критическим является наличие замкнутого контура растворителя. Локальная конфигурация слоя растворителя значительно влияет на значение потенциала, поэтому необходимо использовать усредненные по МД траектории значения потенциала.

Дополнительно были проведены расчеты профиля свободной энергии для первой стадии каталитического цикла ММР-2 гибридными методами КМ/ММ [1-2] в зависимости от размера сольватной оболочки, окружающей фермент-субстратный комплекс.

### **Литература**

- [1] Vasilevskaya T. et al. Methodological aspects of QM/MM calculations: A case study on matrix metalloproteinase-2 //Journal of computational chemistry. – 2016. – Т. 37. – №. 19. – С. 1801-1809.
- [2] Tatiana Vasilevskaya, Maria G. Khrenova, Alexander V. Nemukhin, and Walter Thiel. Mechanism of proteolysis in matrix metalloproteinase–2 revealed by QM/MM modeling //Journal of computational chemistry. – 2015. – Т. 36. – №. 21. – С. 1621-1630.

## **Моделирование спектра поглощения Na@Ar**

**Н.Н. Клещина<sup>1</sup>, Г.К. Озеров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

*e-mail: kleshchina.nn@gmail.com*

Система Na@Ar является одним из наиболее изученных объектов среди матрично-изолированных атомов металла, что обуславливает наличие большого количества экспериментальных данных [1-3]. Вместе с тем, одно из наиболее ярких проявлений матричной изоляции — электронный спектр поглощения, отвечающий фундаментальному переходу S->P, до сих пор не был количественно воспроизведён теоретическими методами, и представляет вызов для теоретического описания [3-5]. Причиной этого является как недостатки доступных парных неэмпирических потенциалов, так и сложность учета всех влияющих на форму линия факторов на уровне теоретического моделирования.

В настоящей работы выполнено моделирование полос спектра поглощения Na@Ar для стабильных сайтов захвата, найденных при помощи оригинальной разработанной методики определения термодинамически стабильных структур [6, 7]. Для этого был проведен неэмпирический расчет парных потенциалов взаимодействия Na-Ar, а спектр поглощения рассчитывался как в предложенном ранее для этой системы «полуклассическом» приближении, так и в рамках подхода, основанного на прямом решении задачи Ян-Теллера для описания колебательно-электронного взаимодействия, получения вибронных уровней и прямом расчёте факторов Франка-Кондона.

Полученные результаты демонстрируют причины неудачного согласия с экспериментом предыдущих работ и подтверждают рассчитанные неэмпирические кривые. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

### **Литература**

1. W. Weyhmann, F.M. Pipkin. Phys. Rev. 137 (1965) A490.
2. S. Tam, M.E. Fajardo J. Chem. Phys. 99 (1993) 854.
3. M. Ryan, M. Collier, P. de Pujo, *et al.* J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 3011.
4. E. Jacquet, D. Zanuttini, J. Douady, *et al.* J. Chem. Phys. 135 (2011) 174503.
5. B. Gervais, D. Zanuttini, J. Douady. J. Chem. Phys. 144 (2016) 194307.
6. L.-G. Tao, N.N. Kleshchina, R. Lambo, *et al.* J.Chem.Phys. 143 (2015) 174306
7. N.N. Kleshchina, K.A. Korchagina, D.S. Bezrukov, *et al.* J.Phys.Chem.A. 121(2017) 2429.

## **Ab initio исследование реакции диазотирования**

**Книга Артем Евгеньевич**

*Студент (магистр)*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Биологический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kniga.ae@gmail.com*

Установка диазогруппы давно известна в органическом синтезе. Между тем, биосинтез содержащих её природных соединений не установлен и представляет интерес в связи с антибактериальными, цитотоксическими и канцерогенными свойствами [1].

Было предложено несколько различных механизмов для данной реакции в зависимости от pH. На первой стадии происходит нитрозирование при образовании  $N_2O_3$ ,  $H_2O-NO^+$  и радикала  $NO\bullet$ , как электрофильного агента. При  $pH < 0$ , атака может происходить сольватированным ионом  $NO^+$ , при протонировании азотистой кислоты с образованием  $H_2O-NO^+$  (рисунок 1).

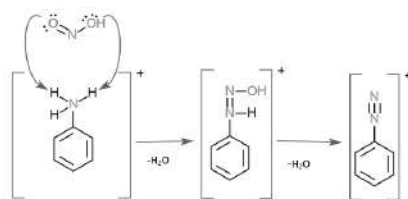


Рисунок 1 Механизм реакции диазотирования.

В работе изучался данный механизм методами QM/MM. Была проведена параметризация  $HNO_2$  и  $PhNH_3^+$  в соответствии с протоколом силового поля AMBER GAFF. Система в капле воды радиусом 10 нм, была подвергнута молекулярной динамике в течении 10 пс. На уровне теории B3LYP-(EFP)/сс-pVDZ[2] была оптимизирована начальная конфигурация системы и получены структуры стационарных точек на пути реакции.

### **Литература**

1. Sugai Y., Katsuyama Y., Ohnishi Y. A nitrous acid biosynthetic pathway for diazo group formation in bacteria // Nat. Chem. Biol. 2015. Т. 12, № 2. С. 73–75.
2. Gordon M.S. и др. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society, 2001. Т. 105, № 2. С. 293–307.

**Неадиабатический анализ тонкой структуры  
регулярно возмущённых  $c^3\Sigma_\Omega$  и  $d^3\Pi_\Omega$  состояний молекулы KRb**

***Козлов С.В.***

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sevlakoz@phys.chem.msu.ru*

Высокоточное описание энергетических и радиационных характеристик электронновозбуждённых состояний невозможно без учёта неадиабатических взаимодействий. Наиболее общим методом поиска неадиабатических энергий и волновых функций возмущённых электронных состояний является метод связанных колебательных каналов, который позволяет описать как локальные, так и регулярные возмущения на одном уровне точности. С другой стороны, для учёта взаимодействия только с удалёнными состояниями широко применяется аппарат невырожденной теории возмущений, который существенно менее трудоемок. При использовании метода связанных каналов в рамках решения обратной задачи возникают дополнительные трудности, связанные нелинейностью процедуры минимизации и неоднозначностью получаемого решения (в том числе вызванной неоднозначностью спектрального отнесения). Данная работа посвящена исследованию тонкой структуры возбуждённых триплетных  $c(2)^3\Sigma_\Omega$  и  $d(2)^3\Pi_\Omega$  состояний молекулы KRb. Наблюдаемое экспериментально расщепление  $\Omega$ -компонент обоих состояний аномально – для  $d^3\Pi_\Omega$  состояния расщепление существенно асимметрично, а для  $c^3\Sigma_\Omega$  величина расщепления в несколько раз больше ожидаемых значений. Для неадиабатического анализа рассматриваемых состояний нами был использован комбинированный подход, а именно: взаимодействие между соседними состояниями учитывалось в рамках строгого метода связанных каналов, а для учёта взаимодействия с удалёнными состояниями использовался аппарат теории возмущений (т.н. метод контактных преобразований Ван-Флека). Начальные значения для потенциальных кривых и функций неадиабатического взаимодействия были получены в рамках неэмпирического скалярно-релятивистского расчёта. Моделирование с неэмпирическими функциями обеспечило корректное по знаку и близкое по величине описание расщепления  $\Omega$ -компонент. Более того, для  $c^3\Sigma_\Omega$  состояния в рамках предложенной модели была решена обратная задача, в результате чего было достигнуто описание энергий наблюдаемых ровибронных термов на экспериментальном уровне точности.

**Прямые наноэмульсии Твин 85 с инкорпорированным липофильным  
лекарственным веществом**

***Козлова Валерия Владимировна***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vagonerka@mail.ru*

С целью разработки способов контролируемой доставки липофильных лекарственных веществ (**ЛВ**) в биодоступной форме методами динамического рассеяния света, УФ-спектроскопии исследованы условия получения и свойства прямых наноэмульсий (**НЭ**), дисперсной фазой которых является немицеллообразующее ПАВ – Твин 85 (**Тв85**, полиоксиэтилированный (20) триолеат сорбитана), с инкорпорированным гипотензивным ЛВ и без него. В качестве липофильного ЛВ использовали фелодипин (**ФЛ** – (*RS*)-3-этил 5-метил 4-(2,3-дихлорфенил)-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат) – современное ЛВ от гипертонии и стенокардии. ФЛ характеризуется низкой растворимостью в воде ( $2,2 \times 10^{-6}$  М) и низкой биодоступностью при пероральном применении (20 %) [1, 2].

Получены стабильные в течение нескольких месяцев прямые наноэмульсии Тв85 (средний диаметр капле не превышает  $100 \pm 5$  нм). Площадь межфазной поверхности (*S*, м<sup>2</sup>/л) наноэмульсий линейно возрастает с ростом концентрации дисперсной фазы от 0.9 до 5.0 мас. %. Инкорпорирование ФЛ не влияет на дифференциальные кривые распределения частиц по размерам. Исследована кинетика солюбилизации ФЛ в наноэмульсиях Тв85, получены квазиравновесные изотермы солюбилизации, определена солюбилизационная емкость (*СЕ*) наноэмульсий по отношению к фелодипину (*СЕ* = 0,29 моль ФЛ/моль Тв85). Показано, что основное количество солюбилизированных молекул ФЛ локализовано в гидрофильном слое частиц дисперсной фазы вследствие формирования водородных связей N-H...O между молекулами ФЛ и оксиэтильными группами Тв85. С помощью ячейки Франца и УФ-спектроскопии подтвержден интенсивный массоперенос ФЛ частицами НЭ в водной среде. Обоснована перспективность применения прямых наноэмульсий Тв85 с инкорпорированным ФЛ в качестве премикса двойных эмульсий – основы полимерных микрогетерогенных матриц, обладающих хорошей адгезией к коже и активно выделяющих целевой компонент.

**Литература**

- [1] Malmsten M. Surfactants and Polymers in Drug Delivery. New York: Marcel Dekker, 2012. [2] Scholze J.E. Differential therapy with calcium antagonists // Herz. 2003, Vol. 28. p. 754–763.

## Синтез и физическо-химические свойства ионных жидкостей морфолинового и пиперидинового ряда.

*Комайко А.И., Иванов А.С., Савилов С.В.*

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

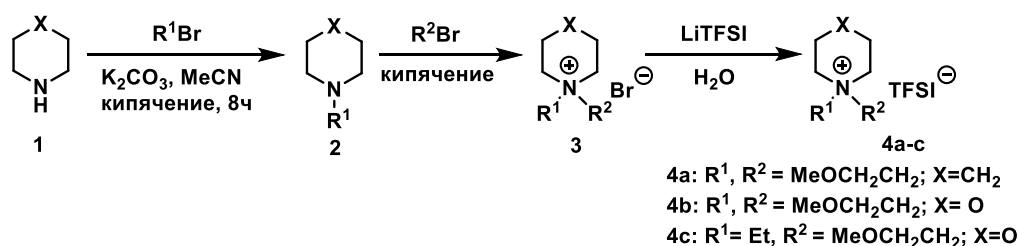
*E-mail: komayko\_alena@kge.msu.ru*

В настоящее время под ионными жидкостями (ИЖ) подразумевают соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды. Они характеризуются способностью к электролитической диссоциации, высокой электропроводностью, низкой летучестью и токсичностью, а также, в ряде случаев, широким окном электрохимической стабильности.

Перспективные для применения в устройствах хранения энергии ИЖ, как правило, состоят из органического асимметричного катиона с высокой молекулярной массой и сравнительно небольшого аниона. Показано, что варьируя структуру молекулы, возможно регулировать её свойства. Так, например, введение группы  $-\text{OCH}_3$  позволяет снижать вязкость ИЖ и увеличивать проводимость, наличие кватернизованного азота - существенно повышает её электрохимическую стабильность и сольватирующие свойства.

Целью данной работы являлся синтез и исследование физико-химических свойств ИЖ: 4-этил-4-(2-метоксиэтил)-морфолиний-4 бис(трифторметилсульфонил)имид, 4,4-бис(2-метоксиэтил)-морфолиний-4 бис(трифторметилсульфонил)имид и 1,1-бис(2-метоксиэтил)-пиперидиний бис(трифторметилсульфонил)имид, перспективных для исследований в качестве электролитов в двойнослойных суперконденсаторах.

Синтез осуществлялся по следующей схеме:



Строение и чистота полученных веществ подтверждены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также РФЭС. На примере ИЖ 4с установлено, что устройства на её основе могут эксплуатироваться при температуре выше  $-70^\circ\text{C}$ , удельная электропроводность раствора в ацетонитриле максимальна при концентрации 0,835 моль/л, её энергия активации составляет 41,2 кДж/моль.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-53032 ГФЕН\_а.

## Расчет межфазной энергии в системе Cu/Pb методом молекулярной динамики

**Королев В.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: korolev@colloid.chem.msu.ru*

Величина межфазной энергии на границе раздела твердое тело/расплав характеризует интенсивность взаимодействия контактирующих фаз и позволяет оценивать смачиваемость, коррозионную устойчивость и прочность твердого тела, контактирующего с данной средой. Измерение межфазной энергии в металлических системах сопряжено со значительными экспериментальными сложностями [1], поэтому альтернативным способом её определения является моделирование, в частности – методом молекулярной динамики.

В данной работе впервые предложен метод для расчета межфазной энергии в двухкомпонентной системе, основанный на классической теории зародышеобразования (уравнение Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда). Суть метода заключается в определении критического размера сферического зародыша, не растущего и не растворяющегося при заданном пересыщении. Ранее [2] моделирование зародышеобразования для определения межфазной энергии проводили только для однокомпонентных систем исходя из величины максимального переохлаждения кристаллического зародыша.

Моделирование проводилось для системы твёрдая медь / расплав медь-свинец. Для определения критического размера зародыша варьировали два параметра – исходный размер сферического зародыша и величину пересыщения. Поправка на активность компонентов введена исходя из предположения о регулярности раствора.

Полученные значения межфазной энергии близки к полученным ранее для однокомпонентной системы  $\text{Cu}_{\text{тв}}/\text{Cu}_{\text{ж}}$ , что косвенно указывает на отсутствие поверхностной активности свинца на данной межфазной поверхности. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными для системы Pb/Cu методом многофазного равновесия [3].

## Литература

- [1] Turnbull, D. "Formation of crystal nuclei in liquid metals." Journal of Applied Physics 21.10 (1950): 1022-1028.
- [2] Zhou, Huaguang, et al. "Calculation of solid–liquid interfacial free energy of Cu by two different methods." Journal of Crystal Growth 377 (2013): 107-111.
- [3] Timoshenko, Vadim, et al. "Adsorption Effect on Wetting in a Copper/Lead System." The Journal of Physical Chemistry C 120.14 (2016): 7662-7669.

**Синтез и люминесцентные свойства лантанидов с хинолинкарбоновыми  
кислотами**

***Котлова И.А.***

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, г.*

*Краснодар, Россия*

*E-mail: kot-tlova@mail.ru*

В связи с активным развитием технологий возрастает потребность в создании высокоэффективных люминесцентных материалов, обладающих электронной проводимостью для органических светоизлучающих диодов. Данная работа направлена на получение новых полифункциональных комплексных соединений, обладающих эффективной люминесценцией и электронной проводимостью для использования. Целью данной работы является синтез и изучение фотолюминесценции комплексных соединений лантанидов с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами.

В ходе работы были синтезированы 2-фенилхинолин-4-карбоновая, 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновая, 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновая, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая, 2,3-дигидро-1Н-циклопента[b]хинолин-9-карбоновая кислоты, структура которых подтверждена данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  DEPTQ,  $^{15}\text{N}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  ЯМР спектроскопии, а также синтезированы комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с полученными кислотами состава  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

По данным ИК спектров установлено, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентантно координируются с ионами лантанидов(III) через карбоксильный атом кислорода и депротонированную карбоксильную группу. По данным спектров люминесценции определены значения триплетных уровней лигандов: для 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты  $T_1$  равен  $17094 \text{ см}^{-1}$ , для 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты  $T_1$  равен  $18692 \text{ см}^{-1}$ , 2,3-дигидро-1Н-циклопента[b]хинолин-9-карбоновой кислоты  $T_1$  равен  $22727 \text{ см}^{-1}$ . Установлено, что комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$  обладают эффективной люминесценцией, а соединения  $\text{Tb}^{3+}$  со всеми используемыми лигандами люминесцентных свойств не проявляют.

Исходя из определенных значений  $T_1$  можно также предположить эффективную люминесценцию комплексных соединений ионов, люминесцирующих в ближней ИК-области ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ).



**Квантово-химическое исследование модификации электронной структуры  
квантовых точек селенида кадмия**

***Крайнов А.А., Романова К.А.***

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, Казань, Россия*

*E-mail: lexa9621@gmail.com*

Полупроводниковые квантовые точки интересны как с точки зрения фундаментальной науки, так и в связи с перспективностью их применения в различных электронных и оптоэлектронных устройствах, биомедицине, фармацевтике, катализе. Квантово-химическое моделирование свойств подобных объектов позволяет определить оптимальные условия их создания, объяснить экспериментальные данные и изучить преимущества и недостатки создаваемых материалов до проведения их синтеза [1]. В работе было проведено сравнение электронных свойств квантовых точек селенида кадмия различного диаметра, покрытых оболочкой различной толщины из полупроводниковых сульфидов кадмия и цинка. Свойства квантовых точек «ядро/ оболочка» можно варьировать, изменяя либо природу материала, либо размер ядра и оболочки. Оценивалось влияние природы оболочки на положение валентной зоны, зоны проводимости и ширину запрещенной зоны. Установлено, что применение в качестве оболочки сульфида цинка приводит к пассивации поверхностных состояний и локализует электрон-дырочную пару внутри ядра, что способствует увеличению эффективности люминесценции. Использование сульфида кадмия приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны, что смещает излучение в красную область спектра.

Результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [2]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00062 мол\_а).

**Литература**

- [1] Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions // Journal of Physical Chemistry A. 2014. V. 118. P. 11244-11252.
- [2] 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. 2012. № 7. С. 36-39.

**Об электронных факторах, определяющих каталитические константы  
гидролиза цефалоспориновых антибиотиков металло-β-лактамазой**

***Кривицкая А. В.***

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

*Факультет Естественных наук, Москва, Россия.*

*E-mail: al\_krivickaya@mail.ru*

Актуальность данного исследования связана с тем, что на сегодняшний день известно много случаев резистентности бактерий к уже существующим антибиотикам. Один из механизмов этого явления – гидролиз антибиотиков, содержащих в структуре β-лактамовый фрагмент, металло-β-лактамазами. Детальное понимание этого механизма даст возможность интерпретировать наблюдаемые различия в скоростях гидролиза разных антибиотиков, и прогнозировать структуры новых соединений. В литературе описан механизм реакции гидролиза окрашенного субстрата цефалоспоринового ряда нитроцефина [1]. Лимитирующей стадией является разложение до продуктов реакции относительно стабильного интермедиата. В данном исследовании проведено детальное изучение этой стадии процесса в стационарных точках поверхности потенциальной энергии для шести антибиотиков цефалоспоринового ряда. Проведен анализ ключевых геометрических параметров и характеристик электронной плотности, а именно, найдены и охарактеризованы критические точки связей (КТС), лежащие на линиях связей между атомами реакционного фрагмента активного центра и субстрата. В КТС вычислены следующие дескрипторы: значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности и плотности электронной энергии. Построены зависимости значений дескрипторов от макроскопического параметра стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен  $k_{cat}$  реакции гидролиза. По критерию монотонной зависимости определены связи, играющую ключевую роль в процессе. Дополнительно для этих связей найдены индексы порядка связи и их энергии.

В итоге, впервые получены данные, позволяющие предсказать значение  $k_{cat}$  реакции гидролиза новых субстратов цефалоспоринового ряда металло-β-лактамазой из *Stenotrophomonas maltophilia*. Другой важный результат состоит в том, что предложены и применены физически обоснованные простые и эффективные молекулярные дескрипторы, определяющие устойчивость антибиотиков к металло-β-лактамазам. Распространение такого подхода на другие системы – предмет дальнейших исследований.

**Литература**

1. Khrenova M.G., Nemukhin A.V. Modeling the transient kinetics of the L1 metallo-β-lactamase // J. Phys. Chem. B, 2018, 122(4), 1378-1386.

**Моделирование циклов прямого лазерного охлаждения молекул TlF и TlCN  
релятивистским методом связанных кластеров в пространстве Фока**

**Кудрин А.В.**

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

*E-mail: kuav14@mail.ru*

Прямое лазерное охлаждение молекул, содержащих тяжёлые атомы, является на сегодняшний день очень перспективной техникой, способной, в том числе, кардинально увеличить чувствительность молекулярных экспериментов по поиску Новой физики. Лазерно-охлаждаемые молекулы с закрытыми электронными оболочками имеют дополнительные преимущества по сравнению с широко используемыми в лазерном охлаждении радикалами. Первой предложенной подобной системой была молекула TlF [1].

Трёхатомные молекулы имеют ряд преимуществ по сравнению с двухатомными для высокоточной спектроскопии [2]. В статье [2] нами была выдвинута молекула TlCN в качестве перспективного кандидата для лазерного охлаждения и поиска Новой физики.

В работе изучена структура основного и нижних возбуждённых термов молекул TlF и TlCN. На основании полученных молекулярных характеристик сделаны предварительные оценки перспективности рассматриваемых систем для прямого лазерного охлаждения.

Все результаты были получены в рамках релятивистского метода связанных кластеров в пространстве Фока при помощи модифицированного нами программного пакета DIRAC15 [3]. Была использована техника промежуточного гамильтониана [4]. Релятивистские эффекты описывались в рамках модели двухкомпонентного псевдопотенциала [5].

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. А. В. Зайцевскому и к.ф.-м.н. Т. А. Исаеву.

**Литература**

- [1] Hunter L. R. et al. Prospects for laser cooling TlF // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. No. 1. P. 012511.
- [2] Isaev T. A. et al. Laser-coolable polyatomic molecules with heavy nuclei // J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. 2017. V. 50. No. 22. P. 225101.
- [3] R. Bast et al., DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC15 (2015), <http://www.diracprogram.org>
- [4] Zaitsevskii A. et al. Approximate relativistic coupled-cluster calculations on heavy alkali-metal diatomics: Application to the spin-orbit-coupled  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states of RbCs and Cs<sub>2</sub> // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. No. 2. P. 022516.
- [5] Mosyagin N. S. et al. GRECPs, <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>

**Изучение адсорбционных центров металл-органических каркасов MFM-300 и ZIF-8 методами ЭПР спектроскопии спинового зонда**

**Кузьмина Д.Л.**

*Новосибирский государственный университет,  
физический факультет, Новосибирск, Россия*

*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: dl.kuzmina@ya.ru*

В процессе энергопроизводства образуются опасные газы, которые необходимо собирать для дальнейшего хранения или утилизации. Перспективными пористыми материалами для этих целей являются металл-органические каркасы (МОК). Эти координационные соединения основаны на ионах или кластерах металлов, соединённых органическими линкерами. Такая структура позволяет создавать материалы с широким спектром функциональных свойств, например, с высокой химической стабильностью, большой площадью поверхности, высокой сорбционной емкостью и др.

Внутреннюю поверхность МОК и адсорбционные свойства материала можно исследовать с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), адсорбируя в каркас спиновые зонды – нитроксильные радикалы, наиболее распространенным из которых является TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил).

В настоящее время наибольшее внимание уделяется стабильным МОК, таким как ZIF-8 (Zeolitic imidazolate framework). На внутреннюю поверхность структуры адсорбировались CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> газы вместе с небольшой концентрацией радикала TEMPO (1мол./1000ед.яч.). Методом стационарного ЭПР X-диапазона была изучена подвижность TEMPO при различной температуре, что, с использованием расчётов методом молекулярной динамики, выявило конкуренцию NO группы TEMPO с молекулами CO<sub>2</sub> за центры адсорбции [1].

Другой яркий представитель МОК, интересный наличием активных OH-групп – MFM-300(Me), где Me = Al, Ga или In. Проведённые импульсные эксперименты (ENDOR в Q-диапазоне и стационарный ЭПР в X-диапазоне) показали, что адсорбированный зонд находится в двух различных по подвижности фазах; при этом свойства каркаса с Me = Al в узлах структуры отличаются от свойств других каркасов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-73-10320 и гранта Президента РФ МК-3272.2017.3.

**Литература**

[1] Sheveleva A. M., et al. Probing Gas Adsorption in Metal-Organic Framework ZIF-8 by EPR of Embedded Nitroxides // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 19880-19886.

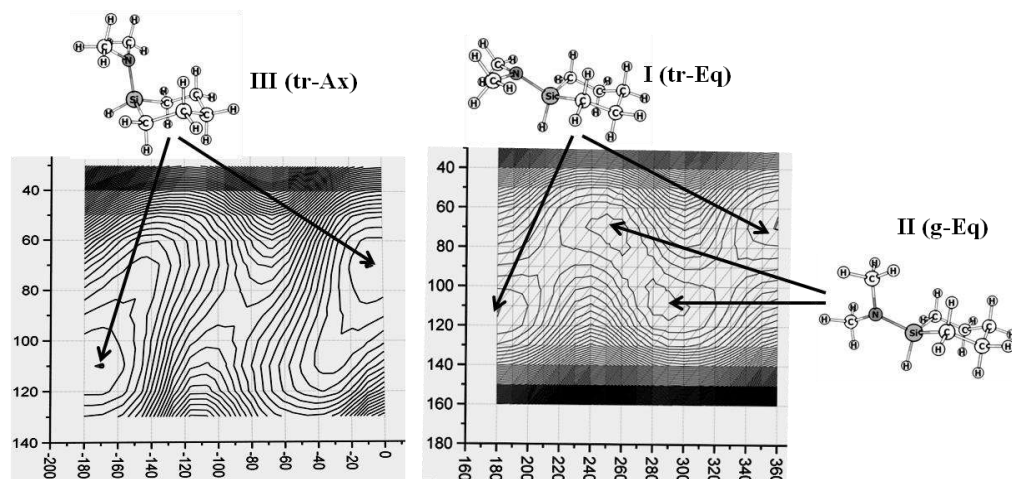
## Конформационные свойства 1-(N,N-диметил)-1-силациклогексана

Кузьмина Л.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: Luba-8may@mail.ru

Данная работа является продолжением систематических исследований конформационных свойств замещенных силациклогексанов, выполняемых в лаборатории электронографии ИГХТУ. Объектом настоящего исследования является 1-(N,N-диметил)-1-силациклогексан **1**.



Выполнены квантово-химические расчеты методами теории функционала плотности (B3LYP, B3LYP-D3, M062X) и методом теории возмущения (MP2). Все методы расчета, кроме M062X, показывают, что в газовой фазе могут сосуществовать четыре конформера соединения **1**, в которых диметиламиноновый фрагмент расположен симметрично (**I** и **III**) и несимметрично (**II** и **IV**) относительно цикла. Рассчитанные относительные полные электронные энергии и энергии Гиббса, а так же оцененные на основании рассчитанных величин  $\Delta G^\circ(298)$  концентрации конформеров приведены в Табл. 1.

**Таблица 1.** Относительные электронные энергии  $\Delta E$ , энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , ккал/моль и молярные доли  $X$ , мольн.%, в газовой фазе при 298K (<sup>a</sup> – 6-311G\*\*, <sup>b</sup> – aug-ccpVTZ)

Метод/базис	$\Delta E$				$\Delta G^\circ(298K)$				$X_I : X_{II} : X_{III} : X_{IV}$
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
B3LYP <sup>a</sup>	0	-0.34	0.29	0.65	0	-0.69	0.12	0.58	18 : 60 : 15 : 7
B3LYP-D3 <sup>a</sup>	0	-0.08	-0.32	0.06	0	-0.48	-1.14	-0.34	8 : 19 : 58 : 15
M062X <sup>a</sup>	0	0.16	-0.43	-	0	-0.11	-0.98	-	14 : 16 : 70 : 0
M062X <sup>b</sup>	0	0.07	-0.09	-	0	-0.12	1.25	-	43 : 52 : 5 : 0
MP2 <sup>a</sup>	0	-0.20	0.70	0.97	0	0.02	-0.36	0.66	24 : 23 : 44 : 9

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ 4.3232.2017/ПЧ.

**Молекулярное моделирование механизма ковалентного ингибирования  
белка K-Ras-G12C соединением ARS-853**

**Кулакова А.М.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: kulakova@lcc.chem.msu.ru*

Среди белков семейства Ras, участвующих в передаче клеточных сигналов, отвечающих за рост и деление клеток, наиболее онкогенным считается белок K-Ras. Мутации в K-Ras приводят к его постоянному пребыванию в активной форме, что означает передачу раковым клеткам сигнала роста и размножения. В связи с этим актуальной задачей является поиск соединений, способных стабилизировать неактивную форму белка. Наиболее перспективным считается направление поиска соединений, связывающихся с ферментом в аллостерических сайтах связывания. На сегодняшний день не существует терапевтических препаратов, способных переводить белки семейства Ras в неактивную форму, поскольку белки имеют достаточно гладкую поверхность и не содержат энергетически выгодных центров связывания. В недавних исследованиях показано, что соединение ARS-853 селективно связывается с неактивной формой белка K-Ras с онкогенной мутацией G12C, образуя ковалентно связанный комплекс.

В данной работе с помощью методов молекулярного моделирования изучается взаимодействие соединения ARS-853 с ферментом K-Ras-G12C. Рассчитан механизм связывания белка и лиганда с последующим образованием ковалентного комплекса. Расчет профиля потенциальной 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. Расчет свободной энергии связывания ARS-853 с белком проводился методом классической молекулярной динамики с применением метода зонтичной выборки с обменом ограничивающими потенциалами между копиями системы вдоль траектории, реализованном в программном пакете NAMD.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при поддержке РНФ (проект № 14-13-00124-П).



**Механизм фотоиндуцированной изомеризации хромофорных групп  
ретиаль-содержащих фотоактивных белков**

**Кусочек П.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [paul\\_kus@mail.ru](mailto:paul_kus@mail.ru)*

Квантово-химические расчеты все чаще используются для определения механизмов фотохимических реакций. Одним из активно изучаемых процессов является фотоиндуцированная реакция цис-транс изомеризации протонированного основания Шиффа ретиналя (PSBR) – хромофора ряда светочувствительных белков. В разных белках скорость изомеризации варьируется от 200 фс до 500 фс [1]. В растворе аналогичная фотохимическая реакция протекает в десять раз медленнее.

В данной работе с помощью многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений в варианте RI-XMCQDPT2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ [2] смоделирована реакция фотоиндуцированной изомеризации 11-цис и полностью транс изомеров PSBR в изолированном состоянии. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением.

Эволюция электронно-возбужденных состояний изолированных хромофоров PSBR, а также их безызлучательная релаксация через конические пересечения была описана с учетом трех возможных координат изомеризации. Вдоль всех трех возможных путей реакции нами были обнаружены относительно небольшие, но, тем не менее, ненулевые энергетические барьеры (0.04 – 0.1 eV), которые препятствуют внутримолекулярному вращению вокруг соответствующих двойных связей хромофора в первом возбужденном состоянии.

В работе также рассчитаны спектры фотоиндуцированного поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  и проведена оценка времени жизни возбужденного состояния изомеров PSBR при разных температурах. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Автор благодарит научного руководителя Боченкову А.В. за помощь в работе. 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. Herbst J., Heyne K., Diller R. // Science 2002, 297, 822-825.
2. Granovsky A.A. // J. Chem. Phys. 2011, 134, 214113.

**Гелеобразование в низкоконтрированных водных растворах L-цистеина и  $\text{AgNO}_3$  под влиянием галогенидов**

***Лагуева В.С., Филяровская М.Н.***

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: laguseva-vera@yandex.ru*

В настоящее время уделяется все больший интерес к исследованию гидрогелей, которые находят применение в различных областях – косметологии, медицине, пищевой промышленности. Особый интерес среди гелеобразующих систем представляют супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений. В данной работе изучаются низкоконтрированные гелеобразующие системы на основе L-цистеина и нитрата серебра. Инициаторами гелеобразования являются бромид и хлорид натрия.

Цель работы заключается в комплексном изучении процессов самоорганизации в трехкомпонентных гидрогелях, полученных одностадийным методом. Гели синтезировали по следующей схеме: в водный раствор L-цистеина сначала добавляли рассчитанное количество раствора галогенида, а затем раствора нитрата серебра.

В работе сравнивали влияние хлорида и бромида натрия на процессы самоорганизации и гелеобразования. Исследовали два типа растворов с каждым электролитом. В одних растворах варьировали содержание нитрата серебра, при этом молярное соотношение компонентов  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  изменяли в интервале 1,33 – 2,00, концентрация L-цистеин составляла 3,0 мМ. В других растворах варьировали содержание электролита от 0,25 до 1,5 мМ при постоянном соотношении  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  (1,8 или 2,0).

Контрольные измерения проводили на свежеприготовленных растворах или после их выдержки в темном месте. Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ спектрометре «Evolution Array» (фирма «Thermo Scientific», США). Величину pH растворов регистрировали с помощью прибора «Mettler Toledo», Швейцария. Вязкость растворов и гидрогелей измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (японская фирма «A&D Company»).

В результате, удалось желировать трехкомпонентные водные растворы L-цистеина и нитрата серебра с хлоридом или бромидом натрия в одну стадию, получив для каждой из систем достаточно устойчивые во времени гидрогели при соотношении компонентов  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  1,8 или 2,0.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (Проект №4.5508.2017/БЧ).*



**Разработка электрофлотосорбционной технологии извлечения поверхностно-активных веществ из сточных вод**

***Ладыгина Ю. Ш.***

*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  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  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.

**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.

## Энергия образования Н-комплексов 4-фенилазофенола и 4-фенилазобензойной кислоты

*Лебедев И.С.<sup>1</sup>, Шпилева К.Е.<sup>2</sup>, Гиричева Н.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Ивановский государственный университет,*

*биолого-химический факультет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия*

*E-mail: 31ksenia@mail.ru*

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).

В данной работе исследовано строение молекулярных комплексов, связанных посредством водородной связи (Н-комплексов), между 4-фенилазофенолом (А) и 4-фенилазобензойной кислотой (В) методом DFT с функционалом B97D и базисным набором 6-311++G\*\* (программа Gaussian09).

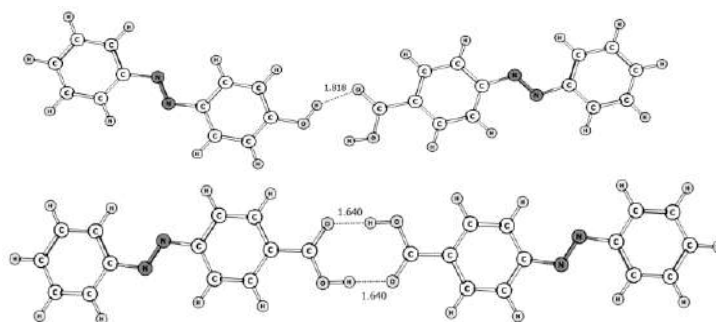


Рис.1. Геометрическое строение комплексов А...В и В...В

В обоих комплексах возникает по две межмолекулярные ВС, при чем в А атом кислорода является одновременно и донором и акцептором ВС.

Энергия комплексообразования определялась как разность полных электронных энергий участников процесса, соответствующих оптимизированным геометрическим параметрам молекул и составила для комплекса А...В – 10.0 ккал/моль, а для комплекса В...В – 17.1 ккал/моль. Также, оба комплекса имеют стержнеобразное строение и обладают наибольшей поляризуемостью ( $\alpha_{xx} = 951.5$  и  $891.3$ ) в направлении директора  $x$ , а наименьшей ( $\alpha_{zz} = 178.6$  и  $173.3$ ) в направлении перпендикулярном плоскости системы.

Рассмотренные структуры благодаря анизотропии электронных и геометрических параметров способны к проявлению жидкокристаллических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (4.7121.2017/8.9)*

## Синтез, строение и электронные свойства $C_{70}(CF_3)_n$ с $n=14-20$

*Лебедева А.Ю., Хиневич В.Э.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nastya2000.lebedeva@yandex.ru*

Разнообразие мотивов присоединения групп в полипроизводных фуллеренов обуславливает формирование различных  $\pi$ -систем, определяющих значительную вариацию электронных и оптических свойств. В частности, в изомерном ряду производные  $C_{70}(CF_3)_n$  с  $n=2-20$  демонстрируют сильную зависимость спектров поглощения и флуоресценции от мотивов расположения  $CF_3$  групп [1]. Высокие квантовые выходы флуоресценции делают эти соединения перспективными для оптоэлектронных приложений. Аналогичное поведение можно ожидать и для серии изомерных высших трифторметилфуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$  с  $n=14-20$ . Однако возможность исследования этих соединений долгое время была ограничена трудностью их выделения в индивидуальном виде.

В настоящей работе были синтезированы смеси высших трифторметилпроизводных фуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$  с  $n=14-20$  в реакции между  $CF_3I$  и  $C_{70}$  при  $420^\circ C$  в стеклянной ампуле [2]. Для хроматографического разделения высших трифторметилфуллеренов была использована комбинация ВЭЖХ колонок *Cosmosil Buckyprep* и *Cosmosil Buckyprep-D* [3]. Это позволило впервые выделить в индивидуальном виде ряд новых трифторметилфуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$ ,  $n=14-20$ . Состав и строение соединений был установлен методами масс-спектрометрии МАЛДИ и рентгеноструктурного анализа. Методом спектроскопии поглощения были исследованы оптические свойства полученных соединений, а также произведено сравнение экспериментальных величин оптических зазоров и рассчитанных методом теории функционала плотности разниц уровней НВМО и ВЗМО.

### Литература

- [1] K.P. Castro, Y. Jin, J.J. Rack, S.H. Strauss, O.V. Boltalina, A.A. Popov. Perfluoroalkyl [70]-Fullerenes as Robust Highly-Luminescent Fluorocarbons, or Position of One  $CF_3$  Group Matters // J. Phys. Chem. Lett. 2013. 4. P. 2500–2507.
- [2] S.M. Avdoshenko, A.A. Goryunkov, I.N. Ioffe, D.V. Ignat'eva, L.N. Sidorov, P. Pattison, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of  $C_{70}(CF_3)_{16}$  and  $C_{70}(CF_3)_{18}$  // Chem. Commun. 2006. P. 2463–2465.
- [3] М.П. Косая. Строение и электрохимические свойства высших трифторметильных производных фуллерена  $C_{70}$  // Дипломная работа. МГУ имени М.В. Ломоносова. 2017. С. 27–31.

## **Новые подходы описания возбужденных Р и D состояний атома в матрице**

***И.В. Лейбин<sup>1</sup>, И.С. Калинина<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

*E-mail: iosif.leibin@gmail.com*

При теоретическом моделировании матрично-изолированных систем для случая, когда природа взаимодействия «хозяин-гость» определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, хорошо зарекомендовало себя приближение парных потенциалов. Когда речь идет об изолированном атоме, находящемся в S состоянии, изотропная природа взаимодействия позволяет использовать простую молекулярно-механическую модель. Однако уже в случае, когда атом находится в Р или D состоянии, анизотропная природа взаимодействия требует применения более сложных построений, одним из которых является метод «двухатомных фрагментов в молекуле» (DIM). Расчеты в данном приближении являются существенно более трудоемкими, и поиск оптимальных геометрий превращается в решение сложных вычислительных задач на каждом шаге градиентной оптимизации — последовательном вычислении матрицы эффективного гамильтониана, ее диагонализации и приведения матрицы вторых производных к базису собственных состояний, что на сегодняшний день делает невозможными методические исследования таких систем.

В настоящей работе предложен альтернативный метод расчета энергии возбужденных состояний, основанный на поиске экстремума энергии в расширенном функциональном пространстве с введением 2 (в случае Р) и 4 (в случае D) дополнительных координат. Показано, что полученные результаты расчета энергии для фиксированных ядерных геометрий находятся в полном согласии с результатами, полученными с использованием подхода DIM. Полученный метод совместно с разработанной ранее методикой поиска термодинамически стабильных сайтов захвата был использован для поиска стабильных сайтов возбужденных состояний атома Yb, Ba и Na в матрицах инертных газов. Помимо структурных характеристик, полученные данные были использованы для расчета энергий эмиссии из различных сайтов, что позволило интерпретировать экспериментальные данные и предложить механизм релаксации возбужденных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

# Теоретические исследования поли(2,5-диазапарахинона) – перспективного органического катодного материала

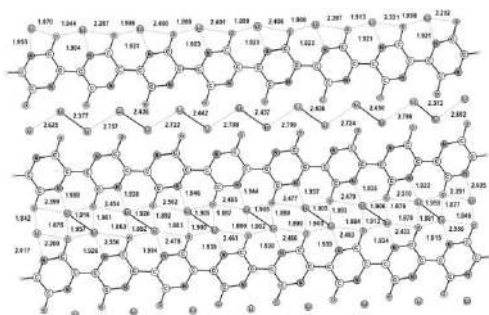
*Литвиненко Михаил Александрович*

*Институт проблем химической физики РАН,*

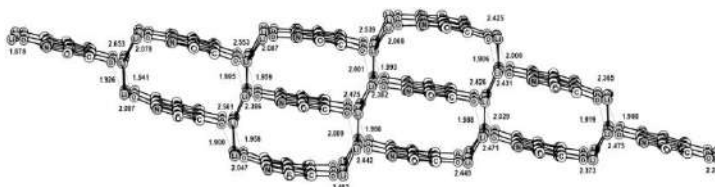
*отдел кинетики и катализа, лаборатория комплексных катализаторов, Черноголовка,*

*Московская область, Россия, E-mail: maikllity@rambler.ru*

В последнее время возник большой интерес к органическим катодным материалам для литиевых источников тока, ввиду их большей удельной ёмкости, экологичности получения, и пр. С помощью квантово-химических методов исследования можно осуществлять молекулярный дизайн новых материалов и исследовать их энергетические характеристики. В данной работе исследовано потенциально интересное соединение поли(2,5-диазапарахинон) ( $C_4N_2O_2$ )<sub>n</sub> [1]. Использовался метод функционала плотности PBE и расширенный базис для валентных электронов для псевдопотенциала SBK. За счет появления гетероатома в орто-положении 2,5-диазапарахинон обладает большей удельной энергией литиирования  $\Delta E$  (энергией реакции с анодом - металлическим литием) 1,9 эВ в сравнении с парахиноном ( $\Delta E = 1,72$  эВ). Из сравнения полных энергий литиирования для 3- и 4-звенных олигомеров можно найти вклад краевых эффектов и оценить величину  $\Delta E = 3,6$  эВ для полимера. В двухмерном слое (а) и трёхмерной структуре (б)  $\Delta E$  возрастает до 4,4 и 4,9 эВ соответственно. В сочетании с высокой удельной ёмкостью поли-2,5-диазапарахинон представляет собой перспективный катодный материал также и по удельной запасаемой энергии. Поэтому представляет интерес дальнейшее его теоретическое исследование в плане изучения энергетических барьеров для реакций литиирования, а также его синтез и практическое испытание в литиевых источниках тока.



(а) Двухмерный слой ( $C_4N_2O_2$ )<sub>n</sub>



(б) Трёхмерная упаковка ( $C_4N_2O_2$ )<sub>n</sub>

Все вычисления проводились на Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН с помощью программы «Природа».

