XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)

15-17 апреля 2025 года, г. Нижний Новгород

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

XXVIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

Нижний Новгород, 15-17 апреля 2025 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород
Издательство Нижегородского госуниверситета
2025

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов **(**Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2025. - 784 с.

ISBN 978-5-91326-966-9

В сборник включены тезисы докладов XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). В ежегодных конференциях, проходящих в Университете Лобачевского**,** участвуют молодые ученые, аспиранты, студенты и школьники. Эти конференции способствуют активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов, расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

ISBN 978-5-91326-966-9 УДК 54
ББК 24

Электронная версия сборника тезисов докладов на сайте:
http://www.youngchem-conf.unn.ru/

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2025

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО

приоритет2030^
лидерами становятся

СИБУР

Лаб Концепт

UCT | UNITED CATALYST TECHNOLOGIES

MILLAB GROUP

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Князев А.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Маркин А.В., д.х.н., профессор, декан химического факультета
Крашенинникова О.В., к.х.н., доцент, доцент кафедры химии твердого тела химического факультета

УЧЕНЫЕ СЕКРЕТАРИ:

Нючев А.В., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета
Сыров Е.В., к.х.н., специалист по международным связям отдела международных связей

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Арсеньев М.В., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета
Асабина Е.А., к.х.н., доцент, доцент кафедры химии твердого тела химического факультета
Бахметьев М.О., ассистент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета
Белоусов А.С., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета
Будруев А.В., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета
Буланов Е.Н., к.х.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета
Вельмужов А.П., к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории высокочистых халькогенидных стекол ИХВВ РАН
Воротынцев А.В., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета
Горюнова П.Е., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета
Гришин И.Д., д.х.н., доцент, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета
Гущин А.В., д.х.н. профессор, профессор кафедры органической химии химического факультета
Зайцев С.Д., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета
Замышляева О.Г., д.х.н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета

Замятин О.А., к.х.н., доцент, доцент кафедры неорганической химии химического факультета
Зеленцов С.В., д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета
Игнатов С.К., д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии химического факультета
Казарина О.В., к.х.н., старший научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории инженерной химии НИИ Химии ННГУ
Колесникова Л.В., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета
Колякина Е.В., д.х.н., доцент, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета
Комшина М.Е., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета
Корокин В.Ж., к.х.н., доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета
Куропатов В.А., д.х.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ИМХ РАН
Любов Д.М., к.х.н., заведующий лабораторией металлокомплексного катализа ИМХ РАН
Мосягин П.В., к.х.н., доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета
Москалёв М.В., к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории лиганд-промотируемых реакций ИМХ РАН
Нипрук О.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета
Нючев А.В., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета
Османов В.К., д.х.н., доцент кафедры «Производственная безопасность, экология и химия» НГТУ им. Р.Е. Алексеева
Отвагин В.Ф., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета
Павловская М.В., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета
Пермин Д.В., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета
Петухов А.Н., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета
Петрова Д.В., к.х.н., научный сотрудник Отдела многослойной рентгеновской оптики ИФМ РАН
Пискунов А.В., д.х.н., заведующий лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами ИМХ РАН
Плехович С.Д., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета

Саломатина Е.В., к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета
Созин А.Ю., д.х.н., профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета
Сологубов С.С., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета
Телегин С.В., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета
Трошин О.Ю., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета
Федоров А.Ю., д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой органической химии химического факультета
Фукина Д.Г., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета
Щегравина Е.С., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

Секция 1. Органическая и элементоорганическая химия

Секция 2. Химия высокомолекулярных соединений

Секция 3. Неорганическая и аналитическая химия

Секция 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Секция 5. Физическая химия

Секция 6. Прикладные исследования и материалы

Секция 7. Конкурс учебно-исследовательских работ школьников

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Формирование катионных заместителей на периферии макроцикла природных хлоринов при синтезе потенциальных противоопухолевых и антибактериальных фотосенсибилизаторов

Белых Д.В.
Институт химии Коми НЦ Уро РАН Сыктывкар, Россия
E-mail: belykh-dv@mail.ru

Известно, что внедрение катионных групп на периферию макроцикла хлориновых фотосенсибилизаторов (ФС) не только повышают гидрофильность, но и способствуют взаимодействию с клеточной мембраной грамм-отрицательных бактерий [1]. В настоящем докладе обобщены имеющиеся литературные данные по методам формирования катионных групп на периферии макроцикла производных хлорофилла *a*. Ключевая стадия формирования катионной группы в большинстве случаев заключается во внедрении замещенной в различной степени аминогруппы с использованием реакционных центров метилфеофорбида *a* **1**, феофитина *a* **2** и их ближайших производных. Кватернизация внедренной аминогруппы группы позволяет сформировать катионный заместитель, заряд которого не зависит от pH.

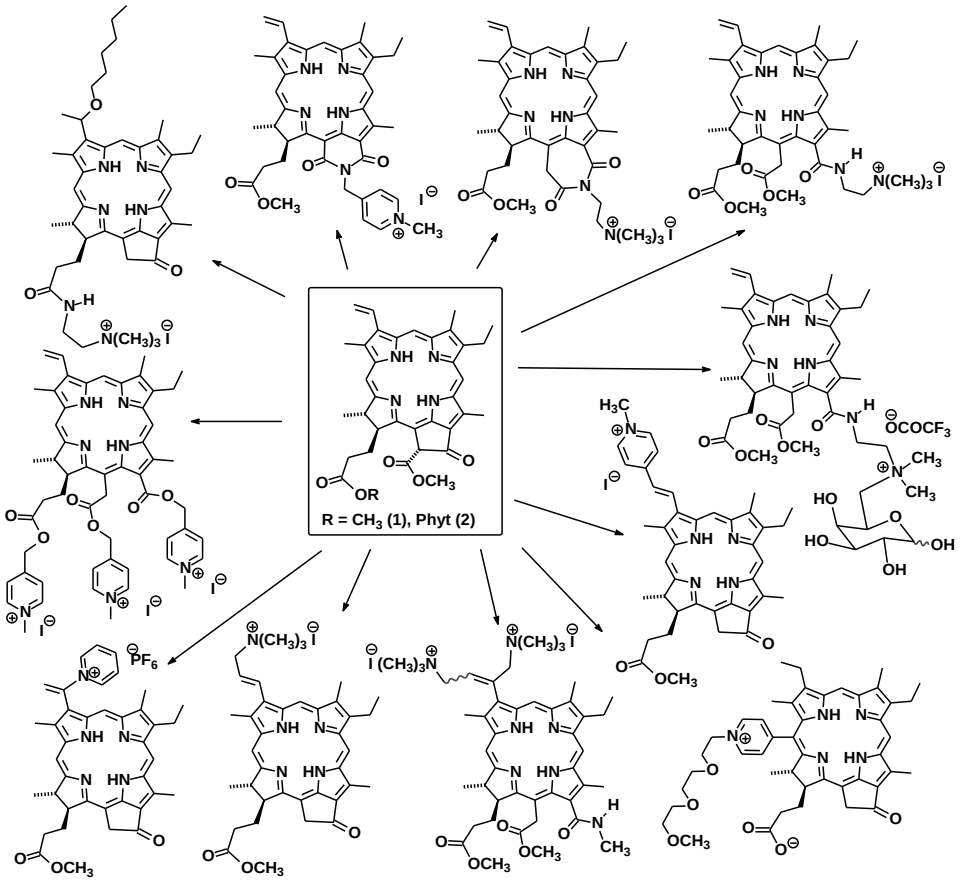


Схема 1

Список литературы

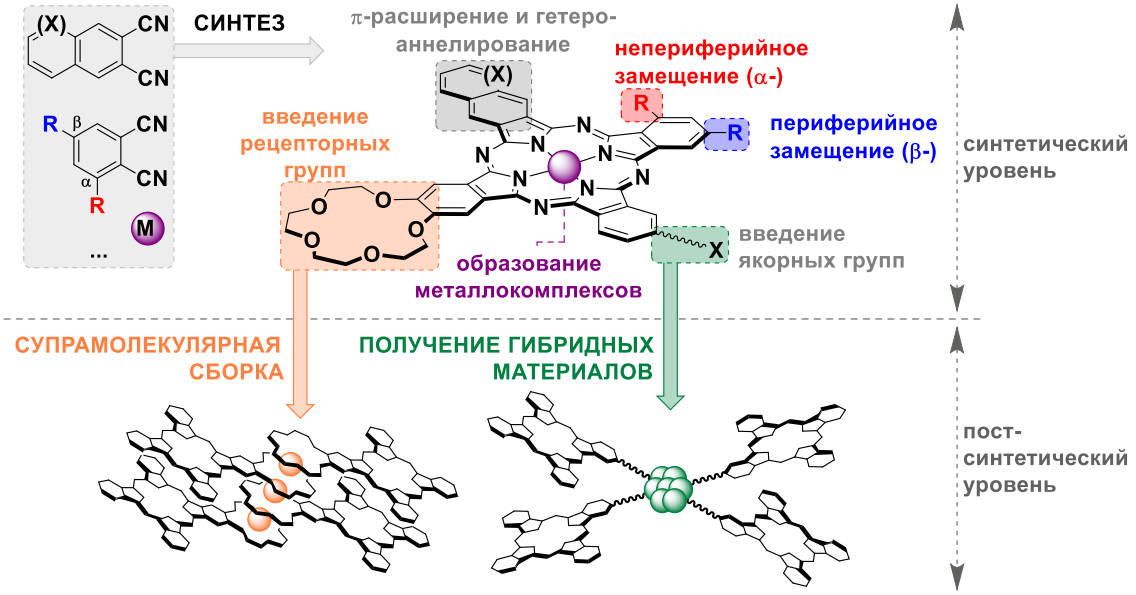
[1] Koifman O.I. et. al. Macroheterocycles 2022, 15, 207-302. DOI: 10.6060/mhc224870k

Конструирование умных материалов на основе фталоцианинов

Мартынов А.Г.[1]
[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
E-mail: martynov@phyche.ac.ru

Важным направлением развития современной науки является поиск подходов к получению полифункциональных мультистабильных соединений, проявляющих детектируемый и значимый отклик на внешние физико-химические воздействия. Перспективы применения таких соединений определяются возможностью создания на их основе умных материалов с настраиваемыми свойствами для решения задач оптики, сенсорики, катализа, медицины, для миниатюризации устройств хранения и обработки информации и т.п. В качестве компонентов таких материалов и устройств особое внимание привлекают фталоцианины и их полифункциональные производные, что обусловлено уникальными физико-химическими свойствами данного класса макроциклических соединений [1].

В докладе будут рассмотрены стратегии создания и использования умных материалов на основе фталоцианинов, включающие как синтез функционализированных производных, так и исследование подходов к управлению их свойствами за счет супрамолекулярной сборки, а также взаимодействия с наночастицами и биомолекулами [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00479)

Список литературы

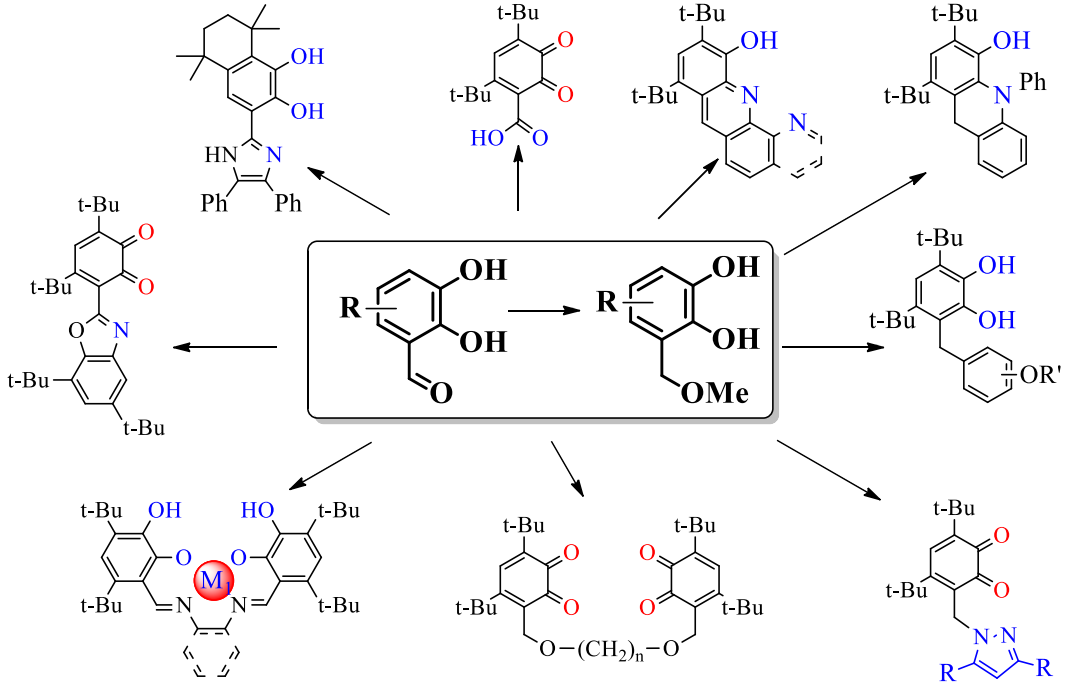
[1] Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. // Coordination Chemistry Reviews. 2019. Т. 387. С. 325–347.
[2] Bunin D.A., Akasov R.A., Martynov A.G., Stepanova M.P., Monich S. V, Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. // Journal of Medicinal Chemistry. 2025. Т. 68. № 1. С. 658–673.

Тризамещенные о–хиноны/пирокатехины – редокс–активные лиганды и фотоинициаторы радикальной полимеризации

Арсеньев М.В.[1]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук, Нижний Новгород, Россия,*
E-mail: mars@iomc.ras.ru

Редокс–пара пирокатехин/о–хинон активно изучается уже многие десятилетия. Данные соединения выступают в качестве анти- и прооксидантов, ценных субстратов при получении гетероциклических соединений, ингибиторов и инициаторов радикальной полимеризации, редокс-активных лигандов и др.. В данной работе обобщены исследования последних десяти лет по методам функционализации пространственно-экранированных фенолов, пирокатехинов и *о*-хинонов с использованием пространственно-экранированных катехолальдегидов в качестве стартовых соединений. Продемонстрировано влияние заместителей в структуре пространственно–экранированных пирокатехинов/хинонов на фотохимические и редокс–свойства системы, а также их координационные возможности.



Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00351–П).

Направленное конструирование наноразмерных сорбентов и фотокатализаторов для очистки сточных вод путем управления процессами ориентированного присоединения при формировании материалов

Осмоловская О.М.
Санкт-Петербурский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: o.osmolovskaya@nanolabspb.ru

Актуальной проблемой современности является загрязнение водных ресурсов токсичными веществами различной природы. Источникам загрязнителей могут быть предприятия лёгкой промышленности, животноводческие фермы, растениеводческие хозяйства, медицинские учреждения и частные домовладения. Работающие в настоящее время очистные сооружения не всегда позволяют полностью очистить сточные воды, что требует разработки эффективных сорбентов и фотокатализаторов, обеспечивающих либо экстракцию загрязнителей с последующей регенерацией сорбента, либо их полное разложение под действием видимого или УФ света.

Цикл проведенных работ позволил установить основные факторы, определяющие эффективность экстракции загрязнителей в случае сорбционных процессов и разложения загрязнителей в присутствии полупроводниковых наночастиц различной природы в случае фотокаталитических процессов. Для производства эффективных материалов необходимо разрабатывать подходы, позволяющие контролируемо получать частицы с определенным соотношением граней и структурными параметрами.

Оптимальным для реализации такого запроса является процесс ориентированного присоединения, основанный на получении первичных структурных блоков (ПСБ) – кристаллических наночастиц – методом осаждения, и последующем инициировании их срастания по одинаковым кристаллографическим граням. Форма конечных частиц (сферы, кубы, стержни, цветки и т.п.) определяется природой материала и тем, насколько выгодно взаимодействие ПСБ по тем или иным граням. Установлено, что последним параметром можно управлять либо путем изменения параметров элементарной ячейки ПСБ за счет варьирования условий их получения, либо путем добавления в реакционную смесь ионов-регуляторов, экранирующих взаимодействие ПСБ по одной или обоим граням, либо с использованием обоих указанных подходов.

Подробная информация о проводимых исследованиях представлена на сайте научной группы https://nanolabspb.ru

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проекты № 24-23-00225, 23-23-00408, 23-23-00220) с использованием оборудования научного парка СПбГУ, включая ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ВЦ», «МРЦНТ», «ФМИП», «ИТКН», «ДФММФН», «МРМИ».

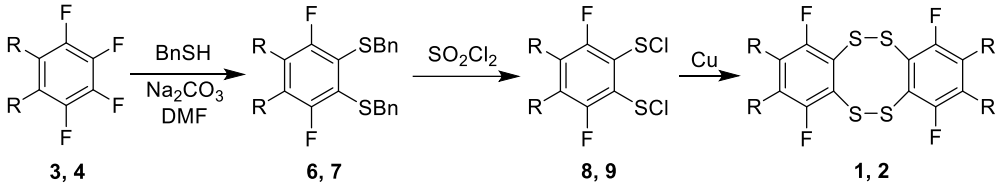
СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Synthesis, structural peculiarities, and photosensitivity of fluorinated dibenzo-1,2,5,6-tetrathiocines

Buravlev A.A.[1,2], Makarov A.Yu.[1], Salnikov E.G.[1], Genaev A.M.[1], Bagryanskaya I.Yu.[1]
[1]*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia,*
[2] *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*
E-mail: a.buravlev@g.nsu.ru

New fluorinated dibenzo-1,2,5,6-tetrathiocines **1** and **2** were synthesized by a novel condensation of 1,2-disulfenyl chlorides under the influence of elemental Cu, and structurally defined in the solid state, solution, and gas phase by single-crystal XRD, variable-temperature ^{19}F NMR and NOESY, and DFT calculations.



Scheme 1. Synthesis of tetrathiocines **1** and **2**.

Crystalline **1** and **2** exhibited the C_{2h} chair and C_2 twist molecular conformations, respectively. In toluene solutions at 296 K, both twist and chair conformers were observed in the ~1:1 and ~7:1 ratio for **1** and **2**, respectively. Using DFT calculations, it was possible to assign the lines in the ^{19}F and ^{1}H NMR spectra to specific conformers: the signals for the chair conformer are located in a low field compared to those for the twist conformer.

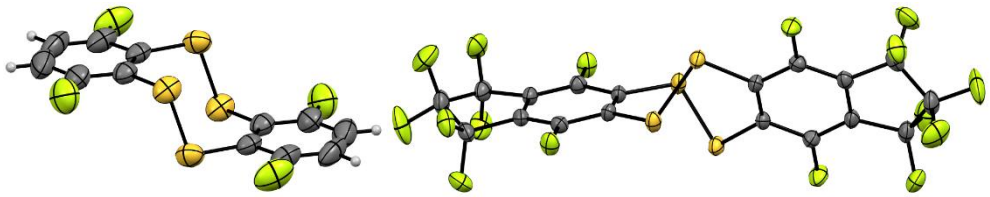
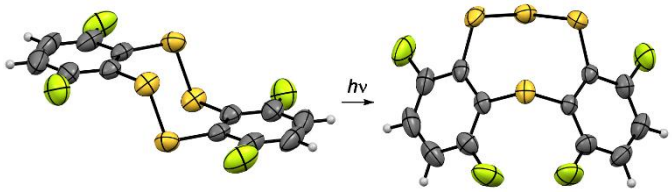


Figure 1. XRD molecular structure of tetrathiocines **1** (left) and **2** (right).

In chloroform solution under sunlight, 1,2,5,6-tetrathiocine **1** underwent photoisomerization to 1,2,3,6-tetrathiocine **11** which was characterized by XRD [1].



Scheme 2. Photoisomerisation of 1,2,5,6-tetrathiocine **1** into 1,2,3,6-tetrathiocine **11**.

This work was supported by RSF and Government of Novosibirsk region, joint grant № 24-23-20101.

References

[1] A. A. Buravlev A.A., et. al., // New J. Chem. 2024. 48. 12807-12816.

14,14a-Dihydrophenanthro[4,5-*abc*]acridin-14a-ol

Markin G.V.[1], Ketkov S.Yu.[1], Lukoyanov A.N.[1], Cherkasov A.V.[1], Litvinov A.M.[1]
[1]*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS, Nizhnij Novgorod, Russia*
E-mail: mag@iomc.ras.ru

2,7-Di-tert-butylpyrene-4,5-dione (**1a**) reacts with 2,6-diisopropylaniline (**2a**) in CH_3CN at the presents of acetic acid (383 K, evacuated ampoule, 10 days) to form 2,7-di-tert-butyl-10-isopropyl-14,14-dimethyl-14,14a-dihydrophenanthro[4,5-*abc*]acridin-14a-ol (**3a**, mp 180-182° C, 60%) and N,N'-(2,7-di-tert-butylpyrene-4,5-diylidene)bis(2,6-diisopropylaniline) (**4a**, red crystals, 10%) purified by chromatography on silica gel with eluent hexane : C_6H_6 (10:1) and recrystallization from i-PrOH.

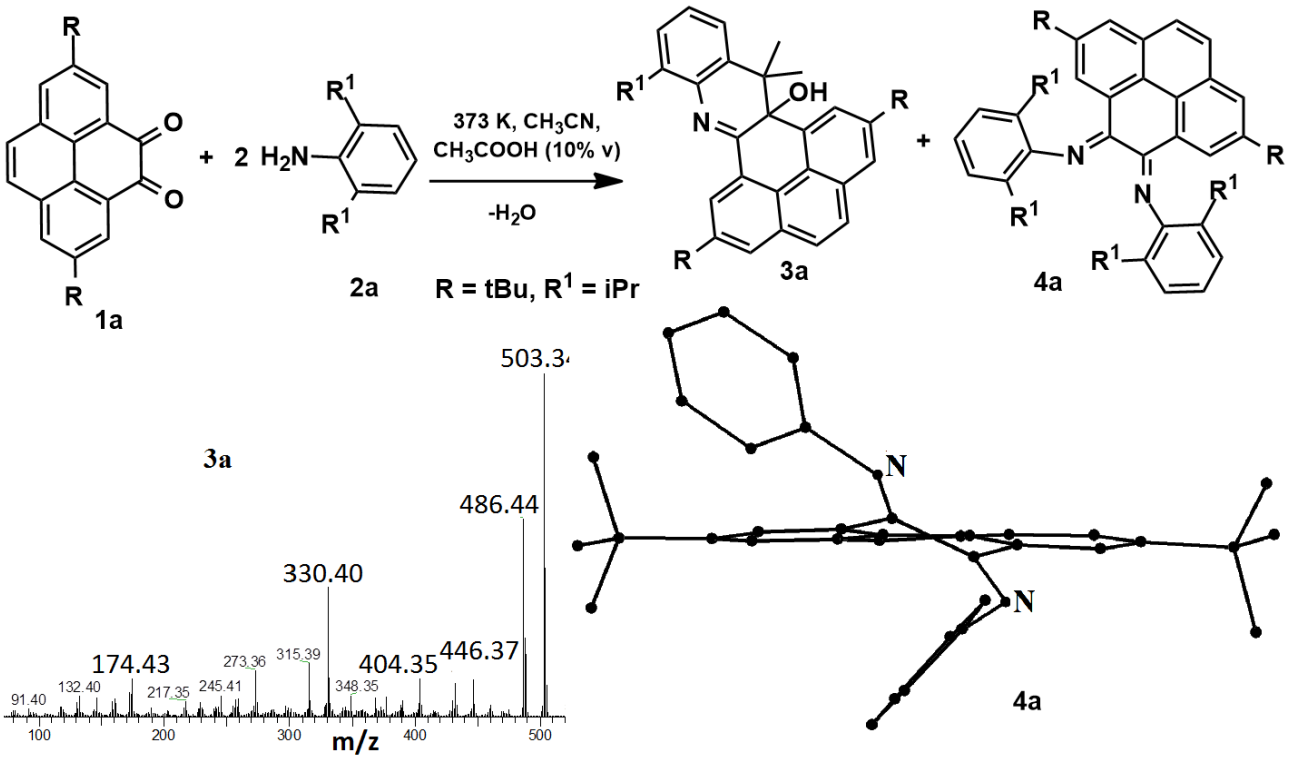


Figure 1. Mass spectrum of **3a** and X-ray structure of **4a** (hydrogen atoms and isopropyl groups are not shown)

The structure of **3a** is confirmed by the mass spectrum with a peak of 503.34 and a mass of fragments that have lost OH (486.44), tBu (446.37), iPr+tBu (404.35), $NC_6H_3(iPr)C(CH_3)_2$ (330.40). The ^1H spectrum **3a** (300 MHz, $CDCl_3$ δ ppm) indicates two tBu groups (1.63 (s, 9H), 1.60 (s, 9H), one iPr group 1.57 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 3.50 (hept, J = 6.5 Hz, 1H), two methyl groups 1.90 (s, 6H). The N-$C_{(pyrene)}$ bonds deviate significantly from the plane of the pyrene core of **4a**, indicating strong steric strain. Despite this **4a** interacts with $CuCl_2$ in a CH_3OH solution and red-brown crystals precipitate.

The work was carried out using the Center for collective use "Analytical Center of the IOMC RAS" and in the framework of the Russian state assignment.

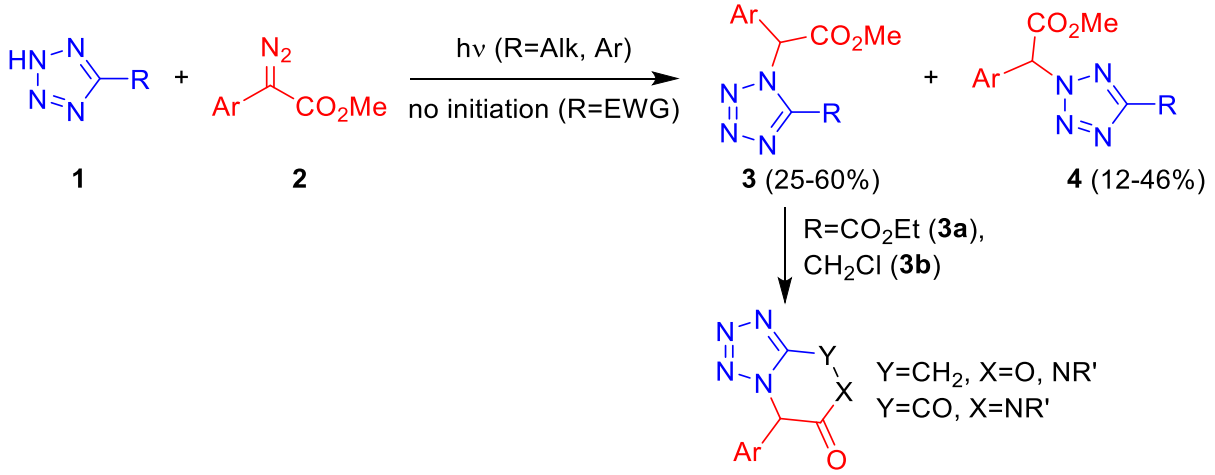
Blue light initiated reaction of diazo compounds with tetrazoles

Radiupov V.E.[1], Kantin G.P.[1], Dar'in D.V.[1]
[1]*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
E-mail: vradyupov@mail.ru

The development of new methods for heterocycle modification is highly required for medicinal chemistry. Many FDA-approved drugs contain a tetrazole moiety—an important privileged scaffold [1]. One of the serious issues of its modification is managing regioselectivity. Diazo compounds are known to be efficient reagents for NH-heterocycles alkylation. In previous study we demonstrated Rh-catalyzed regioselective method for N(2)-modified tetrazole obtaining [2].

Here we report N-H insertion reaction of diazo reagents in tetrazoles, initiated with blue LED light irradiation. In most cases, N(1)-regioisomer formation is predominant (Scheme 1); however, the quantity of N(2)-regioisomer changes from equal to significantly low.

In general, this method allows to obtain N(1)-insertion product **3** with different substituents in good yields. Additionally, for some products, including **3a** and **3b**, we performed several postmodifications with a formation of a bicyclic system.



Scheme 1. Diazo reagents insertion in tetrazoles and some postmodifications.

Interestingly, the introduction of an electron-withdrawing group in the tetrazole substituent leads to an insertion reaction with no additional initiation due to the increased N-H acidity of tetrazole. In this transformation, the yield of the N(1)-insertion product was also higher than the N(2)-product.

We thank the Research Center for: Magnetic Resonance, Chemical Analysis and Materials Research, and X-ray Diffraction Methods of Saint Petersburg State University Research Park for obtaining the analytical data.

References

[1] Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J. T. // J. Med. Chem. 2014, 57, 10257−10274
[2] Radiupov V.E., Kantin G.P., Dar'in D.V. // Eur. J. Org. Chem. 2024,e202401138

Decasubstituted pillar[5]arene derivatives containing *L*-alanine fragments: synthesis, self-assembly, cytotoxicity and effect on cell colony formation

Sultanaev V.R.[1], Yakimova L.S.[1], Nazarova A.A.[1], Bulatov E.R.[2], Stoikov I.I.[1]
[1]*A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2]*Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan Federal University, Kazan, Russia.*
E-mail: vildan_sultanaev@mail.ru

Biomimetic systems based on macrocyclic receptors represent promising "drug-in-drug" systems due to the possibility of forming inclusion complexes by macrocyclic cavity, and "drug-free" systems, solving the problem of drug resistance [1].

In this work, an approach for the synthesis of ester and betaine derivatives of pillar[5]arene simultaneously containing *L*-alanine moieties and a quaternary nitrogen atom with diethyl substituents was proposed and developed, the cytotoxic activity of the target compounds was investigated, and the influence of the nature of the substituents on cell colony formation was established. The differences in the spatial structure of ester and betaine derivatives of pillar[5]arene were determined by IR and NMR spectroscopy. The hydrodynamic parameters of colloidal systems based on macrocycles were determined by the method of dynamic light scattering. The size of particles formed by ester derivatives was 178±16 (PDI=0.28±0.02); – by betaine 800±224 (PDI=0.59±0.07). According to the results of cytotoxicity studies of the synthesized compounds against MCF7, HUH7 and BEAS-2B cell lines, the ester derivative of pillar[5]arene exhibits cytotoxic properties in the concentration range from 2.3 to 3.2 μM. While the betaine derivative ranged from 25.1 to 175.6 μM. Clonogenic analysis showed that the tested compounds inhibited the ability of MCF7 tumor cells to form single cell colonies and had no effect on non-tumor BEAS-2B cells. Compound with ester fragments reduced the number of MCF7 colonies by twofold and significantly reduced the relative value of colony area in experimental wells with respect to the control.

The work was supported by Russian Science Foundation (№ 18-73-10094), https://rscf.ru/project/18-73-10094/

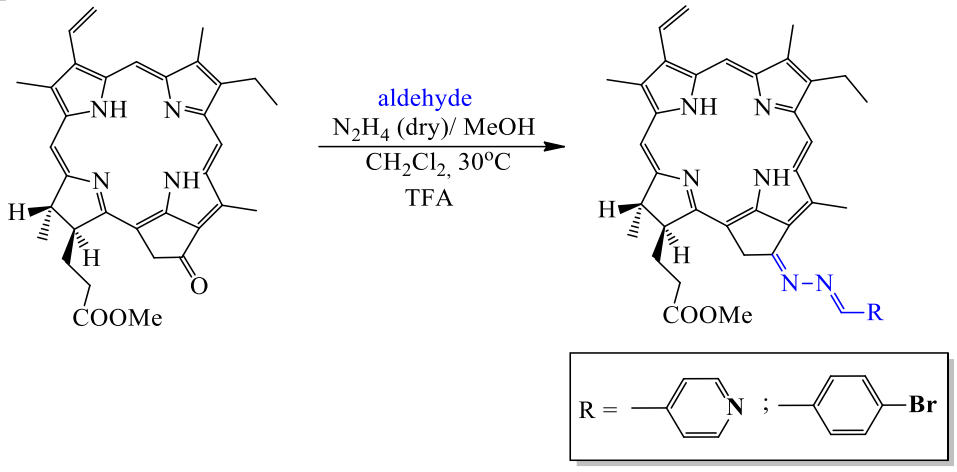
References

[1] Gao L., Wang H., Zheng B., Huang F. // Giant. 2021. V. 7. P. 100066.

New Three-Component Pathway to the Production of Chlorin Ketazines

Toms A.S., Belyaev E.S.
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia
E-mail: anastasiatoms99@mail.ru

The problem of resistance is becoming more urgent every year [1]. Pathogenic microorganisms are acquiring resistance to commercially available drugs. Our previous works described the positive characteristics of the photodynamic therapy method and the potential possibility of its application for the therapy of diseases of bacterial and/or fungal etiology [2]. This method currently has several limitations, such as the penetration ability of photosensitizers (PSs), insufficient selectivity for pathogenic cells. Thus, obtaining PSs with enhanced photophysical properties remains a critical challenge. The methyl ester of pyropheophorbide *a* is the most used representative of chlorines due to economic accessibility, environmental friendliness, and the presence of a carbonyl keto group, which was chosen by us for further modifications. The method developed by our group allows to obtain ketazines of pyropheophorbide *a* methyl ester, which have been shown to possess antibacterial, antifungal and antiproliferative properties. Previously, azine derivatives were obtained through the synthesis of intermediate compounds – hydrazones, but this method had several disadvantages: reduction of the vinyl group at the C3[1] position, dimerization of intermediate hydrazones, and long reaction time. We changed the approach by adding a mixture of dry hydrazine and aldehyde to the solution of pyropheophorbide *a*, due to which the problems described above were solved.