1. A. F. Shestakov, M. Litvinenko, K. J. Stevenson, *Mendeleev Comm.*, 2018 в печати.

**Совместное исследование методами РФЭС и СТМ модифицированного ионным травлением монокристалла графита.**

***Макаров Э.М.***

*Студент*

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: MakaEd@yandex.ru*

Стабильность является одной из ключевых характеристик катализаторов, в связи с чем актуальной задачей является изучение механизмов их дезактивации. Для нанесенных металлических катализаторов главной причиной дезактивации является процесс «спекания» частиц активного компонента, при котором частицы малого размера укрупняются. Это приводит к уменьшению площади поверхности и снижению эффективности катализа. Монокристалл графита является хорошим модельным носителем для изучения процессов укрупнения частиц, однако для этого его поверхность должна быть модифицирована для большего соответствия поверхности применяемых катализаторов на углеродной основе.

Одной из наиболее распространенных процедур модификации поверхности монокристалла графита является травление ионами аргона. Методом СТМ показано, что при использовании традиционной процедуры ионного травления самые верхние атомные слои оказываются полностью разупорядоченными, при этом на основании спектроскопических данных РФЭС можно количественно оценить степень дефектности поверхности. Из-за слишком сильного воздействия классический подход не позволяет генерировать точечные поверхностные дефекты на монокристалле графита.

Для уменьшения степени воздействия при ионном травлении на образец монокристалла графита подавался замедляющий потенциал. При данной обработке в спектрах РФЭС не появляются видимых изменений, что говорит о значительно меньшей степени разупорядочивания поверхности по сравнению с классическим подходом. Полученные методом СТМ изображения показывают, что при данной процедуре на поверхности генерируется большое количество локальных дефектов, однако значительная часть поверхности между дефектами остается невозмущенной. Более того, показано сохранение атомарной структуры приповерхностного слоя между дефектами.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-23-00146. Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Квону Р.И., а также к.х.н. Бухтиярову А.В и к.х.н. Нартовой А.В.



## Сравнение электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия и скандия из водных растворов в присутствии ПАВ

Масляникова Д.В.

Российский химико-технологический университет

имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: dar\_m\_95@mail.ru

В последние 10 лет получил развитие электрофлотационный процесс очистки сточных вод сложного состава от ПАВ, взвешенных частиц и ионов тяжелых металлов.

В настоящей работе приводится сравнительный материал, содержащий экспериментальные данные по изучению процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов алюминия и скандия из водных сред в присутствии ПАВ.

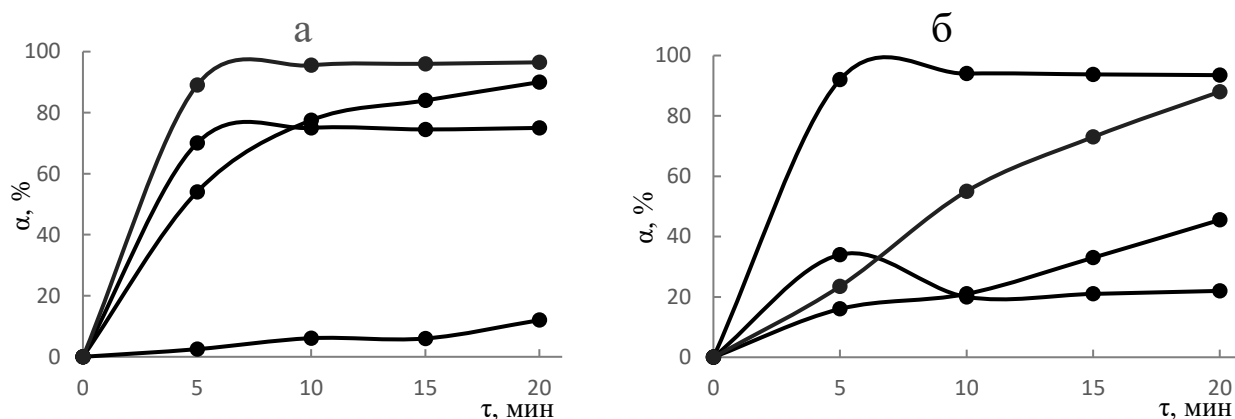


Рисунок 1. Влияние природы ПАВ на степень извлечения труднорастворимых соединений алюминия (а) и скандия (б).

Условия эксперимента:  $\tau=20$  мин;  $\text{pH}=7,0$ ;  $J_v = 0,2$  А/л; электролит-  $\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л, где 1 – без ПАВ, 2 – неионогенный ПАВ, 3 – катионный ПАВ, 4 – анионный ПАВ; а -  $\text{C}(\text{Al}^{3+}) = 100$  мг/л;  $\text{C}(\text{ПАВ})=5$  мг/л; б -  $\text{C}(\text{Sc}^{3+}) = 50$  мг/л,  $\text{C}(\text{ПАВ}) = 1$  мг/л.

Как мы видим, добавление анионного и неионогенного ПАВ положительно влияет на степень извлечения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из раствора. Степень извлечения скандия без добавок достигает 91–93%, добавление ПАВ снижает степень извлечения [1]. Таким образом, соединения скандия лучше извлекаются без добавок, в отличие от соединений алюминия.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России. Идентификатор проекта № 15.574.21.0169».

### Литература

[1] Kolesnikov V.A., Brodsky V.A., Perfileva A.V., Kolesnikov A.V. Electroflotation extraction of sparingly soluble compounds of non-ferrous and rare-earth metals from liquid technological waste // Pure and Applied Chemistry. 2017. Vol. 89. № 10. P. 1535–1541.

**Исследование спектральных свойств красителя перхлорат 3,3'-  
диметилтиакарбоцианина в матрице силикатного геля**

**Медведева А.А.**

*Московский физико-технический институт (государственный университет), факультет  
молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия*

*E-mail: Medvedeva.mipt@gmail.com*

Флуоресцентные свойства полиметиновых красителей давно изучаются. Но большая часть исследований спектральных свойств этих красителей проведена в растворах. Например, ранее было показано [1], что температура значительно влияет на квантовый выход 3,3'-диметилтиакарбоцианина (ДМКЦ) в спиртовом растворе.

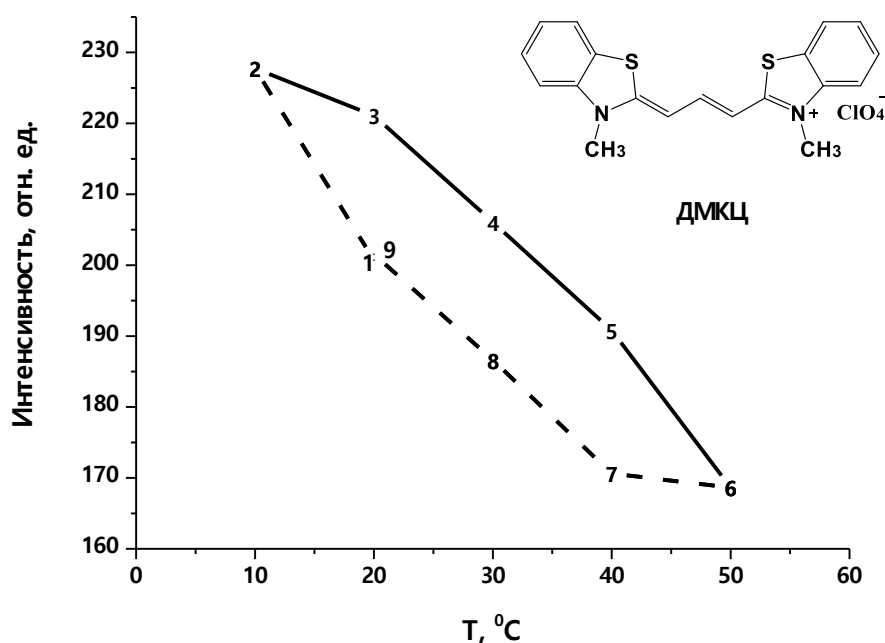


Рис.1 Зависимость интенсивности флуоресценции ДМКЦ от температуры.

В нашей работе было исследовано изменение спектральных свойств перхлората ДМКЦ в матрице силикатного геля при помощи методов флуоресцентного анализа и UV-VIS спектроскопии, изучена зависимость интенсивности флуоресценции ДМКЦ в геле на основе тетраакис (2-гидроксиэтил) ортосиликата от температуры в интервале от 10°C до 50°C (рис.1).

**Литература**

[1] Pedro F. Ammendfa, R. Martin Negri, and Enrique San RomPn, Temperature Dependence of Fluorescence and Photoisomerization in Symmetric Carbocyanines. Influence of Medium Viscosity and Molecular Structure, J. Phys. Chem. 1994, 98.



**Молекулярное моделирование мутантных форм флуоресцентного белка iLOV с модифицированными флавинами в качестве хромофора**

***Метелешко Ю. И.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: meteleshko.yulia@gmail.com*

В настоящее время флуоресцентные белки широко применяются в молекулярной и клеточной биологии. Одним из перспективных белков является iLOV, флуоресцирующий за счет наличия хромофора – флавинмононуклеотида.

Целью данной работы является разработка флуоресцентных белков на основе iLOV с аналогами флавинмононуклеотида, обладающих смещенными в более длинноволновую область полосами поглощения и испускания.

Ранее [1] для iLOV были предложены точечные мутации аминокислотных остатков, приводящие к сдвигам спектров в красную область за счет добавления водородных связей с хромофорной группой, стабилизирующих возбужденное электронное состояние. Также модулировать фотофизические свойства можно за счет модификации самого хромофора. В качестве новых хромофоров в данной работе были выбраны 8-аминофлавин, 8-метиламинофлавин и 1-дезафлавин, у которых полосы поглощения и испускания смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с флавином. Для каждого из соединений методом молекулярной динамики были исследованы системы с заменой только хромофора, а также системы, содержащие дополнительные мутации аминокислот в хромофор-содержащей области. Из молекулярно-динамических траекторий для систем без мутаций и для наиболее перспективных мутантных форм были выбраны репрезентативные кадры, для которых была проведена оптимизация геометрий методом КМ/ММ. Энергии поглощения и испускания оценивались при помощи квантово-химических методов XMCQDPT2, SOS-CIS(D), TDDFT.

Полученные энергии поглощения демонстрируют спектральные сдвиги относительно исходного iLOV вплоть до 80 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01051).

**Литература**

[1] Khrenova M. G.; Meteleshko Y.I.; Nemukhin A. V. Mutants of the Flavoprotein iLOV as Prospective Red-Shifted Fluorescent Markers // *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121 (43), 10018–10025.

## Новая фотоактивная гибридная наносистема с ферсторовским переносом энергии

Никулин П.А.

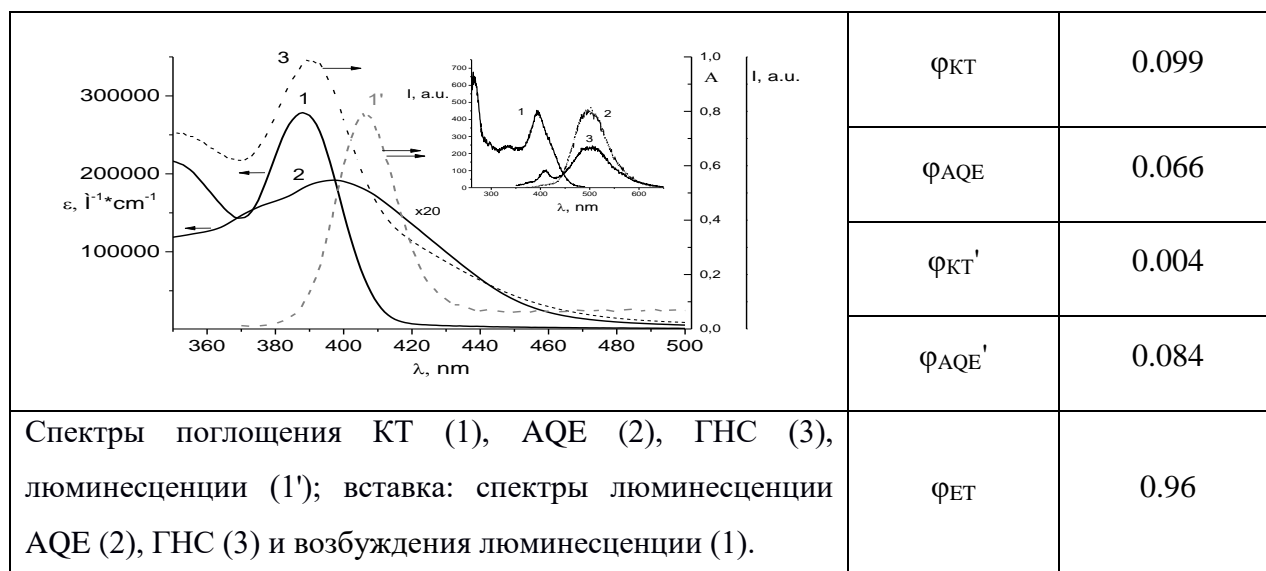
Студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет  
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва

[Gipar\\_nikul@mail.ru](mailto:Gipar_nikul@mail.ru)

Квантовые точки (КТ) представляют собой наноструктурированные материалы с уникальными фотофизическими свойствами, такими как: узкие полосы излучения, зависящие от размера КТ, долгие времена жизни люминесценции. Одним из способов модификации КТ является присоединение органического изомеризуемого фотохрома (лиганда). Такие органо-неорганические гибриды представляют большой интерес. [1]

В данной работе был осуществлен синтез новой гибридной наносистемы (ГНС) на основе квантовой точки CdS и фотохромного лиганда {11-[2-((E)-2-антрацен-9-ил-винил)-хинолин-8-илокси]-ундецил}-тиурионий бромида (AQE). Были получены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ГНС и КТ и лиганда, измерены квантовые выходы люминесценции КТ ( $\Phi_{КТ}$ ) и AQE ( $\Phi_{AQE}$ ) в свободном состоянии и в составе ГНС ( $\Phi_{КТ}'$  и  $\Phi_{AQE}'$ , соответственно), рассчитан интеграл перекрытия и радиус Ферстера, определена эффективность ферстеровского переноса энергии в ГНС ( $\Phi_{ЕТ}$ ).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00789).

1. Marcelo L.R., Denisov S.A., Jonusauskas G., McClenaghan N.D., Credi A. Designed long lived emission from CdSe quantum dots by reversible electronic energy transfer with a surface bound chromophore // Angew. Chem. Int. Ed. 2018, №130(12). p. 3158–3161.

**Характеристика влияния динамических модификаторов на удерживание аналитов на полярных неподвижных фазах в сверхкритической флюидной хроматографии**

**Овчинников Д.В.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Архангельск, Россия*

*E-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru*

Целью работы является исследование влияния динамических модификаторов (добавок) на характеристики СФХ-системы «неподвижная фаза – CO<sub>2</sub> – MeOH» с использованием метода линейной зависимости энергии сольватации (ЛЗЭС). В его основе лежит уравнение, связывающее удерживание компонентов ( $\log k$ ) с вкладом различных типов энергетических взаимодействий:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV + d^-D^- + d^+D^+$$

В ходе работы использовались следующие сорбенты: немодифицированный силикагель, силикагель с привитыми цианогруппами, силикагель с привитыми этилпиридиновыми группировками, а также цвиттер-ионный сорбент, содержащий комбинацию внутреннего катиона триалкиламмония и наружной отрицательно заряженной сульфогруппы. Для данных неподвижных фаз изучено влияние типа и концентрации динамического модификатора на удерживание 87 аналитов при различных концентрациях добавок – трифторуксусной кислоты, диэтиламина, ацетата аммония и воды.

Установлено, что введение кислоты, основания и соли в первую очередь оказывает влияние на параметры, связанные с ионными взаимодействиями ( $d^+$  и  $d^-$ ). В частности, введение в элюент трифторуксусной кислоты приводит к уменьшению коэффициента  $d^-$  и росту коэффициента  $d^+$ , что свидетельствует об уменьшении удерживания соединений в анионной форме (кислот). Добавление диэтиламина и ацетата аммония, напротив, приводит к увеличению коэффициента  $d^-$ , в то время как коэффициент  $d^+$  практически не изменяется.

Введение в систему воды приводит к комплексным изменениям в механизме удерживания, влияя не только на коэффициенты  $d^+$  и  $d^-$ , но и на коэффициенты, связанные с взаимодействиями за счет водородных связей ( $a$ ,  $b$ ).

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013. Автор выражает благодарность своему научному руководителю Боголицыну К.Г.

**Изучение солюбилизации гетероциклов в обратных мицеллах Спан-80  
методом молекулярной динамики**

**Очкалова С.Д.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: so.ochkalova@gmail.com*

Микроэмульсии широко применяются вследствие своих уникальных свойств, а именно: малого поверхностного натяжения, огромной площади поверхности и способности растворять как полярные, так и неполярные соединения. В том числе они могут выступать в качестве уникальной реакционной среды для получения наночастиц, полимеров и широкого спектра органических веществ [1, 2]. При проведении реакций и процессов экстракции, расположение солюбилизированных молекул в мицеллах играет важную роль, однако оно зависит от строения соединений и не всегда очевидно [3].

В силу того, что главными движущими силами солюбилизации являются электростатические и гидрофобные взаимодействия, этот процесс очень удобно изучать методом молекулярного моделирования. В результате данной работы была установлена структура обратных мицелл Спан-80, а также рассмотрена связь между полярностью гетероциклического соединения и его расположением в мицелле для системы «вода в декане».

**Литература**

- [1] Engberts J. B. F. N., Fernandez E., Garcia-Rio L., Leis J. R. Water in oil microemulsions as reaction media for a Diels-Alder reaction between N-ethylmaleimide and cyclopentadiene // J. Org. Chem. 2006. 71. 4111-4117.
- [2] Bidyut K. P., Satya P. M. Uses and applications of microemulsions // Current Science. 2001. 8. №80. 990-1001.
- [3] Гормелли Дж., Геттинз У., Уин-Джонс Э. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, 1984.

## Исследование фосфоресценции биядерных комплексов платины на основе 3,6-дितिенилпиридазина

*Павловский В.В., Жуковская М.А., Жуковский Д.Д.*

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

*E-mail: st040579@student.spbu.ru*

В последние годы активно исследуются люминесцентные комплексы металлов, применяемые в биовизуализации доставки лекарств к органу-мишени. Такие комплексы прежде всего должны давать эмиссию в длинноволновой области видимого спектра (окне прозрачности живых тканей многоклеточных) [1]. Такими свойствами могут обладать комплексы платины (Pt) с гетероароматическими лигандами, для которых характерна интенсивная фосфоресценция с блокировкой неизлучательного канала релаксации [2]. Более того, варьирование заместителей в лигандах позволяет проводить тюнинг спектра эмиссии комплексов Pt. В рамках данной работы были синтезированы 2 новых тетрадентантных биядерных комплекса Pt с лигандами на основе 3,6-ди(тиен-2-ил)пиридазина (рис. 1). Было установлено, что они фосфоресцируют в интервале длин волн 650-950 нм. Для понимания характера электронных переходов в молекуле при фотовозбуждении был проведен квантово-химический расчет структур и спектральных параметров синтезированных соединений методом TD DFT в программе Gaussian (функционал M06, базис 6-311+G\* для легких атомов и псевдопотенциал SDD на Pt). В результате были получены спектры излучения и возбуждения комплексов (комплекс при R=H, рис. 2), которые хорошо согласуются с экспериментальными. Также путем анализа функции электронной плотности был установлен MLCT характер HOMO $\leftrightarrow$ LUMO переходов, ответственных за эмиссию комплексов.

Авторы благодарят грант РНФ № 16-43-03003 за финансовую поддержку.

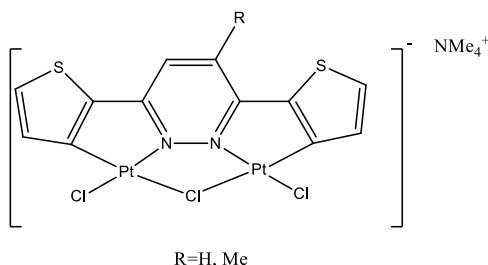


Рис.1

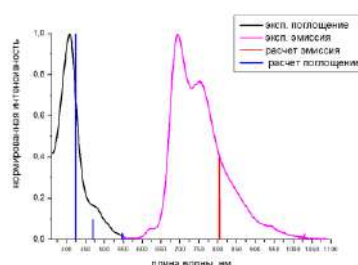


Рис.2

### Литература

- [1] Thorp-Greenwood F.L., Coogan M.P. Application of d6 transition metal complexes in fluorescence cell imaging // Chemical Communications. 2010. Vol. 46. P. 186-202.
- [2] Williams J. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Pt. Berlin, 2007.

**Особенности мицеллообразования в водных растворах алкилполиглюкозидов****Панкова Е.П., Дремук А.П.***Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия**E-mail: pankovakaty@mail.ru*

Алкилполиглюкозиды (АПГ) – неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), получаемые из возобновляемого сырья. Такие ПАВ являются полностью биоразлагаемыми и характеризуются высокой моющей способностью, устойчивостью в широком интервале pH, дерматологической мягкостью.

В настоящей работе тензиометрическим методом исследовали особенности мицеллообразования в водных растворах алкилполиглюкозидов с различной длиной углеводородного радикала (рис. 1): каприлил/каприл глюкозида ( $R=8\div 10$ ), децил глюкозида ( $R=10$ ) и лаурил глюкозида ( $R=12$ ).

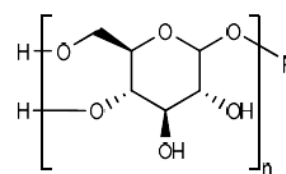


Рис. 1. Структура алкилполиглюкозидов

Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) исследуемых АПГ определяли, как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного натяжения. Расчет чисел агрегации ( $n$ ) проводили с использованием подхода Русанова А.И. [1], согласно которому число агрегации неионогенного ПАВ представляет собой отношение тангенсов угла наклона линейных участков изотермы поверхностного натяжения слева и справа от ККМ.

Таблица 1. Коллоидно-химические характеристики АПГ

ПАВ	ККМ, ммоль/л	$n$
Каприлил/каприл глюкозид	5,0	$52\pm 1$
Децил глюкозид	0,8	$61\pm 1$
Лаурил глюкозид	0,6	$67\pm 1$

С увеличением длины алкильного радикала АПГ уменьшается растворимость ПАВ, что приводит к резкому снижению критической концентрации мицеллообразования и росту числа агрегации. Чем длиннее углеводородная цепь, тем больше понижение энергии Гиббса системы в результате мицеллообразования.

**Литература**

[1] Русанов А.И., Файнерман В.Б. Поверхностное натяжение растворов ПАВ и характеристики мицелл // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 3 С. 651-654.

**Дисперсионные и электрокинетические свойства гидрозолей наночастиц в растворах алифатических аминокислот**

**Папина Юлия Владимировна**

*Томский политехнический университет,*

*Инженерная школа новых производственных технологий, Томск, Россия*

*E-mail: papinayuliya@gmail.com*

Создание устойчивых гидрозолей наночастиц оксидов металлов имеет много перспектив для применения в промышленности и медицине [1]. Однако, высокая реакционная способность и коагуляция затрудняют их диспергирование в водной среде.

В настоящей работе показано влияние природы ПАВ, времени диспергирования и pH дисперсионной среды на дисперсионные и электрокинетические свойства наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $d_{\text{ср}}=80-110$  нм, ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск) в 0,05%-ных водных растворах глицина (Gly), глутаминовой кислоты (Glut) и лизина, (Lys). Гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал частиц определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе частиц Malvern Zeta-sizer, USA.

Согласно экспериментальным данным, агрегативная устойчивость суспензий увеличивается с усилением основности используемых аминокислот. Так, в ряду «Glut - Gly - Lys»  $\zeta$ -потенциал наночастиц составляет «12,5; -25,3 и -28,3 мВ» и размер «1501; 397 и 241 нм», соответственно, после 1 часа выдерживания суспензий при концентрации наночастиц 0,05 мас.%. Показано, что средний размер агрегатов уменьшается при увеличении pH раствора независимо от природы ПАВ. Максимальная степень диспергирования и электростатическая устойчивость в суспензиях с контролируемым pH достигается в Gly: средний размер и  $\zeta$ -потенциал в ряду pH «3 – 5 – 7 – 9» составляет «717 – 1014 – 344 – 206 нм» и «12,3; 9,19; -25,2; -37,8 мВ», соответственно. Максимальная степень диспергирования достигнута в растворе Lys при pH=9,8: средний размер частиц – 242 нм (511 нм – без ПАВ).

Полученные данные могут быть использованы для приготовления гидрозолей промышленных наночастиц для широкого спектра применения.

*Выражаю благодарность научному руководителю Годымчук Анне Юрьевне, к.т.н., доценту Томского политехнического университета.*

**Литература**

1. Аналитика Нанопорошки: описание мирового рынка 28.07.2008: <http://abercade.ru/research/analysis/66.html>



**Структурная интерпретация спектров поглощения комплексов Фенна-Метьюса-Ольсона с помощью методов молекулярного моделирования и квантовой химии**

***Паршин И.В.***

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

*Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: i.v.parshin09@gmail.com*

Комплекс Фенна-Метьюса-Ольсона (ФМО) опосредует передачу энергии возбуждения от хлоросом к встроенным в мембрану бактериальным реакционным центрам зеленых серобактерий. По своему строению это тримерный пигмент-белковый комплекс, внутри каждой из субъединиц белка расположено по семь молекул пигмента – бактериохлорофилла а (БХЛа). Однако в 2004 году методом РСА было показано, что есть еще три («восьмые») молекулы БХЛа, расположенные между каждой парой субъединиц. В литературе известно два типа спектров поглощения для ФМО комплексов (выделенных из бактерий *Prosthecochloris aestuarii* 2K и *Chlorobaculum tepidum*), отличие в которых связывают с различной координацией «восьмых» молекул БХЛа. [1], [2]

Методами молекулярной динамики и квантовой химии были построены 3D модели и рассчитаны спектры поглощения для комплексов ФМО, содержащих семь и восемь молекул БХЛа на субъединицу. Результаты наших расчетов показывают, что не координация «восьмых» молекул БХЛа является определяющим фактором в различии в спектрах поглощения ФМО комплексов. Это различие связано с тем, что в эксперименте (в растворе) находится семь молекул БХЛа на субъединицу, тогда, как в живой клетке присутствуют еще и «восьмые», которые, по-видимому, теряются при проведении эксперимента.

**Литература**

- [1] Tronrud D., Wen J., Gay L., Blankenship R. The structural basis for the difference in absorbance spectra for the FMO antenna protein from various green sulfur bacteria // *Photosynth Res.* 2009. 100. P. 79–87.
- [2] Olson J. The FMO protein // *Discoveries in Photosynthesis.* 2005. P. 421–427.



**Синтез композитов Co-УНТ методом искрового плазменного спекания и исследование их физико-химических свойств**

*Паслова М.С.*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия*

*E-mail: paslova.maria@gmail.com*

Уникальные проводящие, структурные и химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) позволяют использовать их в самых разных областях науки и технологии. Однако низкая насыпная плотность и порошкообразность ограничивают возможности их применения и компактизация является важной задачей. Одним из решений является метод искрового плазменного спекания (ИПС), основанный на одновременном воздействии механического давления и импульсного постоянного тока. Такой подход выделяется экспрессностью, широким диапазоном давления и температуры спекания. При обработке УНТ, модифицированных оксидами металлов, возможно восстановление оксидов углеродом и образование стабилизированных наночастиц металлов. Частицы, инкапсулированные в углерод, являются перспективным материалом для магнитных носителей информации, а также обладают каталитической активностью [1].

В настоящей работе синтезирован ряд образцов состава  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{УНТ}$  с содержанием кобальта 10 масс. % и проведена их ИПС-обработка. Влияние температуры спекания на структуру, морфологию, электрические и магнитные свойства материалов было изучено с помощью спектроскопии КР, электронной микроскопии, РФЭС, РФА и in-situ магнитометрии. Установлено, что в условиях ИПС-обработки в диапазоне 600-1000°C происходит восстановление оксида кобальта до металла и стабилизация последнего углеродной оболочкой, электропроводность и плотность образцов возрастает с повышением температуры спекания. Полученный материал обладает ферромагнитными свойствами, обнаружена анизотропия электропроводности. Предложен механизм образования частиц  $\text{Co}@C$ . Толщина и дефектность оболочек, а также размеры частиц  $\text{Co}$  могут варьироваться путем изменения условий спекания.

**Литература**

1. Erokhin A.V. et al. Phenylacetylene hydrogenation on  $\text{Fe}@C$  and  $\text{Ni}@C$  core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in  $\text{H}_2$  activation // Carbon. 2014. №74. P. 291–301.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН #I.14

**Использование механической смеси графита и нанокристаллического кремния в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора**

**Д.Н. Певцов<sup>1</sup>, Е.Ю. Евщик<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.Ю. Ломоносова, г. Москва, РФ

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, РФ

E-mail: pevtsovdn@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве источников тока для портативных источников энергии, однако значения ёмкости современных ЛИА ограничены. Увеличить емкость, сохранив габариты аккумуляторов, можно за счёт увеличения емкости одного из электродов, например, отрицательного. Большой интерес представляет использование нанокристаллического кремния в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, так как самый насыщенный литием интерметаллид кремния с формулой  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  обладает теоретической удельной емкостью  $4200 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что в несколько раз превосходит значения используемого в настоящее время графита ( $372 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [1-2]. В данной работе было определено влияние соотношения компонентов электродной смеси кремний-графит на значение удельной ёмкости отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора на её основе. Образцы были изготовлены с использованием коммерческого графита марки SDI и кремния, полученного методом плазмохимического синтеза. В качестве метода изготовления тонкопленочных электродов был выбран метод напыления водной суспензии на основе смеси активных веществ при помощи аэрографа. С помощью полученных электродов были изготовлены двухэлектродные электрохимические ячейки в аргоновом боксе.

Наиболее стабильным и высокоёмким показал себя образец с соотношением кремния к графиту 3:1. Количество циклов разряда-заряда составило 40. Стоит отметить, что емкость ячейки не падала ниже  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мАч/г}$  до 30 цикла включительно. Это можно объяснить тем, что такое содержание графита обеспечивает подходящую скорость экстракции лития из матрицы кремния.

**Литература**

- [1] C.J. Wen, R.A. Huggins, Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // J. Solid State Chem. 37 (1981) 271 – 278.
- [2] T. Sri Devi Kumari, D. Jeyakumar and T. Prem Kumar // RSC Advances, 2013, 3, 15028 - pp. 1-7

**Моделирование электронно-колебательных спектров ретиналь-содержащих  
фотоактивных белков**

***Петрусевич Е.Ф.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: petrusevich.l@gmail.com*

Ретиналь-содержащие фотоактивные белки играют ключевую роль для целого ряда биологически значимых процессов, таких как передача зрительного сигнала и создание трансмембранного электрохимического потенциалов в клетках. Сверхбыстрые времена протекания и большие квантовые выходы фотохимических реакций, лежащих в основе этих процессов, обычно объясняются действием белкового окружения. В настоящее время не существует однозначной теории каталитического действия фотоактивных белков в первичных фотохимических процессах, проходящих при поглощении кванта света. Целью данной работы является установление роли белкового окружения в механизме сверхбыстрого избирательного фотоотклика ряда родопсинов, содержащих протонированное основание Шиффа ретиналя в качестве хромофорной группы.

В работе проведено моделирование электронно-колебательных спектров поглощения для  $S_0$ - $S_1$  перехода в хромофорной группе, находящейся в белковом окружении трех представителей группы мембранных светочувствительных рецепторов (опсинов): бактериального родопсина KR2, бактериородопсина bR и родопсина. Созданы полные атомистические модели белков в водном растворе с помощью молекулярно-динамического моделирования и метода КМ/ММ. Учет влияния окружения на фотофизические свойства хромофора в белках осуществлялся в рамках метода 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. Рассчитанные спектры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные результаты позволяют сделать вывод о связи активных колебательных мод при электронном возбуждении с реакционными модами, активными в первичной реакции фотоиндуцированной изомеризации хромофорной группы.

Автор благодарен руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01276 с использованием суперкомпьютерного комплекса Московского университета.

**Новый подход к описанию подвижной фазы обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), приводящий к экономии стоимости элюента**

**Пономарев Ф.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук» (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия*

*E-mail: filpon@mail.ru*

Физическая адсорбция и конкурентный ионный обмен наряду с процессами сольватации играют важную роль в ВЭЖХ. Существующие теоретические подходы часто выделяют одну из перечисленных проблем, опуская рассмотрение других. Нашей научной группой было предпринято создание универсальной и достаточно удобной модели для описания широкого ряда хроматографических систем, их подвижных фаз и аналитов.

Для этой цели применительно к ОФ ВЭЖХ использована взаимосвязь основных параметров компонентов подвижной фазы с элюотропной силой (формула 1):

$$\sum (\varphi')^{-n_j} \tilde{\alpha}_j \kappa_j v_j = 1 \quad (1)$$

где  $\varphi'$  — элюотропная сила;  $n_j$  — параметр молекулярной площадки;  $\tilde{\alpha}_j$  — параметр конкурентной сорбции;  $\kappa_j$  — нормированная константа Генри;  $v_j$  — объемная доля компонента [1].

Теоретическая модель применена к изократической системе ОФ ВЭЖХ с водно-ацетонитрильным элюентом и нафталином в качестве аналита [2]. С помощью пробной версии программы, специально разработанной для исследовательских целей в среде языка Python, показана возможность оптимизации многокомпонентной подвижной фазы с заданной элюотропной силой в соответствии с экономическим критерием.

Использование найденного состава элюента в условиях рассмотренного эксперимента позволило бы достичь почти 40%-ной экономии денежных средств. Данный алгоритм станет основой для дальнейшего изучения моделирования процесса ВЭЖХ как для описания поведения аналитов, так и для выбора оптимальных условий их разделения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00382а).*

**Литература**

- [1] Долгоносков, А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., 2003.
- [2] Henry R.A. Keys to High Speed HPLC with Isocratic Mobile Phases // Sigma-Aldrich Technical Report. 2010.

**Исследование проводимости композитов кремний-графит как компонентов анодного материала литий-ионного аккумулятора**

***Попов А.В.<sup>1</sup>, Евщик Е.Ю.<sup>2</sup>***

*Студент<sup>1</sup>, младший научный сотрудник<sup>2</sup>*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*физ-хим факультет, Москва, Россия <sup>1</sup>*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>*

*E-mail: a-l-ppv@yandex.ru*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – самый распространенный тип аккумуляторов, в частности, для мобильных устройств. Поэтому работы по их усовершенствованию не прекращаются. Актуальными задачами являются повышение ёмкости и снижение степени деградации электродных материалов в ходе заряда-разряда.

Одним из способов повышения стабильности и ёмкости ЛИА является использование композитных материалов на основе кремния и графита в качестве активного вещества отрицательного электрода. Кремний обладает более высокой теоретической ёмкостью (4200 мА\*ч/г) по сравнению с графитом (372 мА\*ч/г), но малой стабильностью при заряде-разряде аккумулятора, а графит, наоборот, обладает высокой стабильностью, но малой ёмкостью [1]. Поэтому использование в качестве активного материала отрицательного электрода композита на основе кремния и графита позволяет повысить ёмкость (за счёт кремния) и стабильность (за счёт графита) анодного материала.

Одним из требований к работе ЛИА является наличие электронной и ионной проводимости активных веществ электродов. Важной задачей для поиска наибольшего значения проводимости и сохранения стабильности ёмкостных характеристик отрицательного электрода является подбор оптимального процентного соотношения компонентов композита кремний – графит. В ходе данной работы была исследована зависимость удельной электропроводности композита от содержания кремния. Она проявляет пороговый характер. При содержании кремния более 25% наблюдается снижение проводимости. Максимальное значение удельной электропроводности было получено для образца, содержащего 25% кремния и 75% графита и составляло ~0,85 См/см.

[1] Кедринский И.А. Li-ионные аккумуляторы, «Платина» (2002), Красноярск, Россия.

## **Молекулярное моделирование адсорбционных процессов на углеродном сорбенте типа Гиперкарб**

***Попов И.В.<sup>1,2</sup>, Чугреев А.Л.<sup>2</sup>, Ланин С.Н.<sup>1</sup>***

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

*2 — Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН*

*E-mail: ilya.vl.popov@gmail.com*

Гиперкарб представляет собой пористый графитированный углерод, широко применяемый в качестве универсального сорбента в жидкостной хроматографии [1]. Следуя теоретическим представлениям об адсорбции, этот сорбент должен проявлять неполярные свойства, однако на практике наблюдается аномальная зависимость времени удерживания от полярности сорбата — наиболее высокие времена удерживания демонстрируют как неполярные, так и самые полярные, в том числе ионные, вещества. Эта аномалия известна как *полярный эффект* [2]. В литературе, посвященной полярному эффекту существуют две гипотезы, объясняющие его происхождение: i) наличие на поверхности Гиперкарба полярных функциональных групп; ii) влияние на процесс поляризации  $\pi$ -системы графита, возникающей при адсорбции сильнополярных молекул. Настоящая работа посвящена проверке состоятельности второй гипотезы методом молекулярного моделирования.

Первым этапом стало создание силового поля, адекватно учитывающего поляризацию  $\pi$ -системы при адсорбции полярных молекул. Для этого было проведено Монте-Карло моделирование адсорбции ряда замещенных бензолов на монослое графита с использованием стандартных силовых полей OPLS-AA и AMBER и определены энергии адсорбции. Полученные результаты демонстрируют существенное отклонение от экспериментальных данных, что отражает фундаментальные трудности, возникающие из-за отсутствия адекватного учета поляризационных эффектов в этих полях. Для решения этой проблемы предложен метод учета этих эффектов, основанный на теории линейного отклика, и позволяющий учесть влияние изменений в электронной структуре на параметры силового поля при малой затрате компьютерных ресурсов.

### **Литература**

- [1] C. West, C. Elfakir, M. Lafosse. Porous graphitic carbon: a versatile stationary phase for liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*, 2010, №19, 3201-3216.
- [2] C. West, E. Lesellier. Effects of modifiers in subcritical fluid chromatography on retention with porous graphitic carbon // *Journal of Chromatography A*, 2005, №1, 64-76.

## **Использование добавок аминокислот в электролитах цинкования**

***Почкина С.Ю., Джумиева А.С.***

*Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, Россия*

*E-mail: [pochkina\\_s@mail.ru](mailto:pochkina_s@mail.ru), [aselka2796@gmail.com](mailto:aselka2796@gmail.com)*

Совершенствование электролитов цинкования, направленное на повышение защитной способности электролитического цинкового покрытия, снижения экологической опасности, является актуальной задачей. Представляет интерес применение в составе электролита аминокислот, склонных образовывать комплексы с восстанавливающимися металлами и способных к протонированию и депротонированию, что обеспечивает стабильность pH электролита [1].

Были изучены физико-химические свойства (вязкость, плотность, электропроводность) модельного раствора цинкования без добавок и с добавками аспарагиновой кислоты ( $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) и глицина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) в диапазоне температур 22-55<sup>0</sup> С. Экспериментальные результаты показали, что при введении аминокислот возрастают кинематическая вязкость ( $\gamma$ ) и плотность ( $\rho$ ) растворов. Наибольшее увеличение кинематической вязкости и плотности наблюдается в растворах, содержащих добавку аспарагиновой кислоты. Причина может заключаться в более сложном строении данной молекулы по сравнению с глицином. Электропроводность раствора с добавкой аспарагиновой кислотой (9,183 мСм/м), чем у электролитных систем без добавки (8,876 мСм/м) и с добавкой глицина (8,659 мСм/м). Это может быть связано с наличием большего количества водорода в составе молекулы, способного к отщеплению. На основании температурной зависимости вязкости изучаемых растворов были рассчитаны значения энтальпии активации вязкого течения ( $\Delta H\eta$ ). Значение  $\Delta H\eta$  для электролитов с добавкой аспарагиновой кислоты и глицина составляют соответственно 11,5 кДж/моль и 10,6 кДж/моль.

Увеличение энтальпии активации вязкого течения для электролита с аспарагиновой кислотой свидетельствует о большем структурировании раствора и это должно отразиться на кинетике электроосаждения цинка. Установлено, что в присутствии  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  возрастает поляризация процесса, увеличивается перенапряжение кристаллизации.

## **Литература**

[1] Березин, Н.Б., Гудин, Н.В., Филиппова, А.Г. и др. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений. Казань, 2006.



## Совместное электровыделение углерода и молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов

*Рахаева Мадина Конаковна*

*Студентка магистратуры Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*

Карбиды относятся к широкому классу соединений, обладающих рядом ценных свойств, делающих их перспективными материалами для использования в различных областях техники [1].

Карбиды переходных металлов – неперенный компонент легированных сталей, основа металлокерамических твердых сплавов для металлообработки и бурения горных пород [2]. В частности, карбиды молибдена отличаются выраженной коррозионной и жаростойкостью. Однако все эти «выгодные» эксплуатационные характеристики проявляются при использовании карбидов с высокой степенью чистоты.

Для синтеза карбида молибдена нами был выбран карбонатно-молибдатный расплав. В качестве фонового электролита был использован карбонатный расплав  $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ , а в качестве добавки и источника молибдена –  $Na_2MoO_4$ . Для проведения электрохимических исследований мы использовали высокотемпературную электрохимическую ячейку

Электрохимический синтез карбида молибдена проводился на вольфрамовом электроде при температуре 700 °С и потенциале -2,5 В. Полученную катодно-солевую грушу тщательно отмывали дистиллированной водой, до полного растворения электролита. Затем полученный порошок высушивался в сушильном шкафу. Идентификацию полученных соединений (катодных осадков) проводили с использованием рентгенофазового анализа PhaserD2, лазерного анализатора размеров частиц FritschAnalysette.

Нами была показана принципиальная возможность электрохимического получения карбида молибдена из карбонатно-молибдатного расплава. Методами РФА было показано наличие фаз карбидов молибдена  $MoC$ ,  $Mo_2C$ , также дисперсность полученного катодного продукта.

### Литература

1. Самсонов Г.В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения//Г.В. Самсонов, И. М. Веницкий М.: Металлургия 1976, 559 с.
2. Самсонов Г.В. Физические материаловедения карбидов// Г. В. Самсонов, Киев, 1974, 455 с.



## Новый органический катод на основе октолитиевой соли тетраазапентацена для литиевых аккумуляторов

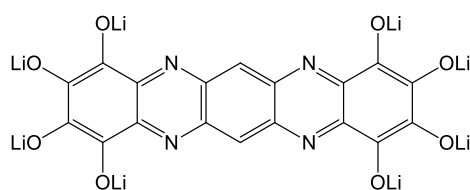
Романюк О.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

romanuk\_ol@mail.ru

В качестве нового катодного материала Li-аккумулятора была исследована октолитиевая соль тетраазапентацена, которая была синтезирована по методике [1].



$$C_{\text{теор}} (8e^-) = 460 \text{ мАч г}^{-1}$$

Исследование электрохимических характеристик октолитиевой соли тетраазапентацена проводили в прототипах Li-аккумуляторов пуговичного типа CR2032. Катодный материал состоял из пентацена, токопроводящей сажи, полимерного связующего поливинилиденфторида, в соотношении 45:50:5 мас.%. В качестве электролита использовали 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/ диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1/1 по массе) и полимерный тонкопленочный электролит на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом, пропитанного 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК.