Scheme 1: Three-component one-pot synthesis of chlorin ketazines

This work was funded by Frumkin IPCE RAS fundamental research assignment theme “Physicochemical problems of creating effective nano- and supramolecular systems” No 122011300052-1.

References

[1] Fisher M. C., et al, // Science, 2018, 360, (6390), 739-742.
[2] Belyaev, E.S., Toms, A. S., // Macroheterocycles, 2022, 15(3), 147-152.

Арилзамещенные субфталоцианины бора: синтез, оптические свойства и фотохимические свойства

Агранат А.С.[1], Радель А.П.[1], Дубинина Т.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: AgranatAS@my.msu.ru

Субфталоцианины бора – макрогетероциклы, сочетающие в себе хорошую растворимость, высокие коэффициенты экстинкции, способность генерировать активные формы кислорода и яркую флуоресценцию. Данные вещества являются перспективными агентами для фотодинамической терапии и для флуоресцентной визуализации опухолевых клеток. В данной работе синтезированы субфталоцианины, содержащие липофильные *трет*-бутильные, либо гидрофильные сложноэфирные группы. Реакцию проводили темплатным методом в высококипящем растворителе с использованием BCl_3 в качестве источника B^{3+}. Наиболее популярная методика гидролиза сложноэфирных групп включает использование щелочи, однако в присутствии щелочи макрокольцо может раскрываться. Поэтому выбрана методика гидролиза BBr_3. Целевое соединение получается в протонированной форме, которая переходит в нейтральную при обработке водой.

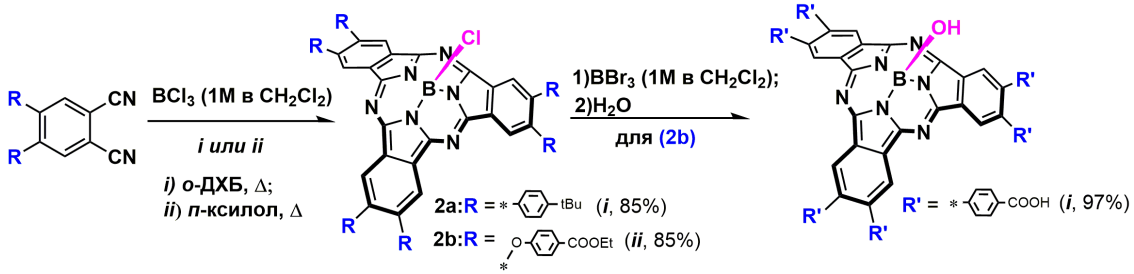


Рис. 1. Схема синтеза целевых субфталоцианинов бора методом темплатной сборки.

Зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции. Наблюдается интенсивная *Q* полоса и яркая флуоресценция в видимой области.

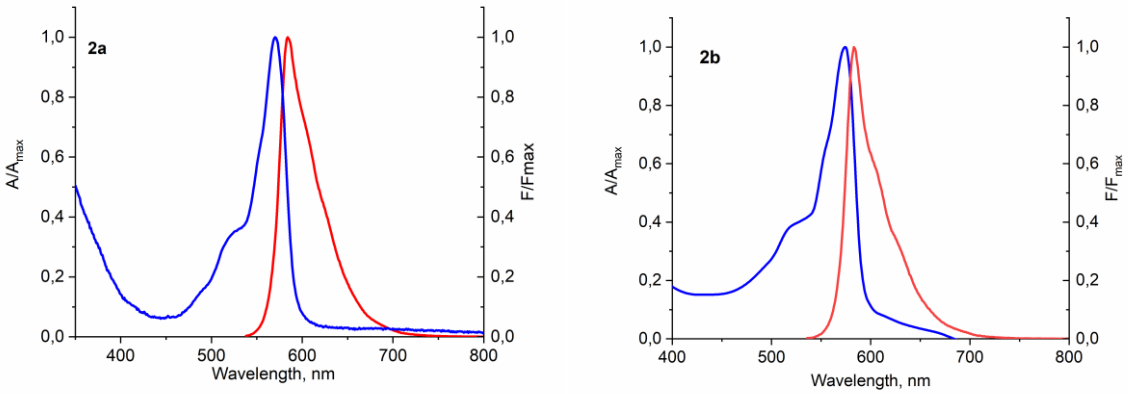


Рис. 2. Отнесенный спектр поглощения (синий) и спектр флуоресценции (красный) (λ_{ex} = 525 нм) целевых субфталоцианинов бора в пропаноле-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 23-73-10076.

Разработка полифункциональных стабилизаторов, включающих замещенные фенолы и атомы фосфора

Аль-Базили Н.М.[1,2], Багавеев А.М.[1,2], Качаева Э.А.[1,2], Ахмадуллин Р.М.[2], Черезова Е.Н.[1]

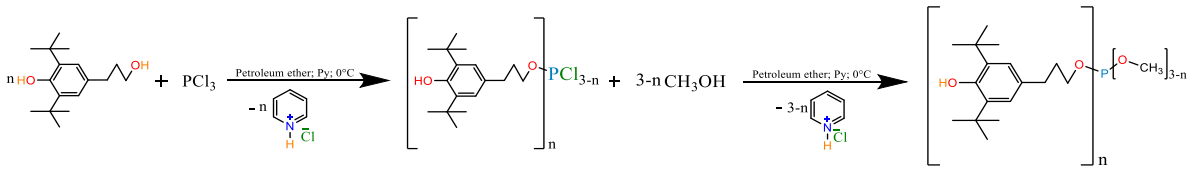
[1]*Казанский Национальный Исследовательский Университет, Казань, Россия*

[2]*ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань, Россия*

E-mail: bagaveevartur1@gmail.com

На сегодняшний день химия антиоксидантов является одной из наиболее востребованных и стремительно развивающихся областей. Антиоксиданты широко используются для продления срока службы и улучшения эксплуатационных характеристик полимерных и горюче-смазочных материалов, для предотвращения окислительной порчи пищевых продуктов, в качестве биологически активных добавок и лекарственных средств. Один из современных подходов к созданию эффективных антиоксидантов заключается в разработке полифункциональных соединений, содержащих комбинации нескольких реакционных центров, которые ингибируют процессы свободно радикального цепного окисления одновременно по разным механизмам.

Синтезированы 4 полифункциональных антиоксиданта, наличие соответствующих функциональных групп подтверждено методом ИК-спектроскопии.



Полученные соединения показали высокую антиоксидантную активность в реакции с дифенилпикрилгидразином (DPPH), гидропероксидом изопропил кумола, а также были проверены в стабилизации рапсового масла, для высоковольтного маслонаполненного оборудования, против окисления.

Использование пластификаторов на основе растительного сырья в текстильной промышленности

Байдаченко В.Е.[1], Баринов Д.С.[1], Смирнов М.А.[1], Отопков Д.В.[2]
[1]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
[2]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: baydachenko.vitalik.ev@gmail.com

Пластификаторы играют важную роль в производстве различных пластиковых изделий: они улучшают пластичность, растяжимость и технологичность. Пластификаторы также нашли применение в текстильной промышленности: фталатные пластификаторы входят в состав пластизолевых красок, применяемых для придания стойкости рисунков на тканях. Пластификаторы на основе эфиров фталевой кислоты имеют существенный недостаток – они легко вымываются после стирки и попадают в окружающую среду, загрязняя почву и водоёмы. Это, в свою очередь, может привести к попаданию этих веществ в организм человека, что имеет негативные последствия для здоровья.

Таким образом, из-за недостатков фталатных пластификаторов в настоящее время растет спрос на нефталатные пластифкаторы. Наиболее часто используемыми нефталатами являются адипинаты, терефталаты (главный представитель диоктилтерефталат) и диизононил-1,2-циклогександикарбоновая кислота. Также в последние годы активно востребованы биопластификаторы. Пластификаторы на биологической основе разработываются для замены традиционных существующих пластификаторов на основе фталатов, Биопластификаторы получяют в основном из сельскохозяйственной продукции, побочных продуктов и пищевых отходов.

Талловое масло является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности, такое масло обладает высоким потенциалом для введения эффектов пластификации.

Эпоксидированные растительные масла и их эфиры выгодны тем, что эпоксидные группы способны поглощать и нейтрализовать соляную кислоту, выделяющуюся из ПВХ при термической и световой деструкции, тем самым продлевая срок службы ПВХ. Растительные масла благодаря доступности, биоразлагаемости и низкой токсичности, представляют собой перспективный путь производства биопластификаторов

Отходы и побочные продукты многих биопроцессов также могут использоваться в качестве пластификаторов различных полимеров и материалов. К ним относятся дубильные вещества, глицерин, сахар и жмых, древесная мука, рисовые отруби.

Особенности сорбции ионов металлов на поверхности Co-ZIF

Баранникова К.А.[1], Диалло А.[1], Филиппов Д.В.[1], Вашурин А.С.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
E-mail: krivenko.ks.25@gmail.com

Цель работы – синтез высокопористых каркасных структур на основе кобальта (II) и 2-этилимидазола, определение их основных параметров и изучение кинетики сорбции ионов металлов из растворов их солей на образцах полученной каркасной структуры.

В ходе работы синтезированы образцы Co-ZIF. Чистота соединений была подтверждена данными РФЭС, ИК-спектроскопии, ТГА и элементного анализа. Были получены изотермы низкотемпературной адсорбции азота в порах Co-ZIF. В результате обработки полученных данных найдены параметры пористой структуры синтезированных имидазольных каркасов. Состав и строение поверхностных слоёв Co-ZIF были изучены с помощью СЭМ.

В ходе экспериментальных исследований были получены характеристики процесса извлечения ионов металлов из водных растворов их солей при температуре 298.15 K с применением Co-ZIF. Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов происходит в линейных координатах изотермы Лэнгмюра и ТОЗМ (n=3).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

Металл-катализируемые процессы образования C-O связи с участием диацилпероксидов

Барсегян Я.А.,[1] Виль В.А.,[1] Иловайский А.И.,[1] Алабугин И.В.,[2] Терентьев А.О.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Российская Федерация*
[2]*Florida State University, USA*
E-mail: yana-barsegyan@ioc.ac.ru

На сегодняшний день металлокомплексный катализ является одним из наиболее перспективных подходов к синтезу органических соединений через образование новых связей C-C и C-Het. Данная работа фокусируется на образовании C-O связи, поскольку она широко встречается в природных соединениях, фармацевтических молекулах и функциональных материалах.

Ранее нами разработан метод ацилоксилирования C(sp^3)–H субстратов диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет как роль окислителя, так и источника ацилокси фрагмента [1,2]. Обнаружено, что эффективными катализаторами данного превращения являются соединения никеля.

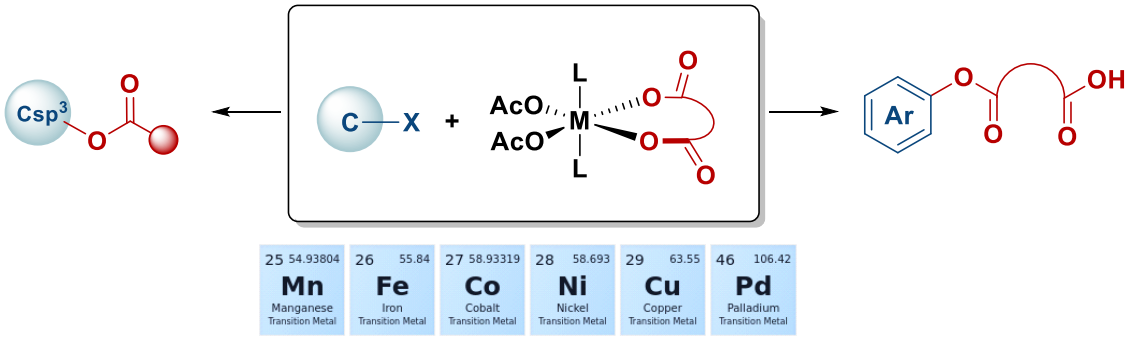


Рис. 1. Металл-катализируемые процессы образования C-O связи с участием диацилпероксидов.

Мы продолжили развивать подходы к функционализации органических соединений системой диацилпероксид / металл и обнаружили палитру процессов, в которых природа металла занимает ключевое место в определении направления реакции (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту (FFZZ-2024-0001).

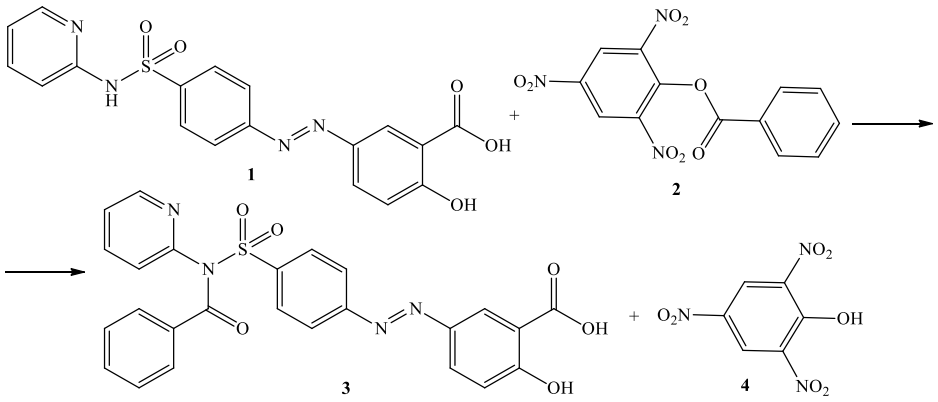
Список литературы

[1] Kuhn L., Vil’ V.A., Barsegyan Y.A., Terent’ev A.O., Alabugin I.V. // Org. Lett. 2022. T. 24. C. 3817-3822.
[2] Vil’ V.A., Barsegyan Y.A., Kuhn L., Terent’ev A.O., Alabugin I.V. // Organometallics. 2023. T. 42. C. 2598-2612.

Кинетика бензоилирования сульфасалазина и биологическая активность его производного

Батурова К.А.
Ивановский государственный университет", Иваново, Россия
E-mail: baturova2001@list.ru

Сульфасалазин – это лекарственный препарат, который обладает противовоспалительными и иммуномодулирующими свойствами. Он применяется для лечения ревматоидного артрита, болезни Крона и язвенного колита. Сульфасалазин имеет низкую биодоступность и вызывает серьёзные побочные эффекты, поэтому улучшение его биофармацевтических свойств является важной задачей. Она может быть решена за счет структурной модификации молекулы лекарства. Для эффективного получения производных сульфасалазина требуется информация о кинетике и механизмах реакций с его участием. В настоящей работе кондуктометрическим методом была изучена кинетика бензоилирования сульфасалазина **(1)** пикрилбензоатом **(2)** в растворителе вода – 1,4-диоксан:



Скорость реакции контролировалась путем измерения удельной электропроводности рабочего раствора. Для этого использовался измеритель иммитанса Е7-14 с кольцевым платиновым электродом ОК-9023, измерения выполнялись на частоте 1 кГц. В результате было показано, что реакционная способность сульфасалазина **(1)** в бензоилировании является низкой: при температуре 313 К в среде водного диоксана с содержанием воды 10 масс. % константа скорости $k = (1{,}807 \pm 0{,}090)\cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

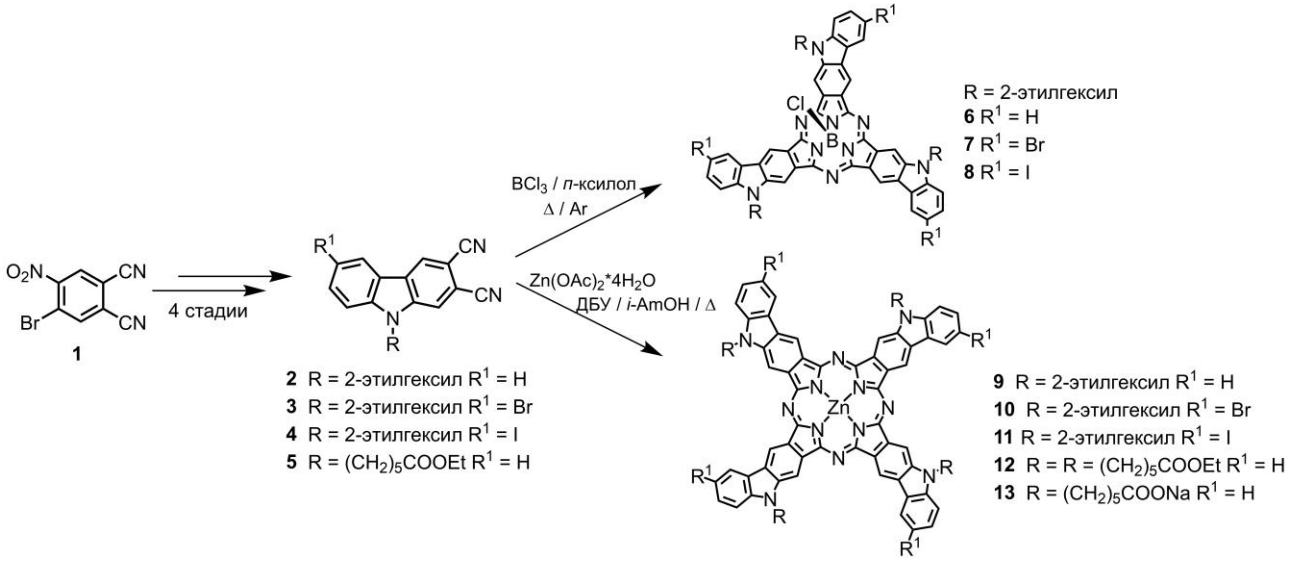
Виртуальный скрининг биологической активности, выполненный с помощью программы PASS Online, показал, что продукт **(3)** уступает **(1)** в ингибировании инсулина, однако, демонстрирует близкий результат в отношении усиления экспрессии аполипопротеина А1. Токсические свойства **(3)** в отношении форменных элементов крови, печени и почек снижены по сравнению с **(1)**, что позволяет рекомендовать **(3)** для дальнейшего изучения в качестве лекарственного кандидата.

Новые карбазол-содержащие порфиразины и субпорфиразины – перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии

Белоусов М.С.[1], Дубинина Т.В.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: mikbelousov99@gmail.com

Карбазол за счет плоской структуры и электрондонорной природы представляет собой перспективный структурный блок для модификации три- и тетрапиррольных соединений. За счёт аннелирования карбазольными фрагментами по периметру порфиразинового/субпорфиразинового макрокольца достигается сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции в область высокой прозрачности биологических тканей. Это делает их перспективными для фотодинамической терапии (ФДТ) и диагностики онкологических заболеваний.

На первом этапе исследования на основе 4-бром-5-нитрофталонитрила **1** с использованием пятистадийного подхода получена серия новых N-замещённых дициано-карбазолов **5-7**, содержащих объёмные алифатические заместители, призванные улучшить растворимость и повысить мембраноторпность конечных три- и тетрапиррольных соединений. На следующем этапе с использованием темплатного метода проведена циклизация динитрилов с образованием комплексов **6-8** и **9-13**. В случае субпорфиразинов в роли источника темплат-ионов выступал трихлорид бора, а в случае порфиразинов – ацетат цинка. Дополнительно исследовано агрегационное поведение полученных комплексов в водном растворе для создания водорастворимой лекарственной формы. В результатате липофильные карбазол-аннелированные порфиразины **9-11** были солюбилизироованы с использованием полимерных мицелл.



Для комплексов **6-13** определены квантовые выходы флуоресценции (0.02-0.24) и генерации синглетного кислорода (0.27-0.57).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10076).

Синтез и свойства редокс-активных ионных жидкостей, содержащих катехольный фрагмент

Бикмухаметов А.А., Падня П.Л., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: azamat1.11.1@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ), вещества ионного строения с температурой плавления ниже 100 °C, обладают широким рядом применений в различных отраслях науки и промышленности. Простейшие ИЖ первого поколения легко окислялись кислородом воздуха и обладали высокой чувствительностью к влаге. Применение новых анионов и модификация структур катионов привели к появлению следующего поколения ИЖ, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, однако их высокая токсичность и низкая биосовместимость являются значимыми недостатками данных соединений. Дальнейшая модификация и функционализация ИЖ привели к созданию третьего поколения высокоспециализированных (task-specific) ИЖ.

Отдельным классом высокоспециализированных ИЖ являются ИЖ, способные к электрохимическому окислению и восстановлению. Получение веществ с такими свойствами заключается в введении в структуру ИЖ редокс-активных структурных фрагментов. Одним из наименее изученных электрохимически активных фрагментов является катехольная группа, которая также способна к образованию комплексов.

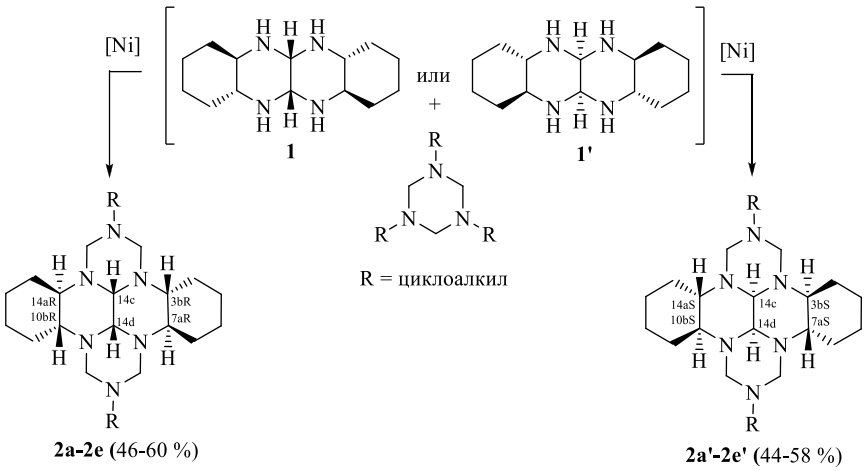
В представленной работе были получены редокс-активные ИЖ, содержащие катехольный фрагмент, на основе четвертичных аммониевых и метилимидазолиевых солей с бромид- и бистрифлимид-анионами. Замена бромид-аниона на бистрифлимид привела к повышению термической стабильности и к понижению температуры плавления полученных соединений. Полученные соединения селективно связывают катионы меди(II) в ряду катионов двухвалентных d-металлов (Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II)). Методом теории функционала плотности была рассчитана структура комплексов полученных соединений с катионами меди(II). Изучена электрохимическая активность полученных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10079, https://rscf.ru/project/24-73-10079/.

Синтез энантиомерно чистых *N*,*N*′-дизамещенных пергидро гексаазадибензотетраценов

Блохина Ю.С.[1], Кирсанов В.Ю.[1], Рахимова Е.Б.[1]
[1]*Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИНК УФИЦ РАН), Уфа, Россия*
E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

Транс-1,2-диаминоциклогексан (1,2-ДАЦГ) [1] является эффективным строительным блоком в синтезе биологически активных молекул. Ранее [2] для синтеза пергидро гексаазадибензотетраценов с *R**,*R**,*R**,*R**-относительной конфигурацией хиральных центров при углеродных атомах C^{3b}, C^{7a}, C^{10b}, C^{14a} и с *цис*-сочленением пиперазиновых колец по связи C^{14c}-C^{14d} в качестве исходного «строительного блока» мы использовали тетраазапергидротетрацен, полученный *in situ* из (±)-*транс*-1,2-ДАЦГ. С целью изучения возможности синтеза энантиомерно чистых *N*,*N*'-дизамещенных пергидро-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензотетраценов мы изучили возможность каталитической гетероциклизации тетраазапергидротетрацена, полученного на основе хиральных (*R*,*R*)- или (*S*,*S*)-1,2-ДАЦГ. Установили, что рециклизация 1,3,5-трициклоалкилзамещенных 1,3,5-триазинанов с тетраазапергидротетраценом (**1** или **1′**), под действием хлорида никеля позволяет селективно синтезировать ранее неописанные энантиомерно чистые пергидро гексаазадибензотетрацены **2a,2a′–2e,2e′** с умеренными выходами (44–60%).



Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН (FMRS-2025-0037, FMRS-2025-0041).

Список литературы

[1] Рахимова Е.Б., Кирсанов В.Ю. // Химия гетероциклических соединений. 2023. Т. 59. С. 634–636.
[2] Рахимова Е.Б., Кирсанов В.Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. С. 2303–2308.

2-(Фтораллил)пиридиниевые соли: уникальные свойства в синтезе индолизинов

Боброва А.Ю.[1], Новиков М.А.[1]
[1]*Инстут органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
E-mail: a.bbrv@mail.ru

Среди современных методов синтеза широко известного индолизинового фрагмента, обладающего исключительными фото и биологическими свойствами, циклизация аллилпиридиниевых солей (Рис. 1, **A**) представляет собой редкие примеры в силу необычно низкого разнообразия последних. Полученные в нашей лаборатории в 2021 году (2-фтораллил)пиридиниевые соли **1**, стабильные аналоги 2-фтораллильного катиона для Pd-катализируемого аллилирования [1], продемонстрировали в недавних исследованиях (2024 г) новые уникальные свойства: с одной стороны, по классическому механизму циклизации они дают 2-фториндолизины **2a**, а с другой, выступают как перехватчики *N*-, *S*- и *O*-нуклеофилов, давая сразу целый ряд новых индолизиновых структур **2b-d** (Рис. 1, **B**), обладающих сильной флуоресцентной активностью.

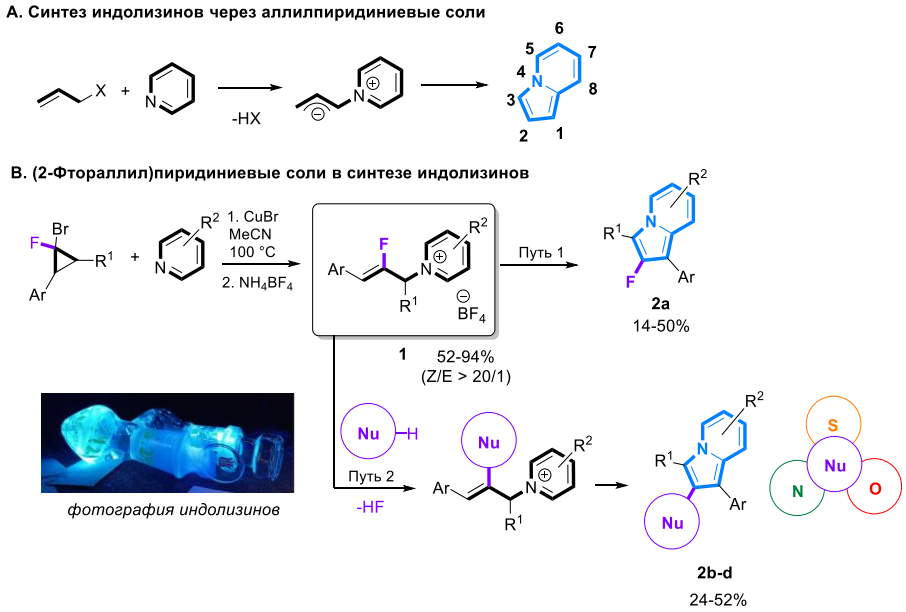


Рис. 1.

Таким образом, (2-фтораллил)пиридиниевые соли, реагируя с аминами и тиолами, могут выступать в качестве флуоресцентных меток биологически активных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-73-10232).

Список литературы

[1] Bobrova A.Yu., Novikov M.A., Tomilov Yu.V. // Org. Biomol. Chem., 2021, 21(19), 4678-4684

Способ получения *мета*-толуидина из бензальдегида

Богачев В.Н., Мелихова М.А., Антонова М.М., Костикова Н.А.
Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») Государственный научный центр Российской Федерации, Москва, Россия.
E-mail: dir@gosniiokht.ru

мета-Толуидин (3-метиланилин) - широко используемое соединение в органическом синтезе: его структурный фрагмент входит в состав молекул лекарственных веществ, органических красителей и фунгицидов [1]. *мета*-Толуидин в промышленности получают из толуола в две стадии, как сопутствующий продукт при производстве *орто*- и *пара*-толуидинов. На первой стадии проводят нитрование толуола, получая смесь изомеров с содержанием 3-нитротолуола 4 %, который выделяют путём многократной дистилляции и перекристаллизации и далее восстанавливают до *мета*-толуидина. Общий выход продукта составляет менее 3 %.

Мы предлагаем способ трехстадийного направленного синтеза *мета*-толуидина **1** из бензальдегида **2** с общим выходом продукта **1** 66 % (рис. 1). На первой стадии в результате конденсации бензальдегида **2** и аммиака образуется гидробензамид **3**, который далее вводится в реакцию нитрования. На заключительной стадии проводится восстановление водородом 3-нитробензальдегида **4** в виде основания Шиффа, полученного *in situ* его конденсацией с *мета*-толуидином **1**. Процесс осуществляется под давлением 30 атм в присутствии никеля Ренея в метаноле при температуре 110 °С и приводит к образованию *мета*-толуидина **1** с выходом близким к количественному.

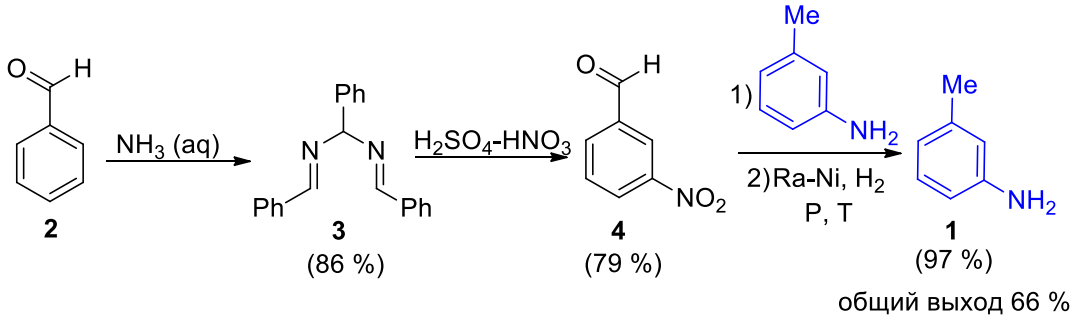


Рис 1. Способ получения *мета*-толуидина из бензальдегида

Список литературы

[1] Bowers Jr J. S. Toluidines // Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
[2] Богачев В.Н., Мелихова М.А., Семенко В.В., Антонова М.М., Костикова Н.А. // Химия и технология органических веществ, №1(29), 2024, С. 4-17.

Получение и фотолюминесцентные свойства бензоатно-пентафторбензоатных комплексов европия с различными N-донорными лигандами

Болотько А.Е.[1,2], Шмелев М.А.[2], Вараксина Е.А.[2,3], Тайдаков И.В.[3], Ерёменко И.Л.[2]

[1]*Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

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

[3]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

E-mail: al.bolotko@gmail.com

Люминесцирующие координационные соединения лантанидов привлекают внимание разнообразием практических применений. Актуальной задачей является повышение эффективности фотолюминесценции комплексов лантанидов. Так, ранее нами было показано, что одновременная координация двух анионов (бензойной (Hbz) и пентафторбензойной (Hpfb) кислот) к иону лантанида в сочетании с 1,10-фенантролином приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий, а также к увеличению эффективности фотолюминесценции по сравнению с аналогичными гомоанионными комплексами. Более того, на основе таких соединений были изготовлены органические светоизлучающие диоды, продемонстрировавшие высокую яркость и общую эффективность.

Для определения влияния N-донорного лиганда на структуру и фотолюминесцентные свойства комплексов европия в рамках данной работы были получены соединения $[Eu_2(batphen)_2(pfb)_4(bz)_2]\cdot[Eu_2(batphen)_2(pfb)_2(bz)_4]$ (**1**), $[Eu_2(H_2O)_2(Me_4phen)_2(pfb)_4(bz)_2]$ (**2**), $[Eu_2(bpy)_2(pfb)_{2.4}(bz)_{3.6}]$ (**3**), $[Eu_2(Me_2bpy)_2(pfb)_{2.6}(bz)_{3.4}]$ (**4**), $[Eu_2(dnbpy)_2(pfb)_4(bz)_2]$ (**5**) различного строения (batphen – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, Me_4phen – 3,4,7,8-тетраметилфенантролин, bpy – 2,2'-дипиридил, Me_2bpy – 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, dnbpy – 4,4'-динонил-2,2'-дипиридил). Соединения **1-5** были охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и CHN-анализа. Показано, что одновременная координация bz- и pfb-анионов к иону европия в сочетании с N-донорными лигандами приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (C-H…F, C-F…π, π…π), стабилизирующих кристаллическую упаковку. Для соединений **1-3** были исследованы фотолюминесцентные свойства. На примере **1** было показано, что совмещение bz- и pfb-анионов в структуре комплексов европия позволяет получать соединения, обладающее более эффективной (69%) люминесценцией, чем гомоанионные аналоги ($[Eu_2(batphen)_2(bz)_6]$ (50%) и $[Eu_2(batphen)_2(pfb)_6]$ (40%)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10192).

Синтез новых 3-замещенных производных нитроазетидинов

Большаков К.М.[1], Ферштат Л.Л.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: bolshakov.konstantyn@yandex.ru

Как высоконапряженные циклические соединения, азетидины представляют собой многообещающие каркасы для сборки фармацевтически значимых и энергоемких материалов на их основе. На сегодняшний день TNAZ (1,3,3-тринитроазетидин) остается наиболее известным из обнаруженных энергоемких производных азетидинов. В поисках новых молекул с лучшими свойствами было опубликовано множество работ по сочетанию 3,3-динитроазетидинового фрагмента и различных азотсодержащих функциональных групп [1,2].

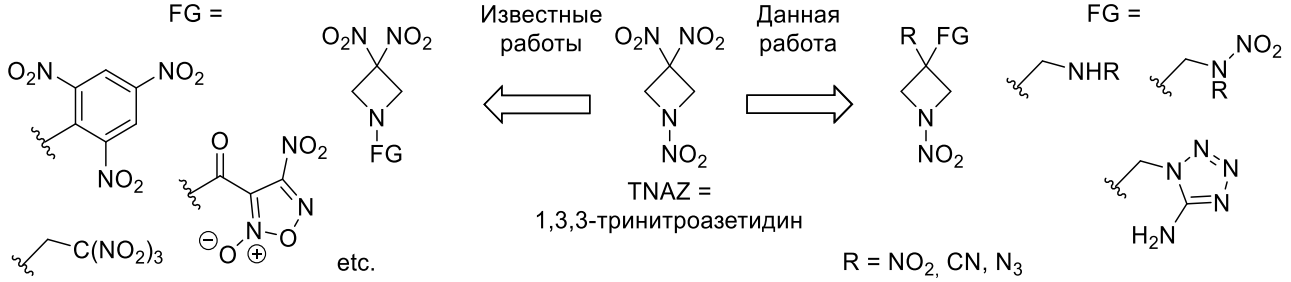


Рис. 1. Модификация нитроазетидинов.

В данной работе был реализован новый подход к получению 3-замещенных производных 1-нитроазетидинов, использующий известные синтетические предшественники TNAZ. Гидрохлорид 1-t-Bu-3-нитроазетидин-3-ил-метанола вводили в реакции нуклеофильного замещения для введения дополнительных азотсодержащих фрагментов.

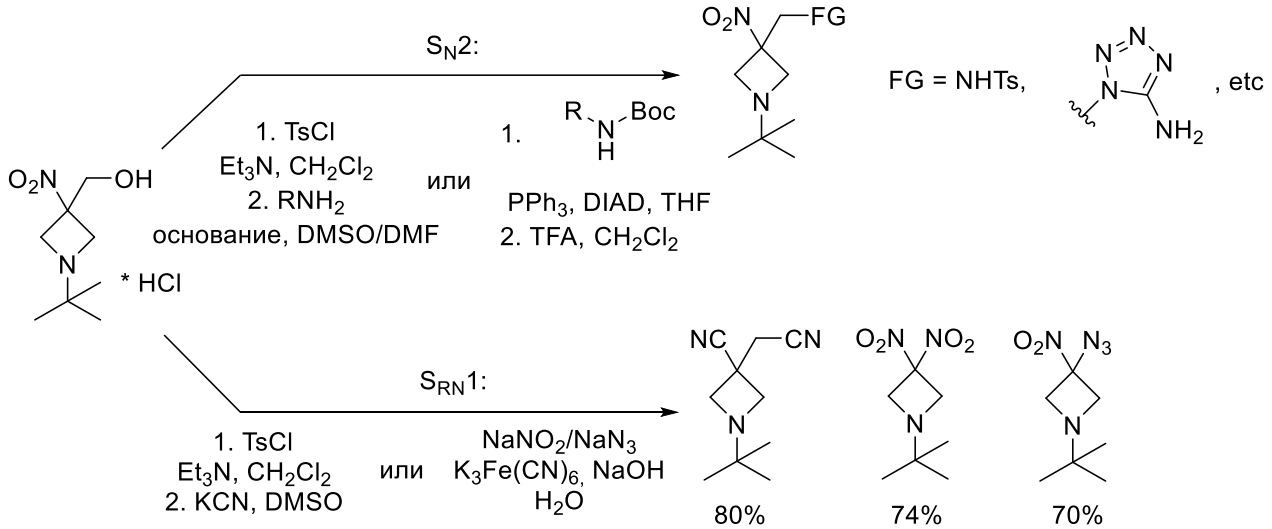


Рис. 2. Общая схема изученных превращений.

Список литературы

[1] Hiskey M. A., Johnson M. C., Chavez D. E. // Journal of energetic materials. 1999. Т. 17(2-3). С. 233-252.

[2] Zhilin E. S., Ananyev I. V., Pivkina A. N., Fershtat L. L. // Dalton Transactions. 2022. Т. 51(37). С. 14088-14096.

Использование проточных микрореакторов для интенсификации гетерогенной фотохимической реакции ацетилена с сульфинатами

Большаков А.С., Боронин Е.Н., Нючев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru

Ацетилен является важным звеном химической промышленности и широко используется в органическом синтезе. Перспективным методом функционализации тройной связи является фотохимическая реакция с сульфинатами, которая приводит к образованию β-бромвинилсульфонов, являющихся важными и универсальными каркасами в синтетической химии. Работа с газообразным ацетиленом – взрывоопасным и чрезвычайно горючим газом – связана с повышенными рисками, а гетерогенные реакции с ним проходят лишь на поверхности раздела фаз. Использование проточных микрореакторов позволяет интенсифицировать процесс за счёт повышения эффективности фотохимической реакции и увеличения площади контакта газ–жидкость внутри канала (Рис. 1), а также повысить безопасность.

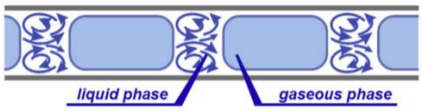


Рисунок 1. Сегментированный газожидкостный поток.

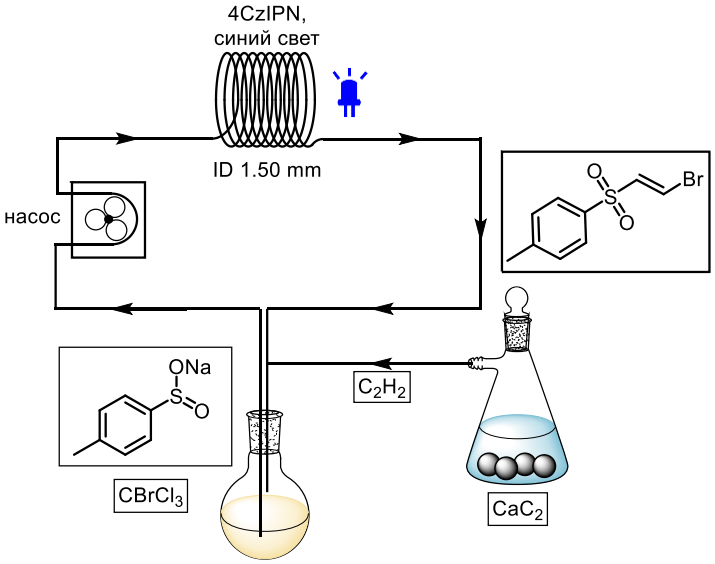


Схема 1. Фотохимическая реакция внедрения ацетилена.

Разрабатываемая методика (Схема 1) легко масштабируется, и в перспективе может стать основой для создания промышленной технологии переработки ацетилена на основе проточных реакторов.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Технoплатформа 2035» (FSWR-2024-0002).

Хемосенсоры на основе амфифильных производных флуоресцеина

Бондарева Е.А.[1], Артёменко А.А.[1], Бурилов В.А.[1], Антипин И.С.[1,2]
[1] *Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*
[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия*
E-mail: kb6602926@gmail.com

Актуальной задачей современной органической химии является разработка новых подходов к модификации флуоресцеина для создания эффективных хемосенсоров. Введение имидазолиевого фрагмента в структуру флуоресцеина открывает возможность расширения спектра его применения, включая использование в водных средах.

В рамках проведённого исследования методом азид-алкинового циклоприсоединения были синтезированы триазольные производные флуоресцеина **1** – **2**, содержащие этилтозилатные фрагменты, а также имидазолиевые производные **3** – **4** на их основе. Был проведён анализ их способности к молекулярному распознаванию аденина, АМФ, АДФ, АТФ и пирофосфат-анионов, в результате чего наибольшую селективность связывания в отношении АТФ продемонстрировало диимидазолиевое производное **3**.

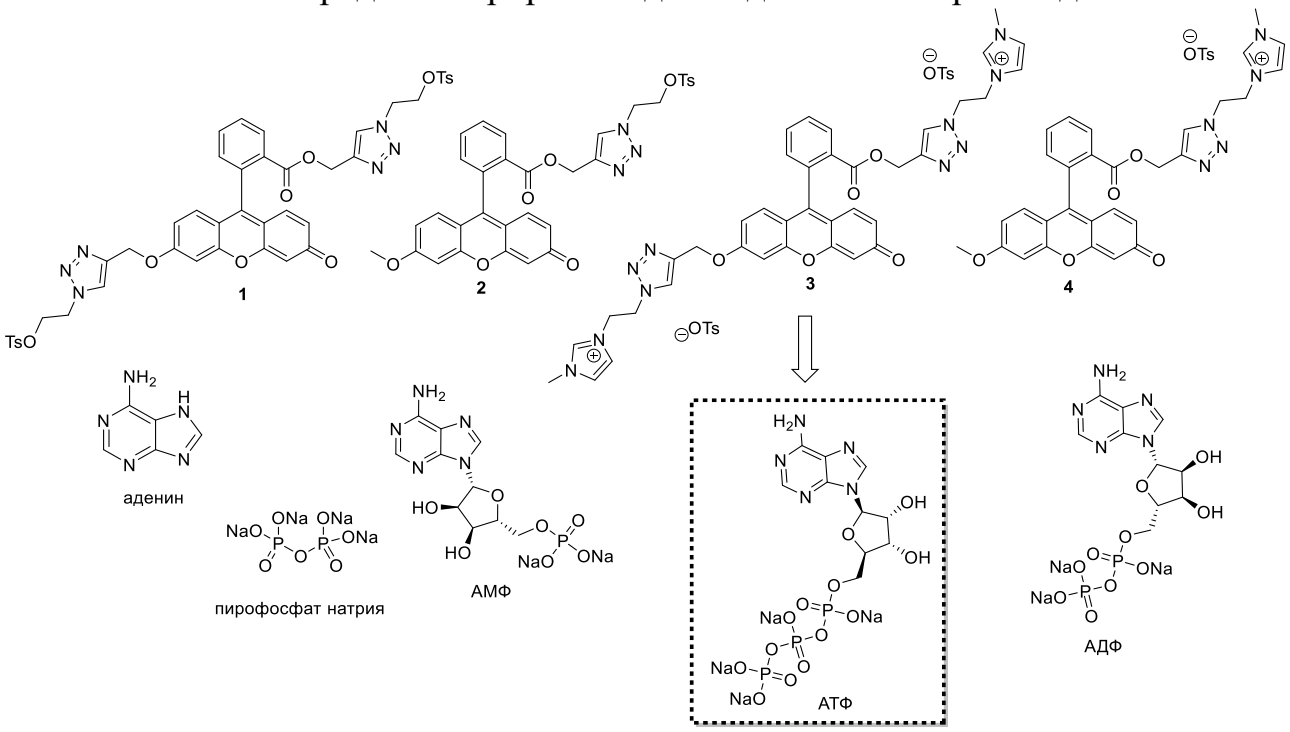


Рис.1. Структуры соединений 1-4.

Карбоксилатные Pt-комплексы природных хлоринов для комбинированной противоопухолевой терапии

Боржицкая Е.О., Мартынов Л.Ю., Островерхов П.В., Грин М.А.
МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия.
E-mail: 6110572@rambler.ru

Одним из направлений создания современных противоопухолевых лекарств является разработка препаратов комбинированного действия. Химиотерапевтические препараты на основе комплексов Pt(II) (цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин) хорошо зарекомендовали себя в лечении многих видов онкологических заболеваний и активно применяются в клинической практике[1], причём препараты 2 поколения, карбоксилатные комплексы Pt (карбоплатин) обладают более высокой биодоступностью и эффективностью, чем препараты первого поколения (цисплатин). Однако, их высокое токсичное действие на здоровые клетки, низкая селективность и явление резистентности к ним опухолевых клеток диктуют необходимость в поиске и разработке новых противоопухолевых препаратов Pt.

Природные хлорины - фотосенсибилизаторы, которые используются для фотодинамической терапии, заключающейся в выработке активных форм кислорода при облучении светом определенной длины волны и дальнейшей атаке АФК опухолевых клеток. Данные соединения обладают свойством селективного накопления в опухолевых клетках и практически не проявляют побочного действия на организм, однако в рамках данного метода имеются ограничения, снижающие его эффективность.

Объединение двух типов терапии в рамках комбинированной терапии дает возможность уменьшить их недостатки и усилить терапевтический эффект.[2]

В данной работе были разработаны подходы для введения нескольких карбоксильных групп на периферию макроциклов различных хлоринов для дальнейшей координации с платиной. Все полученные соединения были очищены с помощью хроматографических методов, и их структура подтверждена комплексом физико-химических методов анализа, включающим ^{1}H, ^{13}C-ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию и масс-спектрометрию ESI MS.

Полученные Pt-содержащие соединения имеют большой потенциал для изучения их противоопухолевой активности.

Список литературы

[1]. Grin M., Ostroverkhov P., Suvorov N., Tikhonov S. // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2023. Vol. 27. pp. 728-740.
[2]. Grin M., Ostroverkhov P., Suvorov N . // Biophysical Reviews. 2022. Vol. 14. No. 4. pp. 941-963.

Фотохимическая E-Z изомеризация алкенов в проточных и рециркуляционных микрореакторах

Боронин Е.Н.[1], Воробьев И.И.[1,2], Ушакова А.А.[1], Отвагин В.Ф.[1], Нючев А.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
E-mail: egor_boronin@mail.ru

Фотохимические реакции − ресурсо- и энергосберегающая альтернатива традиционным подходам синтетической органической химии, в частности, металлокомплексному катализу, стехиометрическим превращениям с низкой атомной экономичностью, и реакциям, проходящим при высоких температурах.

Мягкое контролируемое получение термодинамически менее стабильных *Z*-изомеров алкенов является сложной задачей. В этом докладе мы предлагаем методику фотоорганокаталитической изомеризации олефинов с применением органического фотокатализа в проточных и рециркуляционных проточных микрореакторах. Это позволяет снизить время реакции и загрузку катализатора в десятки раз по сравнению с известными методиками, а также масштабировать и автоматизировать процесс.

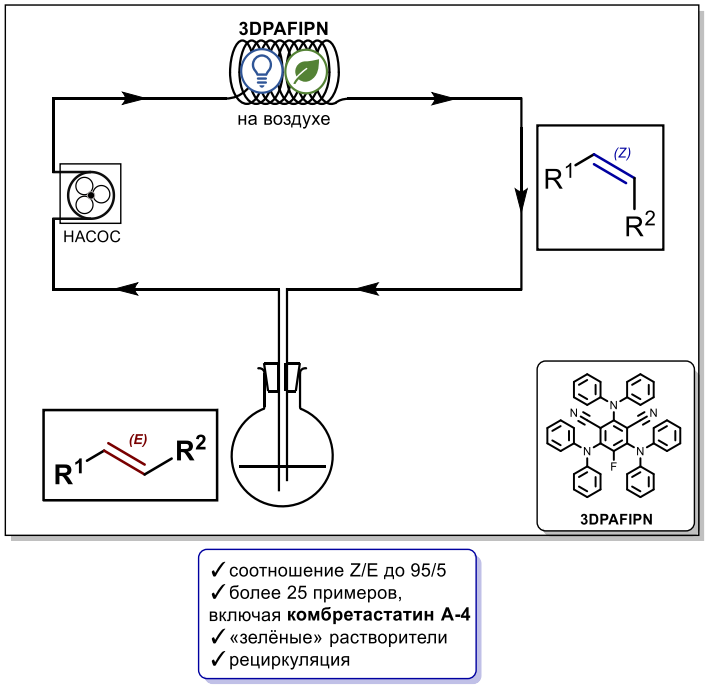


Схема 1. Фотохимическая E-Z изомеризация алкенов в рециркуляционном микрореакторе.

Квантово-химическими расчётами показано, что изомеризация стильбенов протекает по механизму триплет-триплетного переноса энергии.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Технoплатформа 2035» (проект FSWR-2024-0002).

Внедрение пероксидного фрагмента с расширением цикла: Синтез 1,2-диоксациклоалканов из циклических алкенов

Будехин Р.А.[1], Слигузова Д.Ю.[1,2], Фоменков Д.И.[1], Виль В.А.[1], Терентьев А.О.[1,2]
[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*
E-mail: budekhin.r@yandex.ru

Озонолиз – классическая реакция органической химии, широко известная своей способностью расщеплять ненасыщенные *C-C* и *C-N* связи в мягких условиях с последующим образованием карбонильных соединений, ацеталей, спиртов или карбоновых кислот. Кроме того, озонолиз является одним из ключевых методов синтеза органических пероксидов – класса соединений, востребованных в различных отраслях химической и фармацевтической промышленности [1]. Основной интермедиат данной реакции, пероксикарбениевый цвиттер-ион (интермедиат Криге), способен взаимодействовать с карбонильными соединениями, образуя циклические пероксиды (озониды), или присоединять различные нуклеофильные реагенты, образуя гидропероксиды.

Настоящее исследование расширяет возможности синтетического применения реакции озонолиза. Обнаружено, что проведение реакции озона с циклическими алкенами в присутствии *O*-нуклеофилов (гидропероксидов, спиртов, карбоновых кислот) позволяет предотвратить внутримолекулярное образование 1,2,4-триоксоланов (озонидов), направляя реакцию в сторону трехкомпонентной конденсации с образованием различных пероксидных циклов (рис. 1).

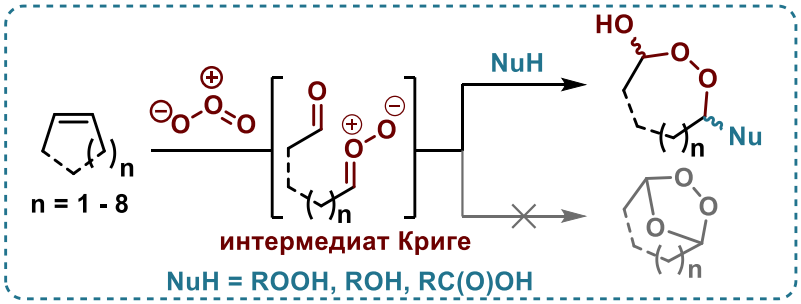


Рис. 1. Озонолиз циклоалкенов в присутствии *O*-нуклеофилов.

Показано, что использование в качестве нуклеофилов в обнаруженной реакции ряда гидропероксидов приводит к образованию соединений, содержащих как эндоциклические, так и экзоциклические пероксидные фрагменты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFZZ-2024-0001).

Список литературы

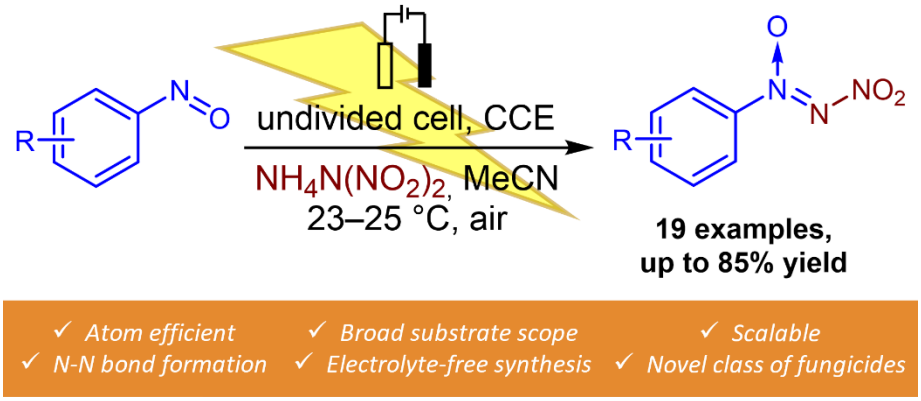
[1] Vil’, V.A., Yaremenko, I.A., Ilovaisky, A.I., Terent’ev, A.O. // Molecules. 2017. Т. 22, № 11, С. 1881.

Динитрамид аммония в качестве синтона N-NO_2 фрагмента: электрохимический синтез нитро-*NNO*-азоксисоединений из нитрозоаренов

Будников А.С., Леонов Н.Е., Кленов М.С., Крылов И.Б., Терентьев А.О.
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: alsbudnikov@gmail.com

В настоящее время электрохимический синтез стал одним из ведущих направлений в современной органической химии. Электрохимическое образование связей N–N и N=N остается в значительной степени мало изученной областью по сравнению с существующими подходами к созданию связей C–C и C–Het. Несмотря на то, что в последние годы было разработано несколько элегантных подходов к электрохимическому образованию N–N связей, существующие методы в основном представлены реакциями внутримолекулярной радикальной циклизации, а не межмолекулярным N–N сочетанием.

В настоящей работе [1] было открыто электрохимическое сочетание нитрозоаренов с динитрамидом аммония с образованием нитро-*NNO*-азоксигруппы, которая представляет собой важный структурный фрагмент в дизайне высокоэнергетических соединений. По сравнению с известными методами синтеза нитро-*NNO*-азоксисоединений, включающими две последовательные стадии (образование азокси-фрагмента с уходящей группой, и последующее нитрование), разработанный электрохимический подход позволяет получать целевые структуры всего в одну стадию в неразделенной электрохимической ячейке при высоких плотностях тока. Соль динитрамида играет роль как электролита, так и реагента в обнаруженном превращении. Синтезированные в настоящей работе нитро-*NNO*-азоксисоединения представляют собой новый класс фунгицидов, активных против широкого спектра фитопатогенных грибов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-13-00439).

Список литературы

[1] A. S. Budnikov, N. E. Leonov, M. S. Klenov, M. I. Shevchenko, T. Y. Dvinyaninova, I. B. Krylov, A. M. Churakov, I. V. Fedyanin, V. A. Tartakovsky, A. O. Terent'ev // Molecules, 2024, 29, 5563.

Оптимизация метода синтеза новых фосфонилированных азотиобарбитуровых кислот

Булгакова Е.В., Егоров Д.М.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lizabulgakova135@gmail.com

Получение модифицированных азотиобарбитуровых кислот представляет огромный интерес для современной органической химии ввиду потенциального их использования в качестве биологически активных соединений с противоопухолевыми и иммуномодулирующими свойствами.

В рамках настоящего исследования нами была оптимизирована реакция диметилхлорэтинилфосфоната с (Z)-5-(фенилдиазенил)-2-тиоксодигидро-пиримидин-4,6(1H,5H)-дионом. Осуществлен подбор оптимального растворителя из ряда: диметилсульфоксид, изопропиловый спирт, ацетонитрил. Контроль реакции осуществляли с помощью ЯМР-спектроскопии ^{31}P. В ходе экспериментов было установлено, что используемый обычно для подобных реакций ацетонитрил, не подходит в качестве растворителя, так как реакция не протекала даже при длительной выдержке реагентов и нагревании. Использование диметилсульфоксида позволяет провести реакцию при комнатной температуре за 6 часов, однако, возникают значительные сложности с выделением продукта, ввиду высокой температуре кипения и сложностью высаживания продукта, и большими сопутствующими потерями. Лучшие результаты получены при использовании изопропилового спирта. В этом случае реакция протекает также за 6 часов, при этом проводить выделение и очистку конечного продукта намного легче.

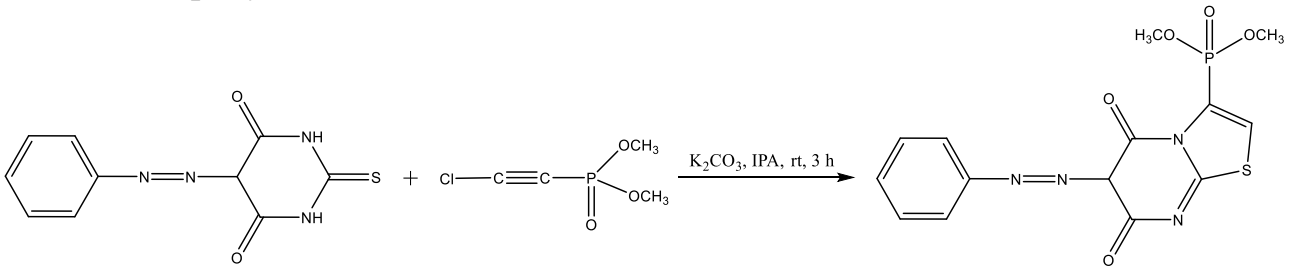


Рис. 1. Схема синтеза фосфорозамещенного азотиобарбитурового красителя

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSEN-2023-0002).

Новый подход к синтезу 4-арилсульфанил-5-хлорфталонитрилов

Баклагин В.Л.[1], Бухалин В.В.[1]
[1]*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*
E-mail: baklaginvl@ystu.ru

Замещенные фталонитрилы, в частности, содержащие два заместителя различной природы, имеют большое значение как прекурсоры для синтеза фталоцианинов [1]. В литературе практически отсутствуют примеры получения 4-арилсульфанил-5-хлорфталонитрилов, что, вероятно, связано со сложностью их получения и образованием смесей продуктов [2].

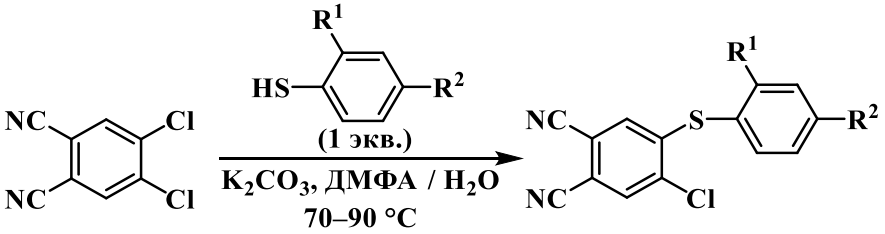


Рис. 1. Синтез целевых продуктов

Реакция активированного ароматического нуклеофильного замещения атома хлора в 4,5-дихлорфталонитриле на арилсульфанильный фрагмент была проведена в 75%-ном водном ДМФА при температуре 70–90 °C под действием тиофенолов и карбоната калия (рис. 1). При этом образующийся в ходе реакции 4-арилсульфанил-5-хлорфталонитрил (продукт монозамещения) выпадал в осадок. Это способствовало выигрышу исходного 4,5-дихлорфталонитрила, находящегося в растворе, в конкуренции за *S*-нуклеофил, в результате чего не наблюдалось образования 4,5-диарилсульфанилфталонитрила (продукта дизамещения). Целевые продукты были получены с выходами до 51%.

Таблица 1. Влияние заместителей на образование продуктов

№	R^1	R^2	Продукты
1	H	Cl	монозамещение
2	H	NHAc	монозамещение
3	COOH	H	монозамещение
4	H	NO_2	моно- и дизамещение (смесь 2.6 : 1)

В то же время при использовании в реакции 4-нитротиофенола методика оказалась малоэффективной и происходило образование смеси продуктов моно- и дизамещения (таблица 1) даже при проведении процесса в более мягких условиях при 40 °C. Это может быть связано с активирующим действием 4-нитрофенилсульфанильного заместителя в продукте монозамещения, увеличивающем подвижность атома хлора.

Список литературы

[1] Nemykin V.N., Lukyanets E.A. // ARKIVOC. 2010. Vol. 1. P. 136-208.
[2] Kiyomori A., Ito Y. JP patent 2015010084A, 2015.

Синтез и термические свойства соединения $[Co(piv)_2(dab)_2]_n$

Бушуев В.А.[1,2], Ямбулатов Д.С.[1], Гоголева Н.В.[1],
Кискин М.А.[1], Ерёменко И.Л.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: vbushuev05@gmail.com

Реакция пивалата кобальта(II) ($[Co(piv)_2]_n$) с 1,4-диаминобутаном (dab) в абсолютированном ацетонитриле привела к образованию 2D-координационного полимера $[Co(piv)_2(dab)_2]_n$ (**I**) (рис. 1, реакция *а*). Добавление в реакционную смесь одного эквивалента 2,2'-бипиридина (bpy) повысило выход продукта до 78% (рис. 1, реакция *б*).

Структура **I** была подтверждена рентгеноструктурным анализом монокристалла соединения. Полнота замещения лиганда в синтезе *б*, а также отсутствие примесей были доказаны с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Соединение **I** было исследовано методом синхронного термического анализа (ТГА-ДТА) в токе аргона (рис. 2). При этом сначала отщепляется одна молекула лиганда (пик при 141°C), затем вторая молекула лиганда в виде соли $(H_2dab)(piv)_2$ (пик при 216°C), затем происходит формирование и сублимация комплекса $[Co_8(O)_2(piv)_{12}]$ (пик при 296°C). Остаточная масса составляет 0%.

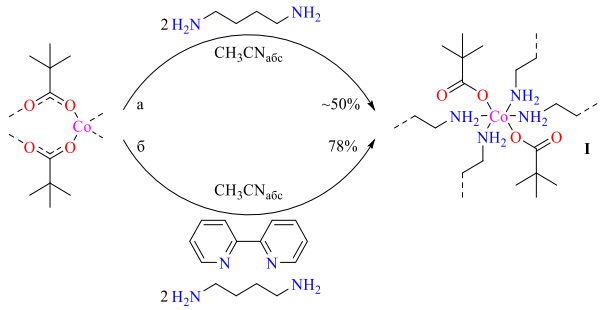


Рисунок 1. Синтез соединения I

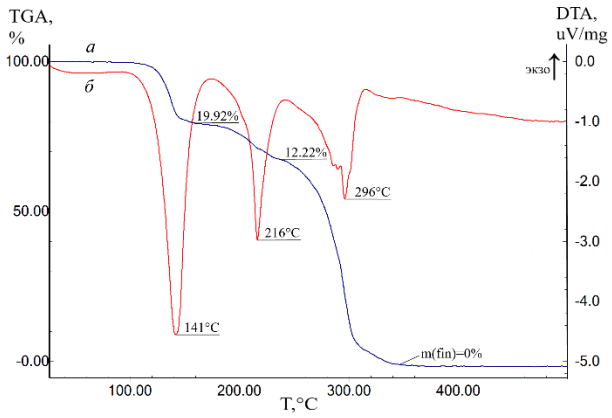


Рисунок 2. Кривые ТГА (*а*) и ДТА (*б*)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-73-01079).

Синтез, строение и свойства бис-*о*-иминосемихиноновых комплексов никеля на основе функционализированных *о*-аминофенолов

Бушуева С.А.[1], Пашанова К.И.[2], Пискунов А.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pashanova@iomc.ras.ru

Синтезирована и охарактеризована методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии серия новых лигандов *о*-иминохинонового типа, функционализированных акцепторными группами в *орто*- и *пара*-положениях N-арильного фрагмента.

На основе взаимодействия вышеуказанных лигандов с шестиводным хлоридом никеля *(схема 1)* получен ряд новых четырехкоординационных бис-*о*-иминосемихиноновых комплексов никеля (II) (*рис.1*). Все соединения выделены в индивидуальном состоянии, их состав и молекулярное строение установлены элементным анализом, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, рентгеноструктурным анализом. Исследовано спектральное поведение и термические свойства полученных металлокомплексов.

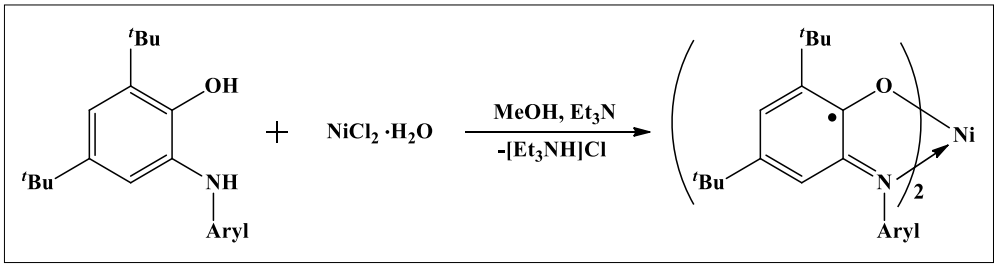


Схема 1. Синтез бис-*о*-иминосемихиноновых комплексов никеля(II).

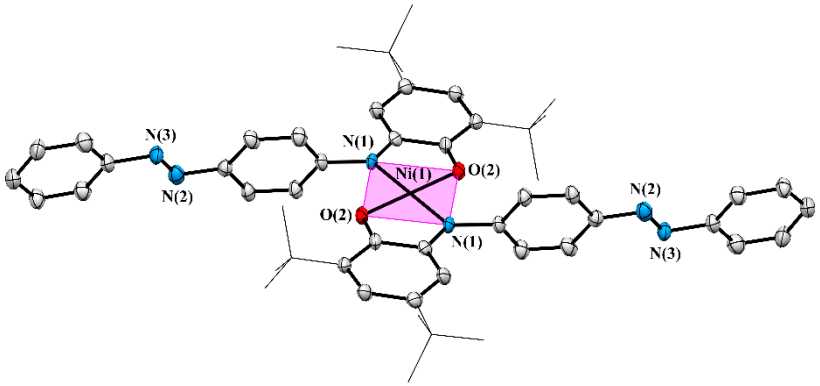


Рисунок 1. Молекулярное строение комплекса никеля(II) с *о*-иминосемихиноновыми лигандами, содержащими диазофенильный заместитель.

Синтез азидометильных производных 1,2,3-бензотриазола

Виноградов С.А.[1]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва, Самара, Россия*
E-mail: seregavino16@gmail.com

Некоторые соединения, содержащие азидные группировки, проявляют высокую биологическую активность. Например, зидовудин (3'-азидо-3'-дезокситимидин) является первым антиретровирусным препаратом, активным при лечении ВИЧ [1]. Целью исследования является синтез двух соединений, различающихся природой уходящей группы. Бензотриазолазиды I-II получили из бензотриазолсульфонатов 1-6 с использованием методики, описанной в [2]. Реакцию с метансульфо- (1,4), бензолсульфо- (2,5) и *пара*-толуолсульфонатами (3,6) проводили в ДМФА при перемешивании с азидом натрия при 90°С в течение 12 часов. После упаривания растворителя реакционную смесь растворили в этилацетате, промыли раствором бисульфата калия и высушили. После удаления этилацетата получили хроматографически чистые целевые продукты в виде маслянистых жидкостей светло-оранжевого цвета. Структуру соединений подтверждали методом ИК спектроскопии. Узкие пики 2209 см$^{-1}$ (вещество I) и 2199 см$^{-1}$ (вещество II) соответствуют колебаниям азидной группировки.