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что для ячейки с жидким электролитом наблюдается сглаживание пиков от цикла к циклу и уменьшение разности тока на катодной и анодной ветвях, тогда как для ячейки с полимерным электролитом форма кривой ЦВА практически не меняется. Из этого можно сделать предположение, что ячейки с жидким электролитом будут менее стабильны при заряд-разрядном циклировании по сравнению с ячейками с полимерным электролитом в связи с растворением материала органического катода.

Заряд-разрядное циклирование ячеек при скорости циклирования C/10 показало, что емкость ячеек на втором цикле достигала 379 мАч г<sup>-1</sup> в случае жидкого и 352 мАч г<sup>-1</sup> в случае полимерного электролита. Падение емкости за первые 15 циклов достигало 26 и 15 % для жидкого и полимерного, соответственно, что согласуется с данными ЦВА.

[1] Страхов А.В., Пушкарева З.В., Труды уральского Политехнического института им. С.М. Кирова. 1960. №94. 34-44

## **Водные растворы мицеллярных цепей поверхностно-активных веществ**

***Ростовцев А.В.***

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

*E-mail: rostovtsev@polly.phys.msu.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие амфифильное строение, в водных растворах образуют агрегаты различной формы чтобы уменьшить невыгодный контакт гидрофобных групп с растворителем. В случае ионных ПАВ с достаточно длинной гидрофобной группой в присутствии соли образуется чрезвычайно длинные гибкие цилиндрические мицеллы. Такие полимероподобные мицеллы также называют мицеллярными цепями, так как они подобно линейным полимерным цепям в растворе могут переплетаться, образуя трехмерную сетку зацеплений, придающую системе вязкоупругие свойства. В отличие от полимеров молекулы в таких цепях связаны относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями. Поэтому их длина и количество зависят от концентрации соли и ПАВ и от взаимодействия с другими объектами в растворе [1]. Благодаря этому можно управлять размерами цепей и, соответственно, свойствами системы. Также наблюдается полное восстановление свойств системы после сильного механического воздействия. Такие ПАВ широко используются в промышленности для создания адаптивных вязкоупругих систем.

В работе изучены вязкоупругие свойства и получены их концентрационные зависимости для растворов катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии соли. При увеличении концентрации ПАВ вязкость растворов возрастала на порядки, указывая на рост мицеллярных цепей и образование сетки топологических зацеплений. Полученные вязкоупругие растворы являются неньютоновскими жидкостями, вязкость которых на порядки превышает вязкость воды. При гармоническом механическом воздействии система проявляет упругий отклик в широком диапазоне времён воздействия. Концентрационные зависимости механических свойств хорошо согласуются с теоретически предсказанными [2] для растворов мицеллярных цепей ПАВ.

### **Литература**

[1] Pletneva V.A, Molchanov V.S., Philippova O.E. Viscoelasticity of Smart Fluids Based on Wormlike Surfactant Micelles and Oppositely Charged Magnetic Particles //Langmuir. 2015. V.31 (1). P.110

[2] Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Смирнов В.А., Хохлов А.Р. Вязкоупругие свойства катионного ПАВ и его смеси с гидрофобно модифицированным полиакриламидом // Высокомолек. Соед., сер. А. 2005. Т.47(11). С. 2013.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-13-01535).

## Получение и изучение структуры квантовых точек CdS, легированных парамагнитными ионами

Сагдеев Д.О.<sup>1</sup>, Шамилов Р.Р.<sup>1</sup>, Воронкова В.К.<sup>2</sup>, Суханов А.А.<sup>2</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Завойского КФИЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: demsagdi@yandex.ru

Полупроводниковые нанокристаллы, легированные парамагнитными ионами металлов – парамагнитные квантовые точки, являются одними из наиболее перспективных материалов для биомедицины и спинтроники [1].

В рамках данного исследования нами были успешно получены парамагнитные квантовые точки CdS, легированные ионами  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , а также изучены их оптические и магнитные свойства методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Наночастицы были получены коллоидными методом, с использованием в качестве реакционной среды октадецена.

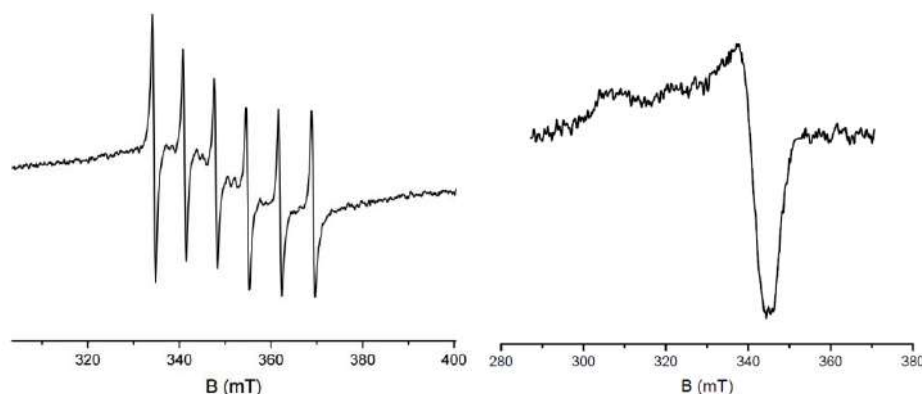


Рисунок 1 – Спектры ЭПР наночастиц Mn:CdS (слева) и Cu:CdS (справа).

Изучена взаимосвязь оптических и магнитных свойств парамагнитных квантовых точек, структура подтверждена рентгенодифракционным анализом и с помощью метода динамического рассеивания света. Определены оптимальные методики их получения, а также влияние используемых стабилизаторов на степень окисления ионов меди в нанокристаллах CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00258-А

### Список литературы

1. Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К., Суханов А.А., Шамилов Р.Р. Парамагнитные квантовые точки Mn:CdS/ZnS: синтез, люминесценция, магнитные свойства // Изв. АН. Сер. хим. 2018. No 1. С. 172-175.

## Изучение кинетики процесса сорбции катионов кобальта (II) на модифицированных пектиновых сорбентах

Сагитова А.Ф., Каифетдинова Г.З.

Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия

E-mail: alinusic93@mail.ru

Среди большого разнообразия биосорбентов особое внимание привлекают пектины (П), обладающие неплохими равновесно-кинетическими характеристиками. Для понимания механизмов протекания сорбции органических или неорганических веществ необходимо знать лимитирующую стадию данного процесса. Целью работы являлось исследование кинетики сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  нативным и модифицированным низкомолекулярными компонентами (никотиновая (НК), салициловая (СК), антраниловая (АК) кислоты) пектинами. Методика модифицирования представлена в работе [1]. Обнаружено, что модификация пектина фармакофорами сокращает время достижения равновесия в зависимости от природы органической компоненты при сохранении высокой сорбционной способности. По сорбционной емкости и степени извлечения сорбенты располагаются в следующий ряд: П-СК > П-НК > П-АК. Для выяснения механизма взаимодействия катионов кобальта (II) с функциональными группами пектина/фармакофорсодержащих пектинов экспериментальные данные были обработаны по уравнению, которое характерно для внешнедиффузионных  $\ln(1-F) = -f \cdot t$  (рис. 1) внутридиффузионных процессов  $A_t - t^{1/2}$  (рис. 2).

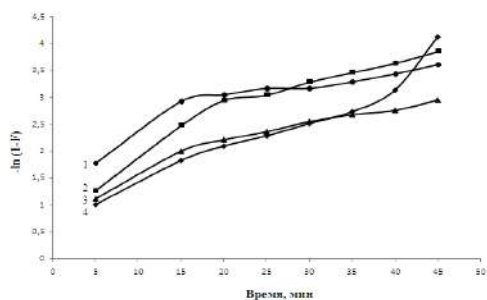


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых сорбции ионов кобальта (II) сорбентами: П-АК (1), П-СК (2), П-НК (3), П (4) в координатах уравнений, описывающих внешнедиффузионные процессы

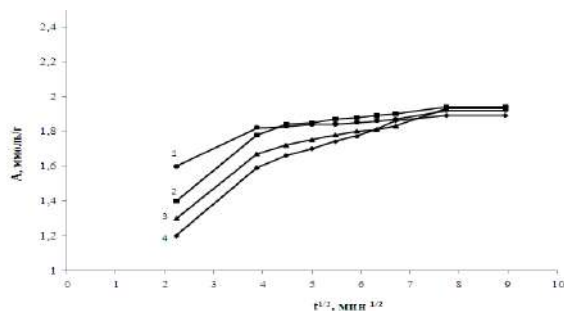


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых сорбции ионов кобальта (II) сорбентами: П-АК (1), П-СК (2), П-НК (3), П (4) в координатах уравнений, описывающих внутридиффузионные процессы

Полученные зависимости свидетельствуют о внешне- и внутридиффузионном массопереносе и ионообменном процессе.

[1] Куковинец О.С., Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Абдуллин М.И. Взаимодействие яблочного пектина, модифицированного фармакофорами, с катионами меди (II). Журнал общей химии. Т. 87. Выпуск 4. С. 645-649.

**Масс-спектрометрический анализ наноразмерных амфифильных пленок.**

**Силявка Е.С.<sup>1</sup>, Ладикан О.В.<sup>1</sup>, Митрофанов А.А.<sup>1</sup>, Кельцеева О.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

[lenasil1@mail.ru](mailto:lenasil1@mail.ru)

Интерес исследователей к электронным свойствам тонких плёнок, содержащих атомы металлов [1,2], не уменьшается в последние годы. Отдельный интерес вызывают наноразмерные плёночные структуры, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт на основе солей лантаноидов и жирных кислот.

Для построения химической модели взаимодействий в таких структурах следует чётко представлять строение таких объектов. Для решения этой задачи в рамках данной работы было проведено комплексное масс-спектрометрическое исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе стеаратов лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ).

Пленки на основе стеаратов лантаноидов были получены методом Ленгмюра-Блоджетт при нанесении раствора стеариновой кислоты в гексане на поверхность водного раствора соли лантаноида. Эксперимент был проведен с использованием ванны Ленгмюра. Данные плёнки были коллапсированы, а затем диспергированы в ацетонитриле в ультразвуковой ванне и нанесены на мишень.

Образование моно- и дистеаратов лантаноидов, в зависимости от металла, входящего в состав пленки, было доказано методом LDI-MC (Axima–Resonance, Shimadzu).

Литература:

1. Christos D. Dimitrakopoulos, Patrick R. L. Malenfant, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics // Adv. Mater. 2002, 14, No. 2, P. 99-117.
2. Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Nature Nanotechnology 7, 699–712 (2012)

**Порфириновые металлоорганические каркасы на слоистых темплатах на основе гидроксохлорида европия: синтез, строение и каталитические свойства**

**Соколов М.Р.<sup>1</sup>, Звягина А.И.<sup>1</sup>, Ширяев А.А.<sup>2</sup>, Аверин А.А.<sup>2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>3</sup>,  
Баранчиков А.Е.<sup>3</sup>, Калинина<sup>1</sup> М.А.**

<sup>1</sup>Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, Москва, Россия, <sup>3</sup>ИОНХ РАН,  
Москва, Россия

sokolmax495@gmail.com

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе порфиринов представляют собой пористые функциональные материалы, которые, благодаря сочетанию стабильности их структуры и вариативности химических свойств, представляют высокий интерес как потенциальные селективные катализаторы. Основная проблема в этой области связана с необходимостью повышения устойчивости таких МОК в реакционной среде. Один из возможных подходов к ее решению состоит в иммобилизации таких МОК на твердой поверхности неорганических слоистых частиц-темплат. Этот подход позволяет сформировать стабильный гибридный материал, в котором возможно проявление синергетического эффекта за счет комбинации свойств компонентов различной природы. В данной работе эта идея была реализована за счет интеграции порфиринового МОК с микрочастицами планарных слоистых анионообменных материалов. Разработана методика синтеза МОК на основе тетра-карбоксифенил-порфирина цинка и ацетата цинка с помощью соосаждения компонентов каркаса на диспергированные частицы слоистого гидроксохлорида европия (EuСГХ). Образование частиц МОК в межслоевом пространстве темплата было подтверждено с помощью методов рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Каталитическая активность гибридного материала была изучена на примере модельной реакции разложения бис-нитрофенилфосфата (БНФФ). Протекание реакции отслеживали спектрофотометрически, наблюдая за появлением полос поглощения продуктов реакции в спектре анализируемого раствора. Было установлено, что разложение БНФФ происходит как в системе, содержащей гибридный материал, так и в контрольной системе на основе чистого EuСГХ, однако, в присутствии гибридного катализатора процесс протекает более эффективно. Полученные данные предоставляют надежную основу для разработки катализаторов и элементов химических сенсоров на основе таких гибридных материалов для определения и конверсии органических фосфатов, в том числе, в микрореакторных системах и «лабораториях-на-чипах».

**Теоретическое описание возбужденных состояний бифенила и его  
фторированных производных**

***Сударькова С.М., Хиневич В.Э.***

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

*E-mail: sudarkova.sveta@gmail.com, victorkh@nurcom.ru*

Как известно, введение заместителей оказывает влияние на энергии граничных орбиталей ароматических соединений. В случае фторирования энергия  $\pi$ -орбиталей может меняться различным образом в зависимости от мотива фторирования и особенностей локализации орбиталей. В результате возможно даже изменение порядка электроноввозбужденных состояний молекулы.

В представленной работе эффект влияния положения атомов фтора на  $\pi$ -орбитали системы исследован на примере низших возбужденных состояний бифенила и некоторых его фторированных производных. Исследование поверхностей потенциальной энергии и электронного строения возбужденных состояний осуществлялось с помощью времязависимого метода функционала плотности (TDDFT) с различными обменно-корреляционными функционалами, а также многоконфигурационной теории возмущений второго порядка XMCQDPT2.

На основании анализа расчетных данных и сопоставления их с предоставленными нашими коллегами результатами спектроскопии поглощения с фемтосекундным временным разрешением описаны эффекты перестановки возбужденных состояний под действием фторирования и спонтанной поляризации в результате взаимодействия квазивырожденной пары состояний различной симметрии. Предложены обменно-корреляционные функционалы, наиболее подходящие для расчетов возбужденных состояний методом TDDFT в системах подобного типа.



**О повышении коррозионной стойкости хромовых покрытий по средствам легирования вольфрамом и фосфором.**

**<sup>1</sup>Тележкина А.В., <sup>2</sup>Жуликов В.В.**

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: Cianic-acid@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

К существенным недостаткам хромовых покрытий можно отнести их низкую коррозионную стойкость в хлорид-содержащих средах. Данная проблема может решаться путем легирования хромовых покрытий как металлами, так и неметаллами. Была оказана возможность легирования хромового покрытия, осажденного из электролита содержащего хромовый ангидрид вольфрамом. Данные электролиты мало подходят для таких целей ввиду выпадения в осадок вольфрамовой кислоты и незначительного выделения вольфрама в катодном осадке. По этой причине мы были вынуждены обратиться к водно-диметилформамидным электролитам «трехвалентного хромирования» из которых при соблюдении ряда требований можно получить покрытия толщиной до 800 мкм, в которых будет уверенно фиксироваться легирующий элемент.

Легирование хромовых покрытий фосфором возможно так же из электролитов «трехвалентного хромирования». Известно, легирование хромовых покрытий фосфором повышает их коррозионную стойкость в хлорид-содержащих средах и делает их более аморфными, что также является благоприятным фактором для коррозионностойких и защитных покрытий.

Сведений о хромовых покрытиях, легированных одновременно вольфрамом и фосфором в литературе нет, поэтому целью данной работы является разработка электролита и условий осаждения для данного покрытия сплавом Cr-P-W, а также определение коррозионных и электрохимических свойств заданного покрытия.



**Квантовохимическое моделирование спектральных и радиационных свойств  
астрохимически важных изотопологов молекулярного катиона  $\text{ArH}^+$**

***Терашкевич В.А.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [terversik@yandex.ru](mailto:terversik@yandex.ru)*

Значительный рост интереса к лабораторному исследованию физико-химических свойств различных изотопологов молекулярного катиона  $\text{ArH}^+$  обусловлен, прежде всего, недавним обнаружением изотопологов  $^{36}\text{ArH}^+$  и  $^{38}\text{ArH}^+$  в спектрах излучения Крабовидной туманности [1]. Во Вселенной наиболее распространенным изотопом является  $^{36}\text{Ar}$ , который образовался в процессе звездного нуклеосинтеза, в то время как на Земле наиболее распространенным изотопом является  $^{40}\text{Ar}$ . В результате, большинство имеющихся лабораторных данных относятся исключительно к катиону  $^{40}\text{ArH}^+$ , а для молекул  $^{36}\text{ArH}^+$  и  $^{38}\text{ArH}^+$  наблюдается очевидный дефицит аналогичной информации. Количественное исследование влияния изотопического замещения на структурно-динамические свойства изотопологов катиона  $\text{ArH}^+$  в широком интервале колебательно-вращательного возбуждения принципиально важно для их однозначного спектрального отнесения и поуровневого описания процессов радиационного охлаждения в сильно разряженной межзвездной среде.

В настоящей работе неэмпирическими методами квантовой химии был рассчитан в широком интервале межъядерных расстояний Борн-Оппенгеймеровский потенциал и адиабатическая коррекция для основного состояния молекулярного иона  $\text{ArH}^+$ . Электронная энергия, вычисленная одноконфигурационным методом связанных кластеров уровня CCSD(T), была поправлена на суперпозиционную ошибку использованного базиса и экстраполирована к бесконечному базисному набору. Скалярный релятивистский эффект был оценен в рамках аппроксимации Дугласа-Крола и по теории возмущений в модели Кована-Грифина. Собственный дипольный момент и статическая поляризуемость основного состояния были вычислены методом конечного электрического поля. Полученные структурные данные использованы для оценки вероятностей как вращательных, так и колебательно-вращательных переходов, а также радиационных времен жизни различных изотопологов молекулярного катиона  $\text{ArH}^+$  вплоть до порога их диссоциации.

**Литература**

- [1] Barlow M. J., Swinyard B. M., Owen P.J., et al. «Detection of a noble gas molecular ion,  $^{36}\text{ArH}^+$ , in the Crab Nebula»// Science. 2013. V. 342 (6164). P. 1343-1345.

## Получение нанопорошков кремния и изучение взаимодействия их с азотом и кислородом

<sup>1</sup>Файзуллин Руслан Зинурович, <sup>2</sup>Берестенко Виктор Иванович

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.Ю. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*zullinrussel@gmail.com*

Нанокристаллический кремний имеет большой спектр применения. Большой интерес представляет использование нанокристаллического кремния в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, так как самый насыщенный литием интерметаллид кремния с формулой  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  обладает теоретической удельной емкостью равной  $4200 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$  [1]. Подобная емкость превосходит емкость используемого в настоящее время графита ( $372 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Однако использование кремния в этом качестве предъявляет особые требования к свойствам исходного материала. Большое значение имеют их чистота, удельная поверхность частиц и распределение частиц по размерам. Также, необходимо правильно определить условия хранения нанопорошков, поскольку такие компоненты атмосферного воздуха как азот и кислород могут образовать на поверхности порошков нитриды и оксиды, что может кардинально изменять свойства нанопорошков кремния.

В данной работе нанокристаллический кремний был получен методом плазмохимического синтеза. В дальнейшем исследовании был использован порошок с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . В ходе эксперимента было исследовано взаимодействие полученного порошка с азотом и кислородом. Кислород активно взаимодействует с кремнием вплоть до  $500^\circ\text{C}$ , по-видимому, в силу образования оксидной пленки на поверхности кремния. ИК-спектр нагретого в кислороде нанопорошка показал наличие диоксида кремния. Взаимодействия с азотом не наблюдалось при нагревании вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ . Цвет и вес образца не изменились.

### Список литературы

1. Hongtao Zhang, Hui Xu. Nanocrystalline silicon carbide thin film electrodes for lithium-ion batteries // Solid State Ionics 263 (2014) 23–26- p.1

**Влияние кукурбитурила на тушение триплетного состояния эозина  
индодикарбоцианином 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: tatyana.fedotova@phystech.edu*

Исследовали тушение фосфоресценции и термически активированной замедленной флуоресценции эозина индодикарбоцианиновым красителем. Тушение происходит в результате триплет-триплетного переноса энергии, протекающего по обменно-резонансному механизму между эозином (донор энергии) и индодикарбоцианином (акцептор энергии) в отсутствие и в присутствии кукурбит[8]урилы в водном обескислороженном растворе при комнатной температуре. Значение константы скорости тушения фосфоресценции эозина в отсутствие кукурбитурила составляет  $3,6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и совпадает со значением константы скорости тушения замедленной флуоресценции. В присутствии кукурбит[8]урилы ( $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) наблюдали увеличение значения константы скорости тушения в 1,4 раза. С ростом концентрации кукурбит[8]урилы до  $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  значение константы скорости тушения возрастает до  $6,9 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00183-а и № 16-29-11765 офи\_м)

**Литература**

- [1] Захарова Г.В., Коробов В.Е., Чибисов А.К. Перенос электрона и перенос энергии при тушении триплетных состояний неорганическими ионами // ТЭХ 1982, Т. 18, № 3, С. 343-347.
- [2] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // «Наука» 1997.
- [3] Алфимов М.В. Центр фотохимии РАН. Фундаментальные и прикладные исследования. М.: ООО «ИПЦ «Маска»», 2013.
- [4] Захарова Г.В., Авакян В.Г. Маркелов В.П. Влияние кукурбитурила на первичные фотопроцессы индокарбоцианиновых красителей в воде // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49 № 6. С. 1-8.

**Использование методов статистической механики для расчета спектральных и термодинамических характеристик слабосвязанных молекулярных пар**

**Финенко А.А., Чистиков Д.Н.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: artfin@mail.ru, danichist@yandex.ru*

В последние годы было надежно установлено, что для построения достоверных климатических моделей планетных атмосфер необходим детальный учет эффектов слабого индуцированного поглощения в тепловой области спектра [1,2]. Расчет спектрального профиля является трудоемкой задачей, однако методами статистической механики можно вычислить некоторые его характеристики, такие как спектральные моменты. По аналогии могут быть получены другие характеристики, например, второй вириальный коэффициент и константа равновесия образования ван-дер ваальсова комплекса. Все эти свойства оказываются кроме того полезными при моделировании спектров. Знание первых спектральных моментов позволяет сделать оценку спектрального профиля бинарного поглощения (см., например, [2]), а константа равновесия позволяет оценить вклад димеров в интегральную интенсивность спектра (см., например, [3]).

В настоящей работе с использованием точного классического гамильтониана выведены компактные выражения для константы равновесия и нулевого спектрального момента для произвольной системы, состоящей из двух твердых волчков. На примере систем разного строения – атом-атом (He-Ar), атом-линейная молекула (Ar-CO<sub>2</sub>), две линейных молекулы (N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>), атом-сферический волчок (CH<sub>4</sub>-Ar) – проведены расчеты температурных зависимостей констант равновесия и нулевого спектрального момента, показано хорошее согласие рассчитанных спектральных моментов с экспериментальными значениями.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 18-05-00119. Авторы выражают благодарность С.Е. Локштанову, С.В. Петрову и А.А. Вигасину за неоценимую помощь.

**Литература**

- [1] Vigasin, A.A., Mokhov, I.I. // *Izvestiya. Atmospheric and Oceanic Physics*, 2017. Vol. 53, № 2, pp. 164-173.
- [2] Wordsworth, R., Kalugina, Y., Lokshtanov, S., Vigasin, A., Ehlmann, B., Head, J., Sanders, C. and Wang, H. // *Geophysical Research Letters*. 2017, Vol. 44(2) pp.665-671.
- [3] Vigasin, A.A., // *Journal of molecular spectroscopy*, 2000. Vol. 200(1), pp.89-95.

## **рН-зависимость структуры экситонных состояний и спектральных свойств химерной фотоантенны LHCP-SR**

**Хохлов Д.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [daniilkh@yahoo.com](mailto:daniilkh@yahoo.com)*

Важным аспектом фотосинтеза являются механизмы рассеивания избыточной энергии солнечного излучения, защищающие фотосинтетический аппарат от необратимых повреждений. Нефотохимическое тушение флуоресценции (НФТ), запускающееся при понижении рН внутри тилакоидов, является одним из таких механизмов, обеспечивая быстрый ответ на изменение внешних условий. В зеленых одноклеточных водорослях стрессовый пигмент-белковый комплекс LHCSR3, содержащий рН-чувствительный С-конец, осуществляет регуляцию НФТ. В недавней работе [1] была осуществлена замена части аминокислотных остатков в основной фотоантенне зеленых растений LHCP на сенсорную часть LHCSR3. Такие модификации при знании молекулярных механизмов НФТ открывают путь к непосредственному управлению фотосинтезом в природных и искусственных фотоантеннах.

В данной работе исследовано влияние рН-зависимых конформационных изменений в химерной антенне LHCP-SR на спектральные свойства и энергии экситонного взаимодействия между пигментами. Структура LHCP-SR реконструирована на основе известной первичной последовательности LHCSR3 и трехмерной структуры LCP. Для поиска конформационных изменений, происходящих при понижении рН с 7.5 до 4.4, проведено моделирование молекулярной динамики для структур, содержащих аминокислотные остатки в соответствующих состояниях протонирования, определенных с использованием сервера ProPKa. Моделирование спектральных свойств было проведено методом экситонных гамильтонианов. Матричные элементы гамильтониана были рассчитаны в рамках QM/MM подхода; описание пигментов антенны проведено с помощью метода TDDFT, белка — с помощью поляризуемого силового поля AMBER02. Для моделирования гомогенного вклада в уширения спектральных линий была использована теория Редфилда, а негомогенного — нормально распределенный случайный сдвиг диагональных элементов гамильтониана. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-34-00700).

### **Литература**

[1] LIGUORI N., NATALI A., CROCE R. // J. PHYS. CHEM. B 2016, V. 120, P. 12531-12535.

## Влияние межмолекулярной водородной связи (ММВС) на электронные спектры поглощения (ЭСП) в Н-комплексах типа $A \cdots X \cdots A$

**Чернова Е.М., Гиричева Н.И.**

*Ивановский государственный университет,  
биолого-химический факультет, Иваново, Россия*

*E-mail: chernova-em@mail.ru*

Рассмотрены четыре комплекса типа  $A \cdots X \cdots A$ , образованные посредством межмолекулярных водородных связей между 4,4'-бипиридилом (X, а также его производными с разными мостиковыми группами: 1,2-бис(4-бипиридил)этаном, 1,2-бис(4-бипиридил)этенем, 4,4'-азопиридином) и 4-н-пропилориксовой кислотой (A). Для Н-комплексов выполнена полная оптимизация геометрических параметров, расчет частот колебаний (DFT/B97D/6-311G\*\*) и электронных спектров поглощения (TD DFT). Н-комплексы представляют собой стержнеобразные структуры, обладающие значительной геометрической анизотропией. Стабилизация подобного строения комплексов происходит за счет образования двух водородных связей  $O-H \cdots N$  средней силы ( $E_{\text{вс}}=13-14$  ккал/моль) между молекулами A и бипиридиновыми фрагментами X. Энергии ВЗМО во всех комплексах близки, т.к. ВЗМО каждого комплекса соответствует линейной комбинации  $p\pi$ -АО 4-н-пропилориксовой кислоты (A), которая входит в их состав, а энергии НСМО комплексов существенно различаются, поскольку представляют линейную комбинацию  $p\pi$ -АО второго компонента X. Отмечено отличие в ЭСП компонентов A и X от ЭПС комплексов  $A \cdots X \cdots A$ . В комплексе  $A \cdots B \cdots A$ , где B - 4,4'-бипиридил, одним из наиболее вероятных переходов является переход со смешанной, характеризующей ВС, МО – принадлежащей как

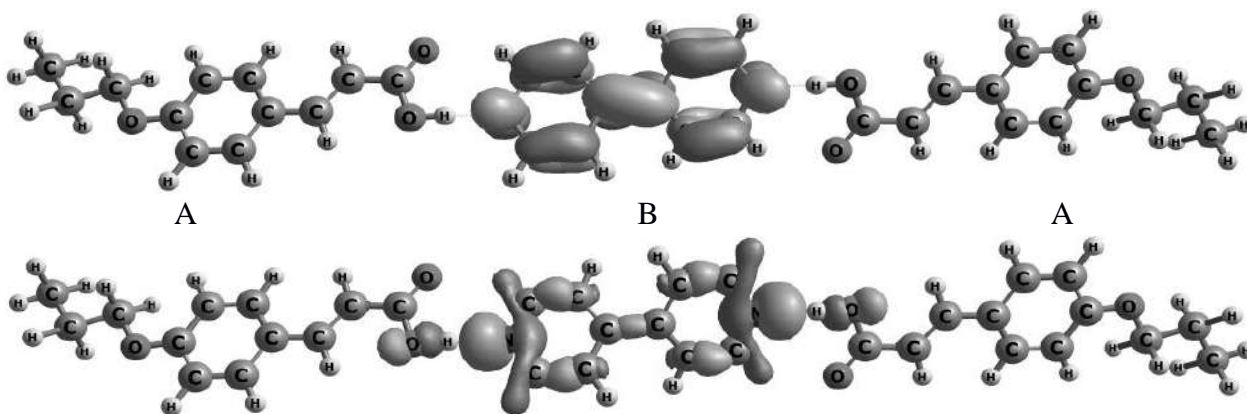


Рис. 1 Переход ВЗМО-8  $\rightarrow$  НСМО в комплексе  $A \cdots B \cdots A$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (4.7121.2017/8.9)

## Ускорение расчета эмпирических атомных зарядов при помощи итерационных методов решения СЛАУ

*Шаймарданов А.Р., Шульга Д.А., Палюлин В.А.*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: arslan.shaymardanov@qsar.chem.msu.ru*

Молекулярное моделирование - важный инструмент в поиске молекул, активных в отношении белковых мишеней. Электростатические взаимодействия играют большую роль в распознавании лиганда белком, а атомные заряды - удобный способ их описания.

Эмпирические методы моделирования зарядов обладают такими преимуществами как скорость, интерпретируемость, высокая точность при хорошо подобранных параметрах. Основная вычислительная сложность таких методов - решение системы линейных уравнений (СЛАУ), размерность которой пропорциональна числу атомов [1,2]. При использовании классических методов решения СЛАУ, вычислительная сложность растёт кубически с увеличением числа атомов.

В работе исследована применимость итерационных методов решения СЛАУ для расчета эмпирических зарядов. Нами показано, что такие зарядовые методы как ЕЕМ [1] и ДРЭО [2] приводят к матрицам, удовлетворяющим критериям быстрой сходимости итераций [3]. Во-первых, фундаментальное соотношение параметров электроотрицательности и жесткости для атомов приводит к диагональному преобладанию. Во-вторых, основной вклад в величину заряда на атоме вносит ограниченное число его соседей.

Применение итерационных методов расчета зарядов позволяет перейти от кубической к квадратичной вычислительной сложности решения, сократить объём используемой памяти (при использовании разреженных матриц). Оба результата являются важными факторами для развития поляризуемых силовых полей молекулярной механики, в которых атомные заряды пересчитываются для учета изменения окружения моделируемых молекул.

### Литература

- [1] Bultinck P. et al The Electronegativity Equalization Method I: Parametrization and Validation for Atomic Charge Calculations // The Journal of Physical Chemistry A, 2002. Vol. 106 (34), pp 7887-7894
- [2] Shulga D.A. et al Fast tools for calculation of atomic charges well suited for drug design // SAR and QSAR in Environmental Research, 2008. Vol. 19, Iss. 1-2
- [3] Saad Y. Iterative Methods for Sparse Linear Systems // SIAM, 2003.



## Высоковольтные электролиты для литий-ионных аккумуляторов на основе концентрированных растворов $\text{LiBF}_4$ в пропиленкарбонате

**Шевченко В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, Россия

Shev110195@rambler.ru

За последние два десятилетия были приложены большие усилия для разработки катодных материалов с высоким потенциалом разряда, что в свою очередь сделало необходимым использование электролитов с высокой окислительно-восстановительной устойчивостью. С этой точки зрения концентрированные электролиты могут быть весьма перспективны [1]. Целью данной работы является изучение анодных (высоковольтных) свойств жидких электролитов с разными концентрациями солей и исследование их окислительно-восстановительной устойчивости с такими высоковольтными катодными материалами как,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$ .

Циклическая вольтамперометрия (Рис. 1.)  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате (для растворов с мольным соотношением 1:12, 1:6 и 1:4) с холостыми электродами (PVdF:сажа = 3:7) показала увеличение окислительной устойчивости при повышении концентрации соли. Гальваностатическое циклирование реальных материалов ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$ ) в аналогичных растворах показало увеличение разрядной емкости, кулоновской эффективности и снижение скорости деградации компонентов ячейки с увеличением концентрации  $\text{LiBF}_4$ .

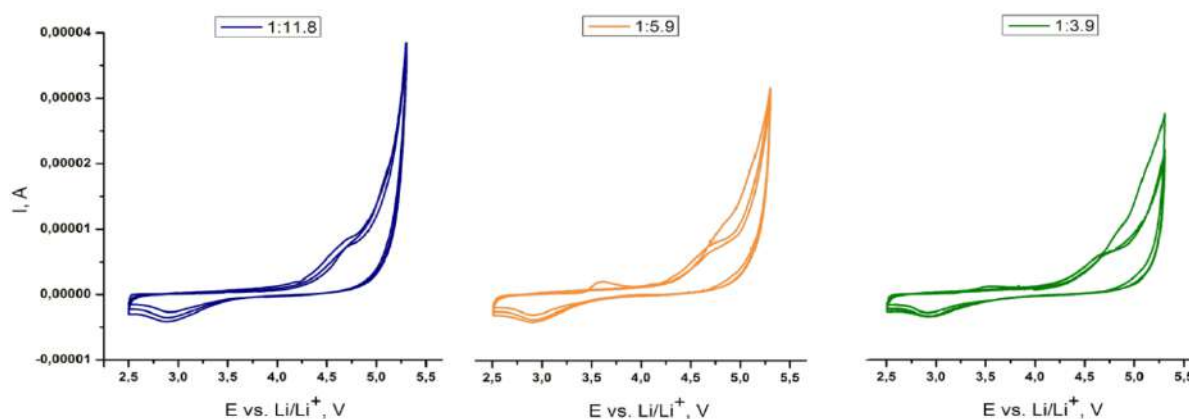


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия растворов  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате с холостыми электродами (PVdF:сажа = 3:7).

### Литература

- [1] Yamada Y., Yamada A., Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162, P. A2406-A2423.



**Организованные молекулярные системы в хемилюминесцентной реакции  
люминола**

***Янькова Т.В.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: yankovatatyana@yandex.ru*

Основное практическое применение хемилюминесцентных систем на основе реакции люминола с пероксидом водорода – диагностика состава биохимических систем. В первую очередь, детектирование АТФ. Биологические системы, как правило, содержат биологические липидные мембраны и их остатки, обладающие поверхностной активностью и признаками организованных молекулярных систем. Для целенаправленного использования подобных диагностических систем и конструирования новых необходимо знать влияние присутствия поверхностно-активных компонентов на характер хемилюминесцентных реакций в указанной системе.

В последние годы появились зарубежные публикации, в которых начато исследование протекания реакции люминола с пероксидом водорода в присутствии мицеллообразующих поверхностноактивных веществ (ПАВ) анионного, катионного и неионогенного типа. Было установлено, что влияние ПАВ существует, причем в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наблюдается существенное увеличение интенсивности хемилюминесценции. Так что авторы [1] даже предложили использовать этот эффект для определения величины ККМ. Природа разгорания хемилюминесценции в области ККМ пока остается неизвестной. По нашим данным люминол в растворах анионных и неионогенных ПАВ остается несольбилизованным, а в виде моноаниона локализован в водной фазе. В катионных мицеллах он, судя по концентрационным изменениям в спектрах поглощения, локализован вблизи концевых групп мицелл.

В связи с этим мы дополнительно исследовали влияние мицеллообразующих ПАВ различных типов на кинетику хемилюминесцентной реакции люминола с пероксидом водорода с различными типами катализаторов реакции.

**Литература**

[1] Zhao D., Zhang G., Jiang T., Deng Z., Wu Y. Flow-injection chemiluminescence method for determination of critical micelle concentration of surfactants // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2015. V. 95. № 11 P. 980–988.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II

## Жюри:

Председатель: к.ф.-м.н., доц. Глебов Илья Олегович

Секретарь: Глебов Илья Олегович

д.х.н., проф. Коробов М.В., д.ф.-м.н., проф. Еремин В.В.,  
д.х.н., проф. Сидоров Л.Н., д.х.н., проф. Борщевский А.Я.,  
д.х.н., проф. Успенская И.А., к.х.н., с.н.с. Чумакова Н.А.,  
к.ф.-м.н., с.н.с. Белов А.С., к.х.н., доц. Коваленко Н.А.,  
к.х.н., с.н.с. Восков А.Л.

**Определение кинетических параметров высвобождения низкомолекулярной соли  
из pH-чувствительных липосом**

*Артюшина С.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [artyushinasofya@gmail.com](mailto:artyushinasofya@gmail.com)*

В современной науке всё более актуальным является поиск и разработка наноконтейнеров для направленной и пролонгированной доставки лекарственных препаратов к заданным биомишениям. Инкапсулирование биологически активных веществ в липосомальные контейнеры позволяет улучшить фармакодинамические и фармакокинетические профили полезной нагрузки. Однако недостатками таких систем являются низкая избирательность и, следовательно, несущественный терапевтический эффект. Таким образом, перед исследователями встала задача поиска способа модификации мембраны липосом для достижения специфичности доставки и высвобождения содержимого. Одним из таких способов является включение в мембрану липидоподобных молекул (липид-переключатель), способных увеличивать проницаемость липидного бислоя при внешнем воздействии, например, понижении pH среды.

Данная работы посвящена изучению влияния на кинетику высвобождения низкомолекулярной соли из pH-чувствительных липосом pH среды, температуры и количества липида-переключателя в липосомах. Было показано, что скорость и полнота вытекания низкомолекулярной соли из pH-чувствительных липосом увеличивается при увеличении доли липида-переключателя в мембране, понижении pH среды и повышении температуры. Анализ кинетических кривых вытекания при различных pH (3.7, 4.0, 4.4, 4.8 и 5.4), температурах (от 25 до 40°C) и содержании липида-переключателя ( $\chi = 0.1 - 0.3$ ) позволил определить кинетические параметры процесса высвобождения соли из pH-чувствительных липосом – истинную константу ( $K_{ист}$ ) и порядок ( $n$ ) процесса, а также энергию активации ( $E_a$ ).

Работа выполнена при поддержке гранта 18-33-00591 мол\_a

**Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат**

**Архипин А.С.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [Arkhipinmsu@gmail.com](mailto:Arkhipinmsu@gmail.com)*

В настоящее время основным способом разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является жидкофазная экстракция. Экстракция проводится в многокомпонентной системе, которая может содержать воду, азотную кислоту, нитраты РЗЭ и органический экстрагент. В настоящей работе в качестве экстрагента был выбран трибутилфосфат (ТБФ,  $(C_4H_9O)_3PO$ ). Поиск оптимальных условий проведения процесса разделения обычно заключается в огромной по объему экспериментальной работе, включающей в себя перебор условий экстракции и составов многокомпонентной системы. Возможным вариантом решения поставленной задачи является построение термодинамической модели многокомпонентного раствора. Данный подход позволяет значительно сократить временные и материальные затраты исследователя. Данные, представленные в литературе, дают весьма ограниченные знания о коэффициентах распределения компонентов в многокомпонентной системе и не содержат необходимой для построения термодинамической модели многокомпонентного раствора информации о полном составе равновесных фаз.

Целью настоящей работы является изучение жидкофазных равновесий в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат.

Суть эксперимента заключалась в проведении экстракционных опытов, с последующим определением составов исходных и равновесных фаз. На первом этапе смешивали водный азотнокислый раствор нитратов РЗЭ с трибутилфосфатом, после чего смесь перемешивалась и термостатировалась при 25°C. Далее фазы разделяли. На втором этапе проводили определение составов исходных и равновесных фаз. Для определения РЗЭ в водных растворах использовали ИСП-АЭС метод. В случае органических фаз проводили многоступенчатую реэкстракцию соли в водный раствор с последующим использованием ИСП-АЭС метода. Содержание азотной кислоты определяли потенциометрическим кислотно-основным титрованием с раствором NaOH. Для предотвращения расслаивания титрование органической фазы проводили в водно-спиртовой среде.

В результате экспериментальной работы были проведены экстракционные опыты в исследуемой системе, а также определено содержание РЗЭ (Sm, Eu, Gd) и азотной кислоты в образованных фазах после экстракции.

**Особенности взаимодействия метиленового голубого с аскорбиновой кислотой  
в поле низкочастотных воздействий**

**Богатов Н.А.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

*E-mail: [nikitabogatov@list.ru](mailto:nikitabogatov@list.ru)*

Работа является частью исследований, проводимых на кафедре «Химии» МГТУ им. Н.Э. Баумана, по изучению низкочастотных воздействий на биохимически активные соединения [1-3]. Выбор красителя метиленового голубого и аскорбиновой кислоты как модельной системы, обусловлен их биологической активностью и важностью для процессов, протекающих в организме человека. В работе представлены экспериментальные параметры исследуемой реакции, полученные методом абсорбционной спектроскопии.

Предварительно установлено, что перемешивание со скоростью вращения 200 -1200 мин<sup>-1</sup> приводит к увеличению скорости обесцвечивания раствора красителя метиленового голубого при взаимодействии с аскорбиновой кислотой. После обнаружения указанного эффекта, производилось исследование по влиянию низкочастотного воздействия в интервале от 5 до 50 Гц на скорость превращения метиленового голубого в бесцветную лейкоформу. Установлено, что в поле низкочастотных колебаний в интервале от 5 до 25 Гц скорость обесцвечивания метиленового голубого уменьшается. Экспериментально определено, что на скорость обесцвечивания не влияет мощность подаваемого колебательного воздействия. Эффект уменьшения скорости реакции не зависит от концентрации аскорбиновой кислоты. Перемешивание на якорной магнитной мешалке с теми же частотами аналогичного эффекта обнаружено не было. Полученные данные свидетельствуют о диффузионном режиме кинетике реакции тиазинового красителя метиленового голубого с аскорбиновой кислотой.

**Литература:**

- 1) Богатов Н.А. Болдырев В.С. Изменение состояния метиленового голубого в поле низкочастотных воздействий // Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». 2017. - С. 715.
- 2) Фадеев Г.Н., Синкевич В.В., Богатов Н.А. Термически обратимое равновесие в системе йод-крахмал // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия. «Естественные науки». 2015. № 2. - С. 125 -133.
- 3) Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дисс. ... канд. тех. наук. М., 2013. -118 с.

**Физико-химические аспекты формирования микрочастиц лекарственных препаратов на основе белкового матрикса с возможностью ингаляционной доставки**

***Болдырев А.Е., Герасимов А.В.***

*ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия*

*Boldyrev25@gmail.com*

Ингаляционная терапия является одним из экспрессных способов введения лекарственных препаратов в организм человека. Благодаря чрезвычайно обильной сети капилляров и огромной поверхности альвеол легких лекарственные средства могут всасываться легкими очень быстро. При таком способе введения вдыхаемые вещества не претерпевают изменений, подобных тем, которые наблюдаются при введении их через желудочно-кишечный тракт, так как исключается снижение активности препарата в печени. Вещества, введенные в легкие в виде ингаляций, обладают в 10-200 раз большей биодоступностью. Кроме того, ингаляционное введение препарата в форме аэрозоля с контролируемыми параметрами может служить неинвазивной альтернативой инъекционному введению лекарств.