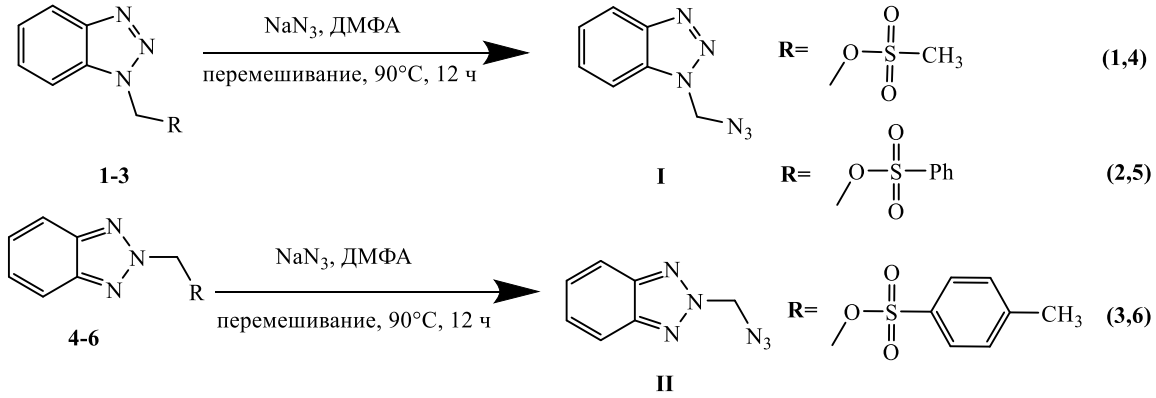


Рис. 1. Схема синтеза соединений I-II.

Полученные соединения загрузили в программу PASS Online для прогнозирования вероятной биологической активности [3]. На основе этих данных сделали вывод о том, что соединение I с большой вероятностью обладает противовирусным действием, а соединение II может быть полезно для лечения женского бесплодия.

Список литературы

[1] Jerome P. Horwitz, Jonathan Chua and Michael Noel // J. Org. Chem., 1964. - V. 29. № 7. - P.2076-2078.
[2] Priyanka Manchanda, Katharina Achazi, Diksha Verma, Christoph Böttcher // Polymers, 2020. - V. 12. № 6. - P.1421-1440.
[3] Сервис расчета биологической активности PASS http://way2drug.com/passonline/predict.php

Синтез α-(1→2)-связанных олигомеров 4,6-дидезокси-4-формамидо-D-маннопиранозы, родственных А-эпитопу О-полисахарида бактерий рода *Brucella*

Волков Т.М.[1], Цветков Ю.Е. [1], Нифантьев Н.Э.[1]
[1]*Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: timur.rower@gmail.com

Бруцеллез – это инфекция, вызываемая бактериями рода *Brucella* и несущая серьезную угрозу здоровью людей и сельскому хозяйству.

Жизненно важной задачей в борьбе с бруцеллезом является раннее выявление больных особей. На сегодняшний день нет надежного и чувствительного метода дифференциации животных инфицированных, вакцинированных и зараженных рядом других, менее патогенных, бактерий.

Использование синтетических олигосахаридных фрагментов О-антигена бруцелл открывает путь к созданию чувствительных и специфичных диагностикумов на базе иммуноферментного анализа (ИФА).

В данной работе представлен синтез ди-, три, тетра- и пента-4,6-дидезокси-4-формамидо-α-(1→2)-D-маннопиранозидов **1-4** (Рис. 1), родственных А-эпитопу О-антигена бактерий рода *Brucella*. Исходным соединением послужил метил α-D-маннопиранозид **5**. Ключевой дисахаридный гликозил-донор **6** был получен с использованием стратегии ортогонального гликозилирования, включавшей реакцию трихлорацетимидата **7** с тиогликозидом **8**. Также была изучена стереоселективность реакций гликозилирования дисахаридным блоком **6** первичных и вторичных гликозил-акцепторов.

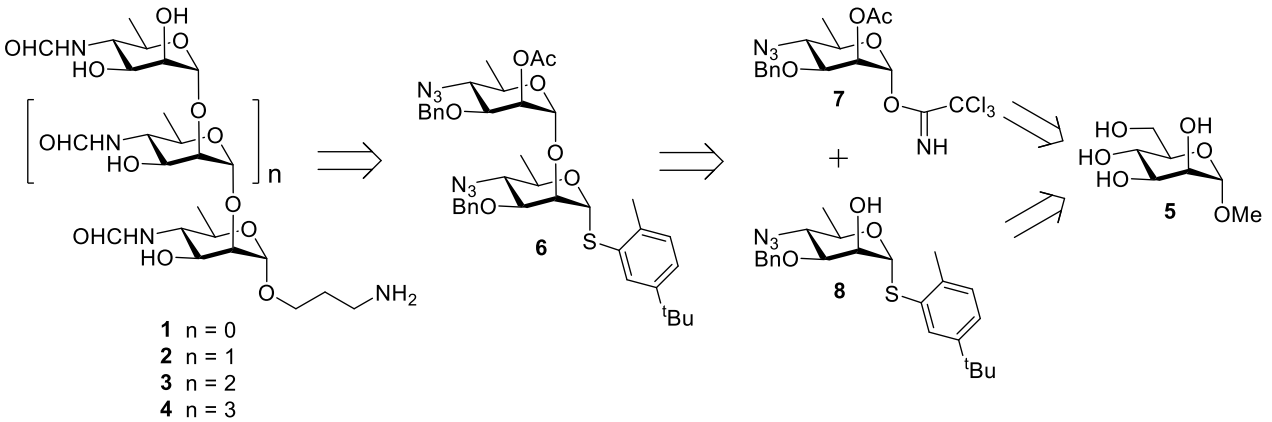


Рис. 2. Ретросинтез олигосахаридов **1-4**.

Первые результаты ИФА с использованием гликоконъюгатов полученных олигосахаридов позволяют считать их перспективными соединениями для диагностики бруцеллеза. В дальнейшем планируется более детальное изучение их иммунологических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-30017-Р).

Изучение влияния растворителя на равновесие лактона кристаллического фиолетового при помощи квантово-химических расчетов

Волкова Д.Д.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: volkovadiana2001@gmail.com

Лактон кристаллический фиолетовый (CVL), благодаря наличию в его структуре лактонного цикла, в настоящее время активно используется в качестве одного из участников обратимых термохромных композиций. Хромогенность красителя обусловлена возможностью лактонного цикла раскрываться в результате воздействия на него различных условий среды, однако данные о равновесии между неокрашенной и окрашенной формами до сих пор остаются неизученными. В попытках объяснить влияние растворителя на образование той или иной формы, был произведен расчет энергий при помощи квантово-химических методов.

Ранее нами было обнаружено, что барботирование HCl через раствор CVL в ацетоне позволяет выделить 3-замещенные и 4-замещенные соли красителя, которые являются неокрашенными. Поэтому расчетам были подвержены монозамещенные соли CVL (рис. 1).

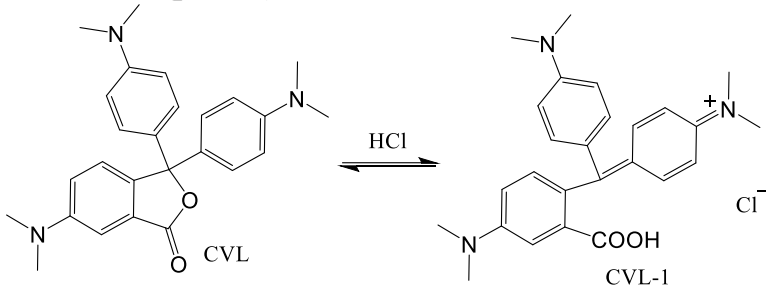


Рис. 1 Равновесие форм лактона кристаллического фиолетового.

Начальная геометрия структур была оптимизирована при помощи Jaguar 9.5 (Schrödinger Inc.). Оптимизация проводилась по теории DFT и расчет параметра total energy молекулы был получен в растворах воды, этилового спирта и ДМСО с использованием метода B3LYP/6-31G** в сочетании с моделью сольватации континуума Пуассона-Больцмана.

В результате расчетов показано, что форма CVL имеет наименьшую энергию во всех растворителях, однако пропускание газообразного HCl и протонирование до монозамащенной соли CVL-1 приводит молекулу к стабилизации в воде (рис. 1). По-видимому, наибольшее влияние оказывает сильная кислота, а растворитель поддерживает сдвиг равновесия в сторону открытого лактонного кольца - окрашенной формы. На основании расчетных и экспериментальных данных можно заключить, что протолитические равновесия необходимо учитывать при рассмотрении механизма развития окраски термохромных композиций на основе лактона кристаллического фиолетового.

Внутримолекулярная восстановительная реакция Хека и функционализация производных 5-бромгомоадамант-4-енкарбоксамида

Вострухина С.Ю., Резников А.Н., Климочкин Ю.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: vostruhina-box@mail.ru

Соединения, сочетающие липофильный каркасный фрагмент и гетероциклы представляют интерес как вещества с потенциальной антивирусной активностью [1]. В настоящее время синтетические подходы к подобным структурам развиты крайне слабо [2-4]. В настоящей работе мы сообщаем о внутримолекулярной восстановительной циклизации Хека и каскадной реакции Хека/цианирования как методе получения производных гомоадамантена **3** и **4**, аннелированных с 5,6-дигидропиридин-2(1*H*)-оном.

Амиды **1a-b** подвергаются циклизации в присутствии формиата натрия как формального источника гидрида при катализе диаминовым комплексом **2** (рис. 1). Следует отметить, что комплексы Pd с фосфиновыми лигандами (Ph_3P, BINAP, DIOP) оказались неэффективными в данной реакции, и настоящая работа является одним из первых примеров успешного использования комплексов с вицинальными диаминами в катализе восстановительной реакции Хека.

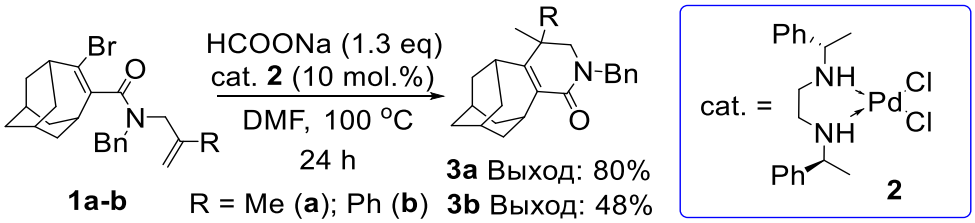


Рис. 1. Внутримолекулярная восстановительная реакция Хека амидов **1a-b** Амид **1a** также вступает в домино-реакцию Хека/цианирования (рис. 2).

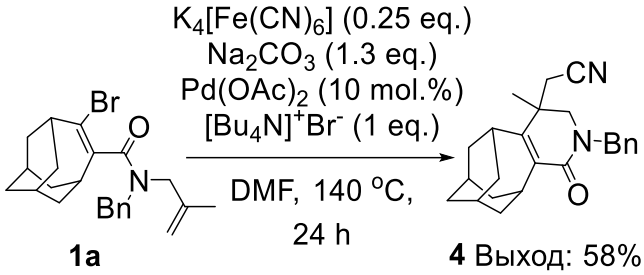


Рис. 2. Домино-реакция циклизации Хека / цианирования амида **1a**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20096).

Список литературы

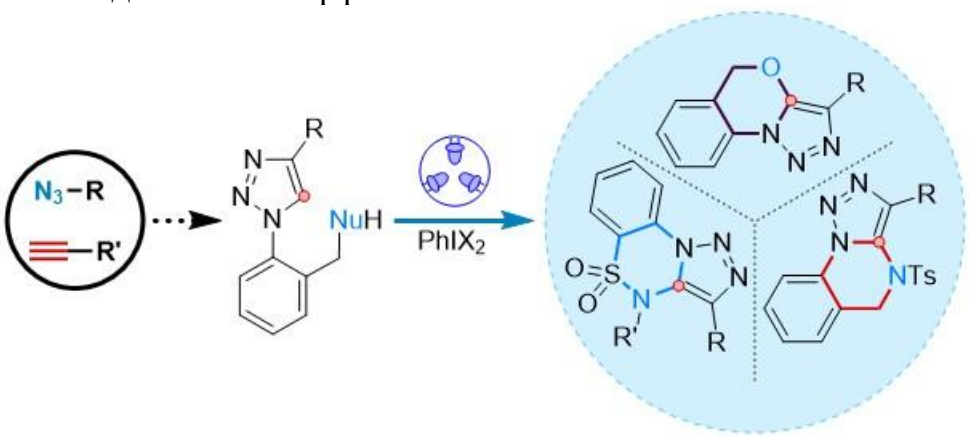
[1] Shiryaev V. A., Radchenko E. V., et al. // *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, 158, 214.
[2] Tkachenko I. M., Rybakov V. B., Klimochkin Yu. N. // *Synthesis*, **2019**, 51, 1482.
[3] Zonker B., Duman E., Hausmann H., Becker J., Hrdina R. // *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, 18, 4941.
[4] Reznikov A. N., Ashatkina M. A., Vostruhina S. Yu., Klimochkin Yu. N. // *Tetrahedron Lett*. **2023**, 116, 154322.

Фотокаталитическое окислительное сочетание в синтезе аннелированных триазолов

Галашев Р.Н.[1], Татевосян Р.С.[1], Котовщиков Ю.Н. [1], Латышев Г.В. [1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: z1.0324@mail.ru

Соединения, в структуре которых содержится фрагмент тризамещённого 1,2,3-триазола нашли широкое применение в различных сферах, таких как координационная и супрамолекулярная химия, медицина и химическая биология. На исследовании методов синтеза, а также фотофизических и биологических свойств конденсированных производных 1,2,3-триазола в последнее время были сосредоточены значительные усилия. Наиболее распространенным и простым способом получения соединений, содержащих в структуре фрагмент 1,2,3-триазола является азид-алкиновое (3+2)-циклоприсоединение. Однако данный подход в ряде случаев не может быть применен для синтеза соединений, содержащих гетероатом, непосредственно соединенный с триазольным кольцом, вследствие низкой стабильности и сложности синтеза соответствующих ацетиленов.

Ранее в нашей группе был разработан подход к триазол-аннелированным гетероциклическим соединениям на основе реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в 5-иодтриазолах. Однако, несмотря на экспериментальную простоту и высокие выходы получаемых продуктов, недостатком данного метода является низкая атом-экономичность. Вариантом решения этой проблемы является осуществление окислительного сочетания с участием 5-Н-триазолов. Мы попытались развить данный подход в условиях фотохимической активации реагентов и определить круг субстратов, для которых этот метод окажется эффективным.



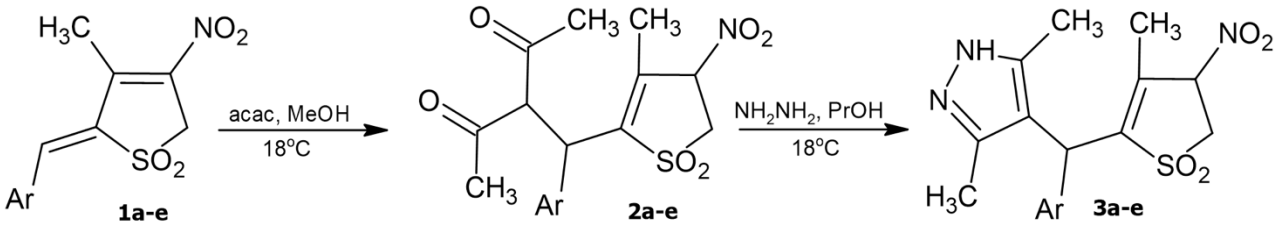
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10043).

Пиразолсодержащие полициклические производные дигидротиофен-1,1-диоксида

Герасимов Д.Р., Цаплинская М.В., Ефремова И.Е.
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Производные пиразола являются важными структурными блоками биологически активных соединений и лекарственных субстанций [1]. Определенный интерес в плане фармакологических свойств представляют пиразолсодержащие производные тиофен-1,1-диоксида, рекомендуемые для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы [2].

В плане развития работ по синтезу аннелированных сульфоланопиразолидинов и пиразолинов [3], нами исследована возможность конструирования полициклических систем, содержащих неконденсированные кольца пиразола и дигидротиофен-1,1-диоксида. Схема синтеза включает присоединение ацетилацетона по диеновой системе бензилиденнитродигидротиофен-1,1-диоксидов **1a-e**, протекающее в мягких условиях (MeOH, 18°C), и последующее взаимодействие аддуктов Михаэля **2a-e** с гидразингидратом с образованием 5-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-4-ил)арил-4-метил-3-нитро-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидов **3a-e** в виде смеси двух диастереомеров**.**



Ar = Ph **1a-3a**, 4-ClC_6H_4 **1b-3b**, 4-BrC_6H_4 **1c-3c**, 4-MeC_6H_4 **1d-3d**, 4-$MeOC_6H_4$ **1e-3e**

Строение соединений **3a-e** установлено на основании данных спектроскопии ИК, ЯМР ^1H, ^{13}C, ^1H– ^{13}C HMQC, ^1H–^{13}C HMBC, подтверждено данными элементного анализа.

Список литературы

[1] Ivanova, A. E., Burgart, Y. V., Saloutin, V. I., Orshanskaya, Y. R., Zarubaev, V. V. // Mendeleev Commun. 2018. Iss. 28. P. 52.
[2] Patent N 1433788, Int. Cl. C07D 413/14, A61K31/4155. Pyrazole-derivatives as factor Xa inhibitors : N 02028915.3 : register 23.12.2002 : published 30.06.2004 / The designation of the inventor has not yet been filed URL: https://patents.google.com/patent/EP1433788A1/en/ (accessed: 22.11.2024).
[3] Efremova I.E., Lapshina L.V., Baichurin R.I., Serebryannikova A.V., Savel'ev I.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 8. P. 1369.

Перегруппировки в ряду би- и трициклических производных кетонов

Гладаренко В.А., Ткаченко И.М., Климочкин Ю.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: gladarenko.va@mail.ru

Лактоны являются структурными фрагментами, содержащиеся в широком спектре природных соединений [1]. Синтетический потенциал лактонов включает возможность их превращения в соответствующие аналоги γ-аминомасляной кислоты, которые могут быть использованы в терапии нейродегенеративных заболеваний [2].

Основной этап работы заключался в изучении скелетных перегруппировок би- и трициклических производных кетонов на примере субстратов адамантанового ряда и его гомологов. На их основе были получены β-гидроксиэфиры, которые далее подвергались действию кислоты. В результате перегруппировки были получены соответствующие γ-лактоны, которые далее при взаимодействии с ацетонитрилом в среде $H_2SO_{4(конц.)}$ приводит к производным γ-аминомасляной кислоты.

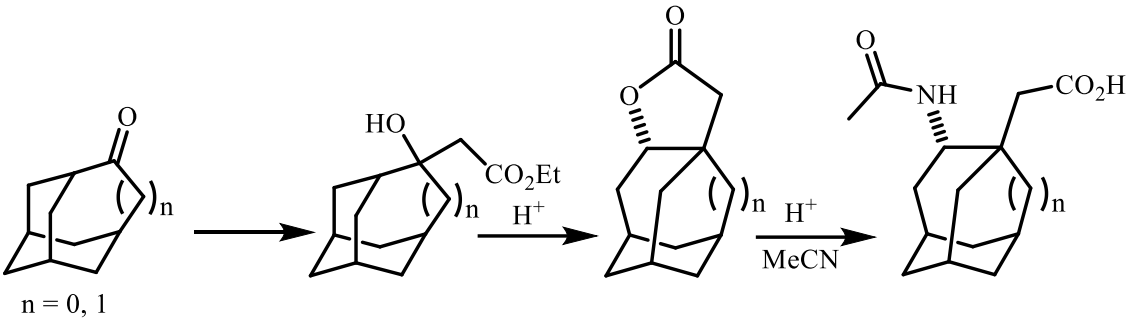


Рис. 1. Общая схема изученных превращений.

Список литературы

[1] Rayabarapu D.K., Cheng C.H. // Journal of the American Chemical Society. 2002. Vol. 124, No. 20. P. 5630-5631.
[2] Kim S.J.; Kang H.Y.; Sherman D.H. // Synthesis. 2001. Vol. 12, P. 1790-1793.

Синтез и исследование фотофизических свойств ряда карбокси-замещенных бензо- и пиразин-аннелированных корролазинов фосфора(V)

Гнедина Е.С., Лазовский Д.А., Стужин П.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ekaterina19gnedina@gmail.com

Введение атома фосфора(V) в координационную полость макрогетероцикла приводит к образованию соединений, обладающих уникальными спектрально-люминесцентными свойствами. Макрогетероциклические соединения фосфора(V) благодаря их высокой способности к генерации активных форм кислорода являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии и процессов фотокатализа. Особенно интересными для изучения являются сокращенные аналоги порфиразинов – корролазины. Корролазины фосфора(V) сочетают в себе как флуоресцентные свойства, так и способность к фотосенсибилизации [1]. Благодаря аксиальным заместителям на атоме фосфора(V) фотофизическими свойствами таких соединений можно легко управлять [1]. Высокие значения квантового выхода синглетного кислорода и способность к поглощению света и люминесценции в области «терапевтического окна» делает P^V корролазины перспективными объектами для использования в фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностике [2].

В данной работе изучен ряд аннелированных бензо- и пиразин-корролазинов, содержащих сложноэфирные и карбоксильные группы на периферии (рис. 1), а также их несокращенные аналоги. Для соединений были разработаны синтетические подходы, исследованы спектрально-люминесцентные свойства. В ходе работы было изучено влияние модификации макроциклов электронодефицитными пиразиновыми фрагментами на флуоресцентные и фотосенсибилизирующие свойства. Квантово-химически объяснено влияние периферического аннелирования на спектральные свойства. Также получены водорастворимые формы корролазинов, перспективные для дальнейшего изучения в качестве агентов для ФДТ.

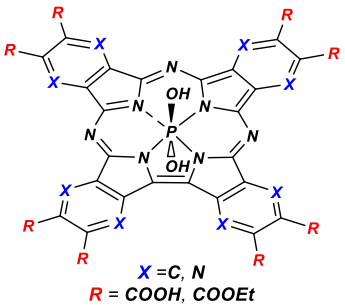


Рис. 1. Структурная формула бензо- / пиразин- корролазина P^V, содержащего сложноэфирные / карбоксильные группы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-43-00136).

Список литературы

[1] Lazovskiy, D.A., Skvortsov I.A., Novakova V., Stuzhin P.A. // Dalton Transactions. – 2022. – 51. – С. 5687-5698.
[2] Ivanova S.S., Salnikov D.S., Knorr G., Ledovich O., Sliznev V., Kubat P., Novakova V., Stuzhin P.A. // Dalton Transactions. – 2022. – Т. 51. – С. 1364–1377.

Использование роботизированной установки в синтезе олигопептидов с участием триметафосфата

Голубь А.О., Столетов П.А., Адыгамов М.Ш., Серов Н.Ю., Гимадиев Т.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: AnOGolub@kpfu.ru

Проведение химических синтезов привычными методами затрачивает много сил и времени, являясь монотонным повторением одних и тех же действий. Из-за человеческого фактора результаты экспериментов могут значительно отличаться друг от друга. Автоматизация процессов же позволяет освободить человека от этой рутины, повысить скорость проведения исследований и избежать ошибок в ходе воспроизведения синтезов.

Данная работа посвящена использованию роботизированных установок в химических лабораториях. В ней изучалась реакция синтеза олигопептидов с участием триметафосфата (TMP) (рис. 1) [1] с использованием установки, построенной на базе системы для ПЦР тестов от компании SmartLifeCare. Исследование проводилось при различных температурах (60, 75 и 90 °C) в условиях как избытка пептида, так и избытка TMP, а также при различных концентрациях щелочи в реакционной смеси. Мониторинг результатов проводился с помощью ВЭЖХ-системы Knauer Smartline.

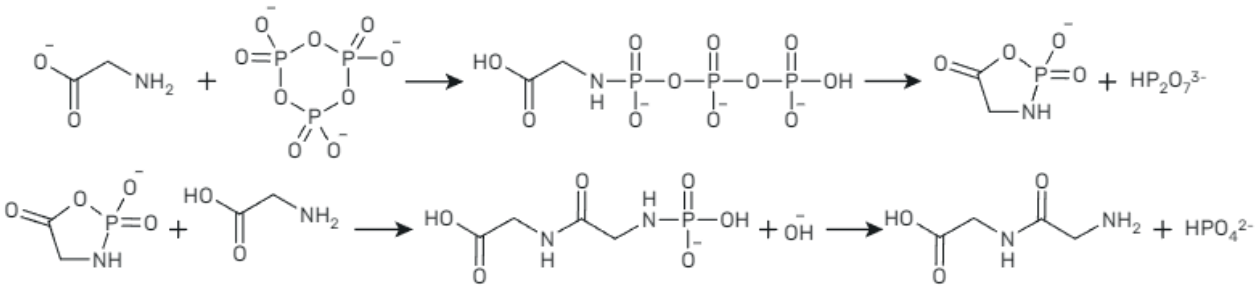


Рис. 1. Схема образования пептидной связи с участием TMP.

Глицилглицин используется в синтезе более сложных пептидов, а также используется в качестве буфера для биологических систем.

Роботизированная установка позволяет беспрерывно проводить до 48 параллельных синтезов, после чего в автоматическом режиме выполнять анализ полученных веществ.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного заказа в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

Список литературы

[1] Serov N.Yu., Shtyrlin V.G., Khayarov Kh.R. // Amino Acids 2020, 52, 811.

Синтез новых гетероциклических соединений, содержащих циклопропановый фрагмент

Гордунов Г.А.[1,2], Минеева И.В.[1,2]
[1]*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*
[2]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
E-mail: grigory.gordunov@yandex.by

Получена серия ранее не описанных в литературе производных пиридина и пиримидина, содержащих циклопропановые фрагменты с различными функциональными группами (рис. 1).

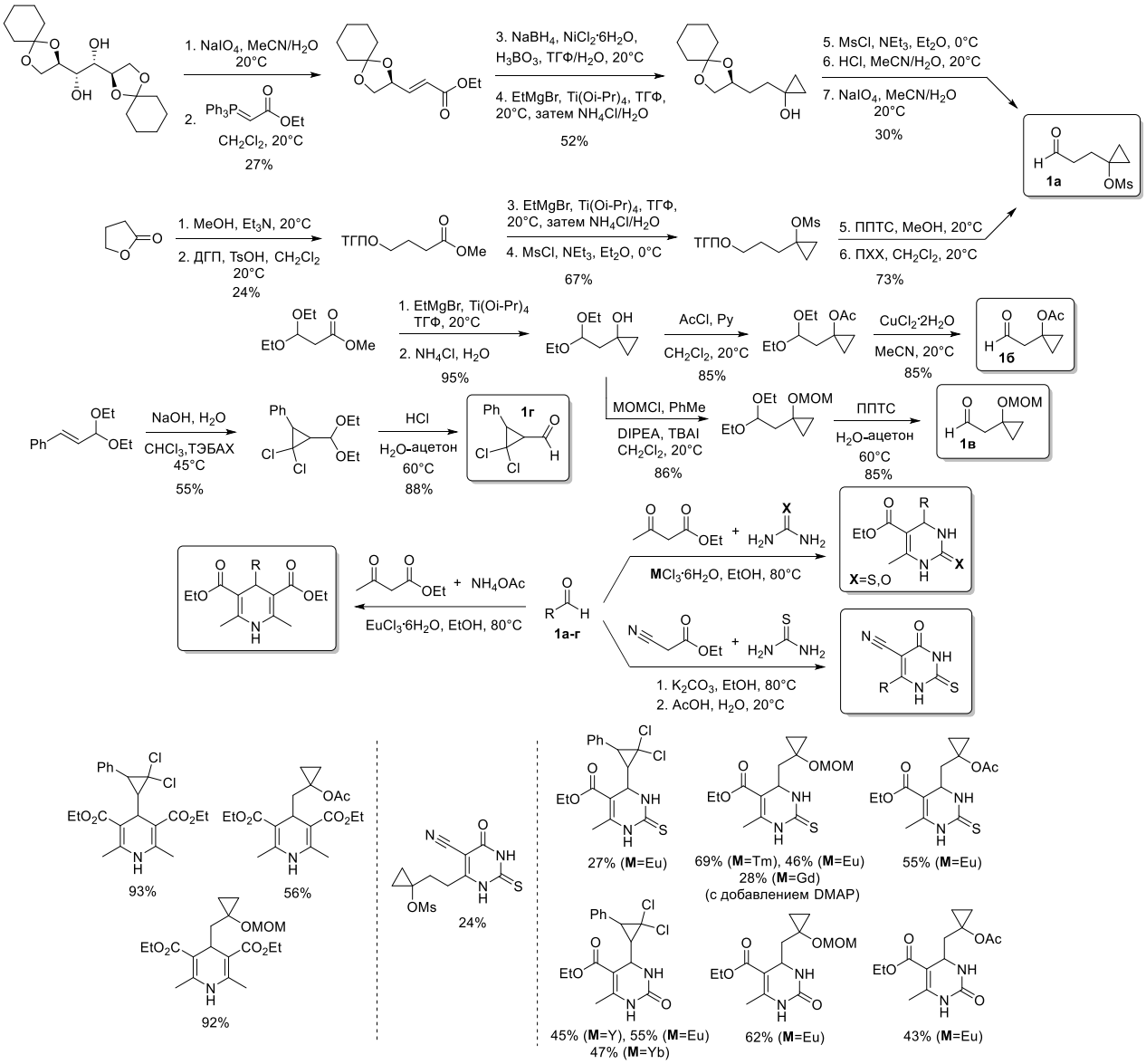


Рис. 1. Схемы синтеза ключевых соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ гос. регистрации 20211462, 20212310, 20240340), проекта БРФФИ (№ гос. регистрации 20231239).

Биоортогональный подход к снижению фоточувствительности после проведения фотодинамической терапии

Грибова Г.П., Кузьмина Н.С., Федотова Е.А., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastfilbar@gmail.com

Одной из основных проблем фотодинамической терапии рака является пролонгированная фоточувствительность после проведения лечения, связанная с наличием остаточного количества фотосенсибилизатора в тканях [1]. В качестве подхода к решению этой проблемы предложено использовать биоортогональную электронно-обращенную реакцию Дильса-Альдера (англ. *inverse electron demand Diels-Alder reaction, IEDDA*) (рис. 1) [2].

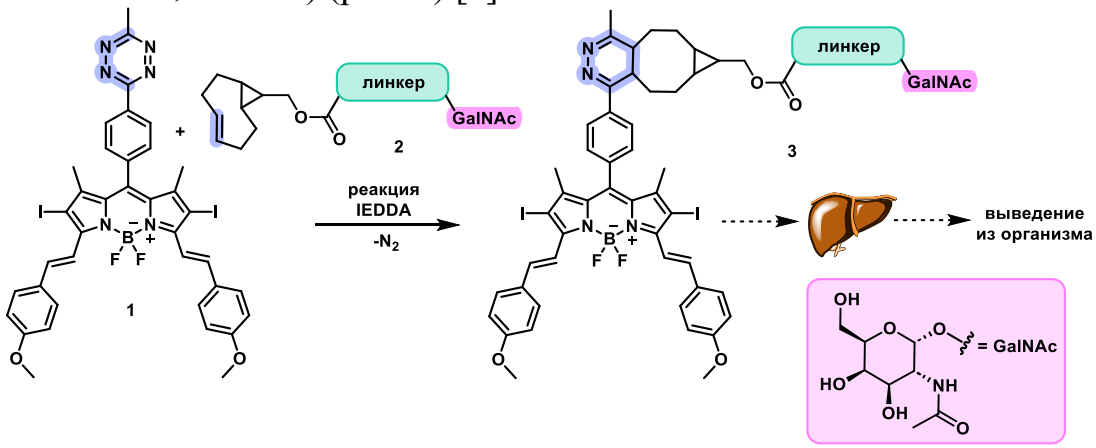


Рис. 1. Схема реакции IEDDA между фотосенсибилизатором **1** и очищающим агентом **2**

В качестве диена в реакции IEDDA предложено использовать фотосенсибилизатор BODIPY **1** с тетразиновым фрагментом; диенофилом будет выступать очищающий агент **2** на основе *N*-ацетилгалактозамина (GalNAc) и *транс*-циклооктена. Благодаря наличию 4-метоксистирильных групп фотосенсибилизатор BODIPY способен поглощать свет в красной области видимого спектра. Предполагается, что после проведения сеанса фотодинамической терапии с применением фотосенсибилизатора **1** в организме будет протекать реакция IEDDA между **1** и введенным соединением **2** с образованием соединения **3**. Далее благодаря фрагменту *N*-ацетилгалактозамина соединение **3** будет доставляться в печень и выводиться из организма [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

Список литературы

[1] Correia J.H., Rodrigues J.A., Pimenta S., Dong T., Yang Z. Pharmaceutics. 2021. V. 13. P. 1332.
[2] Xue E.Y., Yang C., Zhou Y., Ng D.K.P. // Advanced Science News. 2024. V. 11. P. 2306207.
[3] Yoo B., Cheal S.M., Torchon G., Dilhas A., Yang G., Pu J., Punzalan B., Larson S.M., Ouerfelli O. // Bioconjugate Chemistry. 2013. V. 24. P. 2088−2103.

Синтез 2-тиенил замещенных 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их производных

Гришин М.Д., Корнев А.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г. А Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: motvic1999@mail.ru

Диазадифосфапенталены (ДДП) представляют собой новый класс фосфорорганических гетероциклов, главной особенностью которых является двойственность свойств : равновесие (рис.1) отражает способность ДДП к реакциям ароматических гетероциклов (комплексообразование с π-акцепторами) и стабилизированных синглетных фосфиниденов (комплексообразование с кислотами Льюиса, олигомеризация) [1].