Перспективными носителями лекарственных препаратов являются белковые молекулы. В связи с этим исследование возможности создания ингаляционных препаратов на основе белкового матрикса является актуальным направлением современной химической науки и фармацевтики.

В настоящем исследовании комплексом физико-химических методов был оптимизирован состав композитов альбумина с модельным гидрофобным лекарственным соединением – фенацетином. Определены оптимальные концентрации компонентов в растворе для получения микросферических частиц со средним диаметром 1-3 мкм, которые могут быть использованы в ингаляционной доставке лекарств. Полученные частицы были охарактеризованы методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской порошковой дифрактометрии. Было определено содержание лекарственного препарата в полученных микрочастицах и исследована кинетика высвобождения лекарственного препарата из белкового носителя. Показано, что используя различные формы: физическая смесь или микрочастицы можно варьировать время полного растворения лекарственного препарата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-015-00267.

**Фазовое равновесие жидкость-жидкость и критические явления в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К**

***Вернадская В. А.***

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

*E-mail: [vivlika@yandex.ru](mailto:vivlika@yandex.ru)*

С фундаментальной точки зрения уникальность критических фаз состоит в том, что в узкой области концентраций в растворе начинают наблюдаться необычные явления, а именно, возникновение и одновременно с этим распад новой фазы, а также резкое увеличение рассеяния света (критическая опалесценция), рентгеновских лучей и др [1].

Что касается практического применения, то изучение критических явлений и фазовых диаграмм необходимо для качественного синтеза органических растворителей. В работе в качестве объекта была выбрана реакционная жидкофазная система с участием промышленно значимого эфира – амилацетата. Для исследования критических явлений в системе успешно был применён метод изотермического титрования («cloud point technique») [2]. Состав критической фазы фиксировался в тот момент, когда в исследуемой смеси наблюдалось «голубое» свечение. Фазовое равновесие было изучено методом газовой хроматографии. Все растворы с различной концентрацией компонентов термостатировались при 303.15 К и атмосферном давлении. Равновесие принималось установленным при сосуществовании двух прозрачных фаз. Построены соответствующие фазовые диаграммы (треугольники Гиббса-Розебома, концентрационные тетраэдры). Проведён сравнительный анализ, а также расчёт на основе термодинамической модели NRTL.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 17-73-10290).

**Литература**

- [1] М. А. Анисимов. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Москва, 1987.
- [2] А. М. Toikka, М. А. Trofimova and М. А. Toikka. Chemical equilibrium of esterification in AcOH—EtOH—H<sub>2</sub>O—EtOAc system at 293.15 K, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 61, No. 3, pp. 662—664, March, 2012

## Влияние природы пероксильного радикала на антиокислительную способность вторичных аминов

*Гайнуллина А.Э*

*Башкирский государственный университет, химический факультет, г. Уфа, Россия*

*E-mail: nastya.gai84@gmail.com*

Ароматические амины являются типичными ловушками пероксидных радикалов. Их производные реагируют с пероксидными радикалами путем передачи водорода, обрывая цепной процесс окисления. Производные мочевины и индолина нашли широкое применение в качестве удобрений, пестицидов, в производстве пластиковых материалов, в фармации и органическом синтезе. Большое практическое значение имеют антиокислительные свойства новых соединений, что и исследовано в нашей работе.

Нами было проведено сравнительное изучение антиокислительных свойств 7-ми ароматических аминов на инициированное окисление этилбензола и 1,4-диоксана. Окисление субстратов проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции по поглощению кислорода следили на дифференциальной манометрической установке. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода субстратов имеет линейный вид. Добавки в систему вторичных аминов приводят к появлению периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода в 3 моделях исследуемых веществ и снижения начальной скорости окисления модельного субстрата в результате обрыва цепи по реакции:  $[RO_2^\bullet + InH \rightarrow In^\bullet + ROOH]$ .

Нами определена зависимость между скоростью поглощения кислорода и концентрацией ароматического амина, что позволило вычислить эффективную константу ингибирования. Установлено, что значения эффективных констант ингибирования зависят как от природы пероксильного радикала, так и от природы заместителей в молекуле вторичного амина. Экспериментально установлена зависимость между величиной периода индукции и концентрацией добавленного ингибитора, что позволило вычислить стехиометрический коэффициент ингибирования, равный двум.

Вещество	1	2	3	4	5	6	7
$k_7 \cdot 10^{-3}$ л/моль*с этилбензол	1.1±0,5	3.8±0,3	5.6±0,4	9.1±0,7	3.6±0,5	2.8±0,2	7.9±1,1
$k_7 \cdot 10^{-3}$ л/моль*с 1,4-диоксан	1,7±0,2	0,6±0,1	8,5±0,3	2,7±0,7	5,6±0,3	3,8±1,8	7,2±0,1



**Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат европия –  
ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота – о-ксилол**

**Генкин В.М.**

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

*Москва, Россия*

*vlad\_genkin1543@mail.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время широко используются в радиотехнике, атомной энергетике, химической промышленности и других областях. РЗЭ проявляют схожие физико-химические свойства, вследствие чего возникает проблема их разделения. Основным способом деления лантаноидов является жидкофазная экстракция. В литературе сведения о термодинамических свойствах таких экстракционных систем представлены незначительно, либо отсутствуют. Коэффициенты активности компонентов при расчетах констант экстракционных равновесий в большинстве случаев принимают равными единице, что может привести к значительным ошибкам при дальнейших расчетах экстракционных процессов.

Целью данной работы является расчет термодинамической константы экстракционного равновесия в многокомпонентной системе ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат европия. Для решения поставленной задачи методом давления пара была исследована тройная подсистема (органическая фаза) ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат европия. Полученные в результате проведения эксперимента данные были использованы для определения параметров термодинамической модели UNIQUAQ органической фазы.

Для описания термодинамических свойств раствора вода – азотная кислота – нитрат европия (водная фаза) использовали модель Питцера. Параметры модели брались из литературы [1]. Для расчета экстракционной константы равновесия были использованы данные о жидкофазных равновесиях в исследуемой системе, а также рассчитанные с помощью термодинамических моделей коэффициенты активности компонентов водной и органической фаз. С помощью определенной в настоящей работе константы равновесия были рассчитаны коэффициенты распределения европия в исследуемой системе.

**Литература**

[1] K. S. Pitzer, J. J. Kim, Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. Journal of the American Chemical Society. 96, 5701–5707 (1974).

**Исследование кинетики реакции диизоцианата с 2,2-диметилолпропионовой кислотой  
и моделирующим её спиртом.**

**Горбаренко А.В.<sup>1</sup>, Фирсова А.И.<sup>1,2</sup>**

*1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*2 – Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*E-mail: g\_anastasia\_v@outlook.com*

Осознание человечеством необходимости заботы об окружающей среде для улучшения экологической обстановки и качества жизни привело к созданию соответствующих законов. В 1999 году вступила в силу первая директива об ограничении выбросов вредных органических веществ в атмосферу, благодаря которой стала актуальна разработка лакокрасочных материалов на водной основе. В 2004 году была принята директива по повышению требований к лакокрасочным покрытиям.

Вододисперсионные полиуретаны (ВРПУ) – одни из наиболее перспективных лакокрасочных материалов, которые могут проявлять требуемые физико-химические параметры, но для целенаправленного получения экологически безвредных покрытий с различными свойствами необходимо понимать кинетическую составляющую процесса синтеза. Стоит отметить, что литературных данных, посвященных изучению кинетики взаимодействия изоцианатов с оксикислотами, весьма ограниченное количество.

Для наилучшего понимания происходящих процессов была изучена кинетика реакций 2,2-диметилолпропионовой кислоты (ДМПА) и моделирующего её 2,2-диметилолпропана (ДМП) с изофорондиизоцианатом (ИФДИ). Необходимо отметить, что при синтезе макродиизоцианата на основе гидроксилсодержащей кислоты необходима её нейтрализация для предотвращения побочной реакции с карбоксильной группой, что также обеспечивает ВРПУ способность к диспергированию в воде. В связи с этим, исследования кинетики реакции уретанообразования проводились в среде ацетона как в присутствии триэтиламина, так и в его отсутствие с использованием метода ИКС. Глубину протекания процесса отслеживали по полосе поглощения  $\nu = 2270 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям NCO-группы. По результатам проведенных исследований были определены соответствующие константы скорости реакций ИФДИ с ДМПА и ДМП, на основании чего сделаны выводы о протекании побочной реакции между NCO- и COOH-группами. Полученные кинетические параметры обеспечат возможность целенаправленного, управляемого синтеза ВРПУ.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. Регистрации

01201055317.

## Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия

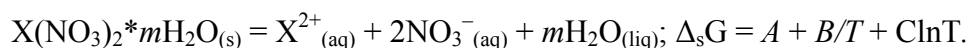
в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ Горбачев А.В.<sup>(1, 2)</sup>

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах<sup>(1)</sup>, химический факультет<sup>(2)</sup>, Москва, Россия

Email: toto\_neutrino@list.ru

Система  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  представляет интерес в качестве пакерных жидкостей и жидкостей для ремонта скважин в нефтегазовой промышленности. Одна из проблем при применении подобных растворов – выпадение осадка при эксплуатации. Поэтому целью работы является построение термодинамической модели данной системы, позволяющей рассчитывать её фазовую диаграмму и предсказывать область гомогенности.

Сначала была проведена оптимизация параметров модели Питцера для жидкой фазы бинарной подсистемы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  на основе имеющихся данных по давлению пара, плотности растворов и изопиестическому методу. Далее была описана кривая ликвидус путём оптимизации параметров энергии Гиббса реакции растворения  $\Delta_s G$  (см. рис. 1):



Полученная модель, в отличие от уже имеющихся в литературе, успешно описывает экспериментальные данные в широком интервале температур (240 – 373 К) и концентраций (< 30 моль/кг). Параметры модели Питцера для системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  были взяты нами из работы [1]. С их использованием была определена  $\Delta_s G$  для  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и описаны фазовые равновесия «жидкость – лёд» и «жидкость –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ».

Далее модели бинарных подсистем были использованы для описания жидкой фазы и фазовых равновесий тройной системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Представленная модель описывает данные по давлению пара, плотностям растворов и ликвидусу, однако для последних двух видов данных её погрешность превышает экспериментальную.

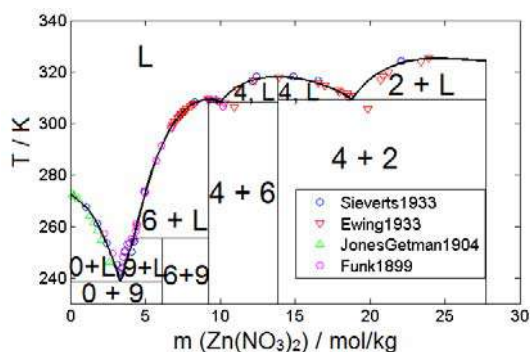


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

## Литература

1. Oakes C. S., Felmy A. R., Sterner S. M. Thermodynamic properties of aqueous calcium nitrate  $\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\}$  to the temperature 373 K including new enthalpy of dilution data // The Journal of Chemical Thermodynamics, 2000. 32(1): p. 29-54.

## **Влияние природы растворителя на реакцию дегидрохлорирования**

### **2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия**

**Гузов Е.А., Жукова А.А.**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,*

*факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия*

*E-mail: e.guzov@uniyar.ac.ru*

Ранее в работах изучены закономерности реакции дегидрохлорирования производных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в присутствии нитрит- [1] и галогенид-анионов [2]. Отмечена высокая реакционная способность 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в присутствии нитрита натрия [3]. Определенный интерес представляет изучение роли растворителя в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия. Определены константы скорости для апротонных растворителей, таких как ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП. Отмечено, что в протонном растворителе (этанол) реакция не протекает. Получена корреляционная зависимость в координатах уравнения Димрота-Рейнхардта:  $\lg k_{эф} = 24,80 - 0,143 \times E_T$ ;  $r=0,999$ ,  $N=5$ . Установлено, что при увеличении значения параметра Димрота растворителя снижается скорость реакции.

Проведена серия неэмпирических расчетов (FireFly 8.2/DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)), задачей которых являлось оценить вклад растворителя в сольватацию субстрата и реагента. Отмечено, что вклад растворителя в сольватацию реагента выше, чем субстрата. Проведенное исследование позволило получить корреляционную зависимость:  $\lg k_{эф} = 2,789 - 0,068 \times E_{сольватации}$ ,  $r=0,999$ ,  $N=4$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что в данной системе возникает специфическая сольватация реагента.

### **Литература**

1. Казин В.Н., Кужин М.Б., Сирик А.В., Гузов Е.А. Кинетическое и квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом. // Журнал органической химии. 2016. Т.52. №9. С. 1290-1294.
2. Казин В.Н., Кужин М.Б., Сибриков С.Г., Сирик А.В., Гузов Е.А., Плахтинский В.В. Механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит- и галогенид-анионами. // Журнал общей химии. 2017. №3. С. 362-371.
3. Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А. Кинетика реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия. // Сборник докладов Седьмой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». 2017. С. 85-86.

## Теплофизические свойства алюминиевых сплавов, модифицированных европием

*Джалолов Ф.Н.*

*Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе*

*Душанбе, Душанбе, Таджикистан*

*E-mail: [faridun\\_1812@mail.ru](mailto:faridun_1812@mail.ru)*

Алюминиевые сплавы, наряду с сохранением достоинств алюминия, обладают значительно более высокой прочностью и требуемыми эксплуатационно-технологическими характеристиками. Известно, что редкоземельные металлы оказывают эффективный модифицирующий эффект, который приводит к заметному изменению структуры сплавов. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоёмкости алюминиевых сплавов, легированных РЗМ. Измерения теплоёмкости и её температурного хода играют большую роль в физико-химических исследованиях сплавов [1]. В работах японских исследователей [2] в качестве проводниковых материалов на основе алюминия рекомендованы бинарные сплавы системы Al-Fe. Большой интерес представляют сплавы состава алюминий, железо и редкоземельный металл для использования их в качестве электропроводников, работающих в интервале температур 250-300°C, когда требуется сочетание достаточно высокой прочности с высокой электропроводностью. Примером может служить алюминид  $Al_{10}Fe_2Ce$ , обладающий удачным сочетанием литейных и высокотемпературных механических свойств [3].

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости ранее синтезированных и идентифицированных микроструктурным и рентгенофазовым анализами сплавов системы Al-Fe, модифицированных европием от 0,01% до 0,10%. Используемая в работе установка позволяет исследовать зависимость теплоёмкости сплавов от температуры методом монотонного нагрева. Для интерполирования использованы несколько математических методов, в том числе метод наименьших квадратов и др.

В работе представлены уравнения зависимости энтальпии и энтропии, позволяющие вычислить их значения в интервале температур 298-450 К и проведён сравнительный анализ зависимостей энтальпии и энтропии от температуры данных сплавов.

### Литература

1. И.Н. Ганиев, З. Низомов, Б. Гулов и др. // Доклады АНРТ. 2011. Том 54, №11. С.917-921.
2. T. Shikagawa, G. Itoh, S. Suzuki. // Materials Science Forum. 2006. 515. P. 519-521.
3. Н.А. Белов, В.С. Золоторевский // Металлы. 1994. No 3. С. 70.

## **Оптимизация описания термодинамических свойств свинца, олова и германия**

**Жилин М. А.**

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

*E-mail: [zhilin1994@yandex.ru](mailto:zhilin1994@yandex.ru)*

Основу любых термодинамических расчетов составляют надежные сведения о термодинамических свойствах индивидуальных компонентов, относительно которых отсчитываются стандартные функции образования фаз. Поэтому составители термодинамических справочников всегда начинают с представления свойств именно однокомпонентных систем. Теплоемкость является одним из важнейших термодинамических свойств веществ, так как позволяет рассчитать разность энтальпий, энтропию и энергию Гиббса. В настоящее время для описания температурной зависимости теплоемкости используются полиномиальные модели, которые позволяют адекватно описывать экспериментальные данные в определенных интервалах температур и не подходят для экстраполяции за пределы этих интервалов. Для описания поведения теплоемкости в интервале от абсолютного нуля до предельно высоких температур в лаборатории химической термодинамики МГУ было предложено использовать линейную комбинацию функций Планка-Эйнштейна [1]. Однако любой новый метод нуждается в проверке и доказательстве корректности получаемых результатов, оценке преимуществ и недостатков, что можно рассматривать как одну из задач настоящей работы.

Целью работы было получение набора самосогласованных термодинамических функций для индивидуальных веществ (Pb, Sn, Ge) в твердом и жидком состоянии. Термодинамические свойства твердых фаз моделировали на основании литературных данных с использованием линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна в программном комплексе CpFit [2]. Для жидких фаз было проведено экспериментальное определение теплоемкости методом калориметрии сброса на приборе Alexsys с последующей совместной обработкой полученных и литературных данных. Для описания свойств расплава использовалась модель двух состояний [3].

### **Литература**

- [1] Voronin G.F., Kutsenok I. B.// J. Chem. Eng. Data 2013. V 58. №7 pp 2083–2094
- [2] <http://td.chem.msu.ru/develop/cpfit/>
- [3] Agren et al. // Calphad. 1995. V. 19. №4 pp 449-480

## Газофазное фторирование платины атомарным фтором

**Жиров М.С.**

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

*E-mail: [zhirovmaxim@gmail.com](mailto:zhirovmaxim@gmail.com)*

Исследование процессов, происходящих в системе платина – фтор, началось более 50 лет назад, однако некоторые аспекты взаимодействия  $\{Pt+F\}$  остаются неизученными.

Для экспериментального исследования взаимодействия  $\{Pt+F\}$  в качестве источника атомарного фтора был использован тетрафторид тербия  $TbF_4$ . При термическом разложении этого фторида газовая фаза представляет смесь  $\{F + F_2\}$ , причём равновесие сильно смещено в сторону атомарного фтора [1].

Фторирование платины изучено в экспериментах, различающихся организацией взаимодействия  $\{Pt+F\}$ . Исследовалось фторирование чистой платины в виде фольги ( $d = 0.1\text{мм}$ ), и платины в составе комбинированных Pt/Ni-пластинок, в которых платиновая фольга находилась в контакте с никелевой ( $d = 0.2\text{мм}$ ). Методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) в ходе фторирования определены парциальные давления фтора,  $P(F)$  и  $P(F_2)$ , продуктов фторирования,  $P(PtF_4)$  и  $P(PtF_6)$ . Рассчитаны отношения давлений,  $P(F)/P(F_2)$  и  $P(PtF_6)/P(PtF_4)$ , константы равновесия реакций,  $PtF_4 + F_2 = PtF_6$  и  $PtF_4 + 2F = PtF_6$ ; проведено сравнение полученных величин с литературными данными. По окончании экспериментов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) анализировалась микроструктура и состав слоя, образовавшегося на поверхностях платины и никеля. По имеющимся данным, слой продукта на поверхности Pt представляет твёрдый раствор  $Pt_2F_6$ - $PtF_4$ . Установлено, что при одинаковых условиях фторирования ( $P(F)$ ,  $T$ , время) количество продукта, сформированного на поверхности платины в составе Pt/Ni-пластинок существенно больше, чем на чистой платине. При фторировании Pt/Ni-пластинок отмечено, что толщина слоя продукта на поверхности платины существенно зависит от соотношения площадей платины и никеля. Для интерпретации полученных данных сделано предположение об участии в реакции фторирования атомарного фтора, адсорбированного на поверхности ( $F_{\text{адс}}$ ). За счёт различия скоростей фторирования платины и никеля достигается градиент концентраций атомов  $F_{\text{адс}}$ , и возникает диффузионный поток этих атомов, направленный на поверхность платины.

### Литература

1. Chilingarov N.S., Rau J.V., Sidorov L.N., Bencze L., Popovic A., Sukhoverkhov V.F. Atomic fluorine in thermal reactions involving solid  $TbF_4$ . *J. Fluorine Chem. A* **2000**, 104, 291-295.

**Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе  
ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида (Gd, Tb, Dy) - Д2ЭГФК - *o*-ксилол  
Запольских Т.В.**

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

*E-mail: zapolskih-taya@mail.ru*

Для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) используют жидкостную экстракцию. Одним из перспективных экстрагентов является ди-2-(этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК,  $C_{16}H_{35}PO_4$ ), для понижения вязкости которой применяют различные разбавители. РЗЭ экстрагируются Д2ЭГФК в органическую фазу в виде комплексов ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов ( $LnA_3$ ). Процесс экстракции может быть осложнен образованием осадков комплексов  $LnA_3$ , которые накапливаются в межфазном слое. В литературе практически отсутствуют данные по растворимости комплекса  $LnA_3$  в смеси Д2ЭГФК с органическим растворителем. В настоящей работе в качестве разбавителя использовали *o*-ксилол. Цель работы состояла в получении набора экспериментальных данных об объемных свойствах органической фазы в системах *o*-ксилол – Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат гадолиния (тербия, диспрозия).

Комплексы  $LnA_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy$ ) получали взаимодействием  $Ln(NO_3)_3$  с натриевой солью Д2ЭГФК ( $NaA$ ) в ацетоновом растворе по методике, предложенной в работе [1]. Для идентификации  $LnA_3$  использовали рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИК), термогравиметрический анализ (ТГ, ДТГ), элементный анализ на С, Н, Р и РЗЭ. Плотность растворов измеряли с помощью плотномера VIP-2MP (Termex) при  $298.15 \pm 0.05$  К.

В работе измерены объемные свойства растворов бинарных и тройных систем: Д2ЭГФК –  $LnA_3$ , Д2ЭГФК – *o*-ксилол –  $LnA_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy$ ) при 298.15 К. Избыточные объемы тройных растворов были аппроксимированы с помощью полиномиальных уравнений.

### Литература

[1] Трифионов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 1985, 27, 422-429.



**Создание пористых полимерных форм на основе D,L-полилактида  
с одновременной импрегнацией биологически активными соединениями  
в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>**

***Иванова Т.А.***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет,*

*Москва, Россия*

*E-mail: Tatianaivanovamsu@gmail.com*

Целью настоящей работы является разработка методики получения пористых полимерных материалов на основе D,L-полилактида с одновременной импрегнацией биологически активными веществами. Подобные структуры могут быть использованы в качестве временных протезов различных тканей и органов. Для получения допированных пористых материалов использовались сверхкритические флюидные технологии на основе диоксида углерода. Полилактид был допирован стабильным нитроксильным радикалом ТЕМПОЛ. Данный подход позволяет анализировать полученные образцы при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

В результате проведенных экспериментов были отработаны условия создания однородных пористых полимерных структур, характеризующихся системой связанных пор и равномерным распределением допанта как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Определены оптимальные условия сверхкритического процесса: давление - 163 бар, температура - 43 °C, время выдерживания образца в сверхкритических условиях – 8 часов, время спуска давления 40-60 минут.

Были проведены эксперименты по изучению процессов высвобождения радикала ТЕМПОЛ из полимерной матрицы в буферный раствор (pH 7.4), имитирующий биологическую жидкость, при 37 °C. Установлено, что скорость выхода радикала из пористого полилактида в буферный раствор постоянна и может быть приближенно описана кинетикой нулевого порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333 и 17-02-00445) в части интерпретации спектров ЭПР спинового зонда в полимере и буферном растворе и РНФ (грант 14-33-00017) в части получения пористых матриц с использованием сверхкритического CO<sub>2</sub>.

## Управление полиморфными переходами производного тиакаликс[4]арена

**Ионова С. Л.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета,  
Казань, Россия*

*E-mail: sionovawork@gmail.com*

Каликсарены являются хорошими модельными органическими соединениями для исследования полиморфизма из-за особенности их структуры.[1] Настоящая работа посвящена разработке способов управления полиморфными переходами для каликсарена 1, а также выявлению зависимости рецепторных свойств каликсарена 1 от его модификации.

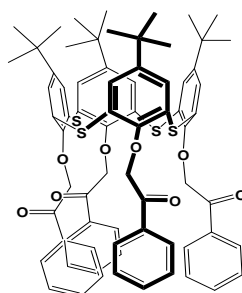


Рисунок 1 – Структура каликсарена 1

Для решения поставленной задачи был выбран исходный метастабильный полиморф каликсарена 1 и проведен поиск органических веществ, пары которых способны индуцировать образование полиморфов «хозяина» 1 в бинарной системе без связывания, а также в результате связывания и последующего удаления «гостя» из клатрата при нагревании. Для этого совмещенным методом ТГ/ДСК/МС определены состав и параметры термостабильности продуктов насыщения исходной формы каликсарена и двух других его полиморфов парами «гостей». Полученные таким образом клатраты, полиморфы, в том числе стабильные, полученные нагреванием клатратов до 170°C, были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для получения исходного метастабильного полиморфа были изучены процессы твердофазного замещения «гостей» в клатрате на другие «гости».

В результате была обнаружена возможность управления переходами между различными полиморфами каликсарена 1, а также выявлена зависимость рецепторной емкости и селективности каликсарена от его полиморфного состояния.

### Литература

[1] Safina, G.D. Using clathrate pseudopolymorphism for a single sensor detection of target component in the headspace of liquid mixture // Sens. and Actuators B: Chemical – 2010. – V.148, – P.264-268.

## Изучение термодинамических свойств тетрафторобромата бария

Климов Р.А.

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

*E-mail: klimov1321@gmail.com*

Тетрафторобромат бария – комплексное соединение фторида бария и трифторида брома, является одним из наиболее перспективных бром-фторирующих реагентов в химии органических соединений. В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные о термодинамических свойствах тетрафторобромата бария. Эти сведения необходимы для дальнейшего изучения как методов синтеза  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , так и исследования процессов его применения в органическом и неорганическом синтезе [1].

Целью работы является изучение термодинамических закономерностей процесса синтеза тетрафторобромата бария из жидкого трифторида брома и фторида калия, а также определение его теплоемкости.

Был проведен термодинамический анализ процесса синтеза, который показал, что в интервале температур (293-393) К процесс синтеза невозможен. Это может быть связано с неверностью допущений, принятых в расчетах [2]. В ходе экспериментального уточнения термодинамических параметров были получены следующие данные:  $\Delta C_p^\circ (\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2) = 516,0 \pm 10$  кДж/моль;  $\Delta H_f^\circ (\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2) = -2280,0 \pm 9$  кДж/моль;  $S^\circ_{298} (\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2) = 238$  Дж/(моль·К). Значения энергии Гиббса, полученные из экспериментальных данных, показывают термодинамическую возможность протекания данного процесса в диапазоне температур (293-393) К.

Вывод: в результате проведения работы были теоретически рассчитаны и экспериментально уточнены термодинамические свойства тетрафторобромата бария. Данные сведения являются основой для изучения его химических свойств по отношению к органическим и неорганическим соединениям.

### Список литературы

1. Соболев В.И. Физико-химические основы синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов и их активность по отношению к органическим соединениям: дисс. ... канд. Хим. Наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2015. – 133 с.
2. Ивлев С.И. Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочноземельных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – 137 с.

## **Индолин как потенциальный органический носитель водорода.**

### **Термодинамика гидрирования-дегидрирования.**

**Коннова М.Е.**

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

*E-mail: mariaknv@gmail.com*

С точки зрения накопленной энергии молекула водорода не имеет себе равных. Однако использование водорода в качестве альтернативного топлива сталкивается с рядом серьезных проблем, одна из которых отсутствие эффективных аккумуляторов для его хранения. Системы, так называемых «жидких органических носителей водорода» (ЛОНС), представляют особый интерес, поскольку обладают способностью обратимо накапливать и выделять до 7-8 % мас. водорода и являются жидкостями очень похожими по физико-химическим свойствам на углеводородные топлива.

Целью работы является развитие исследований, связанных с поиском новых систем, способных обратимо накапливать и высвобождать водород, и изучением их термодинамических свойств. В качестве объекта настоящего исследования был выбран индолин. Для этого соединения отсутствуют надежные данные по термодинамическим свойствам и выполнить прогноз химического равновесия не представляется возможным.

Эксперимент по изучению химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования индолина проводили в автоклаве с мешалкой на Pd-катализаторе при варьировании температуры в диапазоне от 413 до 493 К, давления от 0,5 до 2 МПа, соотношения  $H_2$  : индолин от 0,1 до 10. В реактор загружали предварительно активированный катализатор, растворитель (гексан) и индолин в количестве 2% мас. Для изучения обратной реакции использовали полученный в ходе гидрирования октагидроиндол. Составы реакционных смесей определяли методом ГХ и ГХМС. Достижение системой состояния равновесия подтверждалось постоянством отношений концентраций компонентов, характеризующих константу равновесия соответствующей реакции, при варьировании времени реакции, соотношения реагентов и концентрации катализатора.

В докладе будут представлены результаты экспериментального определения условий исчерпывающего селективного гидрирования-дегидрирования индолина на Pd-катализаторе, константы равновесия и равновесные составы для системы индолин :  $H_2$ , а также значения термодинамических характеристик реакций получения в жидкой и газовой фазе частично и полностью гидрированных продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление №220 от 9 апреля 2010 года, грант №14.Z50.31.0038.

## Кинетика тройной сополимеризации CO<sub>2</sub> с пропиленоксидом и бутеноксидом.

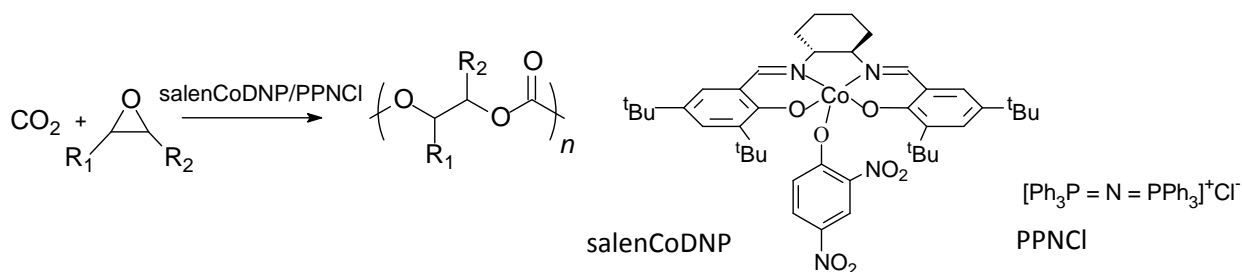
**Коренков К.О.**

*ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия.*

[konstantinkorenkov@mail.ru](mailto:konstantinkorenkov@mail.ru)

Углекислый газ – возобновляемый дешевый источник углерода, поэтому применение его в органическом синтезе привлекает внимание исследователей во всем мире. Одним из новых перспективных процессов, протекающих с участием CO<sub>2</sub>, является синтез сополимеров CO<sub>2</sub> с эпоксидами [1].

Целью данной работы является исследование кинетики тройной сополимеризации диоксида углерода с пропиленоксидом и бутеноксидом в присутствии известной каталитической системы salenCoDNP / PPNCl.



Катализатор показал высокую эффективность в сополимеризации пропиленоксида с диоксидом углерода [2]. Синтез тройных сополимеров с его применением практически не изучен. Данный подход позволяет получать сополимеры с различными физико-химическими, физико-механическими свойствами. Одна из целей работы – выявить влияние условий реакции на ее скорость и состав сополимеров. Кинетику процесса изучали по поглощению CO<sub>2</sub> в ходе реакции на установке, спроектированной в ИПХФ РАН. Состав тройных сополимеров анализировали по данным ЯМР спектров.

Исследовано влияние температуры на селективность процесса и показано, что ее уменьшение приводит к увеличению выхода полимерного продукта. Реакцию проводили при 45<sup>0</sup> С, давлении CO<sub>2</sub> 6 атм. Скорость реакции и состав синтезированных сополимеров закономерно изменяются при изменении соотношения эпоксидов в реакционной среде. Полученные экспериментальные зависимости будут представлены в докладе.

[1] M. Taherimehr, P.P. Pescarmona. J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 41141

[2] О.М. Чуканова, Е.О. Перепелицина, Г.П. Белов. Высокомолек. Соед., сер. Б. 2014. Т. 56. С. 447

**Спектроскопия ЭПР для исследования структуры и деградации поли-D,L-лактида, микронизированного в  $\text{scCO}_2$**

**Короткевич А. А.**

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

[alexkorotkevich.chem@gmail.com](mailto:alexkorotkevich.chem@gmail.com)

Данная работа посвящена анализу структуры и деградации полимерных микрочастиц на основе биоразлагаемых полиэфиров поли-D,L-лактида и полилактидгликолида, допированных биологически активными соединениями. Изготовление микрочастиц с одновременной импрегнацией проводилось с применением сверхкритических флюидных технологий на основе диоксида углерода. Использование таких методов не предполагает применения токсичных растворителей. В качестве допантов использовались стабильные нитроксильные радикалы: ТЕМПОЛ, ТЕМПОН и спин меченые аналоги биологически активных соединений, таких, как диклофенак, дигидрокверцетин и токоферол. Использование парамагнитных допантов позволяет применять спектроскопию ЭПР для качественного и количественного анализа полученных образцов, а также для изучения кинетических закономерностей высвобождения допанта из полимерной матрицы в ходе ее набухания и гидролиза.

Концентрации парамагнитных соединений во всех полученных образцах составили  $\sim 10^{17}$ - $10^{18}$  частиц на грамм полимера. Для большинства образцов показана равномерность распределения парамагнитного соединения внутри полимерной матрицы. Обнаружено магнитное концентрирование в образце поли-D,L-лактида, импрегнированного спин меченым дигидрокверцетином. Во всех образцах обнаружена низкая подвижность парамагнитных соединений. Показано, что независимо от метода изготовления микроструктура образцов не имеет существенных различий. В ряде образцов выявлено наличие релаксационных процессов. Показано, что структура парамагнитной добавки оказывает существенное влияние на кинетические закономерности высвобождения допанта из микрочастиц в фосфатный буферный раствор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333 и 17-02-00445) в части интерпретации спектров ЭПР нитроксильных радикалов в полимере и буферном растворе и РНФ (грант 14-33-00017) в части получения микронизированных форм с применением сверхкритического  $\text{CO}_2$ .

**Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4$**

***Кузовчиков С.В.<sup>1</sup>, Максимов А.И.<sup>2</sup>***

*Фак-т наук о материалах МГУ<sup>1</sup>, Москва, РФ; Химический фак-т МГУ, Москва, РФ<sup>2</sup>*

*kuz.sema@gmail.com*

Соединения лития широко применяются при производстве химических источников тока, керамики, стёкол, лёгких сплавов. Широко распространенным методом получения солей лития является вскрытие руды. Однако, ввиду высокой стоимости экстракции и ограниченности запасов литиевых руд многие производители обращают внимание на водно-солевые растворы как потенциальный источник литиевого сырья. Традиционный подход к разработке методики извлечения состоит в эмпирическом подборе условий для каждого конкретного случая и требует получения большого количества экспериментальных данных. Облегчить задачу оптимизации методики экстракции соединений лития может построение термодинамических моделей изучаемых систем. Метод термодинамического моделирования позволит оптимизировать условия извлечения лития из сырья с любым исходным составом. Целью данной работы является моделирование термодинамических свойств и фазовых равновесий в системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4$  во всей области существования растворов.

В качестве модели, служащей для описания термодинамических свойств растворов, была выбрана модель Питцера, широко используемая для описания свойств водных растворов электролитов и симуляции производственных процессов. Для получения параметров модели Питцера были использованы данные по равновесиям жидкость – пар (изопиестический эксперимент, метод давления пара) и твердое – жидкое (метод изотермической растворимости), а также энтальпии разбавления. Помимо параметров модели были также определены температурные зависимости констант растворимости всех твердых фаз. Расчётная часть работы была выполнена в программном комплексе MATLAB. Определение параметров модели производилось минимизацией суммы квадратов отклонений расчётных и экспериментальных данных методом нелинейной регрессии. Для параметров были рассчитаны 95 % доверительные интервалы, в представленном описании использованы только статистически значимые параметры.

Основным результатом этой работы является подробное термодинамическое описание систем вода – хлорид лития и вода – сульфат лития в широком температурном и концентрационном диапазоне. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования фазовых равновесий и термодинамических свойств в системах большей компонентности.

**Теоретическая оценка предельных коэффициентов активности и констант диссоциации  
сильных неорганических кислот**

**Курбанова У. Д.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, филиал в г. Баку, химический  
факультет, Баку, Азербайджан*

*E-mail: [gurbanova408@gmail.com](mailto:gurbanova408@gmail.com)*

Константы диссоциации являются важнейшими характеристиками кислот. Кислотно-основные равновесия играют огромную роль в хозяйственной деятельности человека, и в разнообразных процессах в живой и неживой природе. Константы диссоциации необходимы для количественного исследования этих равновесий. Их значения для сильных кислот, приводящиеся в литературе, характеризуются значительным разбросом, и их достоверные значения до сих пор неизвестны. Основная причина большой неопределенности этих констант обусловлена тем, что в водном растворе сильные кислоты практически полностью диссоциируют, и концентрация недиссоциированной кислоты не может быть измерена. Таким образом, литературные данные о константах диссоциации сильных кислот нуждаются в существенном уточнении.

Целью настоящей работы является определение достоверных оценок констант диссоциации сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в водном растворе.

В нашем исследовании показано, что константу равновесия  $K_a$  процесса диссоциации сильной кислоты можно представить в виде произведения  $K_a = K'_a \cdot f_{\text{HA}}$ , где  $K'_a$  – кажущаяся константа диссоциации,  $f_{\text{HA}}$  – коэффициент активности (в симметричной нормировке) недиссоциированной молекулы кислоты в бесконечно разбавленном растворе. Значения  $K'_a$  могут быть вычислены на основе общедоступных справочных данных. Предельные коэффициенты активности  $f_{\text{HA}}$  сильных кислот могут быть найдены только теоретическими методами. Таким образом, проблема определения константы диссоциации  $K_a$  сводится к оцениванию коэффициентов  $f_{\text{HA}}$ . Эта задача намного проще, чем расчеты самих констант диссоциации  $K_a$ .

В нашей работе значения коэффициентов  $f_{\text{HA}}$  рассчитаны с использованием метода COSMO-RS [1-2]. На основе этих значений, определены константы диссоциации сильных кислот. Проведено сравнение наших результатов с литературными данными.

**Литература**

1. Klamt A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. J. Phys. Chem., 1995, 99(7): 2224-2235.
2. Louwen J.N., Pye C.C., van Lenthe E., McGarrity E.S., Xiong R., Sandler S.I., Burnett R.I., ADF2017 COSMO-RS. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2017. <<http://www.scm.com>>.



**Термически индуцируемая циклизация L-изолейцил-L-аланина и самосборка линейного и циклического дипептидов в твердой фазе**

***Ларионов Р.А.***

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

[radik.larionov@gmail.com](mailto:radik.larionov@gmail.com)

Интерес исследователей к короткоцепным олигопептидам обусловлен возможностью их применения в качестве строительных блоков при создании новых наноструктурированных материалов. В зависимости от внешних условий, олигопептиды самопроизвольно формируют различные наноструктуры, которые находят своё применение при решении ряда технологических задач. Материалы на основе олигопептидов проявляют цеолитоподобные свойства и способны разделять газовые смеси, обладают биологической активностью и представляют интерес для медицины, а их способность к люминесценции даёт возможность применять такие материалы в оптике. Будучи биосовместимыми, олигопептиды могут также использоваться в качестве средств доставки лекарств и в тканевой инженерии. Наноструктуры на основе олигопептидов могут быть получены при воздействии на их аморфные плёнки парообразными соединениями в условиях повышенной температуры. Однако нагрев может инициировать не только самосборку исходных молекул, но и привести к химическим реакциям, в результате которых могут формироваться новые наноструктуры или изменяться свойства существующих.

В настоящей работе впервые была изучена реакция циклизации дипептида L-изолейцил-L-аланин 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.

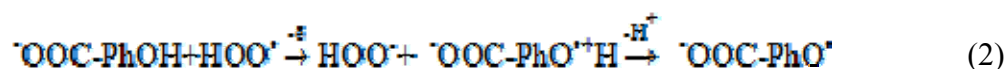
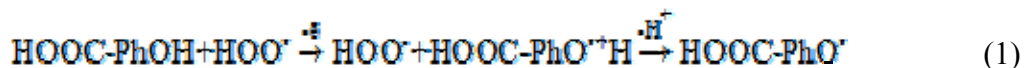
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Y26.31.0019).

**Моно- и дигидроксibenзойные кислоты в реакции с гидропероксильным радикалом****Майданик А.А.**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, Украина

ww-52007@yandex.ru

Методом полярографической хроноамперометрии исследована реакция моно- и дигидроксibenзойных кислот в реакции с гидропероксильным радикалом  $\text{HO}\cdot$  при  $T=293\pm 2$  К в цитратно-фосфатном буфере при  $\text{pH}=2-5$ , что позволяет учитывать в реакции только молекулярные формы кислот ( $\text{HOOC-PhOH}$ ) (реакция 1) и их карбоксилат-ионы ( $\text{OOC-PhOH}$ ) (реакция 2).



Были определены константы скорости реакции  $\text{HO}\cdot$  с молекулами ( $k_{\text{mol}}$ ) и карбоксилат-ионами ( $k_{\text{ion}}$ ) кислот. Установлено (табл.), что участие в реакции  $\text{OOC-PhOH}$  увеличивает константу скорости ( $k_{\text{ion}}/k_{\text{mol}}$ ) в 1,3–8,7. Среди изученных соединений гентизиновая и пирокатеховая кислоты имеют наиболее высокие  $k_{\text{ion}}$  (табл.).

Таблица – Величины констант скоростей реакции  $\text{HO}\cdot$  с молекулярной ( $k_{\text{mol}}$ ) и ионной ( $k_{\text{ion}}$ ) формами гидроксibenзойных кислот при  $\text{pH}=2-5$  и  $T=293\pm 2$  К.

Соединение	$k_{\text{mol}}, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_{\text{ion}}, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_{\text{ion}}/k_{\text{mol}}$
салициловая кислота	$(953,5\pm 0,6)\cdot 10^{-1}$	$149,94\pm 0,19$	1,6
м-гидроксibenзойная кислота	$(739,84\pm 0,07)\cdot 10^{-1}$	$389,28\pm 0,23$	5,3
п-гидроксibenзойная кислота	$(513,6\pm 0,16)\cdot 10^{-1}$	$446,0\pm 1,9$	8,7
гентизиновая кислота	$448,5\pm 7,3$	$577\pm 12$	1,3
протокатеховая кислота	$243,49\pm 0,11$	$487\pm 9$	2,0
пирокатеховая кислота	$311,13\pm 0,22$	$599,4\pm 0,4$	1,9

Исходя из термодинамических параметров реакций 1, 2, рассчитанных методом DFT B3LYP/6-311++G(d, p) в программе Gaussian 09, было установлено, что в водных средах кислоты реагируют с  $\text{HO}\cdot$  по механизму переноса электрона с последующей потерей протона (ET–PT). Причем с участием карбоксилат-ионов реакция более термодинамически выгодна. То есть роль таких ионов заключается в активации механизма ET–PT (2) за счет более быстрого перехода электрона от активных  $\text{OOC-PhOH}$ .

**Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системах  
Gd-Sr-Co-O**

*Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е.*

*УрФУ, г. Екатеринбург, Россия*

*anastasia\_maklakova@mail.ru*

Целью настоящей работы явились исследование фазовых равновесий и физико-химических свойств в системах Gd-Sr-Co-O.

По результатам РФА в системе Gd-Sr-Co-O на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ . Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы  $I4/mmm$ .

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Для образцов состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , построены температурные зависимости содержания кислорода. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ).

## **Фазовые равновесия в системе NaCl – KCl – CaCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

**Малютин А.С.**

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

*E-mail: alex-kla@yandex.ru*

Проблема разделения смесей электролитов не является новой, однако она не теряет актуальности и в настоящее время. Классические методы разделения таких смесей обычно основываются на процессах кристаллизации или экстракции. Современные технологии позволяют также проводить селективное выделение электролитов из водных суспензий за счёт различия в таких свойствах фаз, как размер и форма кристаллов, плотность и вязкость жидкости и т.д. При разработке подобных технологий разделения смесей электролитов необходимо иметь сведения о фазовом поведении системы в широком диапазоне температур и концентраций раствора. Поэтому термодинамическая модель системы NaCl – KCl – CaCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O в интервале температур 218 – 373К является полезной для применения в промышленности.

Для описания термодинамических свойств жидкой фазы была использована модель Питцера-Симонсона-Клегга [1]. Параметризация модели проводилась методом наименьших квадратов в программном комплексе MATLAB. Минимизации подвергалась целевая функция, составленная из разности экспериментальных и расчетных значений термодинамических величин: активности воды, осмотических коэффициентов, а также данных по равновесиям твёрдая фаза – жидкость. Газовая фаза при расчётах принималась идеальной. Помимо вычисления самих параметров, была определена их статистическая значимость для доверительного интервала 95%. Незначимые параметры были исключены из описания.

Параметризованная модель позволяет рассчитывать необходимые диаграммы состояния подсистем многокомпонентной системы NaCl – KCl – CaCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, а также предпочтительные условия проведения процесса выделения хлорида натрия из водных растворов хлоридных смесей.

### **Литература**

1. Clegg, S.L., Pitzer, K.S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes // The Journal of Physical Chemistry. 1992, №96(8). p. 3513–3520.

**Синтез, структура и электрофизические свойства твёрдых растворов  
состава  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$**

***Маршеня С.Н.***

*Институт естественных наук и математики УрФУ им Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,  
Россия*

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: Sergey.Marshenya@gmail.com*

На сегодняшний день сложные оксиды на основе двойных перовскитоподобных кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где R – РЗЭ или иттрий, рассматриваются в качестве основы катодов твердоокисных топливных элементов и кислородпроводящих керамических мембран благодаря высоким значениям электронной и ионной проводимости. Тем не менее, в настоящее время их практическое применение ограничено высокими коэффициентами термического расширения (КТР), несопоставимыми с таковыми для электролита, что усложняет процесс спекания. Избирательное введение допантов в катионную подрешетку сложных оксидов является традиционным способом решения подобных проблем и может способствовать расширению спектра практических приложений данных соединений.

В настоящей работе исследованы структура, кислородная нестехиометрия и электротранспортные свойства твердых растворов состава  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$ . Синтез сложных оксидов проводили глицерин-нитратным методом. Аттестацию фазового состава проводили методом порошковой рентгеновской дифракции. На рентгенограммах образца  $\text{PrBaCo}_{1.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$  фиксируются рефлексы примесной фазы –  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Методом термогравиметрии определено равновесное содержание кислорода в воздушной атмосфере. Установлено, что алюминий удерживает кислород в кристаллической структуре, что приводит к некоторому увеличению электропроводности по сравнению с недопированным кобальтитом, что может быть следствием роста концентрации дырочных носителей заряда – ионов кобальта 4+. Методом дилатометрии было установлено, что введение алюминия приводит к резкому уменьшению КТР воздушной атмосфере. Методом кулонометрического титрования изучены особенности обмена кислородом между кобальтитами и газовой фазой, моделирование экспериментальных изотермических зависимостей  $\delta=f(p_{\text{O}_2})$  позволило рассчитать равновесные концентрации дефектов в катионной и анионной подрешетках в различных термобарических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16–33–60202.

**Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима**

***Нестеров А.В.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [alexnest87@yandex.ru](mailto:alexnest87@yandex.ru)*

В настоящее время для получения редкоземельных элементов (РЗЭ) высокой чистоты используют, чаще всего, технологию жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов. Несмотря на длительное её использование, условия проведения процессов подбираются, как правило, экспериментально, строгой физико-химической модели процессов не существует. Для оптимизации условий разделения и выделения солей РЗЭ необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентной водно-органической солевой системы. Для этого необходимо обладать информацией о физико-химических свойствах как минимум в двойных и тройных подсистемах. Среди всех РЗЭ, соли празеодима и неодима являются, одними из преобладающих в исходных маточных растворах. Также в смесях достаточно часто присутствует высаливатель, как правило, нитрат щелочноземельного металла. Поэтому в качестве объекта исследования в данной работе мы выбрали азотнокислые растворы нитратов кальция, празеодима и неодима.

Целью настоящей работы стало описание фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-твёрдая фаза в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ .

Для облегчения построения термодинамической модели мы решили дополнить имеющиеся литературные данные информацией по активностям компонентов. Одним из наиболее удобных способов определения активности в системах с летучими компонентами является измерение давления пара. Существует множество реализаций данного метода. В этой работе мы остановили свой выбор на статическом методе и методе переноса.

В результате было измерено давление паров при 15, 25 и 35°C над 12 водными растворами в системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  с точностью не хуже 0.5% статическим методом и определено парциальное давление воды и азотной кислоты над 6 азотнокислыми растворами нитрата кальция при 25°C с точностью не хуже 1% методом переноса. Для обеспечения возможности представления и работы с результатами измерений в различных концентрационных шкалах для всех растворов была определена плотность. При помощи модели Питцера-Симонсона-Клегга провели термодинамическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-твёрдая фаза в изучаемых системах.

## Фазовые равновесия жидкость-твёрдое и объёмные свойства растворов в системе $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

**Новиков А.А., Белова Е.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: novice.naa@gmail.com*

Водные растворы солей цинка обладают высокой плотностью, благодаря чему составы на их основе используются для глушения нефтяных скважин с аномальным пластовым давлением [1]. Смеси на основе метансульфонатов экологически безопаснее, чем растворы галогенидов, так как метансульфонат разлагается живыми организмами в природном круговороте серы [2].

Многие нефтяные месторождения расположены в северных регионах, поэтому идёт поиск смесей с низкой температурой замерзания. Информация о плотностях растворов и фазовых равновесиях в тройной системе  $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  позволяет понять, в каких пределах можно замещать метансульфонат на галогенид.

В настоящей работе изотермические сечения равновесной фазовой диаграммы системы  $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  при 10.8°C и 25°C (рис.1) получены экспериментально с использованием метода влажных остатков Шрейнемакера. Приготовленные смеси выдерживались в течение недели в морозильной камере (при -10.8°C) или в водном термостате (при 25°C). Стандартная погрешность регистрируемых температур составила 0.2°C при -10.8°C и 0.1°C при 25°C. Для проверки достижения состояния равновесия проводились параллельные измерения. Концентрацию ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в жидкой и влажной твёрдой фазах определяли комплексонометрическим титрованием, ионов  $\text{Cl}^-$  – аргентометрическим титрованием.

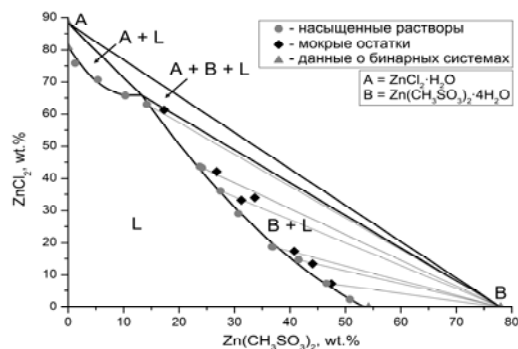


Рисунок 1. Сечение фазовой диаграммы  
 $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C

### Литература

- [1] Hudson T.E., Schlumberger D. Heavyweight Brines and Corrosion Inhibitors Commonly Used in Brines Affect Various Types of Packer Elements // Proceedings: SPE Formation Damage Control Symposium. 26-27 February 1986. Society of Petroleum Engineers. 1986. p. 209–212.
- [2] Bentley R., Chasteen T.G. Environmental VOSCs--formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials // Chemosphere. 2004. V. 55. № 3. p. 291–317.

**Исследование кинетических закономерностей полициклоприсоединения  
несимметричного азидо-ацетиленового мономера типа АВ<sub>2</sub>**

**Петров А.О.** <sup>1,2</sup>

*студент*

*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: artiom2212@yandex.ru*

На сегодняшний день одной из основных задач химии является синтез функциональных материалов и их дальнейшее модификация. В качестве целого класса таких материалов перспективно рассматривать сверхразветвленные полимеры (СРП) – полимеры со структурой, похожей на крону листового дерева или коралла, благодаря которой они обладают свойствами, сильно отличающимися их от линейных или разветвленных полимеров. СРП получают по разнообразным реакциям поликонденсации и полиприсоединения. Однако мало уделяется внимания исследованию кинетических закономерностей их синтеза.

Ранее были изучены кинетические параметры реакций полиприсоединения в массе симметричных азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ<sub>2</sub>: 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина и 2,4-диазидо-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина. Особенностью кинетики полиприсоединения этих мономеров являлось то, что при проведении реакции в расплаве она описывалась порядком реакции близким к первому, что не типично для реакций 1,3-ДЦП.

Цель данной работы состояла в изучении кинетики полиприсоединения нового несимметричного азидо-ацетиленового мономера типа АВ<sub>2</sub> - 2-азидо-4-(пропин-2-иламино)-6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (АПАПОТ) с использованием методов изотермической, неизотермической и термомодулируемой ДСК. Показано, что при нарушении симметрии и замене одной из пропаргилокси-групп на аминогруппу в мономере, ход процесса, а также кинетические параметры сильно меняются. С помощью использования комбинации изоконверсионных и графических методов определены кинетические основной части процесса – реакции в расплаве.

Автор выражает свою признательность за помощь в работе д.х.н. Шастину А.В. и к.х.н. Малкову Г.В.

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



**Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах вода – метансульфонат магния и вода – метансульфонат кальция**

***Провоторов Д.И., Косова Д.А.***

*Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В.*

*Ломоносова, ГСП-1, 1-3 Ленинские Горы, 119991, Москва, Россия.*

*E-mail: provotorov.d.i@gmail.com*

Исследование термодинамических свойств метансульфонатов магния  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ , кальция  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и соответствующих водно-солевых систем является частью проекта по созданию базы данных термодинамических свойств солей метансульфоновой кислоты. Работа в первую очередь носит фундаментальный характер, так как полученные наборы самосогласованных термодинамических функций, описывающих свойства соединений и систем на их основе, могут быть использованы при моделировании любого процесса с участием изученных веществ. Термодинамические свойства  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  представляют интерес с точки зрения геохимии, так как гидраты этих солей обнаружены в ядрах льда Антарктики [1]. Метансульфоновая кислота – продукт окисления диметилсульфида кислородом воздуха, который является продуктом жизнедеятельности фитопланктона [2]. Знание свойств и состава ледяных кернов может быть применено для воссоздания климатических изменений и состава мирового океана в течение времени формирования породы. Основными экспериментальными методами исследования настоящей работы стали дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, калориметрия растворения, статический метод давления насыщенного пара, денситометрия. Изучены термодинамические свойства кристаллических фаз  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и их гидратов – получены данные о температурах и энтальпиях фазовых переходов  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ ; определены температурные зависимости изобарной теплоемкости  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; оценены энтальпии образования  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Исследованы фазовые равновесия «твердое – жидкость» и «жидкость – пар» в системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  в широком диапазоне концентраций. Получены данные о плотностях водных растворов  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$  в широком диапазоне концентраций при  $T=298.15\text{ K}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00958.

**Литература**

[2] T. Sakurai, et. al., J. Glaciol., 56 (2010), 837-842

[1] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Green Chem., 1 (1999), 127-140

## **Многослойная сорбция полярных жидкостей оксидом графита типа Бродди**

***Ребрикова А. Т.***

*МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*niccolumtesla@mail.ru*

Оксид графита (ОГ)– многослойный нестехиометричный материал, получаемый окислением графита. В зависимости от способа получения можно условно разделить ОГ на оксид графита, получаемый методом Бродди (БГО) и Хаммерса (НГО). Считается, что БГО лучше окислен и имеет более упорядоченную структуру.

ОГ является перспективным материалом для различных областей науки и техники – он является прекурсором для получения графена, основой композитов, полимеров, сенсоров, графеновых бумаги и пленок. Особенное внимание ОГ привлекает как основа для получения мембран, способных разделять различные газы и жидкости. При взаимодействии ОГ с полярными жидкостями происходит сорбция молекул растворителя в межплоскостное пространство ОГ и увеличение межплоскостного расстояния ОГ. Данная работа посвящена изучению набухания БГО в различных полярных жидкостях методами ДСК, РФА, ТГА и ЭПР.

В системах БГО – ацетонитрил, ДМФА, метанол при понижении температуры происходит синхронное увеличение межплоскостного расстояния, представляющееся нам как интеркаляция одного слоя растворителя, при этом на кривой ДСК при этой же температуре регистрируется поглощение теплоты, а изучая температурную зависимость спектров ЭПР с парамагнитным зондом, наблюдается резкое увеличение вращательной подвижности радикала. При моделировании спектров ЭПР заметно изменение отношения количества радикалов на поверхности к количеству радикала в растворе, что косвенно указывает на наличие фазового превращения в системе БГО – полярный растворитель.

Для растворителей с бОльшей длиной цепи фазовое превращение наблюдается для систем в октаноле-1 и нонаноле-1, при этом переход происходит из структуры с 4 слоям растворителя к 5 слоям. В ходе работы было установлено, что структуры с 3,2 и 1 слоем можно получить, формируя недостаток растворителя в системе при помощи вакуума, что можно регистрировать по изменению межплоскостного расстояния. Слоевые структуры при недостатке растворителя также наблюдались для систем БГО с пропанолом-1, бутанолом-1, пентанолом-1, гексанолом-1 и гептанолом-1.

**Термодинамическое описание фазового равновесия жидкость-жидкость в системе с реакцией синтеза этилформиата и этилацетата методом газовой хроматографии и ЯМР**

**Садаев А. А.**

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

*lexa\_sadaev@mail.ru*

Экспериментальное изучение и термодинамическое описание равновесий жидких фаз в расслаивающихся реакционных системах имеет существенное значение как для развития фундаментальной теории фазовых равновесий, так и для прикладных целей. Например, разработка процессов химической технологии требует детальной информации о структуре и особенностях топологии фазовых диаграмм реакционных систем, т. к. фазовый переход, имеющий место при протекании химической реакции, наряду с неоспоримыми преимуществами, имеет недостаток, который может играть в технологическом процессе негативную роль: расслаивание первоначально гомогенной реакционной смеси в ходе синтеза существенно осложняет и принципиально меняет проведение технологических процессов. В связи с этим при разработке промышленных технологий синтеза часто выбирают такие исходные концентрации реагентов, которые позволяют избежать нежелательных фазовых превращений, в результате которых реакционная смесь становится гетерогенной. Настоящая работа посвящена исследованию фазового равновесия в системе с реакцией синтеза этилформиата и этилацетата, что является актуальным для производства этих промышленно важных сложных эфиров.

Метод газовой хроматографии использовался для изучения области расслаивания в многокомпонентной жидкофазной системе с реакцией синтеза этилацетата, этилформиата и их тройных подсистем при политермических условиях 40-60°C и 20-30°C соответственно. Данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость были получены при помощи газового хроматографа Хроматэк «Кристалл 5000.2» и спектров, полученных методом ядерного магнитного резонанса. В общей сложности было произведено более 400 точек составов равновесных жидких фаз. В дальнейшем полученные экспериментальные данные послужат основой для разработки совмещённых реакционно-массообменных процессов химической технологии, которые требуют детальной информации о фазовой структуре и особенностях топологии фазовых диаграмм реакционных систем.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10127).*

**Наноструктура и сольватационные свойства протонных ионных жидкостей –  
нитратов алкиламмония**

**Саликов Т.М.**

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

*E-mail: salikov\_timur@mail.com*

Ионные жидкости и их свойства привлекают всё большее внимание исследователей. В качестве одной из областей их возможного применения рассматриваются процессы разделения алифатических и ароматических углеводородов. Предполагалось, что протонные ионные жидкости (ПИЖ), способные к образованию водородных связей, должны характеризоваться меньшей растворимостью углеводородов в них, а также большим различием в растворимости алифатических и ароматических углеводородов по сравнению с апротонными ионными жидкостями (АИЖ).

В настоящей работе методом газохроматографического анализа равновесного пара определены предельные коэффициенты активности для ряда алканов и алкилбензолов при 298.15 К в ПИЖ нитратах н-пропиламмония и н-бутиламмония и сопоставлены с аналогичными значениями для АИЖ. Как было показано ранее [1], существует линейная корреляция между значениями энергии Гиббса сольватации и концентрацией ионных пар в единице объема АИЖ. Величины энергии Гиббса сольватации в ПИЖ оказались значительно ниже, чем в АИЖ даже с тем же молярным объемом.

Чтобы понять причины понижения энергии сольватации нами был использован метод вставки частиц Видома с использованием траекторий, полученных методом молекулярно-динамического моделирования ряда протонных (нитраты этил-, пропил- и бутиламмония) и апротонных (нитраты тетраметил- и триметилбутиламмония) ионных жидкостей. Эти расчеты показали, что именно вклад образования полости в ПИЖ играет ключевую роль в понижении энергии Гиббса сольватации [2]. Это явление было объяснено наличием в структуре ПИЖ полярных и неполярных доменов. Было показано, что образование полости в неполярном домене гораздо вероятнее, чем в полярном или чем в АИЖ.

**Литература**

- [1] Sedov I.A., Solomonov B.N. Thermodynamic description of the solvophobic effect in ionic liquids // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 425. P. 9-14.
- [2] Sedov I. A., Magsumov T. I., Salikov T. M., Solvation of apolar compounds in protic ionic liquids: the non-synergistic effect of electrostatic interactions and hydrogen bonds // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19, Is.37. P.25352-25359.

**Кинетика твердофазной реакции циклизации дипептида лейцил--лейцин  
и самоорганизация продукта реакции**

**Сафиуллина А.С.**

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

*Бутлерова, г. Казань, Российская Федерация*

*e-mail: [englishfile94@gmail.com](mailto:englishfile94@gmail.com)*

Дипептиды, способные к самоорганизации с образованием различных наноструктур в зависимости от условий формирования, в настоящее время являются предметом интенсивного исследования. На их основе могут быть получены новые термостабильные и биосовместимые материалы, применяемые при решении задач медицины, энергетики и различных технологий. Одним из популярных способов получения наноструктур на основе дипептидов является термическая обработка их порошков. При этом исследователи зачастую не учитывают возможность протекания химической реакции в твердой фазе дипептидов, в результате которой могут образовываться циклические продукты. Изучение реакции циклизации дипептидов, индуцируемой нагреванием, представляет интерес, как для получения новых полезных соединений, так и для синтеза новых наноструктурированных органических материалов. Такое исследование впервые было проведено в настоящей работе для дипептида лейцил-лейцин.

Целью нашей работы было изучение кинетики термически индуцируемой реакции циклизации дипептида лейцил-лейцин в твердой фазе, а также исследование самоорганизации полученного циклического продукта.

В соответствии с методами изоконверсионной кинетики были определены кинетические параметры и установлена оптимальная кинетическая модель, описывающая реакцию циклизации лейцил-лейцина в твердой фазе. Показано, что данная реакция представляет собой сложную автокаталитическую реакцию.

Методом атомно-силовой микроскопии визуализированы изменения в твердой фазе дипептида при его нагревании, изучена морфология поверхности пленок линейного лейцил-лейцина и цикло(лейцил-лейцина), полученных из различных растворителей до и после взаимодействия с парообразными соединениями. Показано, что линейный дипептид образует аморфную пленку на поверхности высокоориентированного пиролитического графита из раствора в гексафторизопропанолe, в то время как циклический продукт кристаллизуется с образованием тонких пластин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Грант № 14.Y26.31.0019).

# Исследование процессов парообразования систем прозрачных проводящих оксидов эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом.

Смирнов А.С.

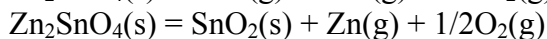
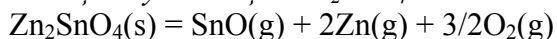
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: [prostreet02@rambler.ru](mailto:prostreet02@rambler.ru)

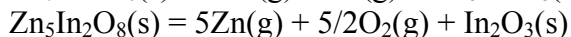
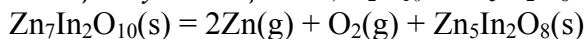
Оксидные системы на основе ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CdO относятся к группе прозрачных проводящих оксидов (transparent conductive oxides – TCOs). Тонкие плёнки ИТО (indium tin oxide) широко применяются в устройствах с плоским экраном. В связи с высокой стоимостью In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активно ведётся исследование альтернатив ИТО. Знание термодинамических характеристик TCOs необходимо для получения материалов с заданным составом и определения условий эксплуатации.

В данной работе эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы были исследованы системы TCOs: ZnO–SnO<sub>2</sub>, ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы систем были получены методом твердофазного синтеза на воздухе из смесей оксидов. Методом рентгенофазового анализа было подтверждено образование соединений Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, и ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в системах. Эффузионные эксперименты проводили с использованием кварцевых и платиновых (в случае SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) камер в диапазоне температур 1320–1460K на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301. Были определены состав насыщенного пара, парциальные давления компонентов, активности компонентов и рассчитаны энтальпии образования смешанных оксидов. На основе экспериментальных данных были построены *p*–*x*-сечения фазовых диаграмм исследуемых систем. Общим свойством исследуемых систем оказался инконгруэнтный характер парообразования.

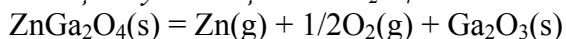
Реакции сублимации Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>



Реакции сублимации Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub> и Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>



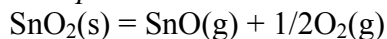
Реакция сублимации ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Реакция парообразования в системе

SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в температурном

интервале 1320–1460K



## Реакции гидроксильных радикалов с фторсодержащими кислотами

Сыромятников А. Г.<sup>1,2</sup>

1 - Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

2 - Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук

e-mail: [ag.syromjatnikov@physics.msu.ru](mailto:ag.syromjatnikov@physics.msu.ru)

В соответствии с Киотским протоколом осуществляется вывод из оборота многих хлорфторуглеводородов ХФУ. Продуктами атмосферной деградации ХФУ являются чрезвычайно токсичные галогенсодержащие кислоты. Образовавшиеся кислоты поглощаются атмосферной влагой. Поэтому необходимо изучить процессы деградации этих кислот не только в атмосфере, но и в воде. Сведения об атмосферной деградации этих кислот крайне ограничены. Поэтому основное внимание уделяется методам лабораторного моделирования атмосферных процессов с участием галогенсодержащих кислот.

Лазерный импульсный фотолиз в сочетании с методом конкурирующих реакций был применен для определения температурной зависимости скорости реакции дифторуксусной кислоты с гидроксильным радикалом в воде. Исследовалась реакция  $\text{OH} + \text{CF}_2\text{HCOOH} \rightarrow \text{CF}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Определены константы скорости реакции радикалов OH с кислотой и анионами монофторуксусной, дифторуксусной, трифторуксусной и 2-фторпропионовой кислот. Эксперименты были проведены в диапазоне температур от 278 К до 318 К, для того, чтобы воспроизвести условия в каплях воды в составе облаков. Для исследованных соединений получены выражения для констант скорости для отдельно кислотной и анионной форм. Установлены энергия активации, энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса. Полученные данные позволяют оценить времена жизни фторсодержащих кислот в тропосфере.

## Литература

Morozov, I.; Gligorovski, S.; Barzaghi, P.; Hoffmann, D.; Lazarou, Y. G.; Vasiliev, E., Herrmann, H. Hydroxyl radical reactions with halogenated ethanols in aqueous solution: Kinetics and thermochemistry. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley-Blackwell, 2008, 40, 174-188

## Термические свойства N-допированных малослойных графитовых фрагментов

Тамбовцева Ю. А., Строкова Н. Е., Архипова Е. А.

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

*e-mail: tambovtseva\_yulia@mail.ru*

Возможность варьирования широкого спектра свойств малослойных графитовых фрагментов (МГФ) делает этот материал перспективными для использования в составе композиционных материалов и электрохимических устройства [1]. Для сопоставления различных образцов МГФ был выбран универсальный сравнительный параметр, энтальпия сгорания, на величину которого влияют структура, дефектность и степень гетерозамещения в материале.

Синтез МГФ осуществлялся пиролитическим разложением ацетонитрила, его смесей с бензолом, а также гексана на темплате – оксиде магния, при 800°C. Всего получено 4 серии образцов, в которых варьировались такие параметры, как содержание азота, дефектность, удельная площадь поверхности и толщина.

Общую дефектность оценивали методом КР-спектроскопии, содержание азота и различных его типов регистрировали методами элементного анализа и РФЭС. Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. За толщиной МГФ следили с помощью ПЭМ. Энтальпии сгорания определяли методом синхронного термического анализа.

Установлено, что на энтальпию сгорания влияют степень гетерозамещения, соотношение содержания различных типов C-N – связей, количество графеновых слоев в МГФ и общая дефектность материала. Энтальпии сгорания недопированных МГФ монотонно увеличиваются по абсолютному значению с увеличением количества слоёв. Для N-МГФ при близких величинах  $S_{уд}$  энтальпия сгорания уменьшается с увеличением содержания азота, однако при уменьшении площади поверхности значения энтальпии возрастают.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00322-мол\_а.

1.Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S., Arkhipova E.A. et al. Nanoscale carbon materials from hydrocarbons pyrolysis: structure, chemical behavior, utilisation for non-aqueous supercapacitors // Materials Research Bulletin. 2015, Vol. 69. p. 13–19.



## Изучение устойчивости фосфорсодержащих нитрильных мономеров к гидролизу в различных средах

**Терехов В.Е.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

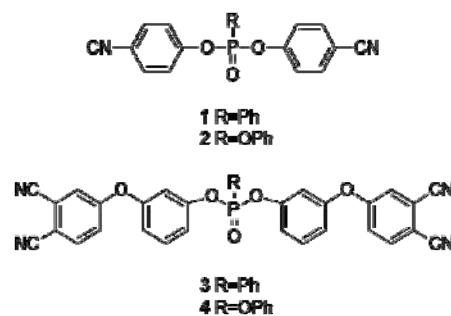
*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: trkhvve@mail.ru*

Полимерные матрицы на основе фталонитрилов известны благодаря устойчивости к воздействию высоких температур ( $T_c > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{5\%} > 500$ ). Решением проблемы узкого технологического окна, характерного для фталонитрилов, стала разработка легкоплавких фосфорсодержащих мономеров [1]. Связующие на их основе впервые позволили получить ПКМ с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии [2]. Тем не менее, присутствие фрагментов эфиров фосфорной и фосфористой кислот в молекуле мономеров поднимает вопрос об их устойчивости к гидролизу.

В настоящей работе изучен гидролиз бис(4-цианофенил)фенилфосфоната (**1**), бис(4-цианофенил)фенилфосфата (**2**), бис(3-4,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфоната (**3**), бис(3-4,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфата (**4**).

Исследуемые вещества подвергались гидролизу в трех средах: pH 4, 7 и 10. Так как процесс изучали при концентрации воды, значительно превосходящей концентрацию субстрата, гидролиз рассматривали как реакцию псевдопервого порядка. Процесс проводили при различных температурах ( $25\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для определения параметров активации реакций. Концентрации субстратов определяли методом ВЭЖХ.



В результате было показано, что в изученных условиях гидролиз данных мономеров протекает только по первой ступени. Определены кинетические параметры реакций.

Полученные результаты для мономера **4**: гидролиз при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 4 не идет, с возрастанием pH увеличивается скорость данного процесса;  $k(25\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{pH } 7) = 4.14 \cdot 10^{-7}\text{ c}^{-1}$ ,  $k(25\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{pH } 10) = 2.41 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ ,  $E_a(\text{pH } 7) = 16.41\text{ ккал/моль}$ ,  $A(\text{pH } 7) = 4.54 \cdot 10^5\text{ c}^{-1}$ .

### Литература

- [1] Bulgakov B.A. et al. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges // Eur. Polym. J. 2016. Vol. 84.
- [2] Bulgakov B.A. et al. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // J. Compos. Mater. SAGE Publications UK: London, England, 2017.

## Определение энтальпии и теплоемкости процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов.

*Утева Д. А.*

*Томский политехнический университет,  
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия.*

*E-mail: [daskoy777@mail.com](mailto:daskoy777@mail.com)*

Тетрафтороброматы щелочных металлов – это комплексные соединения фторида щелочных металлов и трифторида брома с общей формулой  $\text{MeBrF}_4$  (где Me – щелочной металл) [1]. Целью данной работы является исследование основных термодинамических и кинетических закономерностей процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов.

Для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов была применена методика, основанная на жидкофазном способе получения  $\text{KBrF}_4$  из  $\text{KF}$  и  $\text{BrF}_3$  и модифицированная для использования хлоридов металлов в качестве исходных соединений.

Для получения значений теплоёмкостей, необходимых для термодинамических расчётов жидкофазных реакций синтеза, было проведено экспериментальное определение значений  $C_p$  с использованием модифицированного калориметрического метода.

Вследствие агрессивности систем, содержащих трифторид брома, экспериментальное определение достоверных значений энтропии тетрафтороброматов щелочных металлов весьма затруднено. Поэтому в настоящей работе использовался эмпирический метод Герца на примере  $\text{KBrF}_4$ .

Таблица 1 – Расчётные значения стандартных энтропий тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Стандартная энтропия, Дж/(моль·К)	Средняя теплоёмкость, Дж/(моль·К)
$\text{NaBrF}_4$	158	113,0
$\text{KBrF}_4$	145;162 (данная работа)	115,3
$\text{RbBrF}_4$	172	118,4
$\text{CsBrF}_4$	193	100,7

## Литература

1. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // Журнал Аналитической Химии. 2001. Vol. 56, № 2. Р. 118–142

## **Синтез и физико-химические свойства алюминиевых сплавов, модифицированных самарием**

**Ушратова С.С.**

*Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе*

*Душанбе, Душанбе, Таджикистан*

*E-mail: [ushratova04@mail.ru](mailto:ushratova04@mail.ru)*

Сплавы алюминия с редкоземельными металлами нашли широкое применение в различных областях, в том числе промышленности. Известно, что увеличение прочности алюминия при легировании небольшими добавками лантаноидов (до 5%) дает возможность их использования в производстве высокопрочных проводов линии электропередач [1]. Необходимо подчеркнуть, что малые добавки РЗМ (не более 0,2 ат%) модифицируют структуру, нейтрализуют вредное влияние неметаллических примесей, значительно повышают механические и технологические свойства сталей и сплавов [1]. Поэтому, применение РЗМ будет всегда экономически оправданным.

В данной работе в качестве материала-основы выбран сплав эвтектического состава Al-1,8% Mn, легированный самарием в содержании от 0,01% до 0,05%. В работе были использованы нижеприведенные физико-химические методы анализа: микроструктурный анализ (оптический микроскоп NIKON SMZ 660), рентгенофазовый анализ (дифрактометр D2 Phaser).

В работе приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости ранее синтезированных и идентифицированных микроструктурным и рентгенофазовым анализами сплавов системы Al-Mn модифицированных самарием от 0,01% до 0,05%. Изучение теплофизических свойств методом монотонного нагрева позволило получить зависимость теплоёмкости сплавов данной системы от температуры. Получены уравнения зависимости энтальпии и энтропии, позволяющие вычислить их значения в интервале температур 298-450 К, проведён сравнительный анализ зависимостей энтальпии и энтропии от температуры данных сплавов.

### **Литература**

1. Сидельников А.С., Сидельников С.Б., Беязев С.В. и др. Применение процесса непрерывного литья и прокатки-прессования для получения изделий из алюминиевых сплавов системы Al-РЗМ и исследование их свойств. ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия.

**Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах вода –  
метансульфонат меди и вода – метансульфонат цинка**

**Финкельштейн Давид Ильич**

*Студент магистратуры*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: f.davidmgm@gmail.com*

Подробный анализ литературы показал, что информация о термодинамических свойствах солей метансульфоновой кислоты в литературе представлена фрагментарно. Целью настоящей работы стало изучение термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах  $\overline{H_2O - Zn(CH_3SO_3)_2}$  и  $\overline{H_2O - Cu(CH_3SO_3)_2}$ . Основными экспериментальными методами исследования стали термогравиметрия, статический метод давления насыщенного пара, денситометрия.

В настоящей работе получены экспериментальные данные о плотностях растворов метансульфоната цинка и меди в широком диапазоне концентраций при температурах 25 °С, 35 °С, 50 °С. Из данных по давлению пара воды рассчитаны концентрационные зависимости активности воды для растворов метансульфонатов меди и цинка. Показано, что в диапазоне от 10 °С до 35 °С температурной зависимости активности не наблюдается. Экспериментальные данные в совокупности с полученными ранее результатами по фазовым равновесиям «твердое – жидкость» в системах  $\overline{H_2O - Zn(CH_3SO_3)_2}$  и  $\overline{H_2O - Cu(CH_3SO_3)_2}$  использованы для параметризации термодинамических моделей систем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00958.

**Литература**

1. F. Charbonnier, «Thermal behavior of some compounds of methanesulfonic acid with transition metals,» *Thermochimica Acta*, т. 33, pp. 31-39, October 1979
2. M. Wang, «Thermal decomposition of metal methanesulfonates in air,» *J Therm Anal Calorim*, pp. 801-806, 8 May 2009.

## Влияние высокого гидростатического давления, температуры и среды на скорость Альдер-еновой реакции 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона с $\beta$ -пиненом

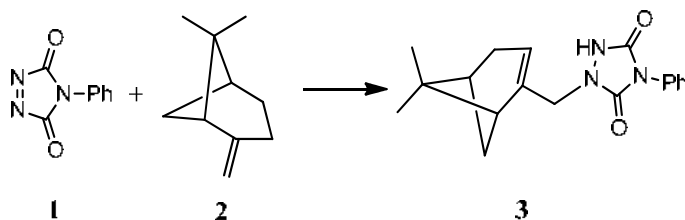
*Шулятьев А.А., Колесникова А.О.*

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Российская Федерация*

[chemistryalexey@rambler.ru](mailto:chemistryalexey@rambler.ru)

4-Фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион (**1**) содержит очень активную N=N связь и легко вступает в еновые реакции с субстратами, содержащими аллильный атом водорода. Эти реакции представляют как синтетический, так и механистический интерес. Широкое использование **1** в органическом синтезе обусловлено его возможностью вовлечения в огромное число легко протекающих количественных и селективных реакций с самыми разнообразными субстратами.

Ранее было доказано, что взаимодействие  $\beta$ -пинена (**2**) с **1** приводит к образованию аддукта **3** [1]. Однако количественные данные о протекании этой реакции отсутствовали.



В данной работе нами получены данные о влиянии температуры, растворителей и высокого гидростатического давления на скорость реакции **1** + **2**. Протекание еновой реакции **1** + **2** сопровождается большим тепловым эффектом ( $\Delta H_{\text{г-н}}(\mathbf{1+2}) = -159.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , 25 °С, 1,2-дихлорэтан). Сопоставление значений объема активации ( $\Delta V^\ddagger(\mathbf{1+2}) = -36.0 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ , этилацетат) и объема реакции ( $\Delta V_{\text{г-н}}(\mathbf{1+2}) = -30.4 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ , этилацетат) соответствует более компактному циклическому переходному состоянию по сравнению с ациклическим аддуктом реакции **3**. В ряду 9-ти растворителей скорость реакции **1** + **2** изменяется в 200 раз, но не за счет полярности растворителя.

### Литература

1. Adam W., De Lucchi O., Hill K. Reaction of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTAD) with bicyclic monoterpenes // Chem. Ber. 1982. V. 115. P. 1982-1989.

## Можно ли определить энтальпию плавления при температуре, отличной от температуры плавления?

**Ягофаров М.И., Нагриманов Р.Н.**

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

*Бутлерова, Казань, Россия*

[michaelyago@mail.ru](mailto:michaelyago@mail.ru)

Энтальпия плавления, как и энтальпии других фазовых переходов, в общем случае зависит от температуры. Для анализа величин энтальпий плавления соединений, плавящихся при различных температурах, необходимо иметь возможность привести их к одним условиям. Однако теплоёмкость переохлаждённой жидкости, необходимую для вычисления энтальпии плавления при температуре ниже температуры плавления  $T_m$ , редко можно зафиксировать. Недавно [1] для анализа температурной зависимости энтальпии плавления ароматических соединений между 298.15 К и  $T_m$  было применено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{soln}} H^{A/C_6H_6}(\text{cr}, 298.15\text{K}) - \Delta_{\text{soln}} H^{A/C_6H_6}(\text{l}, 298.15\text{K}) = \\ = \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H^A(T_m) + \sum \Delta_{\text{trns}} H^A(T_{\text{trns}}) + \int_{T_m}^{298.15} [C_p^A(\text{l}, T) - C_p^A(\text{cr}, T)] dT \end{aligned}$$

где  $\Delta_{\text{soln}} H^{A/C_6H_6}$  – энтальпия растворения соединения А в твёрдом (cr) или жидком (l) состоянии в бензоле,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H^A(T_m)$  – его энтальпия плавления при температуре плавления,

$\sum \Delta_{\text{trns}} H^A(T_{\text{trns}}) + \int_{T_m}^{298.15} [C_p^A(\text{l}, T) - C_p^A(\text{cr}, T)] dT$  – поправка энтальпии плавления от  $T_m$  к 298.15 К. Сопоставление экспериментальных данных по энтальпиям растворения ароматических соединений в бензоле при 298.15 К, плавления при  $T_m$  и теплоёмкостям в твёрдом и расплавленном состояниях показало, что теплоёмкость переохлаждённой жидкости лежит на линейном продолжении теплоёмкости расплава, а калориметрия растворения может быть использована как инструмент для определения энтальпии плавления при 298.15 К.

С другой стороны, для определения теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей была применена сверхбыстрая калориметрия. Исследования ряда ароматических соединений методом сверхбыстрой калориметрии подтверждают линейность температурной зависимости их теплоёмкостей в переохлаждённом жидком состоянии.

[1] Yagofarov M. I., Nagrimanov R. N., Ziganshin M. A., Solomonov B. N., New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperature and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part I // J. Chem. Thermodyn., 2018, V. 116, P. 152-158.

# ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ: НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ

## Жюри:

Председатель: д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна

Зам.председателя: д.х.н., в.н.с. Кузнецова Светлана  
Александровна

Секретарь: н.с. Смирнов Сергей Александрович

д.х.н., проф. Тишков В.И., д.х.н., в.н.с. Еремеев Н.Л.,  
д.б.н., с.н.с. Спиридонова В.А., д.х.н., с.н.с. Шпанченко О.В.,  
д.х.н., доц. Кудряшова Е.В., к.х.н., доц. Родина Е.В.,  
к.х.н., доц. Белогурова Н.Г., к.х.н., с.н.с. Белова А.Б.,  
к.х.н., с.н.с. Левашов П.А., к.х.н., асс. Чубарь Т. А.,  
к.х.н., м.н.с. Анашкин В.А.

**Исследование димерных наноконструкций на основе ДНК-аптамеров к тромбину структурными функциональными методами.**

***Алиева Р.Ш.***

*Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия*

*ruqiwa\_eva@mail.ru*

Аптамеры - перспективный класс узнающих элементов, обладающих высокой аффинностью и специфичностью к своей мишени, что делает их перспективными в терапии и в диагностике заболеваний.

Под термином «наноконструкция» подразумевается комплекс из нескольких олигонуклеотидов, которые связаны нековалентно и составлены из разных структурных модулей.

Для сборки ДНК-наноструктур требуются «замки», обеспечивающие специфические нековалентные взаимодействия между отдельными олигонуклеотидами. В случае ДНК известно несколько возможностей: образование двойных спиралей, тройных спиралей (триплексов), G-квадруплексов и i-мотивов.

В данной работе исследованы димерные наноконструкции, где в качестве замка выступают G-квадруплексы (15TBA-tttttGGtGGc, 15TBA-ttttGGGttttGGG, 15TBA-ttttGGGGttttGGGG).

Методами спектроскопии кругового дихроизма показана зависимость термической стабильности структуры от длины G блока в «замке» димерных аптамеров: температура плавления увеличивалась с увеличением длины блока G. Кроме того, температура плавления увеличивалась с повышением концентрации олигонуклеотидов, что, вероятно, связано с ростом вероятности сборки димера. Сходные корреляции наблюдались в функциональных тестах: время свертывания плазмы крови в тесте тромбинового времени было наибольшим в случае сборки наноконструкции в 1 mM растворе. Исходя из полученных данных, можно заключить, что необходима тщательная оптимизация условий сборки ДНК-наноконструкций.

В работе впервые изучена активность структуры при изменении температуры и концентрации.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 16-03-00136 по теме: "Нековалентная сборка аптамерных наноконструкций из G-квадруплексных модулей ДНК".



## Отбор аптамеров к рецептору эпидермального фактора роста (EGFR)

*Антипова О.М.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Москва, Россия*

*E-mail: antipovachem@gmail.com*

Аптамеры – это одноцепочечные короткие фрагменты ДНК или РНК, которые благодаря уникальной третичной структуре высокоспецифично связывают мишени. Аптамеры разрабатываются для большого количества мишеней, связанных с раковыми заболеваниями, и среди них важное место занимают белковые рецепторы на поверхности раковых клеток. Одной из перспективных мишеней для разработки аптамеров является рецептор эпидермального фактора роста (EGFR), уровень экспрессии которого повышен при многих видах рака.

Аптамеры получают методом, который получил название селективная эволюция лигандов экспоненциальным обогащением (англ. selective evolution of ligands by exponential enrichment (SELEX)). За последнее время разработано множество модификаций и вариантов выполнения этого метода, были получены аптамеры к EGFR. Однако, несмотря на высокую аффинность отобранных аптамеров ( $K_d = 1-10$  наномоль), их использование для диагностики и терапии раковых опухолей весьма затруднено, в том числе из-за того, что длина отобранных первичных аптамеров составляет 80 и более нуклеотидных звеньев. Именно поэтому задача создания анти-EGFR аптамера по-прежнему не решена. Ранее в нашей лаборатории был использован подход для выявления ключевых участков связывания и оптимизации структуры каркаса аптамеров к тромбину и гемагглютнину вируса гриппа. Настоящее исследование основано на применении анализа структурно-функциональных корреляций к уже известным EGFR-аптамерам и предполагает последующую тонкую настройку последовательностей указанных аптамеров.