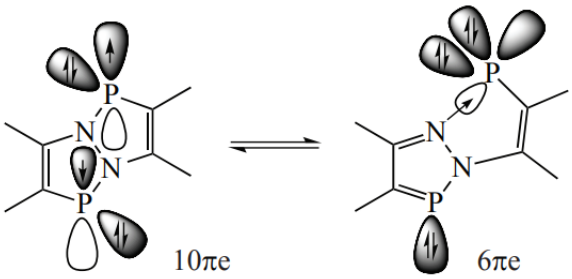
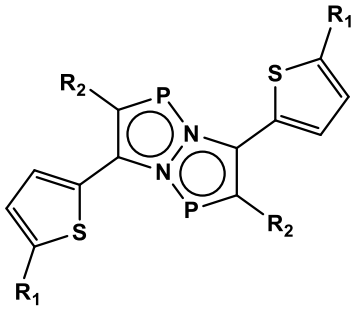


Рис. 1. Дуализм свойств ДДП.

В настоящей работе рассматриваются синтетические подходы к тиенил-замещенным ДДП и их производным (рис.2). Установлено, что новые ДДП обладают сравнительно низкими потенциалами окисления (0.1-0.5 В отн. Ag/AgCl), что позволяет им образовывать комплексы с 1,2,4,5 - тетрацианобензолом. Важной особенностью получаемых комплексов является строго определенная изомерия и участие тиофенового фрагмента в комплексообразовании.



#	I	II	III	IV
R_1	H	H	C_2H_5	Br
R_2	CH_3	C_4H_9	CH_3	CH_3

Рис. 2. Перечень получаемых ДДП.

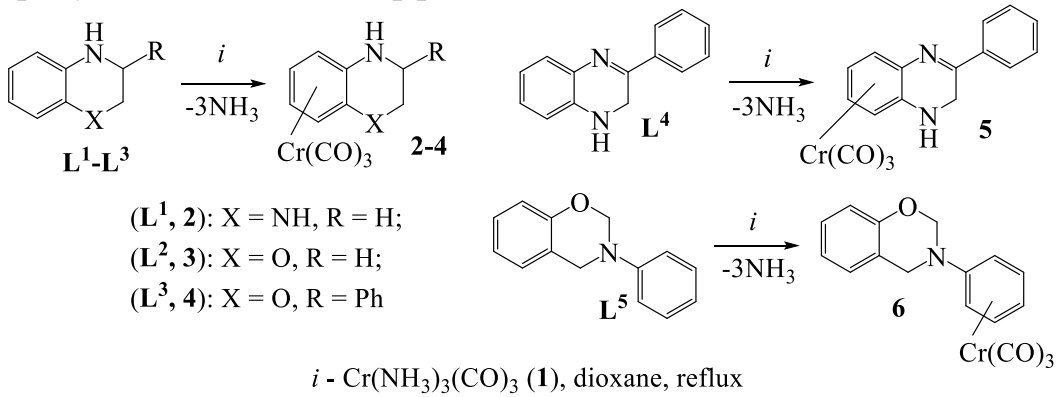
Список литературы

[1] Панова Ю. С. и др.. //Известия АН. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – С. 1973-1986
[2] Grishin M.D. et al. //Mendeleev Communications. – 2023. – Т. 33. – №5. . – С.631-634

Синтез (η^6-арен)хромтрикарбонильных комплексов азот- и кислородсодержащих конденсированных гетероциклов

Гришин А.В., Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sasha2498n@gmail.com

В ходе научного исследования был проведен ряд экспериментальных синтезов (η^6-арен)хромтрикарбонильных комплексов (**2-6, 8-9**) с тетра- и дигидрохиноксалиновыми (**2** и **5**), 1,4- (**3, 4**) и 1,3-бензоксазиновыми (**6**) фрагментами в составе по реакции соответствующих гетероциклических лигандов (**L^1-L^5**) с триамминхромтрикарбонилом (**1**). Методом конденсации (η^6-*о*-фенилендиамин)хромтрикарбонила (**7**) с ацетальдегидом был синтезирован новый хромсодержащий дигидробензимидазол (**8**). Установлено, что замена в данной реакции ацетальдегида на бензальдегид приводит к получению в качестве продукта основания Шиффа (**9**).



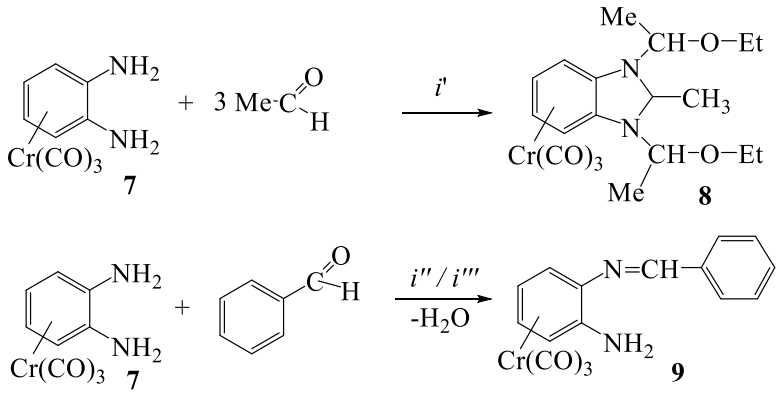


Схема 1

Целевые хромсодержащие комплексы были выделены в виде твердых веществ, их состав и строение доказаны с помощью различных физико-химических методов анализа, таких как УФ-, ИК-, ЯМР ^{1}H-спектроскопия, масс-спектрометрия, ВЭЖХ и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSWR-2023-0025).

Производные 2-алкинилпирролидин-1-оксила: синтез, модификация, свойства

Гульман М.М.[1,2], Добрынин С.А.[2], Полиенко Ю.Ф.[2], Трахинина С.Ю.[1,2], Кирилюк И.А.[2]

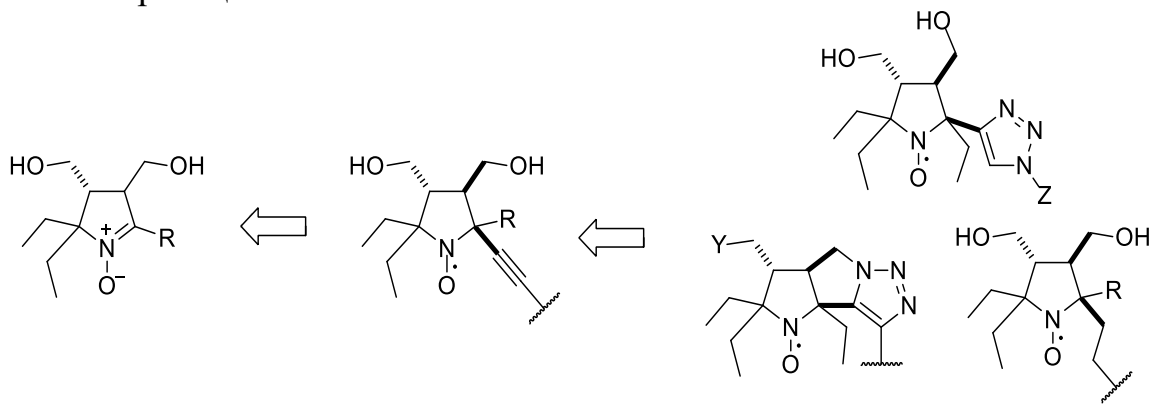
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

E-mail: mihajomark@gmail.com

Один из распространённых подходов к изучению структурных особенностей макромолекул *in vitro* заключается в использовании направленных спиновых меток на базе нитроксильных радикалов. Однако было показано, что классические тетраметильные нитроксильные радикалы рядов TEMPO и PROXYL не подходят для измерений внутри живой клетки ввиду недостаточной устойчивости к биохимическому восстановлению.

Предполагается, что восстановлению нитроксильных радикалов препятствует стерическое экранирование радикального центра. Наиболее простым и удобным методом получения подобных нитроксильных радикалов могло бы служить взаимодействие стерически затрудненных нитронов с реагентом Гриньяра, однако побочный процесс металлирования препятствует протеканию реакции.



Было обнаружено, что использование алкинил магний бромидов позволяет избежать протекания побочных процессов, тем самым позволяя получить соответствующие 2-алкинилпирролидин-1-оксилы. Однако константы скорости восстановления подобных нитроксильных радикалов, аналогичны тем, которые наблюдаются в случае радикалов, серии PROXYL.

В данной работе предложен ряд подходов к модификации 2-алкинил-пирролидин-1-оксилов, приводящих к повышению устойчивости к восстановлению, как посредством гидрирования кратной углерод-углеродной связи, так и путём азид-алкинового циклоприсоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00178).

Синтез 6,7-дигидробензо[b]тиофен-аннелированного 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален и его производных

Гусева Е.Н.[1], Гришин М.Д.[2], Корнев А.Н. [2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ekaterina.guseva.03@mail.ru

3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталены (ДДП) – новый класс фосфорорганических гетероциклов, особенность которых проявляется в двойственности химических свойств из-за их электронного строения (рис.1) [1].

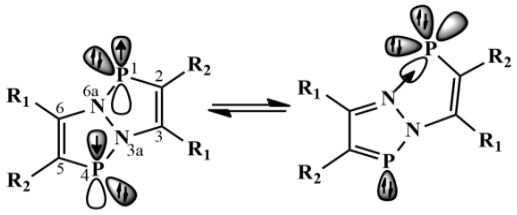


Рис. 1. Строение ДДП.

В данной работе обсуждается синтез 6,7-дигидробензо[b]тиофен-аннелированного ДДП и его комплекса с 1,2,4,5-тетрацианобензолом (ТЦНБ). ДДП синтезируют в две стадии. Сначала получают 1,4-дихлор-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (дихлорид ДДП) взаимодействием азина с трихлоридом фосфора, который далее восстанавливают металлическим магнием.

ДДП, в отличие от структурных аналогов (диазафосфолов), обладают высокой **π**-донорной способностью, поэтому могут образовывать комплексы с переносом заряда с органическими **π**-акцепторами. Например, с ТЦНБ (рис.2) [2].

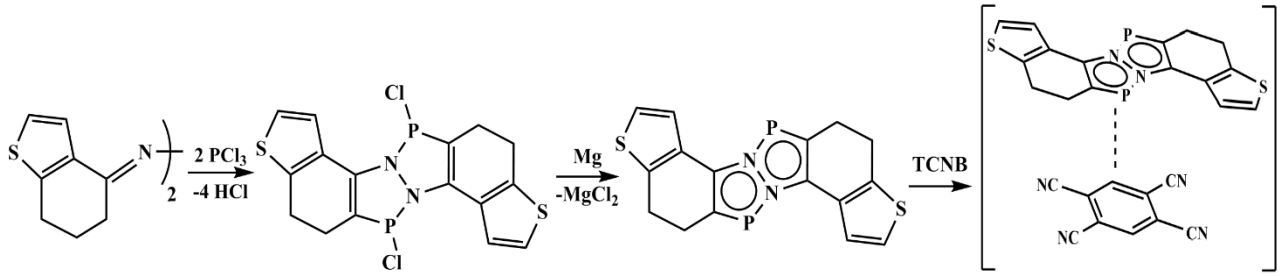


Рис. 2. Получение ДДП и его комплекса с ТЦНБ.

Список литературы

[1] Панова Ю.С. и др. // Известия АН. Серия: Химия. – 2021. – Т. 13. – №. 4. – С. 7-18.
[2] Panova Y.S. et al. // Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59. – №. 16. – С. 11337-11346.

Кристаллическая структура комплекса 18-краун-6 эфира с сульфаминовой кислотой

Дегтерев Д.С.[1], Чаркин Д.О.[1,2], Лысенко К.А.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*
E-mail: degterev.dmitrie@yandex.ru

Комплексы амонийных солей с краун-эфирами активно исследуются в связи с применением в процессах экстракции и разделения, наличием сегнетоэлектрических фазовых переходов [1]. Наиболее прочные комплексы образуются между первичными аммонийными катионами и молекулами 18-краун-6 эфира. С цвиттер-ионами образуются нейтральные комплексы, часто малорастворимые в воде. Сульфаминовая кислота является редким примером неорганического цвиттер-иона. Найдено, что при ее взаимодействии с водным раствором 18-крауна-6 образуется мелкокристаллический, почти нерастворимый в воде продукт. Кристаллы низкого качества удалось получить из очень разбавленных растворов. Вещество кристаллизуется в моноклинной симметрии, пространственная группа $P2_1/n$, a = 21.303(1)Å, b = 8.3469(4)Å, c = 21.303(1)Å, β = 10.779(1)°. состоит из изолированных молекулярных комплексов $C_{12}H_{24}O_6{\cdot}H_3NSO_3$ и сильно разупорядочена даже при 100 K из-за практически свободного вращения группы SO_3 вокруг связи S–N даже при низких температурах, поскольку эта группа не участвует в образовании водородных связей. Вариант ее расположения дан на Рис. 1.

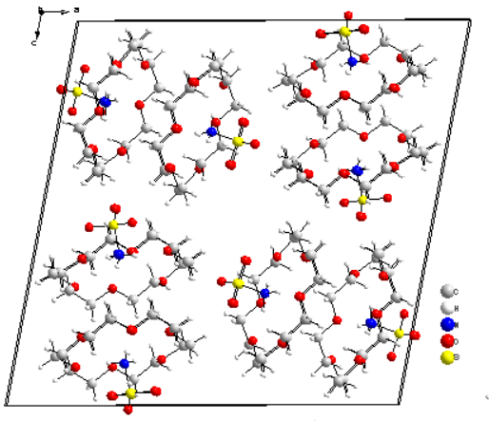


Рис. 1. Модель кристаллической структуры комплекса $C_{12}H_{24}O_6{\cdot}H_3NSO_3$.

Низкая растворимость комплекса $C_{12}H_{24}O_6{\cdot}H_3NSO_3$ в воде может быть использована для определения следов сульфаминовой кислоты в водных растворах.

Список литературы

[1] W. Rüdiger, Scneider H.G., Solov'ev V.P., Kazachenko V.P., Raevsky O.A. // European Journal of Organic Chemistry 1999. P. 1847-1856.

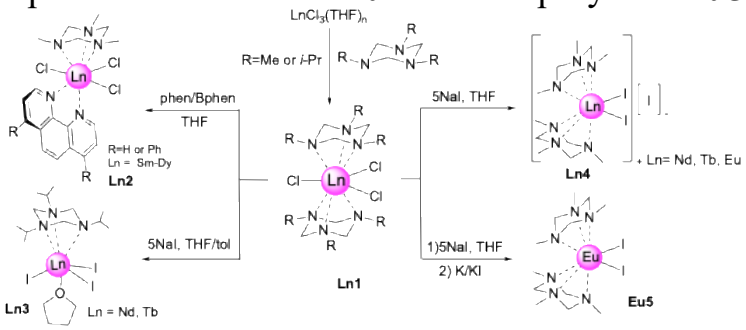
Триазациклогексановые комплексы лантанидов как универсальный прекурсор для синтеза

Дегтярева С.С.[1,2], Бардонов Д.А.[1,2], Ройтерштейн Д.М.[1,2]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: ssdegtyareva@edu.hse.ru

Координационные и металлорганические соединения лантанидов широко используются в химии. В качестве предшественников в реакциях получения комплексов лантанидов с органическими лигандами чаще всего используются безводные галогениды лантанидов или $LnHal_3(THF)_X$. Однако низкая растворимость этих прекурсоров в органических растворителях сдерживает развитие химии лантанидов.

Аддукты хлоридов редкоземельных элементов с полидентатными N-донорными лигандами вида $LnCl_3(R_3tach)_2$ (tach=1,3,5-триазациклогексан) обладают повышенной растворимостью в органических растворителях, поскольку введение этих лигандов в координационную сферу иона лантанида предотвращает ассоциацию и образование полиядерных комплексов. В этой работе мы продемонстрировали возможности применения таких комплексов в дизайне лантанидорганических соединений.

Синтезированы комплексы **Ln1** с Me_3tach и более стерически-нагруженным *i*-Pr_3tach. **Ln1** были использованы для создания ярко-люминесцентных гетеролигандных комплексов **Ln2**, содержащих N-гетероциклические ароматические лиганды (лиганды-антенны для сенсибилизирования лминесценции ионов РЗЭ). Все полученные комплексы демонстрировали высокие квантовые выходы. При действии йодида натрия на **Ln1** в THF образуются комплексы типа LnI_3(*i*-Pr_3tach)(THF) (**Ln3**) для более лабильного *i*-Pr_3tach лиганда и псевдо-клиновидные соединения **Ln4** для Me_3tach, чья структура является перспективной с точки зрения восстановления. При восстановлении **Eu4** K/KI образуется **Eu5**.



Таким образом, комплексы $LnCl_3(R_3tach)_2$ значительно расширяют возможности для дизайна соединений Ln и открывают новые пути создания высоко-люминесцентных соединений, катализаторов и мономолекулярных магнитов.

Перспективные производные природных хлоринов для селективной терапии онкологических заболеваний

Демина А.И.[1], Попов А.А.[1], Погорилый В.А.[1], Островерхов П.В.[1], Грин М.А.[1]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: d.a.i00@mail.ru

В последние несколько десятилетий широко используемыми молекулами для фотодинамической терапии являются природные хлорины и их производные, способные к неспецифическому накоплению в опухолевых клетках, а также обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Однако, недостатками некоторых фотосенсибилизаторов является малая селективность накопления препарата непосредственно в опухолях, а также недостаточная растворимость в воде. Данная работа направлено на создание фотосенсибилизаторов для ФДТ, отвечающих необходимым требованиям к препаратам фотодинамического действия.

В данной работе были получены производные природных хлоринов и бактериохлоринов, содержащих на периферии макроцикла карбоксильные группы. Также, были проанализированы и изучены их свойства при помощи физико-химических методов анализа. В сотрудничестве с ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России было проведено исследование, направленное на оценку фотоиндуцированной и темновой активности полученных соединений в отношении опухолевых клеток. Было изучено их биораспределение в органах, включая опухоль и окружающие ткани. При анализе данных, полученных методом локальной флуоресцентной спектроскопии и прижизненной флуоресцентной визуализации IVIS, показано, что накопление в опухоли достигает максимальных значений к 2 часам и сохраняется на высоком уровне до 24 часов.

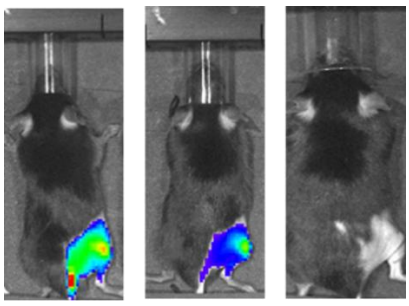


Рисунок 1. Прижизненные флуоресцентные изображения мышей с подкожно привитой опухолью: **а** - через 5 минут, **б** – через 24 часа, **в** – контрольная мышь.

Также, нами было получено, схожее по строению, производное бактериохлорина и изучены его структура и свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-73-01276).

Новые функциональные производные циклоимидов в ряду хлоринов p_6

Демина М.А., Синицына Д.С., Асилова Н.Ю., Зубин Е.М., Островерхов П.В.
МИРЭА – Российский Технологический Университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
E-mail: maryadyomina83@gmail.com

Функционализация природных хлоринов представляет особый интерес для использования их в качестве конъюгатов в таргетной и комбинированной противоопухолевой терапии. 13,15-Циклоимиды хлорина p_6 хорошо зарекомендовали себя как фотосенсибилизаторы за счет своих спектральных свойств и высокой фотостабильности. Реакции алкилирования гидроксильной группы циклоимидов позволяют получить широкий ряд функциональных производных. С этой целью нами был осуществлен синтез трех новых циклоимидов, содержащих амино-, азидо- и сложноэфирную группы.

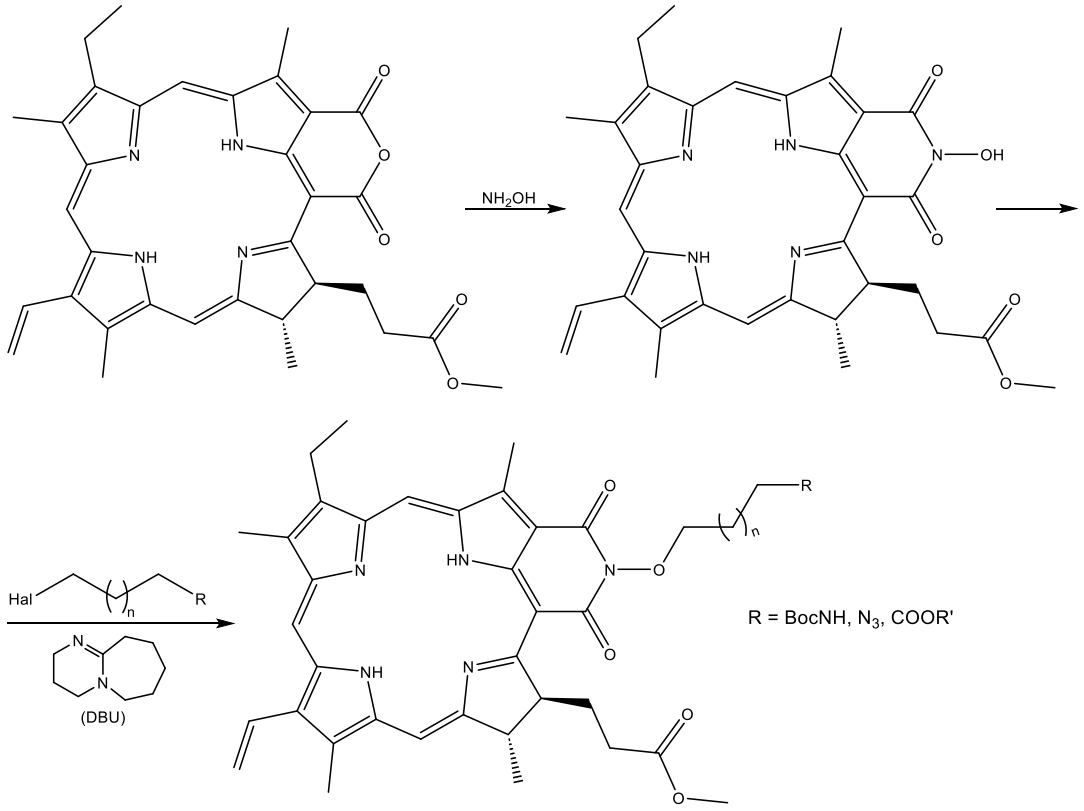


Рис. 1. Схема синтеза циклоимидных производных хлорина p_6

Общий подход к получению функционализированных циклоимидов в ряду хлорина p_6 приведен выше. На первом этапе был синтезирован метиловый эфир *N*-гидроксициклоимида хлорина p_6, который затем подвергали алкилированию соответствующими производными, содержащими различные функциональные группы.

Для подтверждения строения полученных соединений использовались методы ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии ESI.

Каскадная реакция Принса-Фриделя-Крафтса в синтезе спироциклических 4-арилтетрагидропиранов

Денискин Д.А., Комарова К.Ю., Виноградова Л.В., Лукин А.Ю.
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Россия
E-mail: deniskin.02d@mail.ru

Спироциклические 4-арилтетрагидропираны представляют интерес как перспективные соединения с антибактериальной и противораковой активностью. В данной работе впервые по реакции Принса-Фриделя-Крафтса были получены азаспироциклические 4-арилтетрагидропираны (рис. 1). Использованный одностадийный синтетический подход отличается простотой и экономичностью. N-замещенный 4-пиперидон **1** взаимодействовал с гомоаллильным спиртом в присутствии эфирата трифторида бора в большом избытке бензола, который одновременно являлся компонентом реакции и растворителем. Целевое соединение **2** было получено с выходом 35%. Кроме того, в реакции также образуется большое количество побочного продукта **3** (56%), несущего атом фтора в 4 положении тетрагидропиранового цикла. Структура соединений **2-3** подтверждена методами ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР, ВЭЖХ-МС. Возможный механизм реакции представлен на рис. 2.

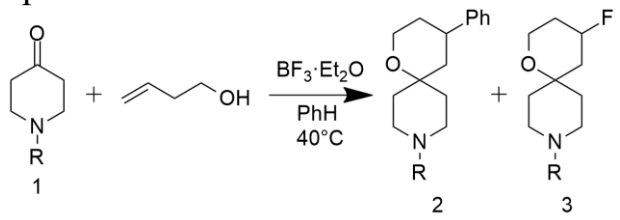


Рис. 1. Синтез спироциклических 4-арилтетрагидропиранов (R=4-*трет*-бутилбензил).

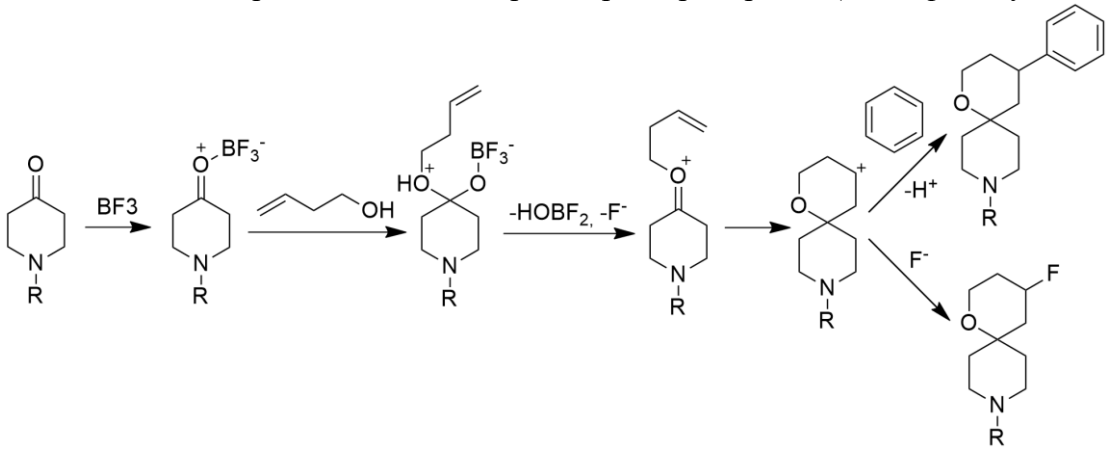


Рис. 2. Предполагаемый механизм реакции Принса-Фриделя-Крафтса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минестерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-004).

Список литературы

[1] Reddy U. C., Bondalapati S., Saikia A. K. // The Journal of Organic Chemistry. 2009. Т. 74. №. 6. С. 2605-2608.

2,2’-дитиодигликоль как мономер синтеза гидрокситерминированных полисульфидов

Диченсков В.В.[1], Пылинская Д.А.[1], Тихонова А.А.[1,2]
[1] *МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2] *Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, Москва, Россия*
E-mail: v.dichenskov@sazi-group.ru

Полисульфиды представляют собой класс полимеров, содержащих несколько атомов серы в составе чередующихся звеньев. Отвержденные полисульфидные полимеры устойчивы к старению и являются атмосферостойкими, высокоэластичными в широком диапазоне температур и характеризуются исключительной химической стойкостью. Благодаря своим свойствам такие материалы находят применение в качестве основного компонента для герметиков, используемых в качестве уплотнителя швов дорожных покрытий, стеклопакетов, а также в конструкциях летательных аппаратов.

Известные в литературе методы получения полисульфидов основываются на использовании элементарной серы. Синтезу непосредственно полисульфидных полимеров предшествует стадия получения серосодержащего мономера (полисульфида натрия) [1], который вступает в реакцию поликонденсации с различными органическими веществами. В качестве органических мономеров могут выступать дихлоралканы или эпоксидные смолы. Длину цепи полученных макромолекул сокращают до требуемой с помощью реакции восстановительного расщепления. Однако при таком подходе в качестве побочного продукта образуется большое количество солей и соответственно сточных вод, что является угрозой экологической безопасности и требует поиска альтернативных способов производства.

В данной работе рассмотрен метод получения полисульфидных олигомеров с концевыми гидроксильными группами, при котором мономерные полисульфиды, содержащие гидроксилалкильные группы, взаимодействуют с формальдегидом в присутствии кислотного гетерогенного катализатора в среде толуола (Рис.1). В качестве исходного полисульфида использовали 2,2’-дитиодигликоль (бис-гидроксиэтилдисульфид).

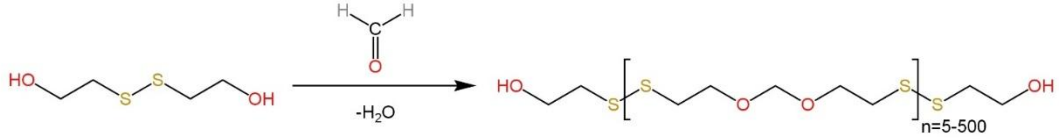


Рис. 1. Схема получения гидрокситерминированных полисульфидных олигомеров.

Список литературы

[1] Sheydaei M., Alinia-Ahandani E. Synthesis and characterization of methylene-xylene-based polysulfide block-copolymer/carbon nanotube nanocomposites via in situ polymerization method //Journal of Sulfur Chemistry. – 2020. – Т. 41. – №. 4. – С. 421-434.

Конъюгаты полиэдрических гидридов бора с BODIPY для потенциального использования в бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака

Дударова Н.В., Друзина А.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Москва, Россия
E-mail: nadezjdino_96@mail.ru

В настоящее время в связи с распространенностью онкологических заболеваний актуальной задачей является создание новых эффективных препаратов для диагностики и лечения. Одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака, основанная на селективном накоплении в раковых клетках изотопа ^{10}B и последующей обработке их потоком тепловых нейтронов, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань [1]. Однако развитие данного метода в значительной мере сдерживается отсутствием достаточного количества препаратов адресной доставки бора, отличающихся содержанием большого количества атомов бора, низкой токсичностью, селективностью накопления в опухоли, а также возможностью отслеживания препарата в организме.

Внимание привлекают конъюгаты полиэдрических гидридов бора с BODIPY. Так, бис(дикарболлид) кобальта содержит в своей структуре до 18 атомов бора, а BODIPY обладает низкой токсичностью, легко проходит через клеточные мембраны и накапливается в клетках, а благодаря способности флуоресцировать возможно отслеживать соединение в опухолевых клетках [2]. Таким образом, такие структуры представляют интерес в качестве БНЗТ-агентов.

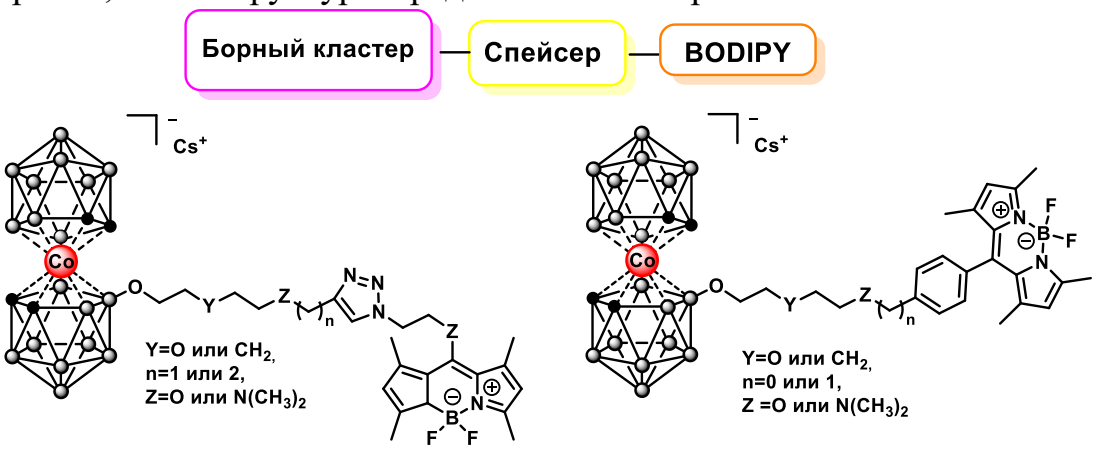


Рис. 1. Конъюгаты бис(дикарболлида) кобальта с BODIPY.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10090).

Список литературы

[1] Nuez-Martinez M., Pinto C. I. // Cancers. 2021. Vol. 13. P. 6367-6389.
[2] Xuan S., Zhao N., Zhou, Z. // Journal of Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 59. P. 2109–2117.

Электрофильно-нуклеофильный дуализм металлоцентра в комплексах платины(II) с хелатирующимии дитиолигандами

Елисеева А.А.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.a.eliseeva@spbu.ru

Комплексные соединения металлов с органическими лигандами находят широкое применение в супрамолекулярной химии и кристаллохимическом дизайне, реализуемых за счет нековалентных взаимодействий. Для формирования нековалентных контактов металлоцентр должен быть стерически доступен, что может быть реализовано в плоскоквадратных комплексах платины(II). Несмотря на свой положительный заряд, металлоцентр Pt^{II} способен выступать в качестве нуклеофила по отношению к различным донорам нековалентных взаимодействий, что было показано нами на примере формирования галогенных связей I···Pt [1] и взаимодействий π-дырка···{PtS_4} [2] в сокристаллах дитиокарбаматного комплекса [$Pt(S_2CNEt_2)_2$] с иод- и бромзамещенными перфтораренами. В продолжение этих исследований нами была проведена серия сокристаллизаций комплекса платины(II) [$Pt(S_2COEt)_2$] с иодзамещенными перфтораренами, в результате которой нами были получены кристаллические аддукты, в структурах которых помимо ожидаемых галогенных связей I···Pt нами были обнаружены межмолекулярные семикоординационные связи Pt···S (рис. 1). Квантово-химические расчеты подтвердили природу наблюдаемых контактов, в которых платина(II) участвует как кислота Льюиса.