Проведен анализ условий отбора, аффинности и функциональной активности известных аптамеров к EGFR: РНК и модифицированных РНК-аптамеров (J18, E03, E04, E07 [1,2], CL04 [3].), ДНК-аптамеров [4, 5, 6] и модифицированного ДНК-аптамера компании AptSci, Корея [7]. В рамках настоящей работы предложены структуры для отобранных ранее аптамеров к EGFR, на основании которых сделаны выводы о каркасных элементах и петлях, ответственных за связывание. Полученные данные позволят далее направленно изменять последовательность известных аптамеров к EGFR для получения минимальных консенсусных структурных элементов, подходящих для дальнейшего применения в диагностике и терапии.

1. Li N. et al., PLoS One, 2011;6(6)
2. Esposito C.L., et al. PLoS One. 2011; 6(9): e24071.
3. Wang DL, et al Biochem Biophys Res Commun. 2014 Oct 31;453(4):681-5.
4. Liu, Y. et al. Biol. Chem. 2009, 390, 137–144.
5. Tan Y, et al. Acta Pharmacol Sin. 2013 Dec;34(12):1491-8.
6. Wu, X et al. PLoS ONE 2014, 9, e90752.
7. [www.apt-sci.com/](http://www.apt-sci.com/)

**Разработка ферментативного метода количественного определения НАД<sup>+</sup> и НАДФ<sup>+</sup> в биологических экстрактах с помощью флуориметрической детекции**

**Артюхов А. В.<sup>1</sup>, Данилова Е. Ю.<sup>2</sup>, Зарубина С. А.<sup>2</sup>, Пометун А. А.<sup>3</sup>**

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, <sup>1</sup>факультет  
биоинженерии и биоинформатики и <sup>2</sup>химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт биохимии имени А.Н.Баха, Москва, Россия

E-mail: whitelord32br@gmail.com

Участвуя в окислительно-восстановительных реакциях и передаче сигнала, никотинамидадениндинуклеотид (НАД<sup>+</sup>) является одним из важнейших клеточных метаболитов. Предложенные ранее методы ферментативного определения НАД<sup>+</sup> обладают такими недостатками как обратимость катализируемой реакции и низкая аффинность ферментов к НАД<sup>+</sup> ( $K_m \sim 10^{-4}$  М). Эти недостатки отсутствуют у формиаатдегидрогеназы, катализирующей необратимую реакцию окисления формиата до CO<sub>2</sub> и связывающей НАД<sup>+</sup> с  $K_m$  0.012 мМ.

В данной работе формиаатдегидрогеназа *Ogataea parapolymorph* использована для флуориметрической детекции НАД<sup>+</sup> после его превращения ферментом в НАДН. По сравнению с используемой для ферментативного определения НАД<sup>+</sup> алкогольдегидрогеназой разработанный метод характеризуется высокой чувствительностью ( $\sim 10^{-12}$  моль), быстротой и устойчивостью к растворителям, применяемым для экстракции биологических образцов.

С помощью направленного мутагенеза также получена мутантная форма формиаатдегидрогеназы из *Pseudomonas sp.*, субстратная специфичность которой была смещена от НАД<sup>+</sup> к НАДФ<sup>+</sup>. Использование препарата данной формы фермента позволило количественно определить НАДФ<sup>+</sup> с чувствительностью  $\sim 10^{-12}$  моль.

Таким образом, проведенное исследование позволило разработать эффективный и высокоспецифичный метод измерения содержания никотинамидадениндинуклеотидов в растворах с низкой ( $10^{-9} - 10^{-7}$  М) концентрацией данных метаболитов без интерференции со стороны экстрагирующей метаболиты смеси.

Работа выполнена под руководством д.х.н. В.И.Буник (определение НАД) и д.х.н. В.И.Тишкова (получение и характеристика рекомбинантных форм формиаатдегидрогеназы с разной субстратной специфичностью к динуклеотидам).

**Окислительный стресс в *Escherichia coli*: роль 6S РНК в регуляции экспрессии генов**

**Банникова В.А.<sup>1</sup>, Елкина Д.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИИ ФХБ имени А.Н.Белозерского МГУ имени М.В.Ломоносова

E-mail: bannikova.valeria@yandex.ru

6S РНК *E. coli* является малой некодирующей РНК (нкРНК), способной связывать РНК-полимеразу и, тем самым, регулировать транскрипцию [1]. Известно, что в условиях дефицита питательных веществ клетки дикого типа *E. coli* имеют преимущество перед клетками с делецией гена 6S РНК ( $\Delta S$ ) [2], а в условиях щелочного стресса наблюдается обратная зависимость [3]. Согласно данным, ранее полученным в нашей научной группе, жизнеспособность мутантного штамма  $\Delta S$  заметно снижается в присутствии высоких концентраций перекиси водорода. Таким образом, изучение 6S РНК-зависимой регуляции экспрессии генов в стрессовых условиях является актуальной задачей, решение которой позволит глубже понять физиологическую роль этой нкРНК.

Целью исследования являлось установление влияния 6S РНК *E. coli* на экспрессию ряда белков окислительного стресса. Для этого методом количественной ПЦР (кПЦР) с обратной транскрипцией было оценено содержание мРНК 17 выбранных нами генов в штамме  $\Delta S$  и в клетках дикого типа. Были подобраны условия выделения и очистки общей РНК, проведения обратной транскрипции и кПЦР, подобраны референсные гены – *gyrA* и *gapA*. Для последующего доказательства влияния 6S РНК на эффективность транскрипции гена *ahpC*, кодирующего алкилгидропероксидредуктазу, была сконструирована плазмида, содержащая репортёрный ген (бета-галактозидазу) под контролем промотора *ahpC*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 14-24-00061).

**Литература**

1. Burenina, O.Y., Elkina, D.A., Hartmann, R.K., Oretskaya, T.S., Kubareva, E.A. Small Noncoding 6S RNAs of Bacteria // *Biochemistry*. 2015, №80(11). p. 1429–1446.
2. Cavanagh, A.T., Wassarman, K.M. 6S RNA, a global regulator of transcription in *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and beyond // *Annual Rev. Microbiology*. 2014, №68. p. 45–60.
3. Trotochaud, A.E., Wassarman, K.M. 6S RNA regulation of *pspF* transcription leads to altered cell survival at high pH // *Journal of Bacteriology*. 2006, №188(11). p. 3936–3943.

**Мультипараметрическая иммунохроматографическая тест-система для контроля микотоксинов в сельскохозяйственной продукции**

**Баршевская Л.В.<sup>1,2</sup>, Бартош А.В.<sup>1</sup>**

*e-mail: lubavkab@mail.ru, bartoshasya@yandex.ru*

<sup>1</sup> *Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр*

*«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Факультет биотехнологии и промышленной экологии,*

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

Контроль качества и безопасности сельскохозяйственной продукции является важной задачей, обеспечивающей продовольственную безопасность страны. Одним из факторов, наносящих серьезный ущерб агропромышленному комплексу, является контаминация пищевой продукции микотоксинами. Микотоксины, низкомолекулярные метаболиты плесневых грибов, обладают высокой токсичностью, тератогенными и онкогенными свойствами, что обуславливает востребованность средств их высокопроизводительного мониторинга. Совершенствование способов детекции и контроля данных соединений обеспечит значительный вклад в защиту здоровья населения.

Целью исследования является создание иммунохроматографической тест-системы (быстрых тест-полосок) для одновременного определения трёх микотоксинов: афлатоксина В1, охратоксина А и зеараленона. Иммунохроматографические тесты сочетают в себе высокую скорость анализа и низкую стоимость, что делает их оптимальным инструментом для быстрого скрининга большого количества образцов. Однако, для микотоксинов чувствительность данных методов часто бывает недостаточна.

Для преодоления этого ограничения, применена новая схема анализа. Специфические антитела, конъюгированные с наночастицами золота, были заменены комбинацией свободных специфических антител и вторичных (антивидовых) антител, конъюгированных с наночастицами золота. В результате, после контакта тест-полоски с пробой происходит двухступенчатое иммунохимическое взаимодействие - образование комплекса специфических антител с антигеном и его выявление конъюгатом антивидовых антител с окрашенной меткой. Этот подход позволяет снизить концентрацию специфических антител в системе, тем самым повышая чувствительность конкурентного взаимодействия. Использование окрашенного маркера как отдельного реагента дает возможность значительно повысить его концентрацию, а, следовательно, обеспечить высокую интенсивность окрашивания аналитических линий тест-полоски. Один общий проявочный реагент позволил провести детекцию сразу трех микотоксинов на одной тест-полоске. Предел обнаружения в растительных экстрактах составил 0.6 нг/мл, 1.0 нг/мл и 0.3 нг/мл для афлатоксина В1, охратоксина А и зеараленона соответственно, что отвечает требованиям Технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» 021/2011. Показано, что разработанные системы обеспечивают полноту выявления микотоксинов не ниже 90% при времени анализа 15 минут и возможности его проведения во внелабораторных условиях, что свидетельствует о перспективности предложенных подходов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2075.2017.4).

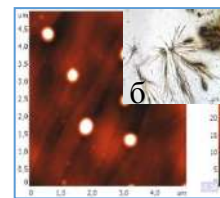
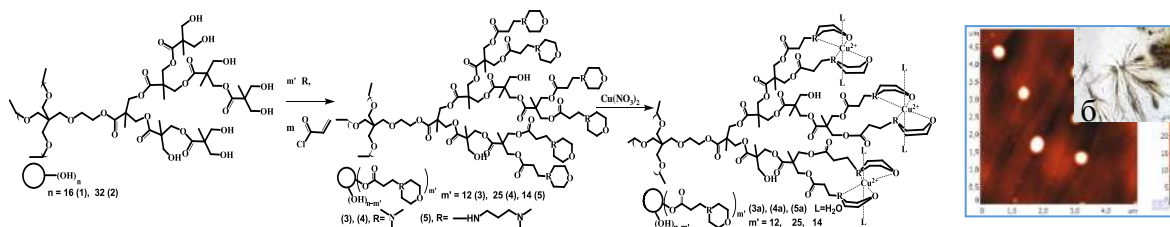
## Комплексообразование, самоорганизация и биологическая активность гиперразветвленных полиэфирополиморфолинов

Басалаев А.С., Ханнанов А.А.

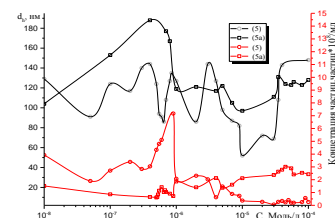
Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: ant14on@gmail.com

В работе получены гиперразветвленные полиэфирополиморфолины второй и третьей генераций (3-5) и их металлокомплексы (3а-5а), состав и строение которых подтверждены методами ЯМР, ИК, УФ-Вид, ЭПР- спектроскопии, элементного анализа и потенциометрии. Определено, что при насыщении координационных центров ионами меди искаженно тетраэдрическая геометрия переходит в октаэдрическую.



Методами АСМ и электронной микроскопии установлено, что на поверхности стекла соединения (3, 4) в тонких плёнках организуются в виде нескольких форм: везикулы ( $d \sim 30$  мкм), одиночные нитевидные структуры ( $d \sim 1$  мкм), скопление нитевидных структур шириной 124 мкм и высотой 48 мкм. Для металлокомплексов (3а, 4а) характерно скопление частиц различной формы ( $d = 1-6$  мкм и высотой до 0.4 мкм). Для водных растворов соединений (5, 5а) ( $10^{-8}-10^{-4}$  моль/л) методом NTA определены максимальные значения среднего гидродинамического диаметра (144 нм, 188 нм) и средней концентрации частиц в единице объема ( $7.17 \times 10^8$  частиц/мл и  $3.03 \times 10^8$  частиц/мл) для соединений (5) и (5а) соответственно. Изучена биохимическая активность соединений (3, 3а) в водных растворах в диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-9}-1 \times 10^{-3}$  моль/л по отношению к индуцируемой аспаргиновой протеиназе *Candida albicans* (SAP *C.alb*), субстратом протолитической активности фермента является гемоглобин. Установлено, что соединение (3) оказывает как ингибирующее, так и активирующее действие на SAP *C.alb*. Металлокомплекс (3а) в диапазоне концентраций —  $1 \times 10^{-9}-1 \times 10^{-6}$  моль/л ингибирует. Диско-диффузионным методом оценена фунгицидная и фунгистатическая активность соединений (3, 3а). Установлено, что соединения (3, 3а) проявляют активность по отношению к культурам *Penicillium* и *Paecilomyces*.



Данные NTA анализа по распределению  $d_h$  и концентрации частиц соединений (5) и (5а)

**Флуоресцентная детекция антител против препаратов условно патогенных грибов  
р. *Aspergillus* с использованием углеродных наночастиц**

**Богданов В.П.<sup>1</sup>, Саввина О.В.<sup>1</sup>, Шаронов Ш.Л.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Филиал МГУ имени М.В.Ломоносова в Душанбе, Душанбе, Таджикистан

*vb@thermo.chem.msu.ru*

Дешевизна, превосходные флуоресцентные свойства и малая токсичность по сравнению с неорганическими материалами породила значительный интерес научного сообщества к разработке и применению углеродных наночастиц (С-NP) в таких областях, как биомедицина и разработка флуоресцентных сенсоров [1].

Одним из наиболее распространенных методов сборки углеродных наночастиц является гидротермальная обработка растворов лимонной кислоты [1], с использованием которого в настоящей работе была получена серия образцов. Исходный раствор содержал 1 г лимонной кислоты, которую нейтрализовали этилендиамином (ЭДА) до pH = 7. Варьировали время синтеза (от 1 до 6 часов), температуру (от 110 до 200 °С) и концентрацию добавок (0.2–0.8 г) – малеиновый ангидрид, сахароза, лактоза, хитозан и др. олигосахаридов. Полученные растворы С-NP были очищены центрифугированием с последующим диализом супернатанта.

Растворы углеродных наночастиц демонстрировали концентрационно-независимую люминесценцию с широким (FWHM = 100 нм) максимумом в области 440–450 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 355$  нм). Квантовый выход (КВ) флуоресценции варьировался от 6 до 77% в зависимости от способа синтеза С-NP. Оптимальные параметры синтеза были подобраны для максимизации КВ (добавка 0.4 г сахарозы, температура 130°С, продолжительность - 3 часа). Полученные С-NP использовали как маркеры для определения антител на олигосахариды, которые являются частью поверхностных антигенов патогенных грибов рода *Aspergillus*.

*Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60717X0185).*

1. Wang Y., Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications // J. Mater. Chem. C. 2014. Vol. 2, № 34. P. 6921.

**Гомогенный хемилюминесцентный метод детекции на основе эффекта  
аллостерической активации ППДНКзима**

**Бодулев О.Л., Грибас А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [bodulevoleg@mail.ru](mailto:bodulevoleg@mail.ru)*

Разработан метод детекции на основе эффекта аллостерической активации пероксидаза-подобного ДНКзима (ППДНКзима), применимый для анализа нуклеиновых кислот и ионов ртути (2+). Зонд для анализа микроРНК-141 содержал фрагмент ППДНКзима и ковалентно связанный с ним олигонуклеотид, комплементарный аналиту. Взаимодействие олигонуклеотида с фрагментом ППДНКзима изменяет структуру G-квадруплекса, уменьшая его пероксидазную активность. В присутствии микроРНК-141 взаимодействие разрушается, в результате чего структура G-квадруплекса восстанавливается и активность ППДНКзима, измеренная хемилюминесцентным методом, увеличивается. Предел обнаружения и линейный диапазон (ПО и ЛД) составили 0,1 нМ и 0,5-100 нМ. Чувствительность -  $80000 \text{ нМ}^{-1}$ . Коэффициента отклонения (CV) - меньше 3%. Продемонстрирована высокая специфичность метода. При анализе определения ионов ртути (2+) были использованы два зонда. Зонд 1 состоял из ППДНКзима, объединенный с олигонуклеотидной последовательностью, которая комплементарна последовательности зонда 2. При взаимодействии зондов с образованием дуплекса каталитическая активность ППДНКзима повышалась. При замене некоторых нуклеотидов в зондах на тимины (Т) так, чтобы Т зонда 1 находился напротив Т зонда 2, нарушение комплементарности приводит к снижению энергии взаимодействия зондов и снижению каталитической активности ППДНКзима. За счет того, что ионы ртути  $\text{Hg}^{2+}$  могут стабилизировать дуплексы, содержащие Т-Т пары, формируя комплексы  $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$ , добавление ионов ртути к смеси зондов 1 и 2 приводило к формированию стабильного ДНК дуплекса и повышению каталитической активности ППДНКзима. Данный эффект был использован как индикаторная реакция для определения ионов ртути. Метод анализа имел следующие аналитические параметры: ПО и ЛД составили 12 нМ и 12-600 нМ, соответственно. Коэффициент отклонения (CV) - меньше 3%. Показана также высокая специфичность разработанного метода.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Сахарову И.Ю., а также благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (17-14-01042).

**Разработка стимул-чувствительных липосом для высвобождения  
высокомолекулярных соединений**

***Ванзаракиаева С. Ч.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: saryuna.v@gmail.com*

Одной из перспективных и хорошо изученных форм контейнера для доставки лекарственного препарата являются липосомы и мицеллы. Данный тип контейнеров позволяет доставлять как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы разного размера, но при этом одним из значимых недостатков является медленное, а порой полное отсутствие высвобождения активных молекул (в особенности, высокомолекулярных соединений - ВМС). С данной целью применяют стимул-чувствительные липосомы, которые реагируют на изменения pH среды, температуры, воздействию света и магнитного поля. Преимуществом магнитного поля является его высокая проникающая способность. В качестве посредника между магнитным полем и наноконтейнером выступают магнитные наночастицы (МНЧ). В данной работе мы разрабатываем новый подход к упрощению и улучшению высвобождения препарата для липосомальных контейнеров с МНЧ, а именно магнетита, покрытого золотом, под действием низкочастотного ПМП. Мы полагаем, что при действии НЧ ПМП преобладает релаксация по Брауну, приводящая к механическому вращению наночастиц и разупорядочиванию мембраны липосом. Целью данной работы является разработка магнитных липосом с загруженным ингибитором и изучение его высвобождения под действием низкочастотного ПМП.

В данной работе липосомы получали путем гидратации липидной пленки с последующей гомогенизацией с помощью экструзии. Загрузку ингибитора провели методом многократного замораживания и размораживания липосом. Иммобилизацию МНЧ на липосомах провели двумя методами – ковалентным и электростатическим. Образцы анализировали методом динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, биохимическим анализом (определение концентрации белка), спектрофотометрически (кинетика подавления ферментативной реакции с альфа-химотрипсином). Подобраны параметры ПМП (110 Гц, 90 мТл), при которых наблюдается максимум высвобождения ингибитора. По данным ИК-спектроскопии наблюдается сдвиг пика валентных колебаний  $\text{CH}_2$ - группы в высокочастотную область, что указывает на повышение степени гидратации мембраны. Следует отметить, что для электростатически сорбированных частиц эффект поля был выше. Наблюдаемый эффект мы объясняем «разупорядочиванием» липидного бислоя.



**Изменение константы Михаэлиса  $\text{NAD}^+$ -зависимой формиатдегидрогеназы из бактерий *Staphylococcus aureus* методом сайт-направленного мутагенеза.**

**Виролайн Т. С., Каргов И.С.**

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт Биохимии им. А.Н. Баха ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

E-mail: virolainen.ts@gmail.com

$\text{NAD}^+$ -зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2, ФДГ) широко распространена в природе. При неблагоприятных условиях,  $\text{NADH}$ , полученный в результате действия ФДГ, выступает в качестве дополнительного источника электронов, необходимого для клеточного дыхания. В подтверждение этому, в условиях стресса обнаруживается повышенное содержание ФДГ, в том числе в биопленках, которые образуют микроорганизмы для усиления устойчивости по отношению агрессивной окружающей среде. Также данный фермент имеет важное практическое применение в тонком органическом синтезе в качестве биокатализатора реакции регенерации  $\text{NADH}$ . Необходимым условием использования ФДГ является высокая каталитическая эффективность фермента, а также высокая температурная стабильность. Таким образом, изучение ФДГ представляет собой как фундаментальный, так и практический интерес. В нашей лаборатории проводятся систематические исследования ФДГ из различных источников. В данный момент предметом детального изучения является ФДГ из патогенных бактерий *Staphylococcus aureus*. Ранее в нашей лаборатории ген этого фермента был клонирован и экспрессирован в клетках *E. coli*.

Проведенные ранее в нашей лаборатории эксперименты показали, что ФДГ из *S. aureus* (SauFDH) обладает высокой температурной стабильностью. Недостатком данного фермента являются высокие значения констант Михаэлиса по  $\text{NAD}^+$  и формиату по сравнению с ФДГ из других организмов. В нашей лаборатории проводятся исследования, целью которых является улучшение кинетических параметров SauFDH.

По результатам анализа структуры ФДГ дикого типа из *S. aureus* и компьютерного моделирования мутантных форм выявлены перспективные остатки: Pro219, His246, Phe194, Val119, Tyr217 и получены мутантные ферменты с заменами этих положений. Были изучены их каталитические свойства и температурная стабильность. При этом было достигнуто снижение  $K_m$  по  $\text{NAD}^+$  в 4 раза путем введения замены F194V.

Авторы выражают благодарность руководителю проекта д.х.н., проф. Тишкову В.И.<sup>1,2</sup> и к.х.н. Пометун А.А.<sup>2</sup>

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 16-14-00043.

**Исследование содержания крахмала и белков в образцах зерна пшеницы  
различными методами.**

***Волкова М.В.***

*Тверской государственный университет*

*Химико-технологический факультет, г. Тверь, Россия*

*E-mail:volckova.wmariaw@yandex.ru*

Зерно с высоким содержанием белка, клейковины и крахмала широко используется в пищевых целях. Для каждого вида сырья нужно высокобелковое зерно или, наоборот, обогащенное крахмалом или маслами. Поэтому столь дифференцированы методы оценки его качества. Представленная работа посвящена исследованию гидролизуемости крахмала и белков зерна пшеницы.

Проводились различные исследования: определение сырого протеина методом Кьельдаля [1], определение крахмала йодометрическим методом [2], определение содержания белка и крахмала в зерне пшеницы методом ИК спектроскопии.

Проанализировано содержание крахмала и белков в зерне четырех сортов озимой и яровой пшеницы, выращенных в 2017 году в центральной России. Содержание белка определялось в зерне пшеницы выращенных в Самарской, Рязанской и Тверской областях. Минерализацию органического вещества проводили концентрированной серной кислотой. Сырой протеин определялся на двух образцах каждого вида. Максимальное количество белка сформировалось у сорта озимой пшеницы, выращенной в Тверской области (14%) и у сорта яровой пшеницы выращенной в Саратовской области (14%). Это свидетельствует о высоких потенциальных возможностях сортов в формировании величины данного признака.

С помощью БИК-анализатора получены спектральные данные образцов, а именно сырого протеина и крахмала. Для исследования твердых образцов в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне использовался анализатор NIRSystems 4500. При сравнении результатов, полученных при обработке спектральных данных и данных, полученных в результате исследований по выше перечисленным методикам выявлен небольшой коэффициент корреляции, что говорит о достаточно точных данных анализа.

### **Литература**

1. Филиппов М.А., Тужикова Т.О. Некоторые аспекты сырого протеина // Лабораторная практика. 2012. №3. С 85-90.
2. Жеребцов Н.А., Руадзе И.Д., Особенности кислотного и ферментативного гидролиза крахмала //Вестник Воронежского университета. №1. 2012. С. 55-68.

## **Синтез и свойства хитозан-полинитроксидов**

***Демьяченко И.В.***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: idemyachenko@gmail.com*

Хитозан представляет собой нетоксичный, биосовместимый и биоразрушаемый полисахарид, обладающий антиоксидантными, антибактериальными, противоопухолевыми и иммуностимулирующими свойствами [1]. Амфифильные хитозаны представляют интерес в качестве молекул-транспортеров для генной инженерии, целенаправленной доставки лекарств, антибактериальных агентов, антиоксидантов. Циклические нитроксиды являются стабильными радикалами, парамагнетизм и редокс-свойства которых обеспечивают им широкое применение в химии, физике и биологии [2]. Исследования биологической активности *in vitro* и *in vivo* показывают способность нитроксильных радикалов защищать ткани от ионизирующего излучения и от повреждений, вызванных ишемией/реперфузией, подавлять опухолевый рост, контролировать гипертензию, улучшать химиотерапевтические свойства известных противоопухолевых соединений. Поэтому цель работы - создание новых материалов, объединяющих полезные свойства хитозана и нитроксильных радикалов. В работе впервые синтезированы водорастворимые при физиологическом pH низкомолекулярные хитозан-полинитроксиды (ХПН), различающиеся молекулярным весом полисахаридного остова и редокс-свойствами присоединенных нитроксидов, и изучено их влияние на нормальные и опухолевые клетки. Кроме того получены амфифильные ХПН, применение которых к биологическим объектам планируется в дальнейшем.

Изучены цитотоксические свойства ХПН и соответствующих низкомолекулярных нитроксидов по отношению к нормальным (Vero) и опухолевым клеткам (HeLa, A172 и HepG2). Найдено, что ХПН обладают большей цитотоксичностью по отношению к опухолевым, чем к нормальным. Это дает основания ожидать дополнительного преимущества при планируемом использовании ХПН в составе наноструктур для целенаправленной доставки противоопухолевых лекарств.

### **Литература**

- [1] Sarmiento B, das Neves J. Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: delivery, targeting and polymer therapeutics, John Wiley & Sons; 2012.
- [2] Karoui H, Moigne FL, Ouari O, Tordo P. Nitroxide Radicals: Properties, Synthesis and Applications // Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. John Wiley & Sons; 2010. p. 173-229.

**Синтез капсул на основе гибридных наночастиц магнетит-золото и исследование влияния на них магнитного поля**

*Ерёмин А.А.*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

*Студент 1 курса*

*andreyeremin9903@gmail.com*

Одним из наиболее интересных объектов с точки зрения применения в биомедицине являются магнитные наночастицы (НЧ), которые, благодаря своим уникальным свойствам, могут использоваться как системы доставки лекарств, контрастные агенты в магнитно-резонансной томографии, а так же для лечения онкологических заболеваний методом гипертермии. Создание гибридных структур на основе магнитных НЧ и НЧ благородных металлов (в том числе, золота) обеспечивает дополнительные преимущества, такие как возможность одновременного введения двух типов лигандов на поверхность НЧ, комбинация магнитной гипертермии с фототермальной терапией и т.д. Сборка магнитных НЧ в так называемые капсулы, или коллойдосомы, позволяет увеличить загрузку лекарства по сравнению с одиночными НЧ, а также осуществлять его контролируемый выпуск при помощи внешнего магнитного поля.

В связи с этим, целью данной работы является синтез капсул на основе гибридных НЧ магнетит-золото с последующей загрузкой лекарственным препаратом, а так же исследование влияния магнитного поля на его высвобождение.

В результате разложения пентакарбонила железа в дифениловом эфире в присутствии тетрахлоораурата водорода были синтезированы НЧ магнетит-золото размером  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $13 \pm 1$  нм и Au  $5 \pm 1$  нм, стабилизированные олеиновой кислотой. Далее НЧ собирались в капсулы на основе поливинилового спирта (ПВС) молекулярной массой 46 кДа, параллельно осуществлялась загрузка противоопухолевым препаратом доксорубицином. Итоговое содержание доксорубина, определенное методом спектрофотометрии, составило 0.12 мкг лекарства на 1 мг НЧ.

Для изучения возможности контролируемого высвобождения доксорубина, капсулы с загруженным лекарственным препаратом подвергались воздействию переменного магнитного поля, частота которого варьировалась от 410 до 3150 Гц, амплитуда 8 до 129 мТ, время действия 5 до 15 минут. Выход доксорубина детектировали по увеличению интенсивности его флуоресценции в водном растворе по сравнению с исходным сигналом в гидрофобной среде капсул. В ходе экспериментов были подобраны оптимальная частота, амплитуда и время приложения магнитного поля, после действия которого интенсивность флуоресценции раствора капсул увеличивалась на 23,5%, а именно 410 Гц, 129 мТл и 10 мин, соответственно.

Таким образом, можно заключить, что синтезированные капсулы являются чувствительными к воздействию переменного магнитного поля с точки зрения высвобождения загруженного в них доксорубина. Наиболее вероятная причина высвобождения лекарства – разрушение/ разупорядочение структуры капсул в результате вращения наночастиц под действием магнитного поля.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям асп. 3 г/о, м.н.с. Ефремовой М.В. и д.х.н., проф. Клячко Н.Л. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ № 14-13-00731 и РФФИ № 17-54-33027 ОНКО\_a.

**Наноассоциаты производного каликсрезорцинарена с метокси  
поли(этиленгликолевыми) фрагментами для доставки лекарственных средств**

**Ермакова А.М.**

*Казанский Федеральный Университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань*

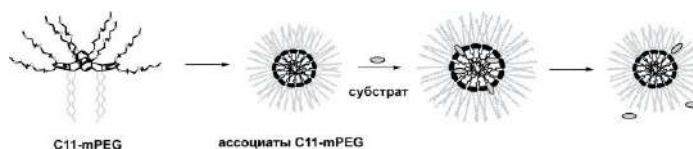
*Институт Органической и Физической химии А. Е. Арбузова, КазНЦ, РАН, Казань, РФ*

*E-mail: alinaermakova135@gmail.com*

Наноконтейнер – устройство, доставляющее биологически активные соединения в целевые клетки организма. Одной из актуальных проблем современной терапии является разработка новых низкотоксичных систем доставки лекарственных средств, повышающих растворимость, биосовместимость и стабильность лекарственных субстратов, имеющих подходящие размеры, увеличивающих время циркуляции лекарственных субстратов в организме и имеющих стимул-отзывчивые свойства.

Одним из потенциальных способов повышения концентрации целевого субстрата в наноконтейнере является использование в их составе синтетических рецепторных молекул, в частности, амфифильных каликсрезорцинаренов. При этом открытым остается вопрос о безопасности применения таких систем *in vivo*. Для создания подобных наноконтейнеров было решено объединить свойства амфифильного каликсрезорцинарена для увеличения растворимости водонерастворимых лекарственных субстратов, а также такого биосовместимого полимера, как поли(этиленгликоль) для уменьшения токсичности наноконтейнера, усиления растворимости, обеспечения стабильности системы в растворе и предотвращения преждевременного выхода и биodeградации лекарственного субстрата.

В ходе работы нами осуществлён синтез производного тетраундецилкаликсрезорцина C11-mPEG, функционализированного метокси-полиэтиленгликольными группами по верхнему ободу, характеризующееся низкой гемотоксичностью. Полученное соединение охарактеризовано комплексом физических и физико-химических методов. Изучены его параметры самоассоциации, гемолитическая активность, а также показана инкапсуляция гидрофобных биологически активных субстратов (доксорубицина, кверцетина, Оранжевый OT) в ассоциаты C11-mPEG.



**Гибридные наночастицы магнетит-золото как бифункциональные агенты для диагностики и терапии заболеваний молочной железы**

***Ефремова М.В.<sup>1</sup>, Наленч Ю.А.<sup>2</sup>, Гифер П.К.<sup>3</sup>, Бараковская И.А.<sup>4</sup>***

*<sup>1</sup> аспирант, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; <sup>2</sup> аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; <sup>3</sup> студент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; <sup>4</sup> студент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail: [efremova33@mail.ru](mailto:efremova33@mail.ru)*

В данной работе были получены димерные наночастицы (НЧ) магнетит-золото различной формы в диапазоне размеров 5-30 нм, обладающие двумя функциональными поверхностями, выраженными магнитными свойствами, низкой токсичностью и дающие возможность модификации широким спектром органических лигандов, в том числе специфичных к определенным типам клеток. Исследуемые НЧ проявляют дозозависимую цитотоксичность, не вызывают усиление продукции активных форм кислорода, преимущественным механизмом клеточной гибели является некроптоз. НЧ магнетит-золото поглощаются клетками благодаря конститутивному эндоцитозу. При введении НЧ здоровым лабораторным животным, во всех случаях наблюдается преимущественное накопление НЧ в органах ретикулоэндотелиальной системы (РЭС), а именно в печени и селезенке. При изучении распределения НЧ в организме лабораторных мышей с привитыми им опухолями молочной железы 4Т1, на уровне 3,5-4 мкг Au/г ткани обнаружено пассивное накопление НЧ в опухолях. С использованием метода МРТ выявлено накопление гантелевидных НЧ магнетит-золото в привитых лабораторным мышам опухолях молочной железы 4Т1.

Полученные образцы магнитных наночастиц могут быть использованы для адресной доставки лекарств в опухолевые клетки молочной железы, а также для визуализации ее опухолей методом МРТ, в том числе, при пассивном накоплении. Исследуемые наночастицы являются перспективной моделью для использования в качестве тераностических препаратов, сочетающих в себе как терапевтический, так и диагностический потенциал.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.х.н., проф. Клячко Н.Л. и д.х.н., проф. Мажуге А.Г., а также к.б.н. Гараниной А.С., к.м.н. Науменко В.А., к.х.н. Абакумову М.А. и к. ф.-м.н. Савченко А.Г. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01232 (синтез димерных НЧ магнетит-золото и изучение МРТ-контрастных свойств), а также при поддержке гранта РНФ № 14-13-00731 (влияние переменного магнитного поля).

**Синтез комплексов железа (III) с фульвокислотами и исследование их накопления в клетках лейкоза**

***Жиркова А. М.***

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*Химический факультет*

*zhirkova\_am@mail.ru*

Одной из актуальных проблем на сегодняшний день является проблема железодефицитной анемии. Она возникает вследствие хронических заболеваний, как осложнение при онкологии а так же при беременности. И хотя человечеству известны препараты, помогающие восполнить дефицит железа в организме, они являются достаточно дорогими и не всегда эффективными. Нами был изучен принцип действия таких препаратов и предложен альтернативный состав включающий комплекс железа с фульвокислотами.

В ходе работы синтезированы комплексы железа (III)  $\text{Fe}^{3+}$  с фульвокислотами (ФК), выделенными из грунтовых вод. Методика синтеза заключалась в прибавлении к дегазированному раствору ( $C = 50$  г/л) ФК раствора  $\text{FeCl}_3$  в качестве источника  $\text{Fe}^{3+}$ . Синтез (соотношение ФК:Fe 0,2) проводился в инертной атмосфере аргона при постоянном перемешивании 24 часа без доступа света. Далее раствор центрифугировали и определяли концентрацию ионов железа методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Следующим этапом нашей работы был опыт на клетках лейкозы. Его целью являлось сравнение степени поглощения клетками коммерчески доступного препарата Феррум Лек и полученного нами комплекса железа (III) с фульвокислотами. Клетки были разделены на две серии: к одной прибавлялся Феррум Лек, а к другой полученный нами комплекс. После чего клетки инкубировались при временных интервалах 5, 15, 25, 30, 35 минут. Далее отбирался надклеточный раствор, и клетки разрушали действием дистиллированной воды. После чего определяли количества железа, которое клетки успели поглотить. По результатам проведённых опытов показано, что комплекс железа (III) с фульвокислотами накапливается лучше, чем Феррум Лек, что делает его перспективным объектом исследования в контексте синтеза лекарств для борьбы с железодефицитной анемией.

Автор выражает благодарность руководителям работы – д.х.н Перминовой И.В и к.х.н. Воликову А.Б. а также д.м.н. Штилю А.А.

**Конъюгаты хлорамфениколамина с фрагментами антимикробного пептида  
онкоцина как инструмент для изучения рибосомного туннеля**

***Завьялова С.А., Хайруллина З.З.***

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ*

*zavialovasofi@gmail.com*

Рибосомный туннель (РТ) является важным структурным элементом рибосомы, который катализирует синтез полипептида и обеспечивает выход синтезируемой цепи из рибосомы. С помощью рентгеноструктурного анализа и криоэлектронной микроскопии было показано, что РТ представляет собой динамическую систему, где стенки РТ контролируют аминокислотную последовательность перемещающегося вдоль них полипептида. Иногда полипептидная цепь вступает в сильное взаимодействие со стенками РТ, что приводит к остановке трансляции. В РТ расположены сайты связывания многих антибиотиков, и, как следствие этого, модификации нуклеотидов рРНК и аминокислотных остатков белков, формирующих стенки РТ, приводят к возникновению бактериальной устойчивости к этим антибиотикам. Одним из подходов к изучению механизмов регуляции трансляции, является создание соединений на основе рибосомных антибиотиков, содержащих аминокислотные и пептидные остатки. В данной работе синтетическим путем 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 методом статического моделирования. Получение конъюгатов включало гидролиз хлорамфеникола до хлорамфениколамина; синтез пролина, модифицированного по иминогруппе *трет*-бутиловым эфиром янтарной кислоты; получение защищенных пептидных фрагментов онкоцина, содержащих модифицированный N-концевой остаток пролина, удаление *трет*-бутильной защиты с последующей конденсацией продукта с хлорамфениколамином. Способность конъюгатов хлорамфениколамина с фрагментами онкоцина формировать комплексы с рибосомой была изучена по вытеснению флуоресцентного производного эритромицина из его комплекса с рибосомами *E.coli*. Антибактериальная активность проверена в двойной репортерной системе pDualrep2.



## **Влияние полиамидоамин (РАМАМ) дендримеров на систему коагуляции крови**

**Иванова Е.М.**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*ivanova.liza@gmail.com*

**Введение.** Благодаря таким уникальным свойствам как монодисперсность, наличие внутренних полостей и функциональных групп на поверхности, РАМАМ дендримеры поколений (G4-G7) все чаще используются для доставки лекарств. Катионные РАМАМ дендримеры высоких поколений цитотоксичны, о биобезопасности анионных РАМАМ не достаточно данных. В кровотоке дендримеры могут взаимодействовать с клетками и белками крови. Однако влияние РАМАМ дендримеров на систему гемостаза мало изучено.

**Цель.** Изучение влияния катионных и анионных РАМАМ дендримеров низких поколений на основные компоненты системы коагуляции.

**Результаты.** Показано, что и катионные (G1-G3), и анионные (G1.5-G3.5) дендримеры практически не вызывают гемолиз эритроцитов до концентрации 0.8 мМ. Для сравнения влияния заряда РАМАМ дендримеров на основные компоненты системы коагуляции использовали катионный G3 и анионный G2.5, имеющие на поверхности 32 заряженные группы и близкие диаметры (~3.6 нм). По сравнению с G2.5, G3 агрессивно влияет на полный гемостатический потенциал плазмы. Рост концентрации G3 до 0.8 мМ снижает скорость образования фибрина (Fn) и его количество в плазме, а рост концентрации G2.5 мало влияет на количество Fn, но незначительно ускоряет коагуляцию и замедляет фибринолиз. G3 полностью подавляет генерацию тромбина (Tb) из протромбина в плазме при 0.05 мМ, а ингибирующий эффект G2.5 наблюдается при более высоких концентрациях. Показало, что G3 незначительно повышает амидазную активность Tb (по S-2238), а G2.5 конкурентно ингибирует активный центр Tb ( $K_i=0.7$  мМ). Оба дендримера в разной степени снижают активность фактора Ха и увеличивают тромбиновое время. Однако G3 значительно увеличивает, а G2.5 практически не влияет на протромбиновое время. Изучение CD спектра фибриногена (Fg) показало, что G3, в отличие от G2.5, влияет на его структуру. Анализ изменения Z-потенциала Fg с ростом концентрации двух дендримеров показал, что молекула Fg содержит около 10 сайтов связывания с G3 и слабо связывается с G2.5.

**Выводы.** Катионные РАМАМ дендримеры, ингибируя генерацию тромбина и изменяя структуру Fg, значительно подавляют коагуляцию. Анионные РАМАМ дендримеры, меньше влияющие на систему коагуляции, могут быть использованы в качестве носителей лекарств.

**Синтез конъюгатов фосфорилгуанидиновых олигонуклеотидов с векторными пептидами и изучение их биологической активности**

**Ильина А.М.**

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*a.ilina1@g.nsu.ru*

На сегодняшний день антисмысловые олигонуклеотиды нашли применение в медицине для лечения некоторых генетических заболеваний. Однако широкое применение многих производных олигонуклеотидов как терапевтических препаратов сдерживает их недостаточное проникновение в клетки и, как следствие, невысокая биодоступность и невыгодная фармакокинетика. Одним из решений этой важной проблемы современной молекулярной медицины является использование конъюгатов олигонуклеотидов с т.н. векторными пептидами (англ. cell penetrating peptide, CPP). Конъюгация олигонуклеотидов с векторными пептидами, как правило, приводит к значительному возрастанию биологической активности полученных конъюгатов по сравнению со свободными (неконъюгированными) олигонуклеотидами за счет улучшенной доставки в клетки. Наилучшие результаты конъюгация с пептидами приносит в случае незаряженных аналогов нуклеиновых кислот – пептидно-нуклеиновых кислот (ПНК) и фосфордиамидных морфолиновых олигонуклеотидов (ФМО), которые в последнее время интенсивно исследуются как потенциальные антибактериальные агенты нового поколения, способные оказывать эффективное воздействие на штаммы патогенных бактерий, устойчивые к традиционным антибиотикам.

В данной работе получены конъюгаты векторных пептидов Ac-(RFF)<sub>3</sub>XG-OH и P<sub>16</sub>ba с новыми аналогами РНК – фосфорилгуанидиновыми олиго-2'-О-метилрибонуклеотидами (2'-ОМе ФГО) с незаряженным сахарофосфатным остовом. Для анализа и очистки синтезированных конъюгатов разработана оригинальная методика на основе денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле.

Показано, что полученный конъюгат ФГО ингибировал рост культуры *Mycobacterium tuberculosis*, в то время как свободный ФГО не оказывал заметного антибактериального действия.

*Автор благодарит РФФИ за финансовую поддержку (грант № 16-03-01055). Синтез модифицированных олигонуклеотидов проводился за счет гранта РНФ № 15-15-00121.*

**Магнитолипосомы для направленной доставки фотосенсибилизаторов  
хлоринового ряда**

**Ильичева Н.С.<sup>1</sup>, Марнаутов Н.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия  
e-mail: ili4eva-natasha@yandex.ru

На сегодняшний день одним из перспективных направлений в области адресной доставки лекарственных средств, в частности фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии, является разработка наноконтейнеров на основе магнитоуправляемых липосом (МЛ). Данные носители могут обеспечить эффективную доставку лекарственных веществ [1].

В качестве ФС были выбраны производные хлорина  $e_6$ , которые в силу своей низкой растворимости в воде будут включаться в липидный бислой МЛ. Магнитные наночастицы (МНЧ) были получены методом соосаждения, также называемым метод Массарта [2]. Структуру и размер подтверждали методом ПЭМ. Средний размер МНЧ составляет  $12 \pm 4$  нм.

Для получения МЛ был выбран традиционный метод дегидратации/регидратации, где регидратацию липидной пленки осуществляли водной суспензией МНЧ. В качестве липида для получения МЛ был использован соевый фосфатидилхолин (ФХ). Для получения устойчивой суспензии МЛ с биосовместимым размером не более 200 нм экспериментально было подобрано оптимальное массовое соотношения МНЧ:ФХ равное 1:12,5. При данном соотношении были получены МЛ с размером  $160 \pm 10$  нм. Размер частиц определяли методами ДСР и ПЭМ. Частицы представляют собой магнитное ядро, окруженное липидным бислоем. При получении МЛ, содержащих производное хлорина  $e_6$ , добавление хлорина осуществляли на стадии получения липидной пленки. В результате эксперимента полученные частицы с включенным ФС, где массовое соотношения ФХ:МНЧ:ФС равно 60:4:1, имели размер около 200 нм.