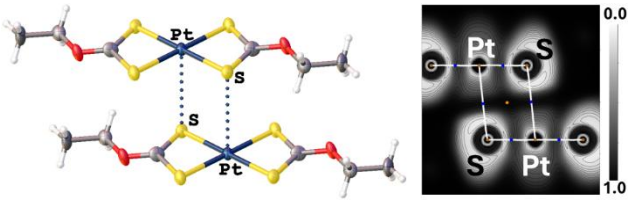


Рис. 1. Семикоординационные связи Pt···S в аддукте комплекса [$Pt(S_2COEt)_2$].

Таким образом, нами показано, что Pt^{II} металлоцентр способен проявлять амфифильный характер по отношению к донорам нековалентных взаимодействий, выступая как в качестве нуклеофильного, так и в качестве электрофильного партнера. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 24-73-00055).

Список литературы

[1] Зеленков Л.Е., Елисеева А.А., Байков С.В., Суслонов В.В., Галмес Б., Фронтера А., Кукушкин В.Ю., Иванов Д.М., Бокач Н.А. // Inorganic Chemistry Frontiers. 2021. Т. 8, С. 2505-2517.

[2] Зеленков Л.Е., Елисеева А.А., Байков С.В., Иванов Д.М., Сумина А.И, Гомила Р.М., Фронтера А., Кукушкин В.Ю., Бокач Н.А. // Inorganic Chemistry Frontiers. 2022. Т. 9, 2869-2879.

Субпорфиразины бора и их новые гетероаннелированные аналоги: синтез и фотохимические свойства

Еремеев Р.О.[1], Бурцев И.Д.[2], Кузьмин В.А.[2,3], Дубинина Т.В.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[3]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*
E-mail: roma.chem.dep@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – современный малоинвазивный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на избирательном накоплении молекулы-фотосенсибилизатора в опухоли с последующим образованием активных форм кислорода под действием света. Примерами таких фотосенсибилизаторов являются субпорфиразины бора(III): неплоские, не склонные к агрегации, они представляют особый интерес для терапии и диагностики. Расширение π-электронной системы макрокольца субпорфиразина бора позволяет сместить поглощение и флуоресценцию в область повышенной прозрачности биологических тканей. Использование известных лекарственных препаратов с собственными мишенями действия в качестве аксиальных заместителей для данных молекул дает возможность создавать лекарства двойного действия (рис. 1). Целью данной работы являлся синтез новых гетероаннелированных аналогов субпорфиразинов бора, изучение их оптических свойств и способности генерировать активные формы кислорода.

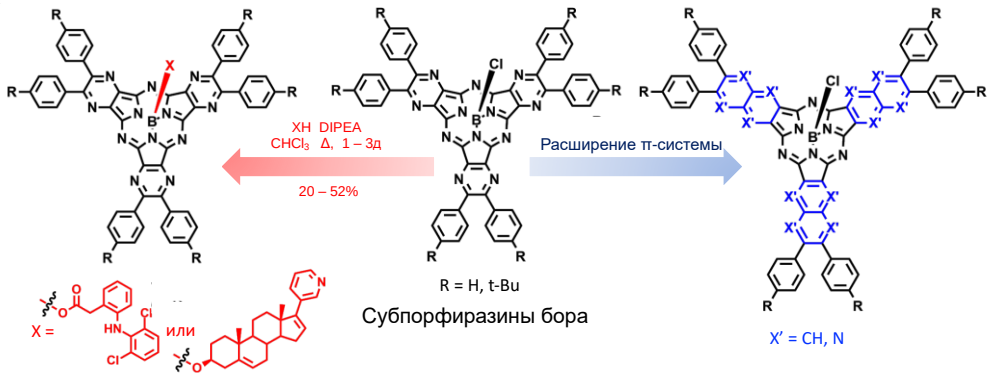


Рис. 1. Целевые комплексные соединения бора.

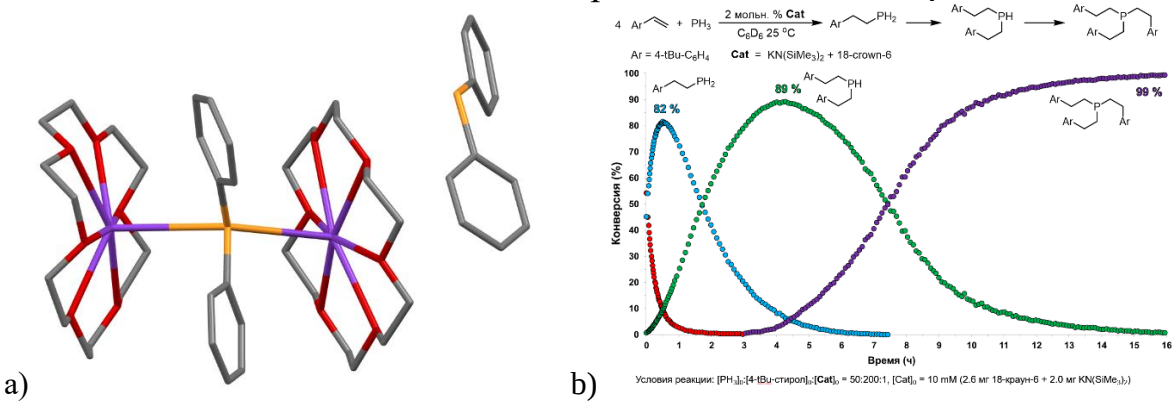
Полученные новые спектрально-чистые координационные соединения бора продемонстрировали высокие значения квантового выхода генерации синглетного кислорода (Φ_Δ = 0,21 ÷ 0,66) и квантового выхода флуоресценции (Φ_{fl} = 0,13 ÷ 0,50), что делает их перспективными в тераностике онкологических заболеваний.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10076.

Использование комплексов калия в качестве катализаторов реакций гидрофункионализации

Ермолин И.Д.[1], Любов Д.М.[1], Черкасов А.В.[1], Трифонов А.А. [1,2]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: ilya.ermolin.2001@mail.ru

Синтезирована и структурно охарактеризована серия фосфидных комплексов $[\{K(18\text{-crown-}6)\}_2(PPh_2)][PPh_2]$ (**1**), $[K(18\text{-crown-}6)(HPPh)]_\infty$ (**2**) и $[K(18\text{-crown-}6)(PCy_2)]$ (**3**). Полученные комплексы продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакциях присоединения вторичных и первичных фосфинов, а также PH_3 к стиролам, давая исключительно продукты присоединения против правила Марковникова. Исследование кинетических закономерностей протекания данных реакций показало, что предложенные катализаторы позволяют достичь рекордных скоростей среди всех известных металлокомплексов на основе как переходных, так и непереходных металлов.



a) b)

Рис.1. а) Строение соединения **1** б) Мониторинг реакции 4-трет-бутил-стирола с PH_3

При исследовании стехиометрических реакций фосфидных комплексов **1–3** с PhC≡CPh с целью установления строения интермедиатов данных реакций, был выделен необычный 2,3-дигидро-1H-фосфоиндол, который, образуется в результате последовательных реакций фосфинирования тройной связи C≡C и последующего гидроарилирования двойной связи C=C.

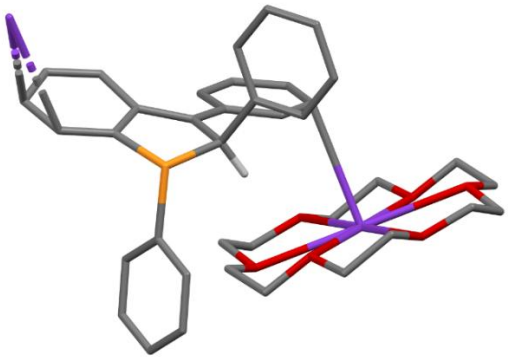


Рис.2. Строение 2,3-дигидро-1H-фосфоиндола

Применение аддитивных технологий для разработки каталитических структур

Ерохин К.С.[1], Шайдуллин Р.Р.[1], Корабельникова В.А.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: erokhin@ioc.ac.ru

Аддитивные технологии (т.н. 3D-печать) находят широкое применение в науке и технике. Благодаря возможности быстрого прототипирования и изготовления изделий со сложным строением они позволяют значительно ускорить оптимизацию геометрических параметров разрабатываемых изделий. В химии 3D-печать позволяет разрабатывать реакторы различной топологии для повышения удобства, безопасности и эффективности синтетических операций [1-3]. Одним из наиболее распространенных методов аддитивных технологий является послойное наплавление термопластичных материалов ввиду доступности 3D-принтеров и широкого ассортимента применяемых материалов.

В настоящей работе изучена возможность изготовления каталитических структур с применением аддитивных технологий для функционализации ацетиленовых углеводородов с целью повышения удобства проведения металл-катализируемых синтезов. Процесс изготовления состоял из двух этапов: 1) изготовление структур по типу «строительных лесов» с помощью экструзионной 3D-печати; 2) иммобилизация Pd на получение структуры. Полученные структуры проявили каталитическую активность в реакциях гидрирования водородом, трансферного гидрирования и кросс-сочетании Соногаширы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10165).

Список литературы

[1] Erokhin K.S., Gordeev E.G., Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Т. 22. С. 9919.
[2] Erokhin K.S., Ananikov V.P. // Organic Process Research & Development. 2023. Т. 27. С. 1144–1153.
[3] Korabelnikova V.A., Gyrdymova Yu.V.,Gordeev E.G., Potorochenko A.N., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // Reaction Chemistry & Engineering. 2025. Advance article.

Функционализация порфиринов в *мезо*-положения с помощью реакции Сузуки

Ершов А.К., Тюрин В.С.
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
E-mail: artemiy.ershov.1998@mail.ru

В данной работе нами разрабатывались методы функционализации с помощью реакции Сузуки.

Базовый 5,15-дифенилпорфирин был первоначально бромирован в *мезо*-положение, затем конвертирован в цинковый комплекс (**1**). С помощью катализируемой палладием реакции борилирования Мияуры из **1** получили *мезо*-пинаколборильное производное (**2**), представляющее собой нуклеофильный партнер реакции Сузуки [1].

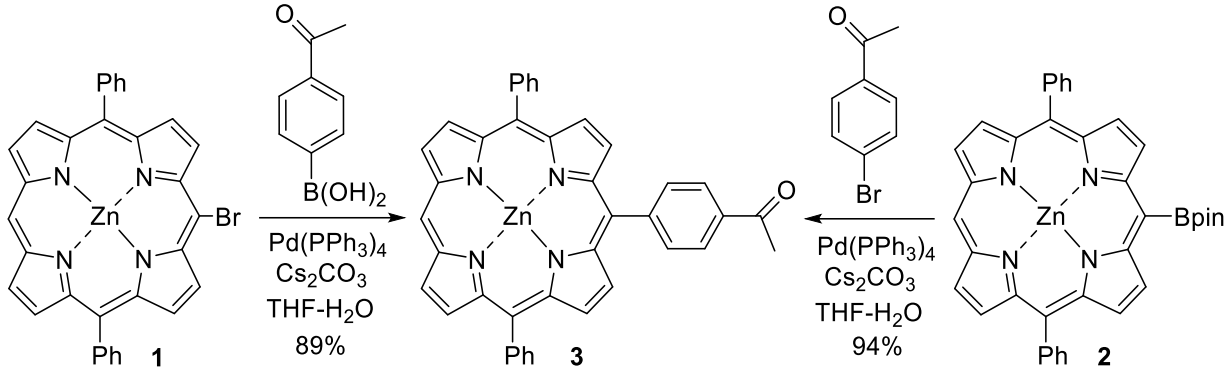


Рис. 1. Функционализация порфирина с помощью реакции Сузуки.

Затем проводили реакции Сузуки между **1** и *п*-бромацетофеноном, а также между **2** и п-ацетилборной кислотой (рис. 1). Осуществлен поиск оптимальных условий реакции, и было установлено, что использование в качестве прекатализатора $Pd(PPh_3)_4$ получается хороший выход продуктов. В результате впервые было получено функционализированное *п*-ацетилфенильной группой производное **3** (рис. 1). Электронный спектр поглощения продукта **3** содержит батохромно сдвинутые полосы поглощения по отношению к цинковому комплексу базового исходного порфирина.

Таким образом, в работе представлен метод *мезо*-функционализации порфиринов с использованием комплементарных альтернативных подходов.

Список литературы

[1] Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Uglov A., et al. Survey of Synthetic Routes for Synthesis and Substitution in Porphyrins. / In Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Vol 23: Synthesis, Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R., Eds. World Scientific Publishing Company, 2012. Vol. 23. P. 81-279.

Конъюгаты триазолсодержащих калис[4]аренов с каликс[4]пирролами

Ершов И.И., Горбунов А.Н., Вацуро И.М.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ivan.ershov@chemistry.msu.ru

Разработка подходов к получению рецепторных систем на основе макроциклов каликсаренового семейства, способных эффективно и селективно связывать одновременно несколько различных по своей природе субстратов, – активно развиваемое направление супрамолекулярной химии. Такие рецепторы могут быть использованы для создания новых сорбционных и экстракционных систем, молекулярных переключателей и медицинских технологий адресной доставки лекарственных средств в пораженные ткани благодаря кооперативным и аллостерическим эффектам при одновременном или ступенчатом связывании субстратов.

В настоящей работе получена серия конъюгатов (рис. 1), содержащих одновременно каркасы каликс[4]аренов и каликс[4]пирролов, связанных формируемыми в реакциях медь(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) линкерными триазольными фрагментами. Было показано, что наиболее эффективный способ получения таких мульти(макроциклов) – замыкание каликсареновых бис(дипиррометанов), которые, в свою очередь, могут быть получены кислотно-катализируемой конденсацией каликсареновых бис(метилкетонов) и пиррола.

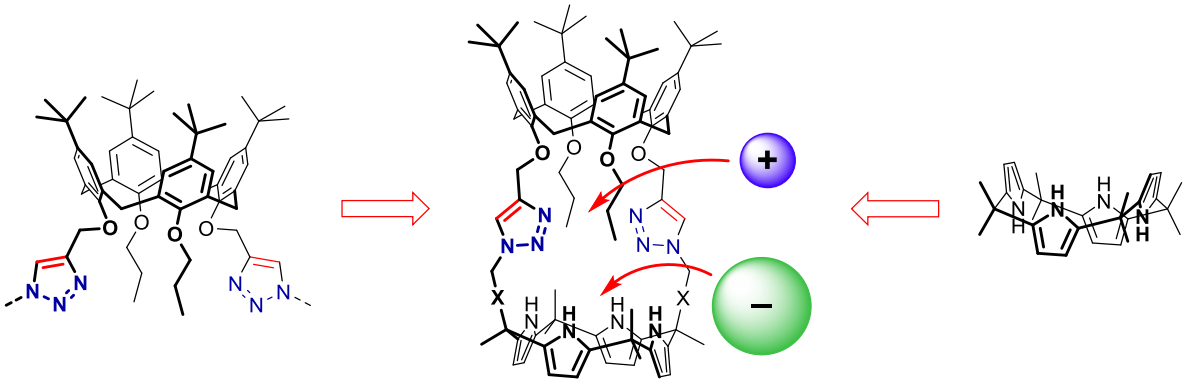


Рис. 1. Дизайн полученных в работе рецепторных молекул.

С использованием данных спектров ЯМР ^{1}H было показано, что такие молекулы могут ступенчато или одновременно образовывать комплексы с катионами переходных металлов, в стабилизации которых участвуют триазольные гетероциклы, и с анионами, которые образуют водородные связи с NH-группами пиррольных фрагментов молекул.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300092-6.

Реакции 1,3- и 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с 3-фенилбута-1,2-диеном

Ершова А.А.[1,2], Борисов Д.Д.[1], Будынина Е.М.[2], Новиков Р.А. [1]
[1] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: a.molokanova.1998@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) – хорошо известные синтоны, эффективно применяемые в органическом синтезе и полном синтезе различных природных и биологически активных соединений [1]. Исследование реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК), как наиболее распространенного и доступного класса ДАЦ, имеет важное значение для развития тонкого органического синтеза. Реакции формального циклоприсоединения с различными перехватчиками (алкены, ацетилены, альдегиды и др.) являются одним из основных типов реакционной способности АЦДК [2].

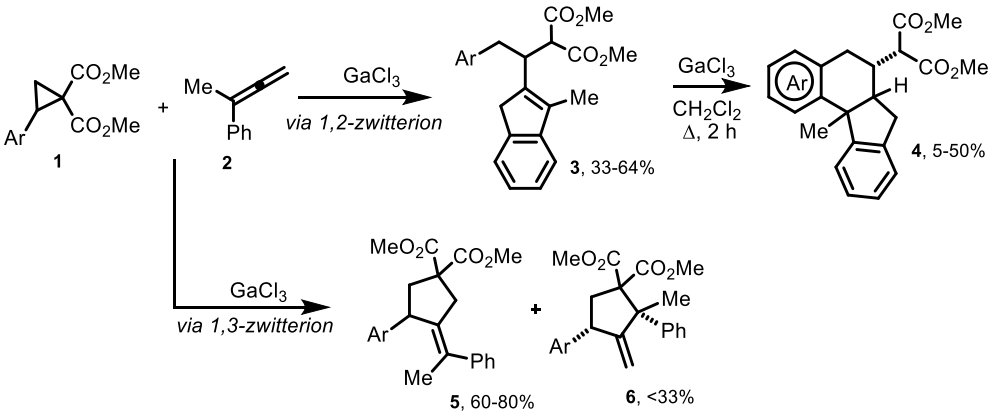


Рис. 1. Пути взаимодействия АЦДК с 3-фенилбута-1,2-диеном.

В настоящей работе исследовано взаимодействие 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК **1** с алленом **2** в присутствии различных кислот Льюиса и, прежде всего, безводным $GaCl_3$. Разработаны селективные направления синтеза полифункциональных инденов **3**, конденсированных инданов **4** и циклопентанов **5**, **6** с хорошими выходами и высокой стереоселективностью, а также реализованы некоторые химические транформации синтезированных 1-(инден-2-ил)этилмалонатов **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00418)

Список литературы

[1] K. Ghosh, S. Das // Org. Biomol. Chem., 2021, 19, 965–982.

[2] Донорно-акцепторные циклопропаны. Реакции циклоприсоединения и аннелирования / Р. А. Новиков, Д. Д. Борисов, Л. Г. Менчиков, Ю. В. Томилов. – Москва : ООО "МАКС Пресс", 2022. – 240 с.

Синтез производных природных бактериохлоринов для применения в антимикробной фотодинамической терапии

Жамбеева И.М.[1], Тихонов С.И.[1], Грин М.А.[1]
[1]*МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия*
E-mail: irma_zhambeeva@mail.ru

В настоящее время существует проблема роста резистентности патогенов к антибиотикам. Исходя из этого поиск новых антибиотиков с нестандартной биологической активностью является актуальной задачей. Одним из таких методов является антимикробная фотодинамическая терапия (ФДТ) [1]. За счет своего механизма действия, а именно генерации синглетного кислорода при активации фотосенсибилизатора светом определенной длинны волны, антимикробная ФДТ не вызывает резистентности.

В данном исследовании мы получили серию фотосенсибилизаторов, которые за счет своей структуры могут накапливаться в клеточной мембране бактерий. В качестве заместителей (R, схема 1) были использованы различные производные бензола включающие, как полярные, так и не полярные группы, которые также влияют на изменение спектральных свойств молекулы ФС.

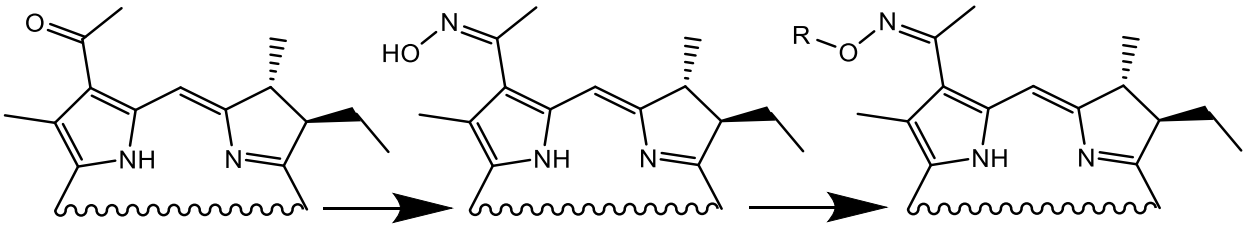


Схема 1. Получение производных бактериохлорина *p6.*

Была разработана и оптимизирована стратегия получения производных оксимов бактериохлорина p6 модифицированных рядом аминооксибензолов. Были подобраны оптимальные условия для получения конечных соединений по SnAr механизму, с минимальным образованием побочных продуктов и фторсодержащих отходов.

В настоящее время нами проводятся исследования спектральных характеристик полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ №075-00701-24-07 от 03.04.2024; FSFZ-2024-0013).

Список литературы

[1] Espitia-Almeida F. et al. Photodynamic Antimicrobial Activity of a Novel 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-Ethylphenyl) Porphyrin against Clinically Important Bacteria //Pharmaceuticals. – 2023. – V. 16. – №. 8. – P. 1059.

Спироциклические пиперидины. Синтез новых 2'-замещенных трет-бутил 5',8'-дигидроспиро[пипередин-4,7'-пирано[4,3-d]пиримидин]-1-карбоксилатов

Журавлев М.Е., Денискин Д.А., Комарова К.Ю., Виноградова Л.В., Лукин А.Ю.
Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: max.2903@mail.ru

Важной задачей медицинской химии является разработка новых противотуберкулезных соединений. Ранее нами было показано, что производные 1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекана проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе и антимикобактериальной [1]. Целью нашей работы было разработать метод синтеза нового спироциклического производного пиримидина **3**, для дальнейшего получения производных 5-нитрофуран-2-карбоксамидов **4** с потенциальной антибактериальной активностью. Схема осуществленного и запланированного синтеза представлена на рис. 1.

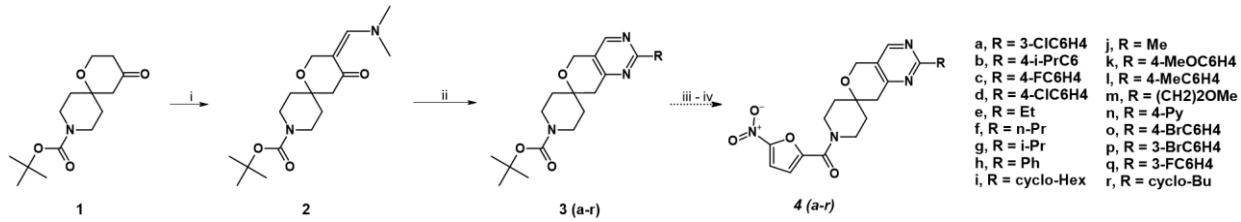


Рис 1.i. ДМФ-ДМА, Т кип., 3 ч.; ii. $RC(=NH)NH_2 \cdot HCl$, MeONa, MeOH, Т кип., 3 ч. iii. HCl, CH_2Cl_2, к.т., 2 ч.; iv. 5-нитрофуранкарбоновая кислота, CDI, DMF, Et3N, к.т., 18 ч.

Исходный кетон (*трет*-бутил 4-оксо-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекан-9-карбоксилат) 1 взаимодействовал при нагреве с ДМФ-ДМА с региоселективным получением одного аддукта **2**, несмотря на наличие двух доступных для замещения метиленовых групп. Аддукт без очистки подвергался конденсации с серией замещенных амидинов **3a-r** с получением спиротрицикличных продуктов – 2'-замещенных *трет*-бутил 5',8'-дигидроспиро[пипередин-4,7'-пирано[4,3-d]пиримидин]-1-карбоксилатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

Список литературы

[1] Komarova K., Lukin A., Vinogradova L., Zhuravlev M., Dogonadze M., Vinogradova T., Gureev M., Chudinov M., Dar'in D. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2024. Vol. 60(5/6). P. 245–250.

One-pot синтез бензофосфоленов по реакциям Абрамова и Фриделя-Крафтса

Заборский М.А.,[1] Татаринов Д.А. [1,2], Миронов В.Ф. [1,2]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань*
E-mail: makazab35@gmail.com

Бензофосфолены являются пятичленными фосфорсодержащими гетероциклами, проявляющими высокую биологическую активность [1]. Некоторые их производные обладают противовоспалительной, противоопухолевой, противовирусной активностью [2]. Кроме того, эти соединения могут выступать в роли антиоксидантов [3].

В данной работе представлен новый метод синтеза бензофосфоленов на основе последовательности реакций Абрамова и Фриделя-Крафтса. Метод включает образование связей P-C и C-C, а также внутримолекулярную переэтерификацию с замыканием цикла. Все стадии процесса выполняются «one-pot», что позволяет синтезировать целевые структуры по эффективному атом-экономному подходу и без использования дорогих и сложных реагентов. В дополнение к этому, предложенная нами методика отличается вариабельностью и может быть проведена в широком температурном диапазоне при действии различных катализаторов как в растворителе, так и в его отсутствие.

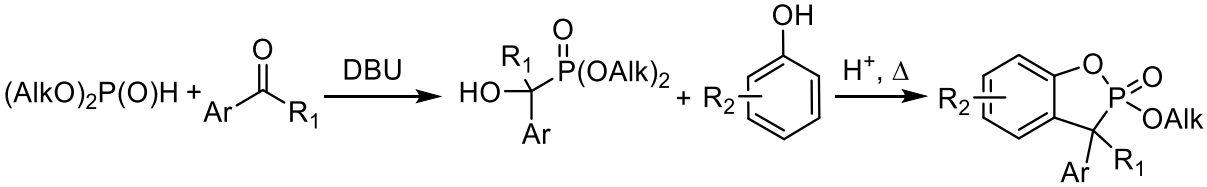


Схема 1. Общая схема двухстадийного синтеза бензофосфоленов.

Список литературы

[1] Nozaki E., Gotoh M. // Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Biol. Lipids., 2011, T. 4, C. 271–277.
[2] Nifantiev E.E., Khrebtova S.B. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem., 2002, T. 1, C. 251–259.
[3] Perez-Prieto J., Galian R.E. // Org. Lett., 2004, T. 6, C. 561–564.

Люминесцентные свойства полидиметилсилоксановых пленок, допированных комплексами тетракоординированного бора

Заводянский М.А.[1], Третьякова Г.О.[1,2], Свистунова И.В.[2]
[1]*Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, Владивосток, Россия*
[2]*Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток,Россия*
E-mail: zavodianskii.ma@dvfu.ru

Куркуминоиды бора могут выступать в качестве многофункциональных сенсорных материалов для специфического обнаружения паров летучих кислот и аминов в экологических и биологических системах [1]. В ходе данной работы получены полимерные материалы на основе полидиметилсилоксановой матрицы, допированные различными куркуминоидами бора (рисунок 1).

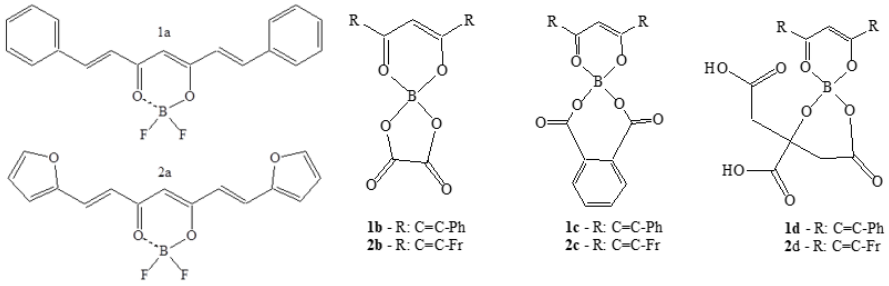


Рис. 1. Схемы допируемых соединений

Исследование спектров люминесценции и возбуждения люминесценции полидиметилсилоксановых пленок, допированных соединениями 1a-1d (0,1% масс.) показало отсутствие зависимости расположения максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции от природы солиганда. Сравнение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции пленок с разбавленными растворами (максимум спектров люминесценции – 490 нм, максимум спектра возбуждения люминесценции – 450 нм) и концентрированными растворами (максимум спектров люминесценции – 525 нм, максимум спектра возбуждения люминесценции – 497 нм) показало, что спектры люминесценции и возбуждения люминесценции пленок имеют значительное сходство с разбавленными растворами.

При переходе к пленкам, допированным соединениями 2a-2d (0,1% масс.) наблюдается батохромное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции относительно пленок, допированных 1a-1d (от 15 нм для 2d до 60 нм для 2b). Для спектров люминесценции наблюдается батохромное смещение максимумов спектров люминесценции в ряду 2d-2c-2a-2b и изменяется от 502 нм (для пленки, допированной 2d) до 546 нм (для пленки, допированной 2b), что связано с природой солиганда.

Список литературы

[1] Li Z., Song Y., Lu Z. // Dyes and Pigments. 2020. Vol. 179. P. 108406.

Синтез и антипролиферативная активность новых германийорганических комплексов с ацетатом абиратерона и абиратероном

Заздравных А.В., Антоненко Т.А., Грачева Ю.А., Милаева Е.Р.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: lena.zazdravnyh@gmail.com

Наиболее известными противоопухолевыми металлоорганическими препаратами являются соединения платины, но они обладают высокой токсичностью, низкой селективностью по отношению к разным клеточным линиям, поэтому интенсивно исследуются комплексы других металлов.

Известно, что германийорганические соединения проявляют противоопухолевую, противовирусную и противовоспалительную активность. Одним из их существенных преимуществ является низкая общая токсичность.

В лечении рака предстательной железы используется абиратерон (AbOH) (ингибитор фермента 17-альфа-гидроксилазы/С17, 20-лиазы), а также его пролекарство – ацетат абиратерона (AbOAc), однако они слабо растворяются в воде, поэтому ведутся поиски новых форм этих препаратов.

Получены новые германийорганические комплексы **1-6** с AbOAc и AbOH (Рис. 1). Исследована антипролиферативная активность полученных соединений в отношении клеточных линий HCT-116 (рак толстой кишки), MCF-7 (рак молочной железы), A-549 (рак легкого). Обнаружено, что комплексы **1**, **2**, **4** и **5** проявляют высокую активность по сравнению с цисплатином (Таблица 1).

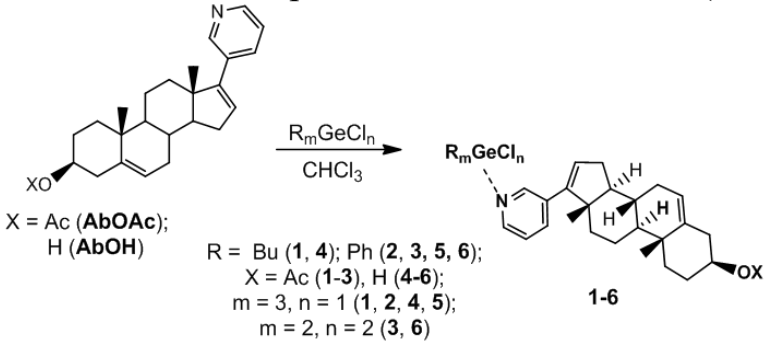


Рис. 1. Схема синтеза комплексов **1-6**.

Таблица 1. Значения IC_{50} (μM) для комплексов **1-6** и цисплатина в отношении клеточных линий рака человека.

Соединение	HCT-116	MCF-7	A-549
1	3.9±0.7	5.8±0.8	8.5±1.8
2	8.5±2.6	5.9±0.7	7.8±0.5
3	28.9 ± 6.2	41.1 ± 7.6	20.4 ± 6.3
4	5.2±1.0	6.6±1.6	9.1±0.8
5	8.8±2.5	6.3±0.9	7.3±0.8
6	17.8 ± 7.4	23.8 ± 6.8	19.5 ± 6.6
цисплатин	17.4±4.3	12.2±3.7	4.3±0.8

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-63-00016).

Поиск цитотоксических агентов в ряду разнолигандных комплексов меди(II) с производными 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и бензотриазола

Зайцев Н.П.[1,2], Голубева Ю.А.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: n.zaitsev3@g.nsu.ru

Лечение онкологических заболеваний – одна из важнейших проблем медицины, остающаяся актуальной по сей день. По данным Всемирной Организации Здравоохранения в 2022 году во всём мире было зарегистрировано 20 млн новых случаев рака и 9,7 млн случаев смерти от онкологических заболеваний. Существующие на данный момент препараты для химиотерапии злокачественных опухолей имеют ряд недостатков. Во-первых, практически все они имеют низкую селективность цитотоксического действия: в результате приёма препарата гибнут как опухолевые, так и неопухолевые клетки, вследствие чего возникает множество неблагоприятных побочных эффектов. Во-вторых, стоит отметить высокую себестоимость некоторых цитостатиков, например, цисплатина и карбоплатина, содержащих в своём составе платину. Таким образом, актуальной задачей представляется поиск и исследование противоопухолевых препаратов, имеющих сравнительно низкую себестоимость и более селективное действие.

В рамках данной работы получены и охарактеризованы разнолигандные комплексы меди(II) с 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen) и 1-(1H-бензимидазол-1ил-метил)-1H-бензотриазолом (L) следующего состава [Cu(bipy/phen)LX_2] (X = Cl, Br) и Cu(bipy/phen)$L_2(NO_3)_2$. С помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 исследована цитотоксическая активность и селективность действия комплексов на клеточной линии карциномы легкого человека A549 и неопухолевых фибробластах легкого человека MRC-5.

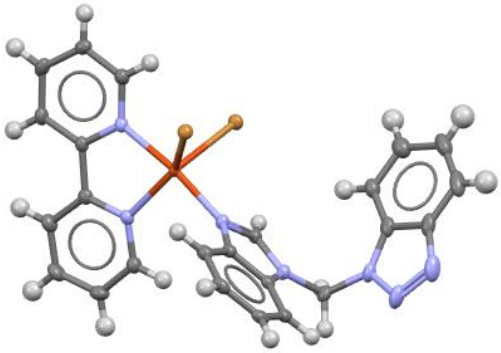


Рис. 1. Кристаллическая структура [Cu(bipy)LBr_2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 24-73-00275).