**Литература**

1. Peng H., Zhiming L., Jing L., et al. Photosensitizer-conjugated magnetic nanoparticles for in vivo simultaneous magnetofluorescent imaging and targeting therapy //Biomaterials – 2011. - V.32. - P. 3447-3458.
2. Марнаутов Н.А., Комиссарова Л.Х., Татиколов А.С. и др. Разработка оптимального способа получения однородных по химическому составу и размерам наночастиц магнетита для биомедицинских целей // Успехи современного естествознания - 2017 - № 6. - С. 23–27.

### **Поиск синергизма действия антикоагулянтов.**

***Исупова Ю.О.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: gwcs.julia2@gmail.com*

При запуске каскада коагуляции в плазме крови человека происходит последовательная протеолитическая активация нескольких белковых факторов, в результате чего образуется тромбин - фермент, отвечающий за образование тромба. Кроме того в плазме присутствуют ферменты, основной функцией которых является инактивация белковых факторов, к ним относится антитромбин III. Ингибирование любого из факторов или усиление работы антитромбинов ведет к замедлению работы каскада коагуляции. В данной работе был проведен поиск синергизма действия между РНК-аптамером RB006, ингибитором IXa фактора, бемипарином натрия, усиливающего ингибирующее действие антитромбина III, и ДНК-аптамером RA-36, ингибитором тромбина.

Образование тромбина было оценено в тесте, суть которого заключается в определении концентрации фермента по гидролизу его флуорогенного субстрата. Аналитическим сигналом в исследовании является интенсивность флуоресценции. С помощью калибровочного набора с разными концентрациями тромбина была построена градуировочная зависимость, связывающая интенсивность флуоресценции с концентрацией тромбина. В результате, возможно определение концентрации тромбина в режиме реального времени.

В ходе эксперимента в плазму крови человека добавляли разные сочетания ингибиторов и выявляли закономерные изменения. Результаты эксперимента показали, что комбинация ДНК-аптамера RA-36 и бемипарина натрия оказывает в несколько раз большее ингибирующее действие, чем ожидалось исходя из предположении аддитивности действия ингибиторов. В остальных возможных сочетаниях RA-36, RB006 и бемипарина натрия подобного эффекта не наблюдалось, ингибирующая активность являлась суммой эффектов каждого ингибитора по отдельности без проявления синергизма. Полученные результаты перспективны для создания комбинированных лекарственных средств антикоагулянтного действия.

**Поиск и исследование новых эффекторов неорганической пирофосфатазы из  
*Mycobacterium tuberculosis***

**Карпов П.П., Романов Р.С.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: karpov\_paul@hotmail.com*

Несмотря на многочисленные исследования, туберкулез, вызываемый *Mycobacterium tuberculosis*, и по сей день является опасным заболеванием, приводящим к гибели большого числа людей. В связи с появлением новых резистентных штаммов *M. tuberculosis* многие лекарственные препараты становятся неэффективными. Поэтому поиск принципиально новых противотуберкулезных средств является актуальной задачей. Одной из перспективных мишеней для создания таких препаратов является неорганическая пирофосфатаза. Этот фермент катализирует реакцию гидролиза неорганического пирофосфата и абсолютно необходим для жизнедеятельности любых клеток.

Целью настоящей работы является поиск новых соединений различных классов, оказывающих влияние на каталитическую активность пирофосфатазы из *M. tuberculosis* (Mt-PPазы).

В ходе работы было проведено тестирование влияния большого числа соединений из множества классов на каталитическую активность Mt-PPазы. Одни из них являются естественными метаболитами, другие представляют собой синтетические соединения, не встречающиеся в природе.

По результатам тестирования отобраны несколько соединений, оказывающих влияние на каталитическую активность Mt-PPазы. Произведена оценка параметров их взаимодействия с ферментом дикого типа, а также с различными модифицированными формами фермента, в которых предполагаемый сайт связывания эффекторов отсутствует или видоизменен: мутантный фермент с заменой Arg14Gln и химерный фермент, содержащий N-концевой фрагмент пирофосфатазы *E. coli*. Большинство отобранных соединений в малых концентрациях активируют, а в высоких концентрациях – ингибируют различные формы Mt-PPазы. Стадия ингибирования не наблюдается в случае фруктозо-1-фосфата для химерного фермента. Мутантный фермент Arg14Gln характеризуется константой Михаэлиса, на порядок выше таковой для Mt-PPазы дикого типа.

Результаты работы подтверждают, что в молекуле Mt-PPазы существует аллостерический центр связывания эффекторов. Также можно предположить, что остаток Arg14 входит в цепочку передачи сигнала от аллостерического центра в активный центр.

**Синтез допированного редкоземельными металлами наноразмерного оксида гафния  
для применения в наномедицине**

***Киселев Г.О.***

*Санкт-Петербургский Национальный Исследовательский Университет Информационных  
Технологий, Механики и Оптики, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация*

*kiselev@scamt-itmo.ru*

Радиотерапия - это использование ионизирующего излучения в онкологии. Принцип лучевой терапии связан с доставкой электромагнитного или корпускулярного излучения, которое будет взаимодействовать с биологическим веществом. Частицы или волны создают ионизацию, которая освобождает электроны и последующие свободные радикалы, движущиеся в определенном объеме и создает генерирующие энергетическое осаждение в этот объем [1]. Для достижения предполагаемого терапевтического эффекта локальные побочные эффекты, связанные с лучевой терапией, контролируются точно определяющим наведением, а также путем фракционирования доз доставляемого излучения. Конечной целью лучевой терапии является увеличение дозы облучения в опухолях без увеличения доз в окружающих здоровых тканях [2].

Наночастицы оксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) предназначены для эффективного поглощения их раковыми клетками и взаимодействия с различными типами ионизирующего излучения. Такие высокоэлектронплотные наночастицы при воздействии ионизирующего излучения делают возможным физический режим воздействия радиотерапии непосредственно изнутри раковых клеток, таким образом повышая её эффективность. Благодаря включению в решетку нанокристаллов оксида гафния редкоземельных металлов становится возможным визуализировать и, таким образом, обнаружить опухолевые образования.

В результате работы получены наноразмерные частицы оксида гафния, допированные редкоземельными элементами, обладающие ап-конверсионными свойствами. Изучены размеры частиц, морфология и характер распределения элементов в ксерогелях, фазовый состав. Проведена оценка цитотоксичности наночастиц на клетках. Планируется исследование эффективности тераностического действия полученных частиц на лабораторных животных.

**Литература**

1. Bernier J., Hall E.J., Giaccia A. Radiation oncology: a century of achievements // Nature Review Cancer. 2006. № 4. P.737–747.
2. Palma D.A., Verbakel W.F., Otto K., Senan S. New developments in arc radiation therapy: a review // Cancer Treatment Review. 2010. № 36, P.393–399.

**Оптимизация заключительного этапа твердофазного синтеза пептидов,  
содержащих несколько остатков аргинина**

**Клабенкова К.В.**

*Новосибирский государственный университет, Факультет Естественных Наук,*

*Новосибирск, Россия*

*klabenkovakris@gmail.com*

Применение многих биологически активных макромолекул, например, белков или нуклеиновых кислот, в качестве лекарственных препаратов ограничено неэффективным проникновением через клеточную мембрану. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является конъюгация с т.н. векторными пептидами, которые способствуют транспорту через клеточную мембрану соединений, которые сами по себе не проникают в клетки. Высокоаффинное связывание векторного пептида со специфическими рецепторами, которые экспрессируются преимущественно клетками-мишенями, может обеспечить адресную доставку терапевтического препарата.

Многие векторные пептиды содержат несколько остатков основных аминокислот, в частности, аргинина. Одной из проблемных стадий твердофазного синтеза пептидов является отщепление их от полимерного носителя и удаление защитных групп боковых цепей аминокислот, которое должно протекать при минимуме побочных реакций.

В данной работе оптимизированы расщепление 4-(гидроксиметил)феноксиацетильного линкера и удаление 2,2,4,6,7-пентаметилдигидробензофуран-5-сульфонильной защитной группы (Pbf) с нескольких остатков аргинина при твердофазном синтезе векторных пептидов Ac-(RFF)<sub>3</sub>XG-OH и Ac-(RXR)<sub>4</sub>XGG-OH в соответствии с Fmoc/t-Bu-схемой с помощью HCl в присутствии гексафторизопропанола [1, 2]. Для синтеза пептидов использован новый тип полимерного носителя на основе сополимера полистирола, полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля.

*Автор благодарит РФФИ за частичную поддержку (грант № 16-03-10055). Синтез пептидов был поддержан грантом РНФ № 15-15-00121.*

**Литература**

1. Стеценко Д.А. Удаление кислотоллабильных защитных групп и отщепление продукта от полимерного носителя в твердофазном пептидном синтезе в присутствии полифторированного спирта // Биоорган. Хим. 2016. No. 42. С. 143-152.
2. Palladino P. New TFA-Free Cleavage and Final Deprotection in Fmoc Solid-Phase Peptide Synthesis: Dilute HCl in Fluoro Alcohol // Org. Lett. 2012. No. 14. P. 6346-6349.

**Выделение и очистка белковых компонентов DBD-ESAT6-CFP10 и DBD-Ag85A  
рекомбинантной противотуберкулезной вакцины**

**Ковтунова Н.А.**

*Московский Технологический Университет (Институт Тонких Химических Технологий),*

*кафедра биотехнологии и промышленной фармации*

*ФГБУ «НИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи» Минздрава России*

*Москва, Россия*

*E-mail: nelly.kovtunova@mail.ru*

Туберкулез является одним из самых широко распространенных инфекционных заболеваний человека с высоким риском летального исхода. Только в 2016 году туберкулезом заболели 10,4 миллиона человек: из них 1,7 миллиона (в том числе 0,4 миллиона ВИЧ-инфицированных) умерли [1]. Самым распространенным возбудителем является *Mycobacterium tuberculosis*. Ситуация осложняется развитием резистентности микобактерий к лекарственным препаратам, а так же потерей эффективности БЦЖ (бациллы Кольметта-Герена) – единственной существующей вакцины против легочного туберкулеза [2]. Все эти факторы делают особо актуальным создание новых терапевтических и профилактических препаратов.

В связи с вышесказанным, в ФГБУ «НИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи» была разработана рекомбинантная противотуберкулезная профилактическая вакцина. Основными компонентами являются белковые структуры DBD-ESAT6-CFP10 и DBD-Ag85A, полученные методами рекомбинантных технологий из сконструированных штаммов *E. coli* BL21 [DE3, pDBD-Esat6-CFP10] и *E. coli* BL21 [DE3, pDBD- Ag85A]. Целью данной работы является оптимизация выделения рассматриваемых белковых компонентов из тел включения штаммов-продуцентов с дальнейшей очисткой. Основная очистка проводилась методами ионообменной и гидрофобной жидкостных хроматографий с промежуточным применением фильтрационных методик.

В проделанной работе были подобраны условия ренатурации и хроматографической очистки, что позволило получить высокий выход целевых белков с сохранением активности.

**Литература**

1. <http://www.who.int/en/> (Всемирная организация здравоохранения)
2. Kaufmann S. Novel approaches to tuberculosis vaccine development. // Int. J. Infect Dis. 2017. V.56, p. 263–267.



**Применение поли-N,N,-диметиламиноэтилметакрилата для модификации поверхностей и создания улучшенных биосенсорных систем детекции холина**

**Коняхина А.Ю.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: konyakhina@list.ru*

При конструировании ферментных биосенсорных устройств особенно важно количество иммобилизованного фермента и сила его связывания с поверхностью в виду того, что эти характеристики непосредственно влияют на сенсорные свойства. Одним из способов формирования поверхности биосенсоров является включение фермента в полимерную матрицу, что позволяет прочно фиксировать белковую глобулу, сохраняя ее доступность для субстрата. В качестве метода формирования биосенсорных покрытий может служить последовательная адсорбция разноименно заряженных полимерных и белковых компонентов, определяющее влияние на которую оказывают свойства поверхности, структура и свойства полимера, а также условия адсорбции. В работе изучены особенности формирования двухслойных биосенсорных покрытий, формируемых из линейных поли(N,N-диметиламиноэтилметакрилатов) (далее ПДМАЭМА) и фермента холиноксидазы. ПДМАЭМА относится к стимулчувствительным полимерам, заряд и гидрофильно-гидрофобные свойства которых зависят от pH и температуры [1]. С учетом этого для ПДМАЭМА<sub>n</sub> с разными степенными полимеризации (n=133, 340, 558, 1600) изучено, как сенсорные отклики формируемых покрытий зависят от pH, температуры и других условий адсорбции полимерного компонента. Для наиболее активных сенсорных покрытий подробно получены аналитические характеристики детекции холина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 17-08-01151.

**Литература**

1. Plamper, F.A. et al., Tuning the Thermoresponsive Properties of Weak Polyelectrolytes: Aqueous Solutions of Star-Shaped and Linear Poly(N,N-dimethylaminoethyl Methacrylate) // *Macromolecules*, 2007, 40, p. 8361–8366.

**Факторы, влияющие на скорость гидролиза олигглутаминовых субстратов протеасомой**

***Крячков В.А.***

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: korsatheo@gmail.com*

Полиглутаминовые заболевания представляют собой большую группу нейродегенеративных расстройств, обусловленных синтезом мутантных белков с удлинённым полиглутаминовым фрагментом. Изучение процесса деградации подобных субстратов является необходимым шагом как для установления причин развития таких заболеваний, так и для поиска стратегий их лечения. В ходе проведенных исследований было подтверждено участие убиквитин-протеасомной системы в полиглутаминовых заболеваниях, однако, и ее роль, и сам процесс гидролиза олиго- и полиглутаминовых субстратов протеасомой все еще требуют дальнейшего изучения.

Протеасома – это мультисубъединичный белковый комплекс, функцией которого является направленная деградация клеточных белков. Помимо основной 20S частицы, она работает в виде комплексов с различными регуляторами, такими как 19S и 11S. На примере пептидных FRET-субстратов с олиогглутаминовым фрагментом различной длины нами было показано, что состав протеасомного комплекса влияет на эффективность их расщепления. Впервые были изучены зависимости скорости гидролиза от мольного соотношения обеих протеасом к 11S регулятору, а также, для полной характеристики деградации данных субстратов протеасомой, были рассчитаны кинетические параметры гидролиза и определены наиболее предпочтительные места его протекания.

В результате было показано, что гибридные комплексы вида 19S-20S-11S характеризуются наибольшей скоростью гидролиза в отношении субстратов с 10 остатками глутамина, в то время как субстраты с 5 остатками глутамина наиболее эффективно расщепляются комплексами 20S-11S.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-04-01446.

**Стабилизированные липосомальные контейнеры для доставки лекарственных веществ**

***Ле-Дейген И.М.***

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: i.m.deygen@gmail.com

Многие клинически значимые препараты, среди которых доксорубицин, моксифлоксацин, рапамицин, отличаются малой биодоступностью, что ограничивает их применение в практике. Одним из подходов, позволяющих решить данную проблему, является заключение активной молекулы в липосомальный наноконтейнер. Однако актуальной проблемой на сегодняшний день является вопрос стабильности липосом. Перспективным представляется использование биосовместимых полимеров, которые способны образовывать комплексы с липосомами за счет нековалентных взаимодействий.

В данной работе предложено использовать производные хитозана, которые способны образовывать многоточечные комплексы с липосомами. Для придания контейнеру требуемых свойств предлагается модифицировать хитозан по аминогруппе остатками полиэтиленгликоля и фолиевой кислотой. Целью работы является разработка стабилизированной липосомальной формы доксорубицина, моксифлоксацина и рапамицина и изучение их физико-химических свойств и цитостатической активности. Основным методом анализа свойств комплексов выбрана ИК-спектроскопия Фурье.

Получены производные хитозана (ММ 5кДа, 15 кДа и 90кДа), модифицированные остатками полиэтиленгликоля (ММ 5 кДа) или фолиевой кислоты с разными степенями модификации (от 5% до 25%). Получены липосомальные формы доксорубицина, рапамицина и моксифлоксацина. Определены эффективность загрузки препаратов в зависимости от условий получения. Получены и охарактеризованы комплексы липосом с производными хитозана. Определено влияние степени модификации хитозана на процесс высвобождения карго из липосом: увеличение степени модификации и молекулярной массы полимера приводит к существенному замедлению высвобождения в кислых средах и к длительной блокаде высвобождения в нейтральных средах. Изучена цитотоксичность комплексов: использование ПЭГ-хитозана не приводит к уменьшению цитотоксического эффекта, в то время как использование конъюгата хитозана с фолиевой кислотой обеспечивает повышение цитотоксичности по отношению к клеточным линиям с гиперэкспрессией фолатных рецепторов (Caco2 и MCF7).

Таким образом, в работе предложена платформа для создания новых лекарственных форм социально-значимых препаратов и продемонстрирована возможность управления физико-химическими свойствами системы путем подбора производного хитозана.

## Поиск новых ингибиторов трансляции

Лукьянов Д.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dlukianov@icloud.com

На протяжении нескольких последних лет обнаруживают все больше и больше бактерий невосприимчивых к антибиотикам. В то же время уже известные бактерии получают антибиотическую устойчивость. Все это ведет к существенному снижению эффективности используемых антибиотиков. Следовательно стоит проблема поиска новых соединений с антибиотической активностью, так же важно понимание механизма действия соединений этих соединений.

В ходе данной работы был проведен масштабный скрининг с помощью репортерного штамма *E.coli* с плазмидой pDualrep2 [2], в результате которого была обнаружена антибиотическая активность в культуральной жидкости бактерий *Amycoloplasia sp.* Далее была установлена структура действующего вещества, им оказался Тетраценомицин X (TcmX). Антибиотическая активность данного вещества уже была описана в литературе [1], однако механизм действия этой молекулы не был изучен. На основании данных, полученных с помощью репортерного штамма *E.coli* с плазмидой pDualrep2 [2], была выдвинута гипотеза, о том, что действующее вещество может быть потенциальным ингибитором трансляции. Это предположение было подтверждено с помощью *in vitro* трансляции, проведенной с очищенным образцом TcmX. Данные, полученные при помощи метода toe print, позволяющего определить участок мРНК, на котором происходит остановка рибосомы, также подтвердили прерывание трансляции в присутствии TcmX, помимо этого возникло предположение, что остановка трансляции происходит на этапе элонгации.

Таким образом, Тетрациномилин X вызывает несомненный научный и медицинский интерес как антибиотик, требующий дальнейшего изучения.

## Литература

[1] Liu B., Tan Y., Gan M., Zhou H., Wang Y., Ping Y., Li B.; Yang Z.; Xiao C. Identification of tetracenomycin X from a marine-derived *Saccharothrix sp.* guided by genes sequence analysis // *Acta Pharmaceutica Sinica*. 2014. Т. 49. № 2 С. 230-236.

[2] Osterman I.A., et al. Sorting out antibiotics' mechanisms of action: a double fluorescent protein reporter for high-throughput screening of ribosome and DNA biosynthesis inhibitors // *Antimicrob. Agents Chemotherapy*. 2016. Т. 60. № 12 С. 7481–7489.

**Модификация хромофорных групп ретиналь-содержащих белков как  
инструмент управления их характеристиками**

**Мельникова И.А., Беликов Н.Е.**

*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии*

*наук, Москва, Россия*

*E-mail: i.a.melnikova@mail.ru*

Ретиналь-содержащие белки играют ключевую роль в ряде важнейших биологических и физиологических процессов - зрении, росте и дифференцировке тканей, размножении у высших животных и светозависимом транспорте протонов и ионов хлора, фототаксисе у некоторых видов микроорганизмов. Особые перспективы данная группа белков представляет для развития нового направления бионанопотоники, получившего название оптогенетика. Тундра-родопсин - новый представитель ретиналь-содержащих белков – уникальный протерородопсин (ESRh) из микроорганизма *Exiguobacterium sibiricum*, выделенного из образцов почвы вечной мерзлоты тундры возрастом 3 млн лет. Предварительные результаты изучения механизма его функционирования показывали, что параметры фотоцикла и протонного транспорта этого белка и наиболее хорошо исследованной мишени - бактериородопсина из *H. salinarum*, различны. Это обстоятельство делает актуальным выяснение причин этого явления путем сравнительного изучения влияния типа модификации их хромофорных групп на их спектральные параметры.

Для изучения структуры активного центра и свойств нового рекомбинатного тундра-родопсина (ESRh), экспрессированного в *E.coli*, а также сравнения его поведения с аналогами бактериородопсина, нами были получен ряд производных *all-E*-ретиналя: 1) модифицированные по кольцу: 4-оксоретиналь, 3,4-дидегидроретиналь и 5,6-дигидро-5,6-эпоксиретиналь, модифицированный по полиеновой цепи - 13-дезметилретиналь, ациклическое производное ретиналя (без иононового кольца), а также серия аналогов с измененной длиной полиеновой цепи (C15-, C22- и C25-ретинали) и исследованы свойства продуктов их взаимодействия с обоими белками. Для установления различий в фотоцикле и механизме протонного транспорта нами было проведено сравнительное исследование влияния этих модифицированных хромофорных групп, различающихся по электронным и конформационным свойствам, а также по времени встраивания в апобелок, на спектральные свойства этих белков. Было показано, что рекомбинантный ESRh легко образует фотоактивные искусственные пигменты со всеми производными ретиналя в додецилмальтозидных мицеллах.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ (проект № 16-04-01264а).

## Особенности взаимодействия белка MutL системы репарации «мисматчей» с ДНК

Милакина М.А.<sup>1</sup>, Монахова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: milakfriend@gmail.com

Во всех живых организмах существует система репарации неканонических пар нуклеотидов («мисматчей»), получившая название MMR (mismatch repair system). Нарушение функционирования MMR на одном из этапов репарации приводит к накоплению мутаций в клетке и снижает ее жизнеспособность. Считается, что в большинстве бактерий после узнавания «мисматча» белком MutS репарацию инициирует белок MutL. Он может вносить одноцепочечный разрыв в дочернюю цепь ДНК. Такие белки MutL, содержащие эндонуклеазный домен, на данный момент выделены только из шести бактерий, в том числе из *Neisseria gonorrhoeae* и *Rhodobacter sphaeroides*. Бактерия *N. gonorrhoeae* является патогенной для человека, изучение ее системы MMR является актуальной задачей с точки зрения направленного поиска лекарственных препаратов. Интерес к бактерии *R. sphaeroides* вызван ее изменчивостью в процессе метаболизма и выживаемостью в различных условиях, что также может быть связано с особенностями функционирования системы MMR.

В данной работе оптимизированы методики выделения белков MutL из *R. sphaeroides* (RspL) и *N. gonorrhoeae* (NgoL). Продемонстрирована способность RspL и NgoL гидролизовать плазмидные ДНК, показано влияние различных металлов на эндонуклеазную функцию белков. Также продемонстрирована АТФазная активность полученных белков и определены константы скорости реакции гидролиза АТФ. Проверена способность белков связывать одно- и двуцепочечные линейные фрагменты ДНК различной длины. Показано, что минимальная длина, необходимая для формирования комплексов RspL и NgoL с ДНК составляет около 30 пар нуклеотидов. Исследовано влияние тринуклеотидных повторов GGT и тетрануклеотидных повторов GGGT в ДНК на гидролиз белком MutL.

*Работа проведена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-54-45126 ИНД\_а)*

**Каталитические свойства мутантных форм оксидазы D-аминокислот из дрожжей  
*Trigonopsis variabilis* с рядом D-аминокислот**

**Нёзру Н.Ю.<sup>1,2</sup>, Савин С.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

*E-mail: doctor\_cooper73@mail.ru*

Оксидаза D-аминокислот селективно катализирует реакцию окисления D-аминокислот молекулярным кислородом в соответствующие α-кетокислоты с образованием пероксида водорода и иона аммония. Данный фермент широко используется для определения D-аминокислот в биологических пробах для диагностики многих заболеваний. Также используется для получения из рацематов неприродных L-аминокислот.

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования взаимосвязи структура-функция методом белковой инженерии. В рамках такой работы были получены мутантные формы фермента с заменой остатка Leu38, расположенного в кислородном канале активного центра. Были определены каталитические параметры новых мутантов. Полученные значения сопоставлены с соответствующими константами для фермента дикого типа.

Выражаем благодарность проф., д.х.н., Тишкову В.И., аспиранту Атрошенко Д.Л. и студенту 6 курса Шеломову М.Д. за научное руководство и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-14-00043).

**Создание металлоксидных капсул для фотопрограммирования бактериальных культур**

***Никитина А. А., Кассиров И. С., Кошель Е. И., Скорб Е. В.***

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: nikitina@scamt-itmo.ru*

На настоящий момент науке известно множество проблем, связанных с биологическими системами. Одним из таких нерешённых вопросов остаётся адресная доставка в биологические системы необходимых питательных веществ, таких как витамины, сахара [1].

В нашем исследовании представлено создание гибридных нанокapsул на основе диоксида титана и полиэлектролитов, на которых была показана возможность фотопрограммирования бактериальных культур.

Нанокapsулы были получены в несколько этапов. В мезопоры синтезированных частиц диоксида титана под действием вакуума была введена L-арабиноза. Далее на модифицированные наночастицы была осаждена композиция, включающая в себя полиэтиленмин и полистиренсульфонат. Полученные гибридные капсулы были протестированы в ходе электрохимического эксперимента. Результатом стало установление увеличения электростатического экранирования частиц, в оболочке из полиэлектролитов, по сравнению с немодифицированными частицами.

Для выявления функциональности нанокapsул был проведён биологический эксперимент. Полученные частицы были помещены в питательную среду LB (Lysogeny broth) и подвергнуты облучению УФ (405 нм). Под действием лазера наблюдалась активация капсул, что обуславливало собой выход L-арабинозы. Наличие моносахарида в питательной среде позволило спродуцировать в бактериях E. coli. Белок GFP (Green Fluorescent Protein). Анализ флуоресценции бактерий был проведен на проточном цитометре Novocyte (Китай).

В ходе данной работы нами была определена оптимальная композиция капсул на основе диоксида титана и полиэлектролитов, а также подобраны условия для проведения дальнейших исследований. Полученные нанокapsулы доказали возможность получения фотопрограммируемых структур для биологических систем.

**Литература**

[1] Suffian I. F. B. M. and etc. Yield Optimisation of Hepatitis B Virus Core Particles in E. coli Expression System for Drug Delivery Applications // Sci. Rep. 2017. T.7. 43160.



**Основные характеристики структуры аптамер-белковых комплексов и их связь с аффинностью.**

***Новосельцева А.А.***

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

*E-mail: novoseltsevaaa@gmail.com*

Аптамер – олигонуклеотид, специфически связывающийся с мишенью за счёт уникальной пространственной структуры, – узнаёт эпитоп на поверхности белка подобно антителу <sup>1</sup>. В то время как комплексы «антитело-белок» довольно хорошо изучены, исследование характеристик аптамер-белковых комплексов было начато лишь недавно. Знание пространственной структуры уже позволяет делать первые шаги в усовершенствовании аптамеров и добиваться более высоких констант связывания по сравнению с исходными аптамерами, вплоть до значений пМ <sup>2</sup>. Тем не менее, причины высокой аффинности могут быть весьма сложными, что требует разработки подходов для анализа комплексов с целью выявления возможных корреляций «структура-функция». Безусловно, анализ контактирующих поверхностей по разным параметрам может пролить свет на ключевые факторы.

К настоящему времени получены 44 структуры аптамер-белковых комплексов, образованных 34 индивидуальными аптамерами с разными белками. В данном обзоре проанализирован большой массив данных по всем известным структурам аптамер-белковых комплексов. В основе подхода – кластерный анализ с целью найти корреляцию между аффинностью и такими параметрами структуры комплекса, как площадь поверхности взаимодействия, число полярных контактов: водородных связей или электростатических взаимодействий, между белком и аптамером. Обнаружена корреляция между площадью поверхности взаимодействия и изменением энергии Гиббса – основным показателем аффинности аптамер-белкового комплекса.

1. Gelinas AD, Davies DR and Janjic N. 2016. Embracing proteins: structural themes in aptamer-protein complexes. *Curr Opin Struct Biol*, 36, 122-132.
2. Abeydeera ND, Egli M, Cox N, et al. 2016. Evoking picomolar binding in RNA by a single phosphorodithioate linkage. *Nucleic Acids Res*, 44, 8052-8064.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ №17-00-00160 и РФФИ 16-03-00136.

## Синтез сайт-специфичных искусственных рибонуклеаз на основе пептид-олигонуклеотидных конъюгатов с помощью реакции CuAAC

Огурцова П.А.

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,

Новосибирск, Россия

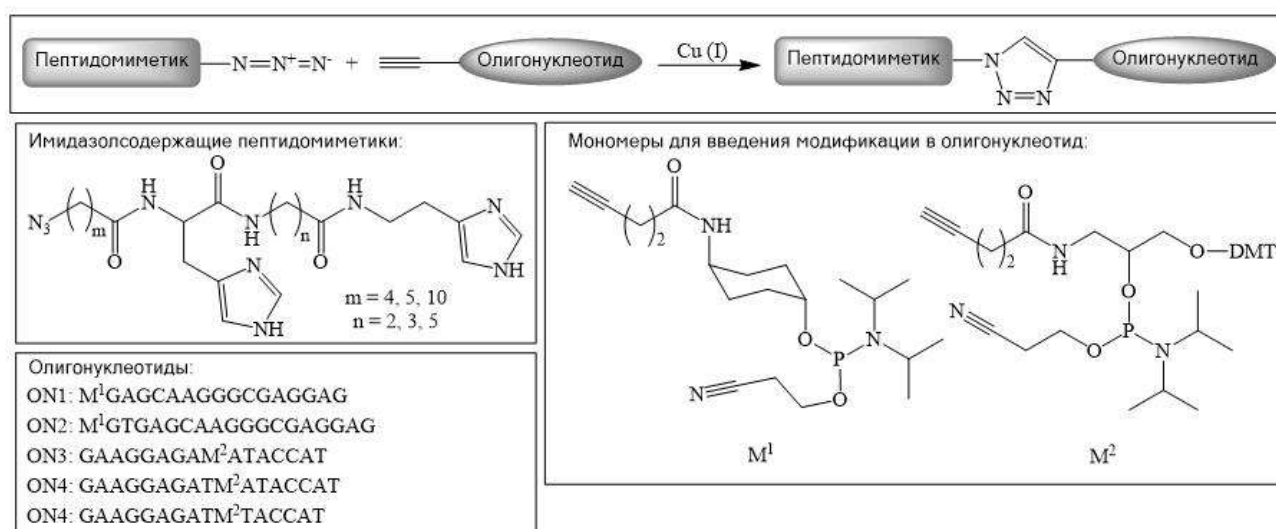
Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск,

Россия

E-mail: mooncat95@mail.ru

Сайт-специфичные искусственные рибонуклеазы являются перспективными терапевтическими препаратами. Ранее в ИХБФМ СО РАН были получены искусственные рибонуклеазы, представляющие собой конъюгаты олигонуклеотидов с имидазолсодержащими пептидомиметиками. Они эффективно и сайт-специфично расщепляли РНК, однако фосфамидная связь, соединяющая каталитическую и олигонуклеотидную части конъюгатов, подвергалась аутокаталитическому гидролизу.

В ходе данной работы был проведен синтез устойчивых конъюгатов олигонуклеотидов с пептидомиметиками с помощью реакции CuAAC. Для этого были получены имидазолсодержащие пептидомиметики с азидогруппой и ненуклеозидные амидофосфиты с алкинильной группой, необходимые для введения модификации в олигонуклеотиды в ходе твердофазного автоматического синтеза. Олигонуклеотидные последовательности комплементарны фрагменту мРНК гена зеленого флюоресцентного белка. Условия проведения реакции CuAAC предварительно подобраны при синтезе пептид-нуклеотидных конъюгатов, рибонуклеазная активность которых изучена на модельной РНК.



Работа выполнена при финансовой поддержке ПФНИ ГАН (VI.62.1.4, 0309-2016-0004)

«Интеллектуальные материалы для биомедицины».

## Являются ли G-квадруплексы в ДНК субстратом для системы репарации «мисматчей»?

**Павлова А.В.**

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

E-mail: *p.anzhela98@gmail.com*

Богатые гуанином последовательности нередко встречаются в геномах. Многие из них могут образовывать G-квадруплексы (G4-ДНК). Такие четырехцепочечные неканонические структуры часто находятся в промоторных и теломерных участках ДНК и выполняют регуляторные функции. С другой стороны, G4-ДНК могут дестабилизировать геном. Одним из механизмов, поддерживающих генетическую стабильность ДНК, является система репарации неканонических пар нуклеотидов («мисматчей») – MMR (от англ. Mismatch Repair). Ранее было продемонстрировано взаимодействие сенсорного белка системы MMR MutS из *E. coli* и *H. sapiens* с G4-ДНК. Однако механизм и роль этого взаимодействия в клеточных процессах неизвестны. Также отсутствуют данные о влиянии G4-ДНК на другие белки системы MMR – MutL и MutH. В данной работе проверено влияние наличия G-квадруплексов на функционирование белков начальных стадий системы MMR. Сконструированы линейные ДНК, содержащие мотив (GGGT)<sub>4</sub>, формирующий внутримолекулярный параллельный G-квадруплекс, а также GT-«мисматч» для специфического связывания белком MutS и монометилированный участок узнавания эдонуклеазы MutH. Образование G-квадруплекса было подтверждено методом «футпринтинга». Впервые продемонстрировано и охарактеризовано связывание белков MutS из *E. coli* и *R. sphaeroides* с внутримолекулярными G4-ДНК. Показано, что сродство MutS к G4-ДНК значительно превышает сродство к другим ДНК-лигандам в присутствии АТФ и особенно АТФγS. Установлено, что наличие G4-мотива не ингибирует гидролиз ДНК-дуплекса белками MutH из *E. coli* и MutL из *R. sphaeroides*.

Автор благодарит Монахову М.В. за научные идеи и участие в обсуждении результатов.

*Работа проведена при поддержке гранта РФФИ (N 18-34-00768).*

## Антибактериальные свойства трифенилфосфониевых аналогов хлорамфеникола

**Павлова Ю. А.**

*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 дихлорацетильного остатка на аминокислотные и пептидные остатки и другие группировки, способные взаимодействовать с элементами рибосомного туннеля (РТ) [1,2]. Такие соединения связываются с рибосомой наподобие хлорамфеникола и, следовательно, представляют интерес как молекулярные зонды для изучения взаимодействий лигандов (пептидов и антибиотика) с элементами РТ, а также как новые антибактериальные препараты. В настоящей работе синтетическим путем получена серия новых аналогов хлорамфеникола, в структуре которых дихлорацетильный остаток заменен на алкилтрифенилфосфоний. Предполагалось, что включение трифенилфосфониевой группировки обеспечит проникновение соединения в клетку и, возможно, взаимодействие с фосфатными группами нуклеотидных остатков в РТ. С другой стороны, известно, что производные трифенилфосфония обладают антибактериальным действием за счет снижения потенциала на бактериальной мембране [3]. При этом, производные трифенилфосфония могут откачиваться из клеток бактерий помпами множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) [4]. Нами исследована антибиотическая активность трифенилфосфониевых аналогов хлорамфеникола в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, и *Mycobacterium sp.*, а также грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*. Проверено влияние помп МЛУ, имеющих в своем составе белок наружной бактериальной мембраны TolC, на резистентность бактерий *E.coli* в присутствии аналогов хлорамфеникола. По результатам тестирования соединений в двойной репортерной системе pDualrep2 показано, что механизм действия трифенилфосфониевых аналогов, подобно хлорамфениколу, связан с остановкой трансляции.

### Литература

1. Dinos G.P. et al. *Antibiotics*, 2016 5 (2):E20;
2. Терещенков А.Г. и др. *Биохимия*, 2016, 81(4): 538-547;
3. Хайлова Л.С. и др. *Биохимия*, 2015, 80(12): 1851-1860;
4. Nazarov P.A. et al. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1394.

## SypHer3s: генетически кодируемый флуоресцентный рН-индикатор

**Пак В.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: chem.vpark@gmail.com*

рН является важнейшим внутриклеточным показателем, влияющим на протекание различных биохимических реакций. Изменение значения рН в каком-либо компартменте может иметь как регуляторную функцию, так и быть следствием метаболических процессов в клетке [1].

Для определения внутриклеточного рН существует множество различных методов. В частности, использование флуоресцентной микроскопии при мечении рН-чувствительным флуорофором позволяет следить за данным показателем *in vivo* в режиме реального времени с высоким пространственным разрешением. Использование генетически кодируемой флуоресцентной метки дает дополнительные преимущества (напр., возможность локализовать флуоресцентный сигнал в определенном компартменте). Среди последних особо популярны рН-индикаторы на основе флуоресцентных белков семейства GFP (Green Fluorescent Protein), содержащих в своем составе рН-чувствительный 4-(*n*-гидроксibenзилиден)-5-имидазолиноновый хромофор. Так, рН-индикаторы SypHer и SypHer2 (“Synthetic pH-sensor”), содержащие в своем составе домены транскрипционного фактора *E. Coli* OxyR и желтого флуоресцентного белка *srYFP*, были успешно применены в [2].

В данной работе методом случайного мутагенеза SypHer была отобрана версия SypHer3s, физико-химические характеристики которой были определены. Данная версия сенсора была охарактеризована *in vitro* (препарат выделенного белка), а также *in vivo* при временной экспрессии в различных клеточных культурах (HeLa Kyoto, первичная культура гиппокампальных нейронов). Преимуществами SypHer3s являются повышенная яркость (~ в 3 раза выше SypHer2), его мономерность, а также более высокая контрастность (ответ на изменение значения рН). При помощи SypHer3s было визуализировано изменение рН пресинаптических митохондрий в процессе синаптической передачи.

### Литература

- [1] Yao, H. et al. Intracellular pH regulation of CA1 neurons in Na(+)/H(+) isoform 1 mutant mice. // J. Clin. Invest. 1999. № 104 p. 637-645.
- [2] Poburko, D., Santo-Domingo, J. & Demaurex, N. Dynamic regulation of the mitochondrial proton gradient during cytosolic calcium elevations. // J. Biol. Chem. 2011. № 286 p. 11672-11684.

**Синтез наноразмерных оксидов металлов для формирования биокompозитов на основе склеропротеинов и неорганических наночастиц**

***Парамонова А.П.***

*Санкт-Петербургский Национальный Исследовательский Университет Информационных Технологий, Механики и Оптики, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация*

*paramonova@scamt.ru*

Исследования склеропротеинов и органо-неорганических композитов на их основе является весьма многообещающими, так как эти материалы, представляя собой природные модели материальной эффективности и функциональности в виде легких механически прочных систем, существуют практически в любой среде.

Внесение неорганической фазы позволяет улучшать механические параметры путем изменения структуры биоволокон, менять текстурные характеристики материалов, что особенно важно для трансплантологии, или привносить новые свойства, такие как электропроводность или менять оптические характеристики, используя при этом исходные белки в качестве основы. В области направленного синтеза и самосборки неорганических материалов разработаны правила проектирования, которые способны образовывать комплексы с металлическими ионами [1]. Решение задачи разработки коллоидных систем наночастиц, являющихся биосовместимыми и обеспечивающими заданные свойства материала, послужит теоретической и практической основой подходов в создании нанокомпозитов с использованием химических методов воздействия для создания структур с расширенными физико-химическими характеристиками.

В работе получены биосовместимые гидрозоли оксидов металлов, а также рассмотрены различные варианты по включению наночастиц в структуру белка экологически чистым способом, а именно работой непосредственно с животными-продуцентами склеропротеинов. В качестве объектов выбраны пауки рода *Holothele incei* и пауки рода *Linothele fallax*. Комплексом физико-химических методов анализа изучены состав и морфология композиционных материалов, а также их антимикробные и регенеративные свойства.

**Литература**

1. Lee Y., Kim J., Yun D.S., Nam Y.S., Shao-Horn Y., Belcher A.M. Virus-templated Au and Au–Pt core–shell nanowires and their electrocatalytic activities for fuel cell applications // Energy & Environmental Science. 2012. № 5. P. 8328.

## Биологическая активность гидрогелей на основе

### L- цистеина, его производных, солей серебра и процессы их самоорганизации

*Перевозова Т.В.*

*Тверской государственный университет, химический факультет, Тверь, Россия*

*E-mail: tanya.perevozova05@yandex.ru*

В последнее время повышенное внимание уделяется изучению процесса гелеобразования с участием низкомолекулярных соединений. Среди подобных соединений особый интерес представляет аминокислота L-цистеин, поскольку в ее водном растворе с участием нитрата ( $\text{AgNO}_3$ ) [1] и нитрита серебра ( $\text{AgNO}_2$ ) [2] при очень низкой концентрации дисперсной фазы ( $\sim 0.01\%$ ) происходит процесс самоорганизации, приводящий, при определенных условиях, к формированию пространственной супрамолекулярной гель-сетки.

Целью работы являлось выяснение возможности формирования олигомерных цепочек в водных растворах на основе цистеина, меркаптопропионовой кислоты и  $\text{AgNO}_3$ , а также N-ацетил-L-цистеина и  $\text{AgNO}_2$ . Процессы самоорганизации в системах были изучены методами динамического светорассеяния, УФ спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что кластерообразование в тиолсодержащих системах протекает на основе формирования в них цепочек типа  $-\text{Ag-S(R)}-\text{Ag-S(R)}-$ . Также были проведены исследования влияния гелей на основе L-цистеин-  $\text{AgNO}_2$  на опухолевые клетки. Биологическая активность исследовалась с помощью МТТ-теста. Исследования показали, что цистеин-серебряные гели обладают цитотоксичностью в клетках карциномы молочной железы линии MCF-7, и подавлять их рост *in vitro*.

### Литература

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь, С. 269, 2011.

2. Перевозова Т.В, Хижняк С.Д, Пахомов П.М, Гелеобразование в водных растворах на основе L-цистеина и нитрита серебра // Вестник ТвГУ. 2016 С. 48-54

Выражаю свою искреннюю благодарность за оказанную помощь заведующей лабораторией спектроскопии, к.х.н. Хижняк Светлане Дмитриевне, а также к.б.н. Мехтиеву Ариффу Раминовичу, с.н.с. Научно-исследовательского института биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича.

*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) и на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и Германо-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC.*

**Каталитические параметры мутантных оксидаз D-аминокислот из дрожжей  
*Trigonopsis variabilis* с заменами остатка Cys298**

***Петров В.С.<sup>1,2</sup>***

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

*E-mail: vs.petrov25@gmail.com*

Оксидаза D-аминокислот (DAAO) – это фермент, который катализирует реакцию превращения D-аминокислот в соответствующие  $\alpha$ -кетокислоты с образованием пероксида водорода и иона аммония. D-аминокислоты играют важную роль в регуляции жизнедеятельности различных организмов. Кроме того, в случае ряда заболеваний наблюдаются значительные изменения концентрации определенных D-аминокислот в тканях мозга, сыворотке крови и спинномозговой жидкости. Поэтому для ранней диагностики и мониторинга ряда заболеваний на основе DAAO могут быть использованы методы определения D-аминокислот в биологических образцах. Также DAAO используется в двухферментном процессе получения антибиотика 7-фаминоцефалоспоровой кислоты из цефалоспориона С. В этом процессе пероксид водорода добавляется в систему для количественного протекания реакции.