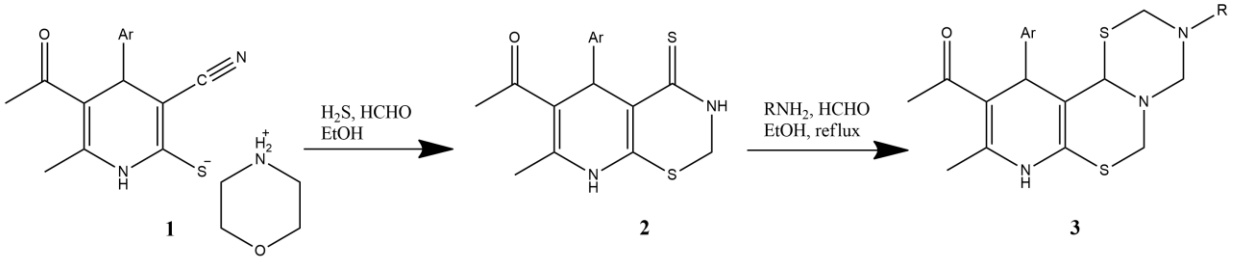
Получение и аминометилирование 1-(5-арил-7-метил-4-тиоксо-3,4,5,8-тетрагидро-2*H*-пиридо[3,2-*e*][1,3]тиазин-6-ил)этанонов

Занин А.Р.[1], Фролов К.А.[1,2], Кривоколыско С.Г.[1,2]
[1]*Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки, Луганск, Россия*
[2]*Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия*
E-mail: zxel333@gmail.com

Широкий спектр биологической активности и высокая реакционная способность 3-цианопиридин-2(1*H*)-онов стимулирует их дальнейшее исследование в области поиска новых лекарственных средств [1].

Так, нами был изучен процесс циклотиометилирования некоторых 4-арил-5-ацетил-6-метил-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолатов *N*-метилморфолиния, в ходе которого из соединений **1** были получены 1-(5-арил-7-метил-4-тиоксо-3,4,5,8-тетрагидро-2*H*-пиридо[3,2-*e*][1,3]тиазин-6-ил)этаноны **2** с выходом 37-74%, сходные по своему строению с ранее описанными пиридо[3,2-*e*][1,3]тиазин-4-тионами [2].

Дальнейшее аминометилирование в условиях реакции Манниха соединений **2** с избытками первичного амина и HCHO в этиловом спирте привело к получению замещенных 2*H*-пиридо[3',2':5,6][1,3]тиазино[4,3-*b*][1,3,5]тиадиазинов **3** с выходом 32-64% **(**Рис. 1).



Ar = Ph, 4-MeOC$_6$H$_4$, 3-MeO-4-OHC$_6$H$_3$. R = Ph, 4-CH$_3$C$_6$H$_4$, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl

Рис. 1. Получение и аминометилирование 1-(5-арил-7-метил-4-тиоксо-3,4,5,8-тетрагидро-2*H*-пиридо[3,2-*e*][1,3]тиазин-6-ил)этанонов.

Строение полученных продуктов доказано с привлечением разнообразных методов ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектрофотометрии и элементного анализа.

Список литературы

[1] Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероциклических соединений. 1999. Т. 383. № 5. С. 579-609.
[2] Frolov, K.A., Krivokolysko, B.S., Dotsenko, V.V., Aksenov N.A., Krivokolysko S.G. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2024. Vol. 60. No. 9. pp. 1667–1672.

Дизайн и синтез новых ингибиторов сигнального пути PI3K-AKT-mTOR

Запевалова М.В., Фонарёва И.П., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: maria.1999.zapevalova@gmail.com

Чрезмерная активация сигнального каскада PI3K-AKT-mTOR сопряжена с развитием эффекта Варбурга и способствует выживанию и пролиферации раковых клеток. Поэтому протеинкиназы, вовлеченные в данный сигнальный каскад, являются перспективным классом мишеней для создания агентов химиотерапии.

Ранее полученные соединения на основе 2,4-диморфолинохиназолина продемонстрировали антипролиферативную активность в микромолярном и субмикромолярном диапазоне концентраций по отношению к клеточным линиям MCF7 и MDA-MB-231, а также многообещающие результаты в других биологических исследованиях [1].

Для повышения селективности к PI3K/mTOR киназам была предложена модификация структуры ингибиторов путём замены центрального ядра на бензимидазол (рис.1). Для синтезированных соединений начаты испытания биологической активности.

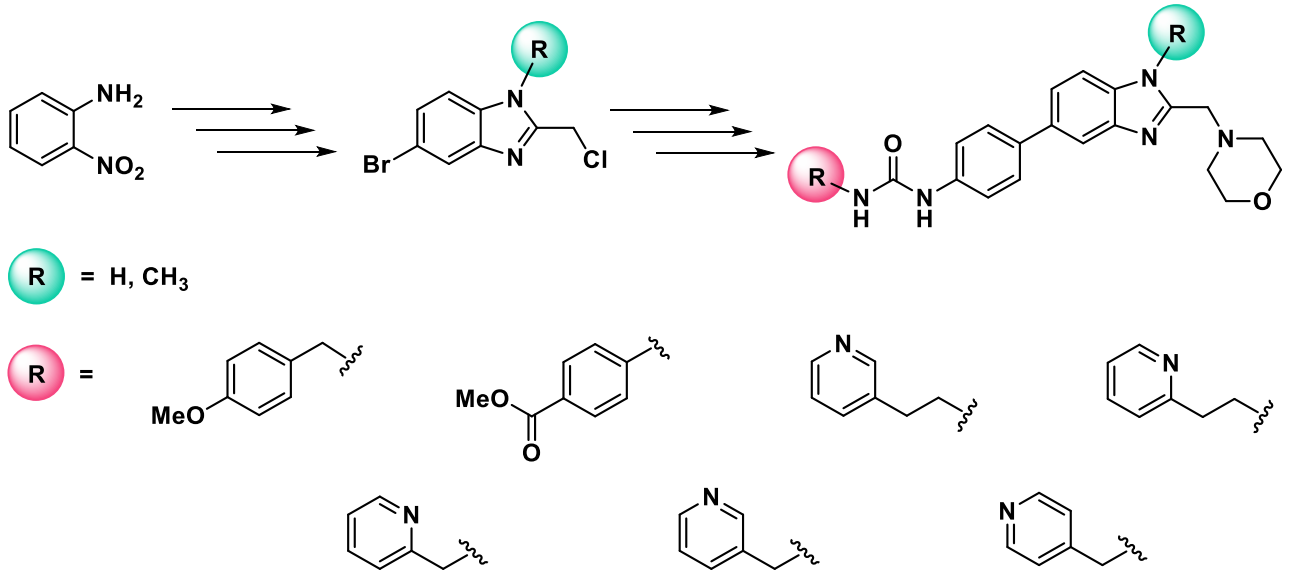


Рис. 1. Схема синтеза новых ингибиторов сигнального пути PI3K-AKT-mTOR.

Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной по ГЗ при НОЦ "Технoплатформа 2035" (проект FSWR-2024-0002).

Список литературы

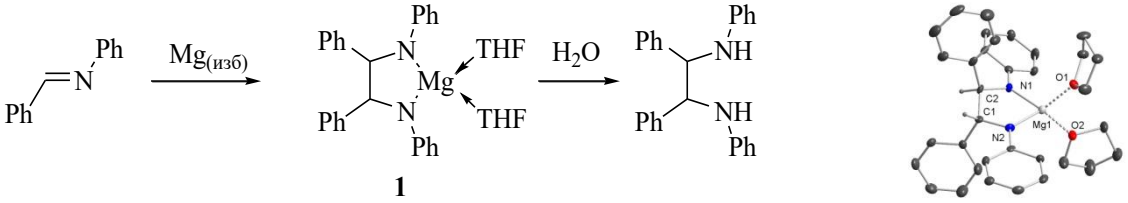
[1] M.V. Zapevalova, E.S. Shchegravina et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2022. T. 23(18), 10854.

Комплексы кальция и магния на основе простейших основания Шиффа

Зверева Ю.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю.
Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yulliazverevya@gmail.com

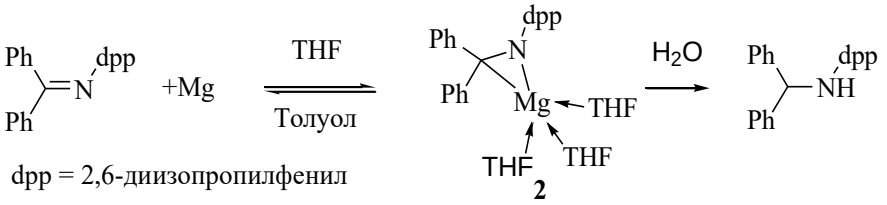
Недавно группой немецких исследователей было показано, что восстановление простейших оснований Шиффа металлическим кальцием в присутствии алкил-галогенидов приводит к продуктам алкилирования соответствующих оснований.[1]

Нами было показано, что N-бензилиденанилин при восстановлении металлическим магнием/кальцием дают соответствующие бис-амиды.



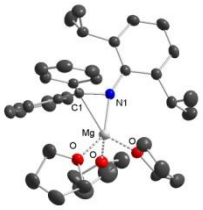
1

Основание Шиффа с более объемными заместителями (Ph2C=N-dpp), при восстановлении металлическим магнием и кальцием дает комплексы (Ph2C-N-dpp)2-Mg(THF)3 (2) и (Ph2C-N-dpp)2-Ca(THF)3 (3), в которых основание Шиффа принимает два электрона от металла и образует дианион.



dpp = 2,6-диизопропилфенил

2



Полученные комплексы продемонстрировали каталитическую активность в реакциях гидроаминирования и гидрофосфенирования олефинов, а также в реакциях гидроборирования кетонов.

Комплекс магния 2 в среде толуола распадается с образованием наноразмерного металлического магния.

Список литературы

[1] Sengupta S., Schüler P., Liebing P., Westerhausen M. Chem. Eur. J. 2023, 29, e202300035

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00139.

Миграция протона по сопряженной системе редокс-активного лиганда dpp-mian в кальциевом комплексе dpp-mianCa при взаимодействии с молекулой воды

Зверева Ю.В., Лукоянов А.Н.
Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: E-mail: ivanefremov1912@gmail.com

Известно, что комплексы на основе аценафтен-1,2-дииминов (bian) способны протонироваться различными субстратами, содержащими активные протоны [1].

Нами было показано, что кальциевый комплекс с редокс-активным аценафтен-1,2-иминохиноном (mian) (**1**) также способен принимать протон, реагируя с эквивалентным содержанием молекул воды (**Рисунок 1**).

Комплекс 2 был получен медленной кристаллизацией из толуола.

Предположительно, происходит присоединение протона к атому азота и образование моноаниона $[dpp\text{-}mianH]^{-1}$, однако структурно соединение $[dpp\text{-}mianH]^{-1}CaOH$ претерпевает процесс диспропорционирования, в результате чего происходит формирование сложной структурной молекулы $([dpp\text{-}mianH]^{-1})_3CaCaCa([dpp\text{-}mianH]^{-1})_3$ (**1**) и высвобождение гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ (**Схема 1**). Комплекс 2 был охарактеризован методом РСА.

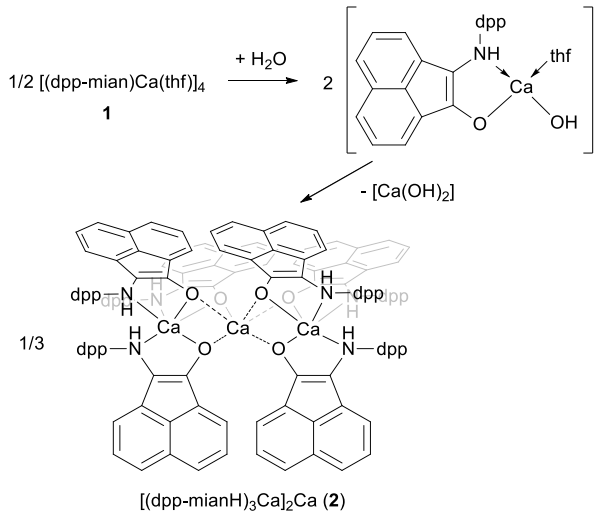


Схема 1.

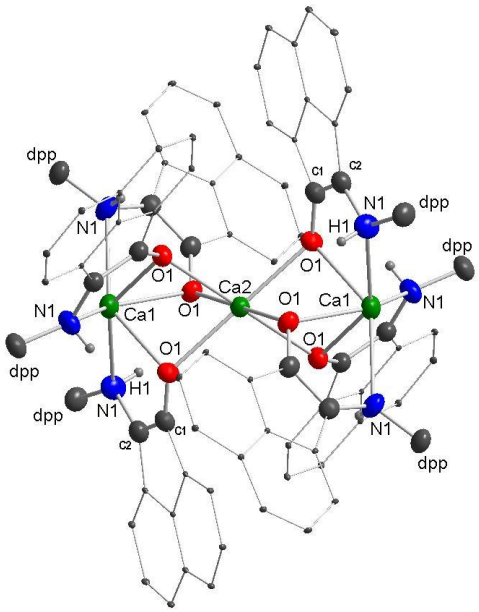


Рисунок 1.

Список литературы

[1] I. L. Fedushkin, D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov and A. V. Cherkasov, // Chem. Commun., 2018, 54, 12950.

Реакция циклоконденсации 2-аминобензамидов и циклических кетонов с использованием алюминиевых металлорганических каркасных полимеров в качестве мультифункциональных носителей

Иванов И.Ю.[1], Нечаева О.Н.[1], Соколов А.В.[2]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*
[2]*Самарский государственный медицинский университет, Самара, Россия*
E-mail: ivanov.i.yu.950164@mail.ru

В настоящей работе представлен простой и эффективный метод получения 2-спирохиназолинонов **3a-q** из 2-аминобензамидов **1a-d** и циклических кетонов **2a-e** с использованием металлорганических каркасных полимеров (МОКП), в качестве мультифункционального носителя [1]. Была проведена оценка влияния природы катализатора, температуры, времени реакции и соотношения реагентов на образование продуктов циклоконденсации. Обнаружено, что наиболее подходящим МОКП является фумарат алюминия (AlFum), в случае стерически затрудненных циклических кетонов **2c-d** и антраниламида **1d** – пиромеллитат алюминия (MIL-121). Было продемонстрировано, что реакция протекает при высоком массовом соотношении реагентов к носителю, выделенные продукты не требуют хроматографической очистки, а AlFum легко регенерируется и может быть повторно использован без потери каталитической активности.

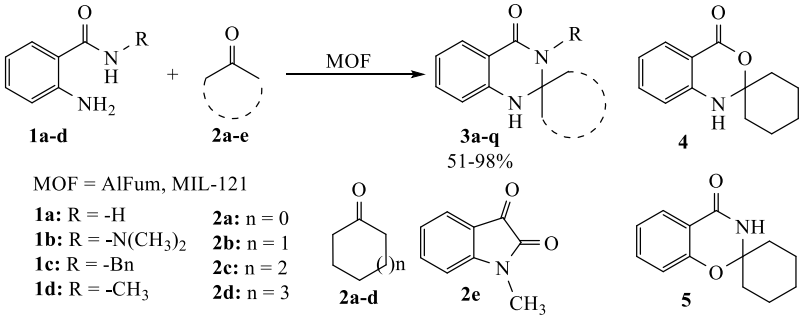


Рис. 1. Синтез 2-спирохиназолинонов **3a–q** с использованием МОКП.

Для расширения области применения алюминиевых МОКП в реакциях циклоконденсации, нами были проведены реакции циклогексанона с антраниловой кислотой и салициламидом в присутствии пирролидина с использованием изофталата алюминия (CAU-10H). Выходы продуктов конденсации – спиро[бензо[*d*][1,3]оксазин-2,1'-циклогексан]-4(1*H*)-он **4** и спиро[бензо[*e*][1,3]оксазин-2,1'-циклогексан]-4(3*H*)-он **5** составили 87% и 93% соответственно. Однако использование других циклических кетонов с салициламидом и антраниловой кислотой не привело к образованию ожидаемых спироциклических продуктов.

Список литературы

[1] Ivanov I.Y., Sokolov A.V. // Chem Heterocycl Comp. 2024. V. 60, №7/8. P.371-376.

Галогенные и пниктогенные связи в аддуктах иодидных диалкилцианамидных комплексов платины(II) с иодидом мышьяка

Иванов Д.М.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: d.m.ivanov@spbu.ru

В последние годы всё большее внимание уделяется σ-дырочным нековалентным взаимодействиям, среди которых галогенные (ГС) и пниктогенные (ПС) связи, нашедшие своё применение в материаловедении, биохимии и катализе. В подавляющем большинстве случаев в качестве нуклеофилов при образовании ГС и ПС выступают атомы неметаллов, однако наши недавние исследования показали [1, 2], что возможно образование таких взаимодействий и с металлами со стерически доступными d_{z^2}-орбиталями.

В рамках данного исследования была проведена сокристаллизация *транс*-[$PtI_2(NCNR_2)_2$] с иодидом мышьяка(III). Кроме ожидаемых ПС I–As···I, по данным рентгеноструктурного анализа и последующим теоретическим расчётам, полученные аддукты содержат ГС As–I···Pt и ПС I–As···Pt с участием платины(II) в качестве нуклеофила, а также ГС As–I···I (Рис. 1). Образование тех или иных взаимодействий зависит от формы диалкилцианамидного лиганда, а иодид мышьяка впервые показал себя в качестве полифункционального I-центрированного и As-центрированного электрофила, в том числе по отношению к металлу.

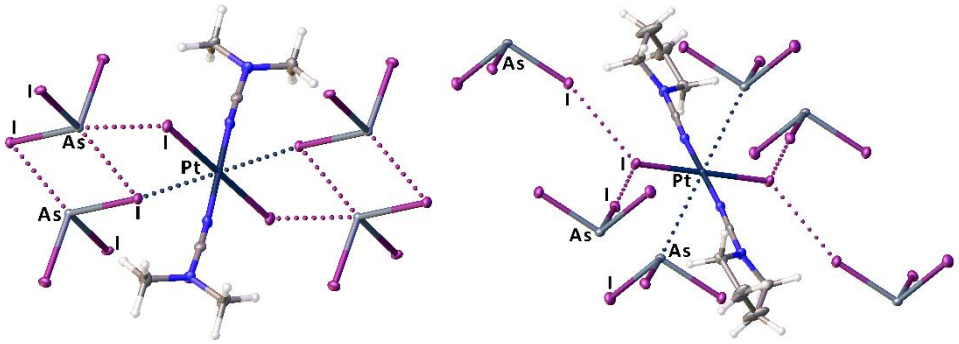


Рис. 1. Межмолекулярные взаимодействия в аддуктах *транс*-[$PtI_2(NCNR_2)_2$]·$2AsI_3$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10021).

Список литературы

[1] Иванов Д.М., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю., Фронтера А. // Chem.: Eur. J. 2022, Т. 28. Н. e202103173

[2] Черанёва А.М., Зеленков Л.Е., Байков С.В., Изотова Ю.А., Иванов Д.М., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю. // Inorg. Chem. 2024, Т. 63. С. 14943-14957

Сравнение двух новых макроциклических тиосульфатов $[CN_3H_6$-18-Краун-6$]_2S_2O_3 \cdot H_2O$ и $[(CN_4H_7)_2$-18-Краун-6$]S_2O_3$

Иванов С.А.[1,2], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2]
[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия
E-mail: simonivanov585@gmail.com

В последние десятилетия интерес к комплексообразующим свойствам краун-эфиров резко вырос. Особенно актуален поиск подходящих макроциклических ионофоров, что может открыть многообещающий путь к разработке рецепторов аргинина или других гуанидин содержащих биологически активных веществ. В литературе описано немало теоретических работ, предсказывающих связывающие свойства краун-эфиров применительно к органическим катионам аммония[1]. В рамках нашего исследования были получены новые макроциклических соединения $[CN_3H_6$-18-Краун-6$]_2S_2O_3 \cdot H_2O$ (**1**) и $[(CN_4H_7)_2$-18-Краун-6$]S_2O_3 \cdot H_2O$ (**2**).

Кристаллы **(1)** и **(2)** получены бесцветными. Кристаллы (**1**) и (**2**) были получены смешением растворов $(CN_3H_6)_2S_2O_3$ и 18-краун-6 в случае (**1**) и в $(CN_4H_7)_2S_2O_3$ и 18-краун-6 в случае (**2**) в соотношении 1:2, затем полученный растворы выпаривали в течение нескольких часов при температуре 70°C. После этого оставляли охлаждаться при комнатной температуре, через неделю наблюдали выпадение бесцветных кристаллов.

Выполненные рентгеноструктурные исследования с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; CuK_α-излучение) показали, что соединение (**1**) характеризуется триклинными параметрами элементарной ячейки: a = 7.78660(10) Å, b = 9.9999(2) Å, c = 16.7675(3) Å, α = 97.9586(17)°, β = 96.4350(16)°, γ = 99.3458(16)°; V = 1263.71(4) Å^3; пр. гр. *P-1*. А соединение (**2**) характеризуется моноклинными параметрами элементарной ячейки: a = 10.0887(2) Å, b = 17.9587(3) Å, c = 14.1896(3) Å, α = 90°, β = 103.5963(16)°, γ = 90°; V = 2498.83(9) Å^3; пр. гр. $P2_1/c$. Кристаллические структуры определены и уточнены в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значение R_1 = 4.04% с использованием 3499 $I > 2\sigma(I)$ (**1**) и R_1 = 3.22% с использованием 3335 $I > 2\sigma(I)$. Все атомы водорода были успешно локализованы на разностных картах электронной плотности.

Список литературы

[1] Avilés-Moreno J. R., Berden G., Oomens J., Martínez-Haya B. // Physical Chemistry Chemical Physics. -- 2018. -- Т. 20, № 6. -- С. 4067-4073.

Синтез, оптические и фотохимические свойства нового иод-замещенного карбазолоцианина бора

Иванова М.М.[1], Белоусов М.С.[1], Дубинина Т.В.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
Москва, Россия
E-mail: mariia.mi.ivanova@chemistry.msu.ru

Субпорфиразины - неплоские молекулы трипиррольного типа. Данные соединения не склонны к агрегации в растворах, характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции и генерации $^1O_2$. Благодаря этому субпорфиразины можно рассматривать как перспективные соединения для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Расширение π-системы субпорфиразина приводит к смещению максимума поглощения в область прозрачности биологических тканей. В рамках данной работы расширение π-системы достигалось за счет аннелирования субпорфиразина карбазольными фрагментами. Для того чтобы улучшить выход генерации $^1O_2$, за счет эффекта «тяжелого атома» дополнительно введены атомы иода.

В качестве исходного соединения использовался коммерчески доступный фталевый ангидрид. На его основе в 6 стадий синтезирован фталонитрил **1**. Далее получен карбазол **4** путем последовательных реакций циклизации по Кадогану, N-алкилирования электрофильного иодирования.

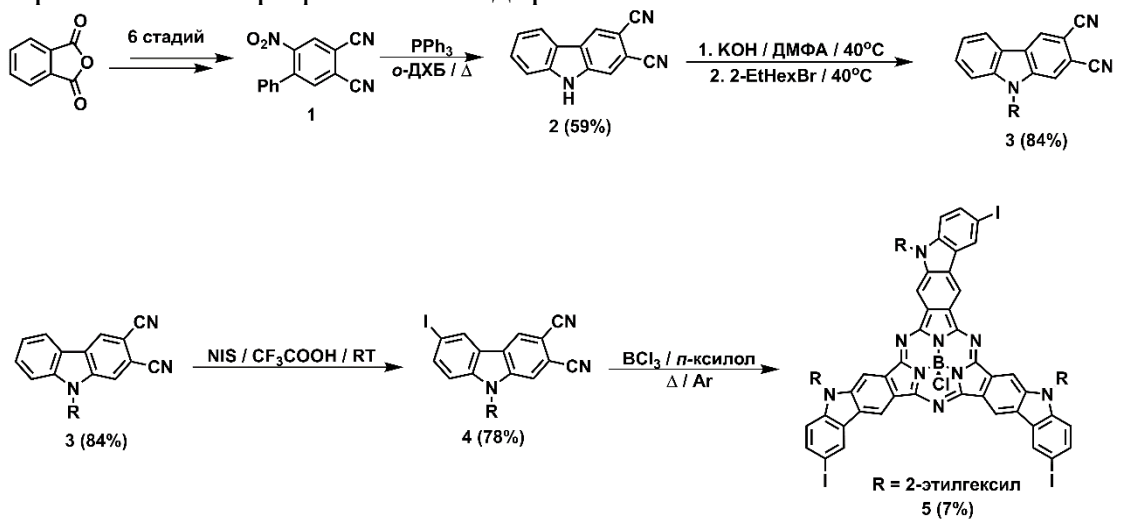


Схема 1. Синтез иод-замещенного карбазолоцианина бора.

На завершающей стадии получали соединение **5** по реакции темплатного синтеза в кипящем *п*-ксилоле в присутствии BCl_3, как источника темплат-иона.

Обнаружено, что целевой комплекс **5** обладает интенсивным поглощением при 646 нм, а также имеет высокие квантовые выходы генерации синглетного кислорода (0.42) и флуоресценции (0.19).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10076).

Платиновые комплексы на основе перфторарилзамещённых пиразолов

Иванцов А.И.[1,2], Шаповалов С.С.[1,2], Скабицкий И.В.[2]
[1] *Национальный исследовательский университет Высшая Школа Экономики, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: artem221104@mail.ru

На сегодняшний день активно изучается биологическая активность комплексов платины с гетероциклическими лигандами, а также их применение в медицине в качестве противоопухолевых средств [0]. Применение цисплатина, оксалиплатина и карбоплатина сопровождается возникновением ряда побочных эффектов. Было обнаружено, что комплексы Pt(II), содержащие пиразольные кольца, вызывают более интенсивную деградацию ДНК, чем цисплатин [0].

В данной работе представлен модифицированный метод синтеза 1,3,5-тризамещенных пиразолов, содержащих перфторарильный заместитель в N-положении – взаимодействие ацетилацетона или метил 2.4-диоксопентаноата с R-замещёнными гидразинами (R = C_6F_5, $C_{10}F_8$). На основе полученных гетероциклов синтезированы плоскоквадратные комплексы Pt(II) (Рис. 1), охарактеризованые методом РСА и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Варьирование условий протекания и времени реакции позволяет целенаправленно получать цис- и транс-изомеры ряда комплексов платины.

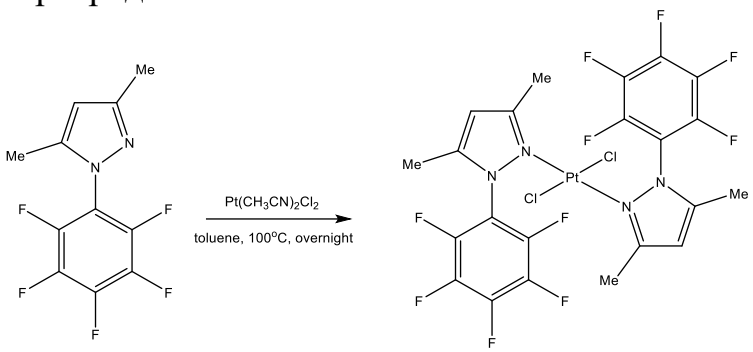


Рис.1. Схема синтеза дихлор-ди(3,5-диметил-1-пентафторфенил-1Н-пиразол) платин (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (Номер государственной регистрации: 1021071612853-1-1.4.2).

Список литературы

[1] Nosova Y.N. Dissertation. 2018.
[2] Ciesielska, E. et al. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2006. V. 100. P. 1579–1585.

Изучение закономерностей синтеза полиэтиленгликоль диметакрилата

Игошина В.И.[1], Ширшин К.К.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: v.strahova-maks@yandex.ru

Полиэтиленгликоль диметакрилат (ПЭГДМА) является достаточно востребованным продуктом на рынке химического сырья. Полимеры на основе ПЭГДМА применяются в стоматологии, биомедицине и создании материалов-заменителей. Для возможности использования конечного продукта в какой-либо из перечисленных областей промышленности, полимер и исходный мономер должны соответствовать определённым требованиям, таким как, например, содержание основного вещества и цветность продукта. Таким образом, в данной производственной цепочке синтезу мономера должно быть уделено особое внимание.

Наиболее оптимальным вариантом синтеза дизамещённого эфира ПЭГДМА является этерификация метакриловой кислоты (МАК) полиэтиленгликолем различной молекулярной массы (ПЭГ) (Рис. 1).

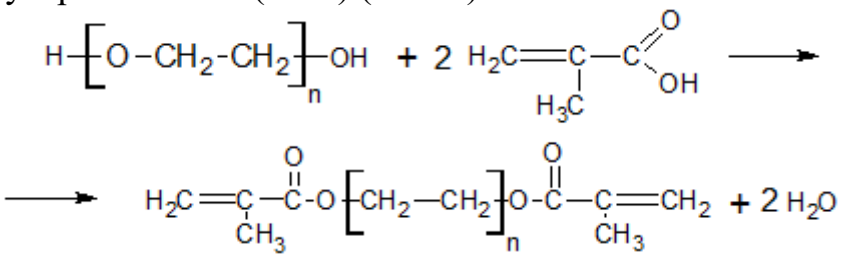


Рис. 1. Схема синтеза ПЭГДМА на основе МАК

В случае синтеза ПЭГДМА из соответствующей кислоты можно добиться практически количественных выходов продукта. Хорошую каталитическую активность в данном процессе продемонстрировали классические катализаторы кислотного типа – серная, фосфорная и пара-толуолсульфо- кислоты. Добавление данных кислот приводит к 85-90 % выходу продукта за 4 часа при температуре синтеза порядка 100°С.

Дополнительное увеличение скорости реакции возможно за счёт увеличения избытка МАК. К сожалению, быстрое протекание реакции зачастую влечёт за собой ряд негативных последствий, таких как, например, повышенная цветность продукта, что, например, абсолютно недопустимо для продуктов, используемых в стоматологии.

В связи с этим, должны быть подробно рассмотрены стадии нейтрализации катализатора, выделения, очистки и обесцвечивания продукта.

Таким образом, исследование закономерностей синтеза ПЭГДМА является достаточно интересной задачей, как в научном, так и в прикладном аспектах.

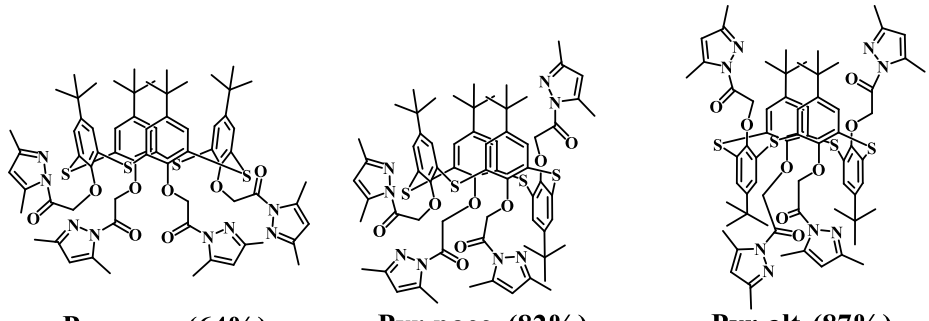
Синтез 3,5-диметилпиразолидных производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена и селективное образование комплексов с ионами Cu(II)

Калинин В.И., Расперетихина Е.В., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: valerargentum@gmail.com

Модификация макроциклических платформ гетероциклическими фрагментами является одним из перспективных современных направлений для создания как селективных сенсоров [1], так и лекарственных препаратов [2]. Одной из наиболее удобных для этих целей платформ является *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арен, обладающий низкой токсичностью и лёгкостью модификации как гидрофильными, так и гидрофобными фрагментами [3].

В рамках данного направления *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арен в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат* был модифицирован 3,5-диметилпиразольными фрагментами с хорошими выходами. Полученные соединения были охарактеризованы набором инструментальных методов: ЯМР ^{1}H, ^{13}C, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI и элементный анализ.

Все полученные производные продемонстрировали высокую селективность связывания по отношению к катионам меди(II) в растворе хлороформ-метанол. Методом УФ-титрования были определены константы связывания в диапазоне pK 4.44-4.63 и стехиометрия 1:1.



Pyr-cone (64%) **Pyr-paco (82%)** **Pyr-alt (87%)**

Рис. 1. Синтезированные пиразольные производные *n-трет*-бутилкаликс[4]аренов с указанием выходов.

Список литературы

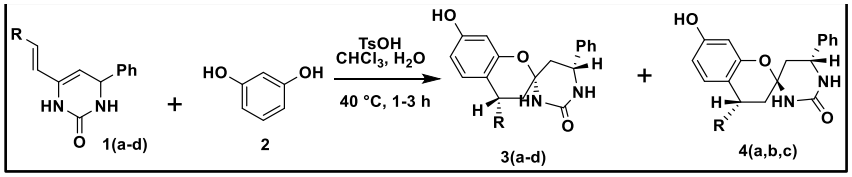
[1] Marcos P, Berberan-Santos M. //Sensors. 2024. V. 24. 7181.
[2] Wojaczynska E., Ostowska M. et al. //Molecules. 2024. V. 29. 4240.
[3] Padnya P., Terenteva O., Akhmedov A., et al. //Bioorg. Med. Chem. 2021. V. 29. 115905.