В белках наиболее подвержены окислению остатки метионина и цистеина. Пероксид водорода является активным окислителем и, благодаря небольшому размеру, способен проникать вглубь белковой глобулы и окислять остатки Cys и Met

В нашей лаборатории были получены мутантные формы фермента с заменами цистеина с целью повышения окислительной стабильности TvDAAO. В рамках данной работы проведено изучение каталитических параметров мутантных TvDAAO с заменами остатка Cys298 в реакции окисления различных D-аминокислот. В результате получены значения каталитической константы и константы Михаэлиса для мутантных форм TvDAAO, и проведено сравнение с соответствующими значениями для TvDAAO дикого типа.

Выражаю благодарность проф., д.х.н., Тишкову В.И. и аспиранту Атрошенко Д.Л. за научное руководство и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-14-00043).



**Получение наночастиц на основе модифицированного хитозана, содержащих иммуномодулирующие молекулы Hsp70**

**Писарев Э.К.<sup>1</sup>, Каширина Е.И.<sup>2</sup>**

<sup>1)</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2)</sup> ФГБУН ИБХ им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

*E-mail: proffard95-8@mail.ru*

Конструирование наночастиц на основе биосовместимых полимеров и включение в состав таких конструкций биоактивных молекул является развивающимся разделом современной биотехнологии, нацеленным на создание новых препаратов для клинической диагностики и терапии широкого спектра заболеваний, особенно в области онкологии. В нашей лаборатории были отработаны методы синтеза нано- и микрочастиц на основе модифицированного хитозана – природного поликатиона, имеющего большое число реакционных групп, позволяющих получать производные с разным зарядом и гидрофобностью и конъюгировать полимер с белками и пептидами [1].

В настоящей работе мы сконструировали наночастицы на основе хитозана, в состав которых были включены молекулы рекомбинантного белка теплового шока 70 кДа (Hsp70 – индуцируемая форма человеческого HSP70). В настоящее время хорошо известно, что внеклеточный и мембрано-ассоциированный пул этого протеина обладает выраженными иммуномодулирующими свойствами. В частности, циркулирующая в организме внеклеточная форма HSP70 взаимодействует с антиген-представляющими клетками иммунной системы и индуцирует продукцию иммуно-регуляторных цитокинов. В отличие от этого, локализующиеся на поверхности опухолевых клеток мембрано-ассоциированные HSP70 распознаются цитотоксическими эффекторами иммунной системы, что приводит к усилению противоопухолевого иммунного ответа [2]. Целью создания указанных наноконструкций являлось последующее тестирование их противоопухолевых и иммуномодулирующих эффектов в моделях *in vitro* и *in vivo*.

1. Svirshchevskaya E.V., Zubareva A.A., Boyko A.A., Shustova O.A., Grechikhina M.V. Analysis of toxicity and biocompatibility of chitosan derivatives with different physico-chemical properties. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2016, **52**, p. 483–490.

2. Shevtsov M., Multhoff G. Heat shock protein-peptide and HSP-based immunotherapies for the treatment of cancer. *Front Immunol*, 2016, **7**:171.

**Определение каталитических параметров мутантных оксидаз D-аминокислот  
из дрожжей *Trigonopsis variabilis* с заменами остатка лейцина  
в реакции окисления цефалоспорины C**

**Попкова Е.К.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

E-mail: ek\_popkova@mail.ru

Оксидаза D-аминокислот (DAAO) – это фермент, катализирующий реакцию окисления D-аминокислот до соответствующих  $\alpha$ -кетокислот с образованием пероксида водорода и иона аммония. Этот фермент играет важную физиологическую роль, а так же широко применяется в биотехнологии. Одной из областей применения DAAO является ее использование в производстве полусинтетических цефалоспоринов различных поколений. DAAO применяют в биокаталитическом процессе окисления цефалоспорины C до 7-аминоцефалоспориновой кислоты – исходного соединения для производства цефалоспориновых антибиотиков различных поколений.

DAAO из дрожжей *Trigonopsis variabilis* (TvDAAO) является наиболее широко используется в промышленной биотехнологии так как обладает наилучшими каталитическими свойствами с цефалоспорином C. Для исследования связи структуры и функций фермента, определения и улучшения его каталитических свойств в нашей лаборатории проводят эксперименты по получению мутантных TvDAAO и изучению их каталитических параметров.

В нашей лаборатории были получены мутантные формы фермента с заменами остатка лейцина в 38-м положении с целью изучения кислородного канала TvDAAO. В данной работе проведено изучение каталитических параметров мутантных TvDAAO в реакции окисления цефалоспорины C с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Получены значения каталитической константы и константы Михаэлиса для мутантных форм TvDAAO, проведено сравнение с соответствующими параметрами для TvDAAO дикого типа.

Выражаю благодарность проф., д.х.н., Тишкову В.И., аспиранту Атрошенко Д.Л. и студенту 6 курса Шеломову М.Д. за научное руководство и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-14-00043).

## Характеристика интегразы ВИЧ-1 нового генетического варианта CRF63\_02A1

*Пустоварова М.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*maria-a13@yandex.ru*

Интегразы вируса иммунодефицита человека первого типа (ИН ВИЧ-1) представляет собой привлекательную мишень для разработки новых противовирусных препаратов. Данный фермент катализирует две последовательные реакции: 3'-процессинг и перенос цепи, в ходе которых процессированная вирусная ДНК встраивается в геном клетки-хозяина.

Известно, что естественный полиморфизм, возникающий в результате особенностей репликативного цикла ВИЧ, приводит к возникновению широкого генетического разнообразия вируса. Особенно критично развитие мутаций в гене *pol*, кодирующем ИН, так как они зачастую приводят к изменению чувствительности к ингибиторам ИН. Таким образом, одной из важнейших задач для борьбы с ВИЧ является исследование структурных и функциональных особенностей ИН, относящихся к различным подтипам ВИЧ.

В настоящее время на территории России наиболее распространенной формой ВИЧ является вирус подтипа А, наряду с циркулирующими рекомбинантными формами. Одной из таких форм является новый генетический вариант CRF63\_02A1, недавно выделенный из образцов плазмы крови людей, инфицированных ВИЧ, проживающих на территории Сибирского региона. Нашей задачей было выделить и охарактеризовать ИН данного подтипа ВИЧ, а также сравнить полученные данные с данными для ИН подтипа А.

На первом этапе был проведен подбор условий выделения ИН в бактериальной системе с последующей очисткой с помощью афинной хроматографии. Помимо ИН дикого типа также были выделены мутантные формы белка, несущие мутации лекарственной устойчивости к применяемым в клинической практике ингибиторам ИН – ралтегравир и элвитегравир (Q148K/G140S) и долутегравир (G118R/E138K).

Затем выделенные ферменты были охарактеризованы. Проверена их активность в реакциях 3'-процессинга и переноса цепи, определены начальные скорости реакций и зависимости их эффективности от концентрации фермента, а также изучено связывание ИН с ДНК. Исследована чувствительность ИН дикого типа, а также мутантных форм к ралтегравир, а также к серии ингибиторов ИН из собственной коллекции. Определены концентрации ингибиторов, необходимые для снижения активности ИН на 50% (IC<sub>50</sub>).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-15-10238.

## Катионные липосомы для направленной доставки доксорубина

Сапач А.Ю.<sup>1,2</sup>, Гилева А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им.

Д.И. Менделеева, Факультет биотехнологии и промышленной

экологии, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М.

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

E-mail: anastsapach@gmail.com

Включенные в липосомы противораковые лекарства могут направляться в раковые клетки как за счет так называемого Enhanced Permeability and Retention (EPR) эффекта (пассивная доставка), так и с использованием векторов, связывающихся с рецепторами только раковых клеток (активная доставка).

Цель работы – получение фолат-ассоциированных катионных липосом для активной доставки доксорубина (DOX) и изучение их цитотоксичности *in vitro*. Для формирования липосом предложены две липидные основы: катионный липодипептид (1) и смесь поликатионного амфифила (2) с фосфолипидом DOPE. Обе основы использовали для получения липосом, содержащих два различных фолатных лиганда (3) и (4). Таким образом, было получено 4 типа липосомальных дисперсий с противоопухолевым препаратом DOX (табл. 1). Цитотоксичность *in vitro* была изучена методом МТТ-теста на клетках человека

Табл. 1. Физико-химические параметры полученных липосомальных дисперсий

Липидный состав, % масс.	D, нм	Общ. %монодисп-сти	ζ-потенциал, мВ
(1) + (3) 98:2	254	87	+47
(1) + (4) 98:2	135	93	+51
(2) + DOPE + (3) 32,5:65,5:2	238	94	+16
(2)+ DOPE + (4) 32,5:65,5:2	270	98	+28

HeLa (рак шейки матки), MCF-7 (аденокарциномы молочной железы), U-87 MG (глиома головного мозга) и крысы С6 (глиома), различающихся количеством фолатных рецепторов. Показано, что цитотоксический эффект зависел от типа клеточной линии. Накопление липосом (без фолата и с ним) изучали методом конфокальной микроскопии и проточной цитометрии на клетках MCF-7. Все липосомы проникали в клетки через 15 мин, а через 1 ч фолат-ассоциированные липосомы наблюдали в ядрах клеток, а липосомы без фолата - в мембранах эндоплазматической сети. Таким образом, получено 4 типа фолат-ассоциированных липосом с DOX, изучены их физико-химические свойства, а также эффективность их накопления в клетках и цитотоксичность в зависимости от состава липосом и типа клеток.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-34-00919).

## Влияние противоопухолевого препарата оливомицина А на метилирование ДНК

Сергеев А. В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

E-mail: alexander.sergeev.work@gmail.com

Оливомицин А является перспективным антибиотиком группы ауреоловой кислоты, обладающим противоопухолевой активностью [3]. Он способен связываться с малой бороздкой ДНК в GC-богатых участках в виде  $Mg^{2+}$ -содержащих комплексов. Ранее мы показали, что малобороздочные лиганды способны ингибировать эукариотическую ДНК-метилтрансферазу (МТазу) Dnmt3a, осуществляющую *de novo* метилирование ДНК по 5 положению цитозина-мишени в CpG-участках [1]. Метилирование ДНК является важной формой эпигенетической регуляции и контролирует многие клеточные процессы. В данной работе исследовалось влияние оливомицина А и его производного LCTA-1599 [2] на функционирование Dnmt3a как один из возможных аспектов противоопухолевого действия антибиотика. С помощью флуоресцентно-меченных ДНК-субстратов мы подобрали оптимальные условия для связывания оливомицина А с ДНК, в том числе концентрацию ионов  $Mg^{2+}$ , обеспечивающую связывание антибиотика и не нарушающую функционирование Dnmt3a. Оливомицин А практически не мешает образованию фермент-субстратного комплекса и не способен связываться с МТазой. Используя разработанный нами метод определения уровня метилирования ДНК *in vitro*, мы показали ингибирование реакции метилирования как оливомицином А, так и LCTA-1599, с константами  $IC_{50}$ , равными  $6 \pm 1$  мкМ и  $7,1 \pm 0,7$  мкМ, соответственно. Другие малобороздочные лиганды, ранее исследованные в нашей лаборатории, показали сравнимые значения  $IC_{50}$ . Ингибирование реакции метилирования может быть связано с затруднением движения каталитической петли МТазы Dnmt3a, важной стадии реакции метилирования, затрагивающей малую бороздку ДНК. Результаты данной работы свидетельствуют о возможном эпигенетическом вкладе в механизм противоопухолевого действия антибиотиков группы ауреоловой кислоты.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-04-01087А.

### Литература

1. Cherepanova, N.A., et al. Dimeric bisbenzimidazoles inhibit the DNA methylation catalyzed by the murine Dnmt3a catalytic domain. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2011**, 26(2), 295–300.
2. Tevyashova, A.N. et al. Modification of olivomycin A at the side chain of the aglycon yields the derivative with perspective antitumor characteristics. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19(24), 7387–7393.
3. Tevyashova, A.N., et al. Role of the acyl groups in carbohydrate chains in cytotoxic properties of olivomycin A. *J. Antibiot.* **2013**, 66(9), 523–530.

**Влияние заместителя в  $\beta$ -циклодекстрине на свойства комплексов их олигомеров с фторхинолонами**

**Скuredина А.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: skuredinanna@gmail.com*

Несмотря на прогресс в области разработки новых лекарственных средств, инфекционные заболевания остаются одной из наиболее острых проблем медицины в мире. Для увеличения эффективности терапии, снижения вероятности возникновения побочных эффектов и снижения дозировки лекарственных препаратов предлагается использование олигомерных наночастиц на основе производных  $\beta$ -циклодекстрина (ЦД) [1].

Разработана методика получения олигомеров, основанная на сшивании производных  $\beta$ -циклодекстрина органическим линкером гексаметилендиизоцианатом. Исследована структура олигомеров сульфобутилового эфира и метил- $\beta$ -циклодекстрина разной степени сшивки методом ИК-спектроскопии Фурье. Установлены размеры частиц 100 – 200 нм методом NTA.

Для изучения перспектив полученных наночастиц в качестве систем доставки лекарственных препаратов в качестве модельного объекта был выбран антибактериальный препарат моксифлоксацин [2]. Установлено, что изменение константы диссоциации при комплексообразовании моксифлоксацина с ЦД и его олигомерами зависит от заместителя в ЦД. Так, при образовании комплекса с метил- $\beta$ -циклодекстрином и его олигомерами значения  $K_{dis}$  близки, а при получении комплексов с олигомерами сульфобутилового эфира ЦД наблюдается увеличение эффективности комплексообразования в 20 раз ( $K_{dis} \approx 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ ). Данный эффект открывает перспективы применения наночастиц сульфобутилового эфира  $\beta$ -циклодекстрина в качестве систем доставки лекарственных препаратов с пролонгированным действием и регулируемой скоростью высвобождения лекарственного соединения.

**Литература**

- [1] Kurkov S.V., Loftsson T. Cyclodextrins // Int. J. Pharm. 2013.V. 453. P. 167-180.
- [2] Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov I.V., Kudryashova E. V. Thermodynamics and molecular insight in guest–host complexes of fluoroquinolones with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives, as revealed by ATR-FTIR spectroscopy and molecular modeling experiments // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. V. 409. P. 6451-6462.

## **Применение фотоконвертируемого флуоресцентного белка SAASoti для изучения ферментативной активности каспазы-3 методом ФКС**

**Соловьев И.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр*

*«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

*e-mail: gungnier@gmail.com*

Флуоресцентная корреляционная спектроскопия (ФКС) – метод, позволяющий определять коэффициенты диффузии флуоресцирующих молекул, регистрируемых в фокальный объем конфокального микроскопа. Этот метод нашел применение для изучения взаимодействий внутри живых клеток. При использовании флуоресцентных белков (ФБ) возникают сложности в регуляции количества экспрессируемых конструкций, приводящие к затруднениям при проведении измерений в режиме ФКС. Однако применение фотоактивируемых ФБ позволяет контролировать количество флуоресцирующих молекул внутри клетки. В данном исследовании было предложено использовать мономерную форму фотоконвертируемого ФБ SAASoti, который способен необратимо переходить из зеленой флуоресцентной формы (509/518) в красную (579/589) [1]. В отличие от фотоактивируемых ФБ зеленая форма SAASoti позволяет наблюдать изначальную локализацию интересующего объекта и оценить его количество. В данной работе использовался FRET-сенсор SAASoti-23-KFP, который представляет собой два последовательно соединенных гена ФБ SAASoti и KFP, линкерный участок (-DEVD-) между ФБ расщепляется каспазой-3 при активации апоптоза в клетке [2]. Измерения ФКС на клетках проводили до и после активации апоптоза. Расщепление сенсора регистрировали по увеличению времени жизни флуоресценции SAASoti. При этом предполагалось увеличение коэффициента диффузии за счет появления свободного SAASoti (октамер -> мономер). Однако коэффициенты диффузии уменьшились по всему объему клетки, что можно объяснить резким увеличением вязкости во время протекания апоптоза.

### **Литература**

1. Lapshin G.D. et al. Fluorescence color diversity of great barrier reef corals // Journal of innovative optical health sciences. 2015, 8(4), 1550028
2. Savitsky A.P. et al. FLIM-FRET Imaging of Caspase-3 activity in live cells using pair of Red Fluorescent Proteins // Theranostics. 2012, 2, 215–26

**Гуминовые вещества как потенциальные новые агенты подавления  
антибиотикорезистентности бактерий против бета-лактамных антибиотиков**

**Туркова А. В., Жеребкер А. Я.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alexandra.turkova@gmail.com*

Одной из глобальных проблем человечества является понижение эффективности известных антибиотиков. Одним из описанных механизмов развития антибиотикоустойчивости является продуцирование бактериями бета-лактамазы, разрушающую структуру антибиотика [1]. Поэтому поиск новых полифункциональных ингибиторов бета-лактамазы (ИБЛ) является важной задачей. В связи с этим гуминовые вещества (ГВ) заслуживают особого внимания. ГВ – супрамолекулярные системы продуктов деградации биополимеров, обладающие широким спектром биологической активности. Мы представляем новый потенциальный агент против действия бета-лактамазы TEM1, основанный на комбинации ИБЛ и ГВ.

Активность ИБЛ и ГВ определяли путем спектрофотометрического измерения скорости накопления продукта гидролиза модельного антибиотика CENTA на длине волны 405 нм. Образцы ГВ показали низкую активность против TEM-1. Однако был обнаружен синергетический эффект комплексной и ковалентно связанной комбинации образцов ГВ с известными ИБЛ, сульбактамом и тазобактамом. Для ковалентного связывания с ГВ, использовали сульбактам с введенной в лактамное кольцо аминогруппой. Максимальный синергетический эффект (44%) наблюдался в случае комбинации сульбактама с гидрофобной фракцией ГВ, полученной обращённо-фазовой хроматографией с градиентным элюированием. Для *in vitro* экспериментов были выделены 3 диких штаммах E. Coli, в которые вводили плазмиду pGEM-T для продуцирования бета-лактамазы. Активность ингибиторов определяли аналогично экспериментам с CENTA и путем получения кривой гибели клеток по графику оптической плотности культуры от времени. Обнаружили, что комбинация ГВ с сульбактамом обеспечивает сокращение колонии бактерий на 45% в случае резистентных штаммов.

За помощь в выполнении работы выражается благодарность Рубцовой М. Ю., Григоренко В.Г., Летаровой М. А. и Перминовой И. В.

**Литература**

[1] Blumberg P.M., Strominger J.L. Interaction of penicillin with the bacterial cell: penicillin-binding proteins and penicillin-sensitive enzymes // Bacteriol. Rev. 1974. V. 38. № 3 P. 291-335.



**Липидоподобные наночастицы оксида железа для доставки малых интерферирующих РНК в печень**

**Уварова В.И.<sup>1</sup>, Низамов Т. Р.<sup>2</sup>, Абакумов М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, <sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

E-mail: [uvarova\\_viktoriya@bk.ru](mailto:uvarova_viktoriya@bk.ru)

Терапия, основанная на целенаправленном подавлении экспрессии генов с помощью малых интерферирующих РНК (миРНК), в настоящее время является одним из наиболее перспективных направлений, ввиду возможности использования крайне низких концентраций для достижения терапевтического эффекта, однако, невысокая стабильность в физиологических условиях, сложность адресной доставки и неэффективный выход миРНК из эндосом в цитозоль, являются теми актуальными проблемами, которые в данной работе предлагается решить с помощью разработки платформенной технологии доставки нуклеиновых кислот на основе липидоподобных магнитных наночастиц.

В качестве препарата для адресной доставки была выбрана миРНК к мРНК AroB, химически модифицированная путем введения по 2'-концу цепочки метокси-групп и фтора, в структуре фосфатной группы кислород был частично замещен на серу с образованием тиофосфатной группы. Для загрузки миРНК была разработана методика, основанная на адсорбции отрицательно заряженных нуклеиновых кислот на поверхность наночастиц различных форм (кубические, сферические) и размеров, покрытых катионными липидами. Были подобраны оптимальные концентрации, которые при достижении терапевтического эффекта не обладали цитотоксичностью (Huh7, HepG2). С помощью МРТ было изучено биораспределение различных типов наночастиц в органах *in vivo* (мышинная модель), гистологические срезы окрашивались по методу Перлса для определения локализации наночастиц в печени на клеточном уровне. Для визуализации проникновения липидоподобных наночастиц в единичные клетки был использован сканирующий ион-проводящий микроскоп с интегрированной конфокальной микроскопией.

**Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке соглашения о предоставлении субсидии №14.578.21.0201 (шифр 2016-14-579-0009-035).

## **Кластеры из наночастиц магнетита для биомедицинского применения**

**Федорова Н.Д.,<sup>1</sup> Никитин А.А.,<sup>1,2</sup> Савченко А.Г.<sup>2</sup>**

*Студент*

*1. Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва,*

*Россия*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [fedrv95@mail.ru](mailto:fedrv95@mail.ru)*

Активный интерес к магнитным наноматериалам обусловлен тем, что при переходе их в наноразмерное состояние происходит изменение ряда фундаментальных свойств вещества. Размер и форма наночастиц магнетита являются ключевыми параметрами, определяющими в значительной мере их физические и биологические свойства. Концептуально важно при разработке методов борьбы с раковыми опухолями соблюдать точные параметры препарата, такие, как его размер, цитотоксичность и биораспределение. Одним из примеров таких препаратов тераностики являются сферические нанокластеры магнетита, которые, благодаря своей относительно низкой токсичности, могут быть использованы для адресной доставки терапевтических агентов в раковую опухоль, и для гипертермии. А благодаря своему высокому значению  $T_2$ -релаксивности они используются в МРТ диагностике, выступая в качестве контрастных агентов.

Нанокластеры магнетита (НКМ) обладают развитой поверхностью и широкой анизотропией формы. Они легко могут быть модифицированы различными биосовместимыми органическими лигандами и молекулами терапевтических веществ. Таким образом, цель данной работы заключалась в получении НКМ сферической формы и размера 30 нм, а также изучении их физико-химических и биологических свойств. Синтез НКМ осуществляли методом термического разложения соли ацетилацетоната железа (III) в высококипящем растворителе – дибензиловом эфире в присутствии различных органических кислот. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: рентгеновская спектроскопия, термогравиметрический анализ, мёссбауэровская спектроскопия, ИК-спектроскопия. Кроме того, полученные нанокластеры были покрыты биосовместимым сополимером на основе полиэтиленгликоля с полипропиленгликолем (Pluronic F-127), что позволило провести измерение *in vivo* и *in vitro*.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-00-00442.

## Изучение свойств фотоконвертируемых флуоресцентных белков mcavFP и rfloFP

Фролова А.Ю.

Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,  
Москва, Россия

Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова  
РАН, Москва, Россия

*anastasiya\_frolova\_box@mail.ru*

Новые флуоресцентные белки mcavFP (выделенный из *Montastraea cavernosa*) и rfloFP (выделенный из *Ricordea florida*) принадлежат к белкам семейства Kaede и способны к необратимой зелено-красной фотоконверсии. Для характеристики основных свойств исследуемых белков в данной работе, во-первых, осуществлена их наработка и выделение. Спектры поглощения свежевыделенных белков mcavFP и rfloFP имеют максимумы поглощения 506 и 504 нм, соответственно. В спектрах поглощения конвертированных белков имеется 2 максимума – 535 и 572 нм у mcavFP и 527 и 566 нм у rfloFP. Максимумы возбуждения/эмиссии свежевыделенных белков mcavFP и rfloFP составили  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=506/517$  нм и  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=504/515$  нм, соответственно, а после фотоконверсии  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=572/581$  нм и  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=566/575$  нм, соответственно. Определены также коэффициенты экстинкции белков, их квантовые выходы и скорости фотоконверсии из зеленой формы в красную в сравнении с другими фотоконвертируемыми белками.

В данной работе проведено исследование pH-зависимости mcavFP и rfloFP и определены их константы диссоциации до фотоконверсии ( $pK_A=6,66 \pm 0,03$  и  $pK_A=6,16 \pm 0,03$ , соответственно) и после ( $pK_A=6,78 \pm 0,02$  и  $pK_A=6,66 \pm 0,03$ , соответственно).

При помощи гель-фильтрации показано, что белки mcavFP и rfloFP являются тетрамерами.

С помощью гомологичного моделирования построены модели пространственных структур mcavFP и rfloFP для анализа взаимодействия хромофора с аминокислотным окружением и изучения структурных особенностей с целью внесения в дальнейшем точечных аминокислотных замен и получения мутантных форм исследуемых белков с улучшенными свойствами.

Таким образом, в настоящей работе исследованы фотофизические свойства фотоконвертируемых белков mcavFP и rfloFP.

**Функциональный анализ мутаций ДНК-метилтрансферазы мыши Dnmt3a,  
обнаруженных при лейкемии**

Храброва Д.А., Толкачева А.А.

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

*khrabrova\_da@mail.ru*

Метилирование ДНК, осуществляемое ДНК-метилтрансферазами (МТазы), – одна из наиболее активно изучаемых эпигенетических модификаций, играющая важную роль в контроле экспрессии генов и правильном развитии клеток эукариот. Метилирование происходит по CpG-сайтам ДНК с переносом метильной группы с S-аденозил-L-метионина на остаток цитозина. Dnmt3a (DNMT3A у человека) – МТазы, ответственная за *de novo* установление рисунка метилирования. При раковых заболеваниях наблюдается нарушение этого рисунка как на ранних стадиях, так и при развитии онкологии. У 25% пациентов при острой миелоидной лейкемии встречаются мутации в гене МТазы DNMT3A, которые преимущественно происходят в каталитическом домене, причем именно мутантные формы DNMT3A приводят к общему гипометилированию с локальным гиперметилированием ДНК [1]. Однако остается неизвестным как эти мутации влияют на функционирование фермента. Целью работы является анализ особенностей функционирования шести наиболее часто встречающихся мутантных форм DNMT3A с использованием в качестве модельной системы каталитического домена МТазы мыши Dnmt3a-CD. Первым этапом стал анализ частоты встречаемости мутаций DNMT3A у пациентов с лейкемией. Нами выбраны 6 самых распространённых мутаций: R45W (R635), S124C (S714), R146H (R736), F162V (F752), R181L (R771), P187R (P777) (в скобках указан номер в гене *DNMT3A*). К.х.н. Н.А.Черепановой получены соответствующие конструкции, несущие мутантные гены. Нами осуществлена трансформация конструкций в штамм BL21 (DE3) и проведен предварительный анализ статуса метилирования плазмид, выделенных из клеточных линий после наработки в них целевого белка. В индивидуальном виде выделены мутантные ферменты и проведен анализ их активности по степени защиты специально сконструированных ДНК-субстратов от расщепления эндонуклеазой рестрикции R.Hin6I. С учетом всех проведенных анализов обнаружено снижение каталитической активности Dnmt3a в 2 раза в случае мутации S124C.

1. Spencer et al. Cell, 2017, 168, pp 1–16.

Поддержано грантом РФФИ 16-04-01087.

**Разработка методики обнаружения антибиотиков в молоке для исследования  
возможности его очистки от них, с помощью силикагеля**

***Шакиров Ш.Р., Дмитриева Н.С.***

*Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет, кафедра  
химии, Оренбург, Российская Федерация*

E-mail: *islshamil108@mail.ru*

В настоящее время в нашей стране, к сожалению, в животноводстве широко используются антибиотики. С одной стороны применение антибиотиков позволяет бороться с инфекционными заболеваниями животных, повышать их продуктивность и сохранять поголовье на фермах [1], но с другой стороны антибиотики, в конечном итоге, попадают и в животноводческую продукцию, в частности в молоко. Значительная часть молока, поставляемого на рынок, содержит остаточные количества антибиотиков. Со временем это может привести к появлению новых антибиотико-резистентных бактерий, что представляет прямую опасность уже и для человека. Кроме того, даже небольшое количество антибиотиков при хроническом употреблении может навредить здоровью человека.

Из выше приведённых фактов следует вывод, что необходима разработка технологии эффективного удаления антибиотиков из молока. Такая технология должна не только обезопасить человека, но и снизить затраты производителей, которым больше не придётся избавляться от загрязнённого молока.

В данной работе поставлена цель разработать методику обнаружения антибиотиков в молоке для дальнейшего исследования возможности извлечения из него антибиотиков. Для ее достижения необходимо решить следующие задачи:

1. Определить минимальную концентрацию антибиотиков, стерилизующую, обсеменённое бактериями молоко. 2. Выбрать подходящую марку силикагеля для дальнейших экспериментов.

В ходе исследования отработана методика определения содержания антибиотиков в молоке термостатным методом с использованием индикатора метиленового синего. Выявлена минимальная концентрация антибиотика амоксициллина, полностью стерилизующая обсеменённое бактериями молоко. В качестве адсорбента выбран индикаторный силикагель ГОСТ 8984-75.

**Литература**

1. Каня И.П. Антибиотики в молоке // Современные научные исследования: теория, методологи, практика. 2014. Т. 1. № 4. с. 290-297.

## **Дизайн системы доставки доксорубина на основе наночастиц золота**

**Шашкова В. В.**

*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия*

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,*

*Новосибирск, Россия*

*E-mail:valeriya\_ershkova@mail.ru*

В настоящее время в бионанотехнологии для доставки терапевтических агентов широко исследуют и используют наночастицы золота (НЧЗ), благодаря их способности проникать в клетки, сродству к различным молекулам и уникальным оптическим свойствам. Данная работа является продолжением исследований, направленных на создание подходов к получению нековалентных ассоциатов на основе НЧЗ с чередующимися слоями олигонуклеотида (ОН) и полиэтиленimina [1]. Цель работы - дизайн ассоциатов НЧЗ для эффективной доставки доксорубина в клетку. Доксорубин (DOX) - один из часто используемых противоопухолевых препаратов при химиотерапии, причем его высокую токсичность возможно контролировать различными способами доставки и высвобождения в клетку.

Введение доксорубина в состав ассоциатов проводили после получения НЧЗ, содержащих полиэтиленгликолевый (PEG), олигонуклеотидный (ОН) и/или белковый (HSA) слои. Наличие доксорубина приводило к смене поверхностного заряда ассоциатов Au/PEG/ DOX, Au/ON-ON/PEG/DOX и Au/HSA/DOX на положительный, что важно для их проникновения через клеточную мембрану. Полученные ассоциаты характеризовали просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и фотонно-корреляционной спектроскопией (ФКС). Наличие доксорубина в комплексах наблюдали по флуоресценции и оптическому поглощению данного вещества.

Показано, что наличие олигонуклеотидной составляющей увеличило сорбцию DOX на НЧЗ. Полученные конъюгаты тестировали на цитотоксичность *in vitro* с помощью МТТ-теста на клеточных культурах, а также исследовали поведение данных ассоциатов *in vivo*. Таким образом, охарактеризованы все стадии создания многослойных ассоциатов на основе НЧЗ для доставки доксорубина в клетку. Данные конъюгаты исследованы на живых системах.

## **Литература**

[1] Шашкова В.В., Епанчинцева А.В. Многослойные ассоциаты на основе олигонуклеотидов и наночастиц золота// Биоорганическая химия 2017. Т. 43. [№ 1](#). С. 64-70.

**Изучение кинетики ингибирования протеасомных комплексов координационными соединениями Cu(II), (I) и Co(II) с азот-содержащими лигандами**

***Шаишкова В. С.***

*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. В связи с этим, ингибиторы протеасомы можно рассматривать как терапевтические агенты для различных заболеваний, например в опухолевой терапии.

В последнее время интенсивно изучаются соединения на основе меди и органических лигандов, способные селективно вызывать апоптоз опухолевых клеток. Кроме того, такие комплексы потенциально являются ингибиторами протеасомной активности. Исследования доказали, что повышенная протеасомная активность и способность катионов меди преимущественно накапливаться в опухолевых клетках по сравнению со здоровыми – уникальные особенности трансформированных клеток, которые могут быть использованы как мишени в противоопухолевой терапии.

Выделение 20S и 26S протеасомы из гомогената печени мыши проводили с использованием хроматографических методов: гель-фильтрации и ионообменной хроматографии. Отсутствие других протеаз в очищенном препарате подтверждали ингибиторным анализом. Для кинетических измерений использовали пептидные субстраты, при гидролизе образующие флуоресцентный продукт – 7-амино-4-метилкумарин. 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 полуингибирования каспазо-, трипсин- и химотрипсин-подобной активностей 20S и 26S протеасомы исследуемых комплексов на трех пептидных субстратах (Z-Leu-Leu-Glu-AMC, Ac-Arg-Leu-Arg-AMC, Suc-Leu-Leu-Val-Tyr-AMC), также был установлен тип ингибирования для каждого исследуемого ингибитора. Показано, что наилучшие результаты достигнуты при ингибировании трипсин-подобной активности 20S и 26S протеасомы ингибитором Cu<sub>2</sub>[OK-609]Cl<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-04-01446.

**Рациональный дизайн кислородного канала дрожжевой оксидазы D-аминокислот**

**Шеломов М.Д.<sup>1</sup>, Атрошенко Д.Л.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

*E-mail: mikhail@shelomov.com*

**Ключевые слова:** оксидаза D-аминокислот, молекулярное моделирование, кислородный канал, направленный мутагенез.

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) катализирует реакцию окисления D-аминокислот с образованием  $\alpha$ -кетокислот, пероксида водорода и иона аммония. Данный фермент находит широкое практическое применение. Наиболее важным является крупнотоннажный процесс получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты, которая является синтоном для получения цефалоспориновых антибиотиков. Для эффективного применения необходимо проводить оптимизацию свойств природного фермента под цели и задачи конкретного биотехнологического процесса, что в свою очередь невозможно без детальной информации о взаимосвязи структуры и функции фермента.

Каталитический процесс включает перенос гидрид-иона с аминокислоты на аллоксазиновое кольцо FAD. Затем через специальный канал в белковой глобуле к восстановленному FAD подходит молекула кислорода и забирает гидрид-ион с образованием пероксида водорода. Целью данной работы было изучение кислородного канала оксидазы D-аминокислот с помощью методов молекулярного моделирования и направленного мутагенеза.

Для данной цели в нашей лаборатории проведен анализ кислородного канала оксидазы D-аминокислот из дрожжей *Trigonopsis variabilis* с помощью пакета программ VMD/NAMD. С помощью метода ILS (Implicit Ligand Sampling) установлена область кислородного канала и проведен скрининг возможных аминокислотных замен, приводящих к уменьшению свободной энергии связывания кислорода в этой области. По результатам работы получены мутантные формы фермента с подобранными заменами, проведена экспрессия, очистка и характеристика данных ферментов.

Выражаем благодарность проф., д.х.н., Тишкову В.И. за научное руководство и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-14-00043).



**Структура макролида диритромицина как основа для дизайна  
новых перспективных ингибиторов трансляции**

**Ширяев Д.И.<sup>1</sup>, Остерман И.А.<sup>1</sup>, Комарова Е.С.<sup>2</sup>**

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

*2. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет  
биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия.*

*E-mail: dmitrii.shiriaev@outlook.com*

Резистентность, то есть появление устойчивости у патогенного штамма к используемому антибиотику, представляет собой острую проблему в сфере здравоохранения. Одно из её решений – скрининг библиотек веществ для поиска соединений, способных действовать с большей эффективностью. Другим возможным подходом выступает дизайн новых активных структур на базе уже испытанных, применяющихся в терапии антибиотиков.

Достаточно перспективным направлением является разработка новых веществ класса макролидов – антибиотиков, имеющих в основе своей структуры достаточно большое (14-, 15- или 16-ти членное) лактонное кольцо, к которому могут быть прикреплены различные заместители. Антибактериальный механизм действия макролидов связан с ингибированием связывания пептидил-тРНК с бактериальной рибосомой и с нарушением выхода синтезируемого пептида через рибосомный туннель. Это предполагает низкую скорость появления устойчивости к макролидам: как высококонсервативная мишень, рибосома крайне редко претерпевает модификации, приводящие к резистентности. Тем не менее, существует несколько путей возникновения устойчивых к макролидам штаммов, что часто приводит к проблемам в клинической практике.

В настоящей работе мы предлагаем структуру диритромицина, аналога широко используемого макролида эритромицина, как отправную точку для дальнейшего дизайна ингибиторов биосинтеза белка. Данные, полученные нами *in vivo* и *in vitro*, показывают, что диритромицин связывается с рибосомой прочнее, чем эритромицин. Это также подтверждает структура комплекса диритромицина с рибосомой, полученная методом рентгеноструктурного анализа. Таким образом, внесение дальнейших модификаций в молекулу диритромицина может значительно улучшить параметры связывания и привести к появлению новых эффективных препаратов, что даст мощный толчок в борьбе с резистентностью.

**Исследование микросфер ватерита, полученных в присутствии муцина**

**Шолина Е.А.**

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

*E-mail: sholina-katya@mail.ru*

Высокопористые микросферы ватерита используются в качестве микроконтейнеров для биологически активных веществ (БАВ), однако низкомолекулярные БАВ плохо включаются в микросферы и высвобождаются при промывках.

Высокомолекулярные гликопротеины муцины (pI 3-4) образуют комплексы с положительно заряженными веществами, что может способствовать лучшему удерживанию в микросферах ватерита положительно заряженных БАВ. Наличие муцина должно обеспечить дополнительные мукоадгезивные свойства микрочастиц.

Цель работы состояла в исследовании влияния муцина на формирование микросфер ватерита, их свойства и включение антрациклинового антибиотика доксорубина (ДОКС), использованного в качестве модельного положительно заряженного БАВ.

В работе использован коммерческий муцин из желудка свиньи, из которого получены препараты хроматографически очищенного и десиалированного муцина.

Микросферы ватерита сформированы смешиванием растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ , содержащего различные концентрации муцина и/или ДОКС. Сканирующая электронная микроскопия и динамическое лазерное светорассеяние выявили различия в морфологии и заряде микросфер, полученных в присутствии и отсутствии муцина. Меньший размер нанокристаллитов в микросферах с муцином свидетельствовал об уменьшении размера пор. Включение муцина снижалось в ряду очищенный, коммерческий, десиалированный. Меньшее включение десиалированного муцина могло свидетельствовать о вкладе взаимодействия  $\text{Ca}^{2+}$  с сиаловыми кислотами при связывании гликопротеина микросферами.

Изучено влияние концентрации коммерческого муцина при формировании микросфер ватерита на включение ДОКС (544 Да, pI 8,6). Увеличение концентрации муцина (0-4 мг/мл) при соосаждении позволило в 10 раз увеличить включение ДОКС в микросферы за счет образования полиэлектролитного комплекса положительно заряженного антибиотика с отрицательно заряженным гликопротеином.

В работе продемонстрировано различное включение в микросферы ватерита коммерческого, очищенного, десиалированного муцина. Показано влияние концентрации гликопротеина на увеличение содержания ДОКС в частицах, что может быть важным при мукозальном использовании ватеритных микроконтейнеров с низкомолекулярными БАВ.

**Изучение температурной стабильности мутантных форм оксидазы D-аминокислот  
из дрожжей *Trigonopsis variabilis***

**Якимов А.Ю.<sup>1</sup>, Шеломов М.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

*E-mail: andrey.yackimow@yandex.ru*

Оксидаза D-аминокислот является катализатором реакции окисления D-аминокислот в соответствующие иминокислоты с последующим гидролизом до  $\alpha$ -кетокислот. Этот фермент играет важную физиологическую роль и находит широкое применение в биотехнологических процессах. Его используют в аналитической биотехнологии, в синтезе оптически активных соединений, для получения  $\alpha$ -кетокислот. Но наиболее важным является процесс окисления цефалоспориноидов *C* до 7-аминоцефалоспориновой кислоты, которая в свою очередь является исходным веществом в производстве цефалоспориновых антибиотиков разных поколений.

Среди известных оксидаз D-аминокислот фермент, полученный из дрожжей *Trigonopsis variabilis* (TvDAAO), обладают наилучшими каталитическими свойствами с цефалоспорином *C*. Поэтому TvDAAO является наиболее перспективным ферментом для применения в промышленности. Однако для практического применения необходимо проводить оптимизацию свойств исходного фермента под цели и задачи конкретного процесса.

В нашей лаборатории были получены мутантные формы фермента с заменами лейцина в 38-м положении с целью кислородного канала TvDAAO. В рамках данной работы было проведено изучение кинетики термоинактивации мутантных TvDAAO. Температурная инактивация фермента происходит в две стадии. Во время первой происходит обратимая диссоциация молекулы фермента на две субъединицы; во второй – необратимая денатурация образовавшихся во время первой стадии субъединиц. В результате получены значения константы первой и второй стадии инактивации и периоды полуинактивации для мутантных форм TvDAAO, и проведено сравнение с соответствующими значениями для TvDAAO дикого типа.

Выражаем благодарность проф., д.х.н., Тишкову В.И. и аспиранту Атрошенко Д.Л. за научное руководство и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-14-00043).

# Синтез и свойства митохондриально -направленных флуоресцирующих разобщителей на основе N-алкил-7-нитро-1,2,3-бензоксодиазолов

**Яубасарова И.Р.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

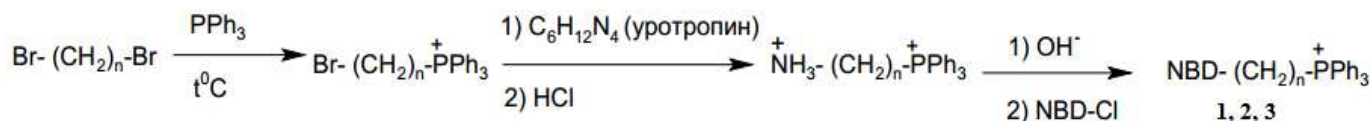
*химический факультет, Москва, Россия*

*maililuz@mail.ru*

В митохондриях при окислительном фосфорилировании осуществляется синтез АТФ АТФазой за счет использования межмембранного электрохимического потенциала, образующегося белками дыхательной цепи. Наряду с этим процессом генерируются активные формы кислорода (АФК), избыток которых в клетках приводит к окислению жизненно важных молекул клеток (ДНК, белков, липидов). Известно, что существуют вещества (разобщители), рассеивающие электрохимический потенциал за счет переноса протонов через внутреннюю мембрану и тем самым способные уменьшить уровень образования АФК. В настоящее время актуальной задачей является синтез таких разобщителей, так как они в малых дозах снижают негативные последствия окислительного стресса.

Целью данной работы является синтез разобщителей на основе N-алкил производных 7-нитро-1,2,3-бензоксодиазолов (NBDC<sub>n</sub> PPh<sub>3</sub>). Соединения получают флуоресцирующими, это позволяет легко детектировать их внутриклеточное и тканевое распределение, наличие катиона трифенилфосфония позволяет направленно проникать в митохондрии, а алкильный линкер обеспечивает гидрофобность для проникновения через мембрану.

Согласно схеме был синтезирован набор соединений NBD-C<sub>n</sub>-PPh<sub>3</sub>, где n=5; 8; 10 (соединения **1**, **2**, **3**). Продукты очищали колоночной хроматографией и анализировали методом LC-MS.



Разобщительные свойства производных **1**, **2**, **3** исследованы на бислойной липидной мембране и в выделенных митохондриях.





**Материалы VIII научной конференции  
молодых ученых  
"Инновации в химии: достижения и  
перспективы - 2018"**

Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105

Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано к использованию 03.04.2018.

Объем 393 Мбайт. Электрон. текстовые данные.(CD-ROM).

Тираж 1000 экз. Заказ 218.