Разработка селективного метода синтеза (2*R**,4*R**,6'*R**)-спирохроман-2,4'-пиримидинов

Карандеева А.С., Богданова Н.А., Чиркова Ж.В.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: karandeewa.alyona@yandex.ru

Спирохроманы привлекают к себе пристальное внимание за счет широкого спектра их фармацевтических свойств: противоопухолевые и антибактериальные [1, 2]. Кроме того, особое внимание заслуживают пиримидин-2-оны(тионы), являющиеся важной гетероциклической системой, с помощью модификации которой разрабатываются новые биологически активные вещества [3, 4]. Поэтому циклизация ранее описанных 6-стирил-4-арилдигидропиримидин-2-онов [5] с 1,3-бенздиолом позволит получить новые спирохроман-2,4'-пиримидины с более выраженным проявлением биологических свойств.

Настоящее исследование направлено на синтез и изучение свойств новых замещенных (2*R**,4*R**,6'*R**)-спирохроман-2,4'-пиримидинов. С целью получения этих соединений была исследована кислотно-катализируемая конденсация замещенных 6-стирил-4-арилдигидропиримидин-2-онов **1(a-d)** с резорцином **2**.



1,3,4: R =C_6H_5(**a**); R=4-ClC_6H_4 (**b**); R=4-MeC_6H_4 (**c**);R=4-MeOC_6H_4 (**d**);

Рисунок 1. Схема синтеза замещенных (2*R**,4*R**,6'*R**)-спирохроман-2,4'-пиримидинов

Взаимодействие проводили в присутствии *p*-TSA в системе хлороформ-вода при температуре 40 °C в течение 1 ч. Образующуюся смесь диастереомеров **3** и **4** (соотношение 1:1) разделяли дробной кристаллизацией в этилацетате.

Строение синтезированных соединений **3** и **4** установлено на основании совокупности данных ИК-, ЯМР-спектроскопий, масс-спектрометрии и РСА.

Список литературы

[1] Testai L., Sestito, S., Martelli, A. et al // Bioorg. Chem. 2021. Vol. 107. P. 104572.
[2] Singh A. // Eur. Chem. Bull. 2023. Vol. 12. – № 5. – P. 1961-1985.
[3] Marinescu M. // Molecules. 2021. Vol. 26. - № 19. P. 6022.
[4] Bosica G., Cachia F., De Nittis R. et al // Molecules. 2021. Vol. 26. P. 3753.
[5] Shutalev A. D., Aksionov A. N. // Mend. Commun. 2005. Vol. 2. № 15. P. 73-75.

Синтез производных природных оксим-фунционализированных хлоринов для применения в флуоресцентной диагностике

Кароткевич Е.И.[1], Лифаренко А.С.[1], Тихонов С.И.[1], Грин М.А.[1]
[1]*МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, 119454 Россия*
E-mail: katya.karotkevich@mail.ru

В настоящее время перспективной областью исследований является флуоресцентная диагностика (ФД). Это метод медицинской визуализации, использующий фотосенсибилизаторы (ФС) для обнаружения и локализации опухолевых тканей, данный метод также применяется в интероперационной навигации. Соответственно, для обеспечения достоверной визуализации необходима разработка ФС с улучшенной флуоресценцией.

В данном исследовании мы получили серию ФС хлоринового ряда, которые за счет структурных особенностей имеют расширенную π систему. Хлорины, содержащие гидроксиламин в своей структуре, являются удобной платформой для введения ароматических структур, содержащих акцепторные группы [1]. В качестве основы для модификации были выбраны пирофеофорбид а, пурпурин 18 и хлорин *е6*.

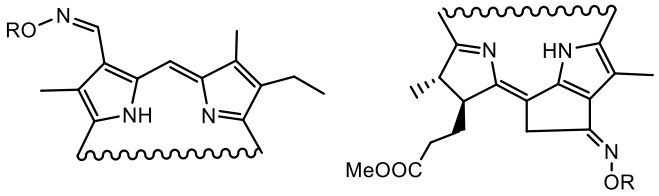


Рис. 1.Структуры полученных производных природных хлоринов .

Была разработана и оптимизирована стратегия получения производных выбранных хлоринов, модифицированных рядом аминооксибензолов с акцепторными группами по Sn ареновому механизму.

Изучение спектральных свойств полученных соединений показало повышение квантового выхода флуоресценции для нитробензоксим производного пирофеофорбида, в то время как производные хлорина е6 показали увеличение максимума флуоресценции на 6 нм, относительно *N*-гидрокси производного. Были проведены предварительные биологические исследования *in vitro* на линии клеток PC-3, которые показали, что полученные соединения являются потенциальными диагностическими агентами.

Работы выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ №075-00701-24-07 от 03.04.2024; FSFZ-2024-0013).

Список литературы

[1] Horiuchi H. et al. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2017. – Т. 339. – С. 19-24

Восстановление 3-нитро-2*H*-тиопиранов до 3-нитро-3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов

Карпов И.Д., Овчинников К.Л.
Ярославский Государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: karpovid@ystu.ru

3,4-Дигидро-2*H*-тиопираны интересны своей потенциальной фармакологической активностью. Недавно нами был разработан однореакторный метод синтеза неаннелированных 3-нитро-2*H*-тиопиранов **1** на основе енамин-3-онов [1]. Химические свойства представителей данного подкласса тиопиранов почти не изучены. Нами было показано, что данные вещества возможно селективно гидрировать до 3-нитро-3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов **2a–f** с применением системы *орто*-фенилендиамин/бензальдегид (рис. 1).

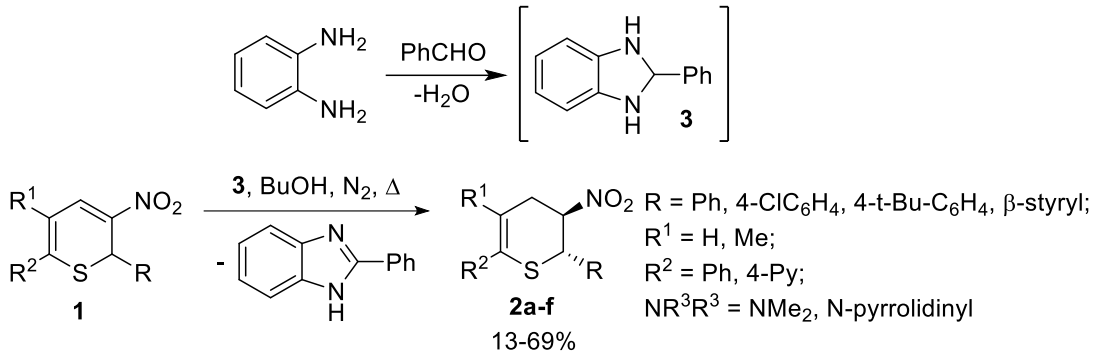


Рис. 1. Схема синтеза 3-нитро-2*H*-тиопиранов.

Таблица 1. Выходы продуктов в зависимости от заместителей.

Продукт	R	R^1	R^2	Выход, %
2a	Ph	H	Ph	69
2b	4-Cl-C_6H_4-	H	Ph	29
2c	4-*t*-Bu-C_6H_4-	H	Ph	61
2d	Ph	H	4-Py	23
2e	Ph	Me	Ph	13
2f	β-styryl	H	Ph	45

Непосредственным восстанавливающим реагентом в данном случае выступает 2-фенилбензимидазолин **3** (2-PBI), получающийся *in situ* при взаимодействии *орто*-фенилендиамина с бензальдегидом. Выходы продуктов представлены в таблице 1. В условиях реакции избирательно восстанавливалась двойная связь в α,β-положениях к нитрогруппе. Присутствие при гидрируемой двойной связи функциональной группы, обладающей сильными электроноакцепторными свойствами, является необходимым условием протекания реакции. Следует также указать, что в данной работе описан первый пример использования 2-PBI как восстанавливающего агента для тиопиранов.

Список литературы

[1] Карпов И.Д., Колобов А.В., Филиппов И.П., Ростовский Н.В., Овчинников К.Л. // Химия гетероциклических соединений. 2024. Т. 60. С. 251–256.

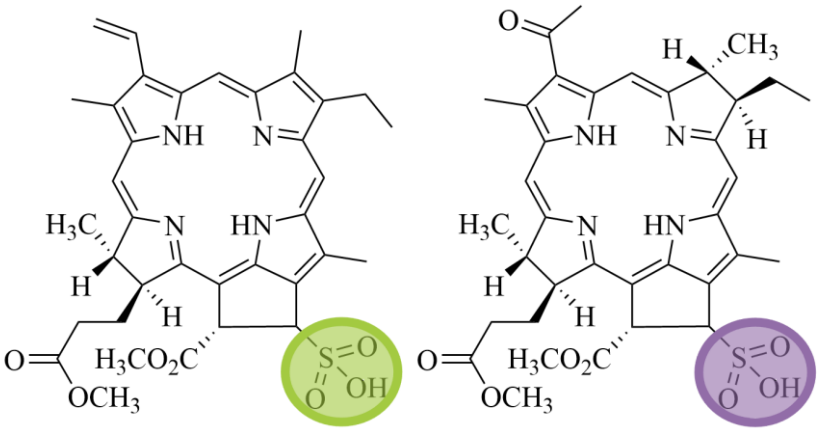
Сульфокислоты на основе форбиновых производных природных хлоринов и бактериохлоринов

Картава Ю.С., Реброва А.А., Погорилый В.А., Грин М.А.
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: kartava02@mail.ru

Хлорины и бактериохлорины обладают рядом недостатков, связанных с их гидрофобностью, малой стабильностью и невысокой аккумуляцией в опухолях. В связи с этим актуальна модификация данных соединений с целью улучшения их свойств.

Введение гетероатомов, в частности атома серы, в структуру ФС приводит к изменению их фотофизических и биологических свойств, включая батохромные сдвиги максимумов поглощения и флуоресценции, уменьшение квантовых выходов флуоресценции и увеличение выходов синглетного кислорода, а также повышение клеточной фотоиндуцированной токсичности.

В нашей научной группе ранее были разработаны подходы к синтезу тиокарбонильных производных феофорбида *a* и бактериофеофорбида *a*. У полученных пигментов происходил батохромный сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции на 40 нм. Однако тиокетонная функциональная группа оказалась химически лабильной и подвергалась гидролизу в физиологических условиях, в связи с чем была окислена в сульфокислоту. Последняя при подщелачивании растворяется в воде, что упрощает проведение биологических испытаний.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ №075-00701-24-07 от 03.04.2024; FSFZ-2024-0013).

Трифторметилирование аренов с использованием трифторуксусного ангидрида в условиях фотоорганокатализа

Кауркина С.Е., Боронин Е.Н., Нючев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.
E-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru

Трифторметильная группа существенно изменяет физико-химические и биологические свойства соединений из-за сильного влияния на липофильность, проницаемость через клеточные мембраны и метаболическую стабильность. В настоящее время разработка эффективных методов внедрения группы -CF_3 является важнейшим направлением как в академической науке, так и в промышленности. Использование коммерчески доступных производных трифторуксусной кислоты является многообещающим методом и с химической, и с экономической точек зрения.

Мы разработали метод введения трифторметильного заместителя в молекулу с использованием трифторуксусного ангидрида, органического фотокатализатора, видимого света и «зелёного» растворителя. По сравнению с ранее известными методами, в процессе не требуются металлы, основания и другие добавки [1]. В качестве экологически безопасного растворителя используется этилацетат, который обладает невысокой токсичностью, а также удобен в производстве и переработке.

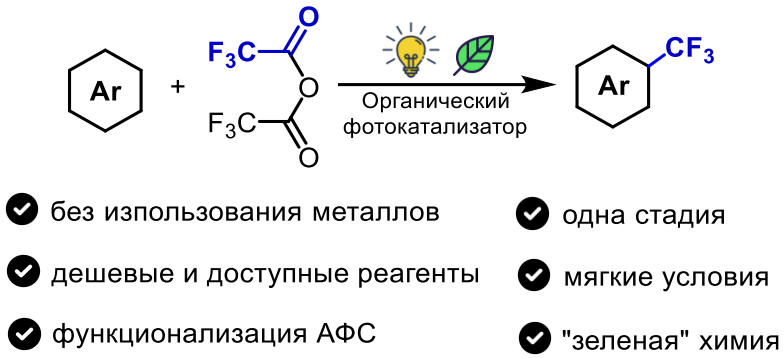


Схема 1. Фотохимическая реакция трифторметилирования аренов.

Применимость метода была показана на широком круге (гетеро)ароматических соединений, из которых наибольшую активность демонстрируют субстраты с донорными заместителями. Эффективность методики продемонстрирована на примере функционализации природных и биоактивных молекул.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Технoплатформа 2035» (FSWR-2024-0002).

Список литературы

[1] Song Y. et al. // Org. Lett. ACS Publications, 2023. Vol. 25, № 13. P. 2372–2376.

Синтез, кристаллическая структура и спектроскопические исследования новых солей 2,2′-(этилендиокси)ди(этиламмония)

Киреев В.Е.[1], Иванов С.А.[1,2], Гостева А.Н.,[3] Чаркин Д.О. [1,2], Аксенов С.М.[1]
[1]*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Институт химии технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*
E-mail: kvad2000@yandex.ru

Использование органических темплатов для направленного дизайна неорганических архитектур широко применяется для конструирования совершенно несопоставимых органо-неорганических гибридов. Наиболее часто используются органические амины способные к образованию водородных связей в определенных направлениях, что ориентирует фрагменты собираемых неорганических каркасов. Для нежестких органических катионов актуальны размер и сила взаимодействия с растворяющей средой, но оценить их вклад по отдельности затруднительно. Полезным здесь может оказаться рассмотрение относительно простых модельных систем.

Дикатион 2,2′-(этилендиокси)ди(этиламмония), $(edbeH_2)^{2+}$, является относительно объемным, гидрофильным и структурно нежестким, однако структурная информация о его солях весьма скудна. В частности, упоминаются соединения $(edbeH_2)PbX_4$ (X = Cl, Br, I), с перовскитоподобной структурой. Структурные данные информации о солях этого катиона с простыми неорганическими анионами крайне ограничены.

В данной работе представлены данные о кристаллических структурах солей $edbeH_2^{2+}$ с различными однозарядными (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-), а также тетраэдрическими двухзарядными анионами (BeF_4^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$). За счет невыгодного соотношения размеров катиона и аниона кристаллизация солей с двухзарядными анионами, а также с небольшим по размеру F^- весьма затруднена. Хлорид и бромид, а также сульфат и фтороберриллат изоструктурны; производные более крупных I^-, $S_2O_3^{2-}$ и $ZnCl_4^{2-}$ кристаллизуются в собственных структурных типах.

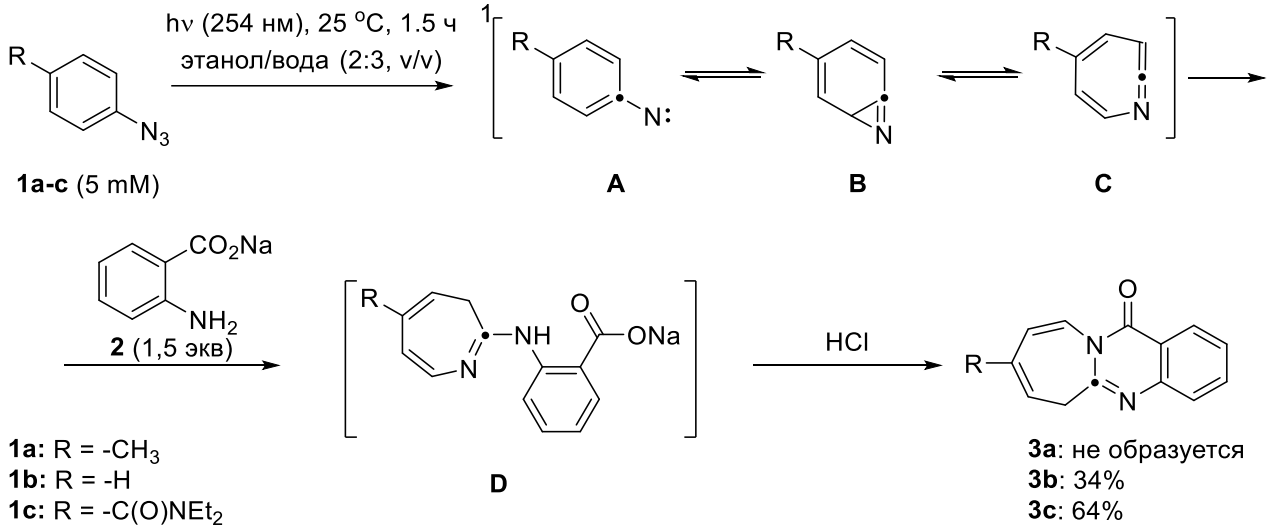
ИК-спектры полученных соединений достаточно просты и содержат полосы, характерные для катиона $(edbeH_2)^{2+}$ и многоатомных анионов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (проект № 075-15-2024-534).

Влияние электроноактивных заместителей на выходы 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов

Киселева А.И., Покровская А.В., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: anyakiseleva2606@gmail.com

Фотоинициированной реакцией *пара*-замещенных арилазидов **1a-c** с 2-аминобензоатом натрия **2** синтезирован ряд 8-замещенных 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов.



После поглощения света арилазидом **1**, бензольное кольцо расширяется через последовательную обратимую электроциклическую перегруппировку арилнитрена **A** в бензазирин **B** и 1,2-дидегидроазепин **C**. Углеродный атом sp-гибридизованного фрагмента кетенимина промежуточного соединения **C** подвергается нуклеофильной атаке, образуя азепин **D**. Затем происходит внутримолекулярная конденсация при добавлении соляной кислоты к облученной реакционной смеси. Азепино[2,1-*b*]хиназолины **3b-c** выделены методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата. Структура полученных продуктов подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

Исследования показали, что фотолиз толилазида **1a** не приводит к образованию целевого продукта. Это, вероятно, связано с уменьшением активности интермедиата **C** из-за донорных свойств метильной группы. Чтобы проверить это предположение, была проведена реакция 2-аминобензоата натрия **2** с фенилазидом **1b** и 4-азидо-*N*,*N*-диэтилбензамидом **1c**. Выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинов **3b** и **3c** составили 34% и 64% соответственно, что подтверждает значительное влияние электроноактивных свойств заместителей арилазида на выходы целевых гетероциклов.

Синтез новых диэтил 1-фосфонометил-2-тиогидантоинов

Климчук И.А.[1], Копытов А.Е., Финько А.В., Белоглазкина Е.К.
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: patriot112008@gmail.com

В научной литературе известно прямое получение 1-фосфонометил-2-тиогидантоинов из глифосата, полученные ранее соединения показали сильную гербицидную активность на сорных культурах [1]. Однако метод получения таких соединений напрямую требует двустадийный подход (рис. 1) – реакция с изотиоцианатами в щелочной среде с дальнейшим кипячением в кислой среде с низким выходом целевых продуктов.

В нашей научной группе было обнаружено, что получающийся в результате многостадийного синтеза диэтилглифосат **I** самоконденсируется с изотиоцианатами при кипячении с ацетонитрилом в течение часа с высокими выходами целевых продуктов без необходимости добавления иных катализаторов: при использовании любых оснований выходы резко уменьшаются с образованием иных продуктов реакций.

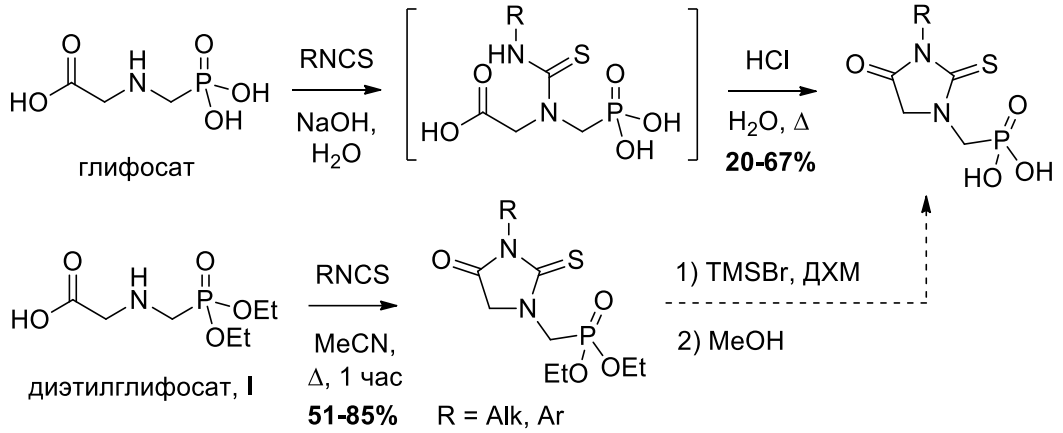


Рисунок 1. Получение 1-фосфонометилгидантоинов.

На данном этапе мы остановились на получении новых диэтил 1-фосфонометил-2-тиогидантоинов. Последние легко можно перевести в целевые фосфористые кислоты реакцией методом МакКенна [2] в мягких условиях с использованием TMSBr: таким образом фосфористые кислоты получаются с количественными выходами без необходимости гидролиза в кислых условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00207).

Список литературы

[1] Blume F., Arndt F., Richter E., Koetter C., Rusch R. // DE Patent 3427794A1. 1986.
[2] Justyna K., Małolepsza J.; Kusy D., Maniukiewicz W., Błażewska K.M. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. Т. 16. С. 1436–1446.

Электрохимическое диоксимидирование α-диазосоединений

Кобзева С.А.[1,2], Дворецкий А.[2], Павельев С.А.[2], Терентьев А.О.[1,2]
[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: kobzevasvetlanka@yandex.ru

История химии диазосоединений продолжается уже более ста лет. Первое диазосоединение – этилдиазоацетат был получен немецким химиком Теодором Курциусом в 1883 году. [1] С этого момента начинается развитие области химии диазосоединений, которая и сегодня не потеряла свою актуальность. Диазосоединения являются важными реагентами в органической синтетической химии. Например, α-диазокарбонильные соединения часто используется в качестве субстратов в синтезе функционализированных карбонильных соединений. В органическом синтезе их основная функция заключается в превращении в свободные карбены в фотохимических реакциях. [2]

Кроме того, в последнее время одной из особенно интенсивно развивающихся областей современной органической химии является препаративная органическая электрохимия, которая имеет ряд преимуществ по сравнению с синтетическими методами, основанными на традиционных катализаторах и реагентах. Одними из наиболее активно используемых реагентов в электрохимическом органическом синтезе являются *N*-гидроксисоединения, в частности, *N*-гидроксифталимид, благодаря возможности получения из них *N*-оксильных радикалов. [3]

В настоящей работе была открыта и исследована реакция электрохимического C-O сочетания *N*-гидроксифталимида (NHPI) и других *N*-гидроксисоединений с различными диазосоединениями.

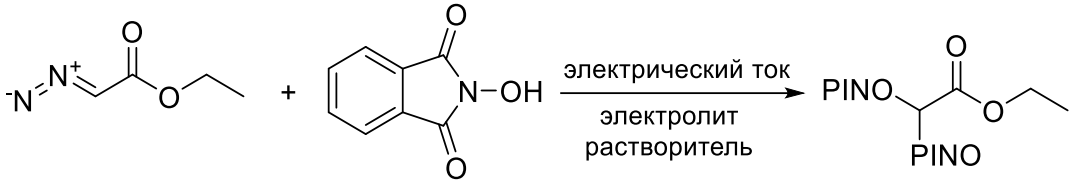


Схема 1. Электрохимическая реакция этилдиазоацетата с *N*-гидроксифталимидом

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 24-13-00439.

Список литературы

[1] Th.Curtius // Ber. 1883. Bd 16. S.2230-2231
[2] Li. Qingxue, Li. Mengwei // Chin. J. Org. Chem. 2020, 40, 384~390
[3] S. Coseri // Catal. Rev. Sci. Eng., 2009, vol. 51, no. 2, pp. 218–292

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с имидазолом

Козлова К.С.[1,2], Иванов А.А.[1], Шестопалов М.А.[1]
[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail:k.kozlova@g.nsu.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы с общей формулой $[M_6X_8L_6]^n$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I; L – неорганические или органические лиганды) за счет своих фотофизических характеристик (яркая люминесценция в красной и ближней ИК областях спектра с временами жизни в микросекундном диапазоне и квантовыми выходами до 100 %) и способности фотоиндуцировать процесс генерации синглетного кислорода являются перспективными соединениями для биомедицины, фотокатализа, фотовольтаики и т.д. В литературе представлено два основных подхода к получению кластерных комплексов с органическими лигандами: i) взаимодействие $[M_6X_8X_6]^{2-}$ с серебряными солями органических кислот и ii) замещение легкоуходящих лигандов на остатки различных карбоновых кислот, спиртов и тиолов. Данными методами было получено большое количество комплексов с O- и S-донорными лигандами; комплексы с органическими N-донорными лигандами в литературе представлены в меньшей степени, и их получение часто требует более индивидуального подхода.

В данной работе в качестве исходных соединений использовались кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[M_6I_8I_6]$ (M = Mo, W), которые вводили в реакцию с расплавом имидазола (imzH) в присутствии молекулярного иода. В ходе реакции происходит замещение внешних иодидных лигандов на имидазол и образование катионных кластерных комплексов $[M_6I_8(imzH)_6]^{4+}$ (M = Mo, W). По данным рентгеноструктурного анализа полученных после реакции монокристаллов, имидазольные комплексы молибдена и вольфрама изоструктурны и кристаллизуются как $[M_6I_8(imzH)_6]I_4 \cdot 6imzH$. В ходе работы также изучена стабильность полученных соединений в растворе.

Полученные соединения детально охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа, таких как ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, элементные CHN и EDS анализы. Также в работе изучены люминесцентные свойства полученных кластерных комплексов в твердом теле и в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20109).

Водородно-связанный металл-органический координационный полимер никеля с виологеновым фрагментом

Колеватов Д.С., Пискунов А.В.
Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kds@iomc.ras.ru

Водородно-связанные металл-органические координационные полимеры (ВСМОК, M-HOFs) представляют собой класс пористых материалов, образованных за счет связывания комплексов металлов водородными связями. По сравнению с образованием координационных связей (M–O, M–N, M–P) в металл-органических координационных полимерах (МОКП), водородные связи ВСМОК обладают меньшей прочностью, что позволяет полученным производным ограниченно растворяться. При этом, многие положительные качества МОКП, такие как химическая и термическая устойчивость, плотность, пористость и т. п. сохраняются. Растворимость значительно расширяет возможность применения ВСМОКП, позволяя наносить их в жидком виде с последующим высушиванием.

В работе был получен новый линейный ВМОКП никеля состава $[NiPVZ_2(H_2O)_4]\cdot 2DMF$ (рис. 1), где PVZ – анион 1-[(4-карбоксифенил)метил]-4,4′-дипиридилия, DMF – N,N-диметилформамид.

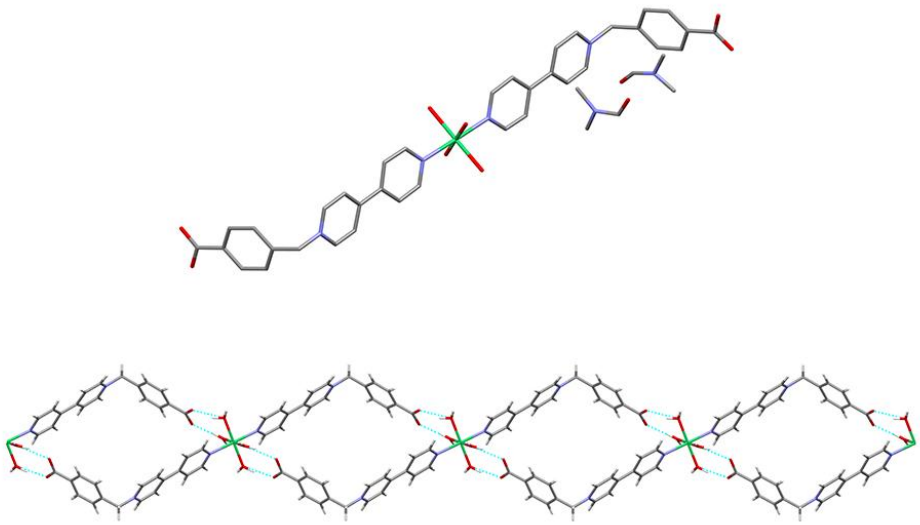


Рис. 1. ВМОКП $[NiPVZ_2(H_2O)_4]\bullet 2DMF$. Строение мономерной единицы (сверху), вид цепи (снизу). Атомы никеля показаны зеленым, кислорода – красным, углерода – серым, азота – синим цветом. Водородная связь показана бирюзовым цветом.

Строение полученного ВМОКП было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Соединение демонстрирует обратимые фотохромные свойства. При облучение белым светом, желтые кристаллы темнеют, а, после обжига в печи, окраска возвращается.

Синтез ингибиторов транспорта молочной кислоты мст1 и мст4 в опухолевых клетках

Колесникова Е.Е., Фонарёва И.П., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kolesnikovaelena1902@mail.ru

Раковые клетки предпочитают использовать гликолиз в качестве основного механизма для получения АТФ. Это явление известно как эффект Варбурга или аэробный гликолиз. Молочная кислота – ключевой онкометаболит, обеспечивающий энергетическое снабжение опухолевых клеток и трансформацию опухолевого микроокружения. Выживаемость опухоли зависит от переноса молочной кислоты между клетками, и монокарбоксилатными транспортерами, которые опосредуют этот перенос, являются MCT1 и MCT4. Следовательно, MCT1/4 являются потенциальными мишенями для противораковой терапии.

В качестве ингибитора монокарбоксилатного транспортера MCT1/4 нами предлагается соединение, общая структура которого представлена на рисунке 1. Пиразольное кольцо и карбоксильная группа являются основными структурными единицами данных ингибиторов, обеспечивающие взаимодействие с активным центром MCT1/4.

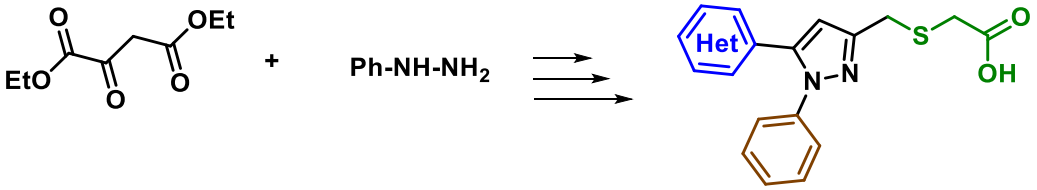


Рис. 1.Предлагаемая структура новых пиразолсодержащий ингибитор MCT1/4

Синтезированы карбоновые кислоты на основе пиразола, которые могут использоваться в качестве ингибиторов MCT1/4.

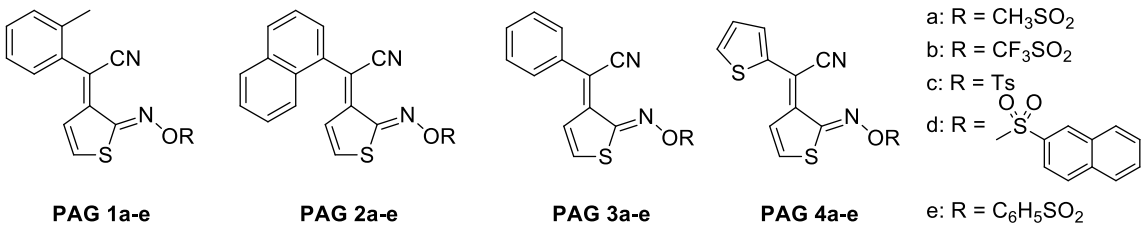
Синтез неионных иминосульфонатных фотогенераторов кислот

Конорев В.А.[1,2], Агафонцев А.М.[1,2]
[1]*Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: v.konorev@g.nsu.ru

Фотогенераторы кислоты — это соединения, которые под действием света высвобождают кислоту, способную инициировать различные химические реакции. Фотогенераторы имеют важное значение в качестве компонентов различных функциональных материалов, так они применяются в качестве инициаторов катионной фотополимеризации широкого спектра мономеров, в клеях, печатных красках, лаках и стоматологических материалов [1]. Фотогенераторы также широко используются в фотолитографии, как компоненты фоторезистивных материалов.

С точки зрения решения задачи по разработке фоторезистов в ближнем ультрафиолете и видимом диапазоне (248-436 нм) выгодно выделяются неионные фотогенераторы кислот. Они имеют поглощение в широком диапазоне длин волн, обладают высокой фоточувствительностью, растворимостью и приемлемой термостабильностью. Одним из наиболее изученных классов неионных фотогенераторов кислот являются иминосульфонаты, потому что они позволяют сильно изменять поглощение на разных длинах волн за счет введения разных хромофорных групп [2].

Целью нашей работы является синтез и исследование фотохимических свойств неионных фотогонераторов кислот **PAG 1 a-e - PAG 4 a-e** для фотолитографии на длине волны 405 нм.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-00154).

Список литературы

[1] Crivello J. V., Reichmanis E. // Chemistry of Materials. 2014. Vol. 26, № 1. P. 533–548.
[2] Asakura T. et al. //Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2003. – Т. 16. – №. 3. – С. 335-345.

Фотоокисление сульфидов: от изучения механизма к созданию эффективного синтетического метода

Коробков С.М.[1], Бирин К.П.[1], Цивадзе А.Ю.[1]
[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
E-mail: skor42@inbox.ru

Реакции с участием синглетного кислорода представляют собой обширный класс окислительных трансформаций органических субстратов [1]. Особенности генерации и тушения синглетного кислорода часто не учитываются при подборе условий реакции, что ограничивает эффективность существующих синтетических методов.

Ранее нами был предложен способ количественного детектирования синглетного кислорода в растворе [2]. В работе применяется данный подход, кинетические эксперименты и квантово-химическое моделирование для уточнения механизма окисления сульфидов и разработки методики их окисления со значениями TON до 800 000 (Рисунок 1). В качестве катализатора был использован один из простейших порфиринов – 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, что подчёркивает важность понимания механизма процесса, а не только подбора катализатора.

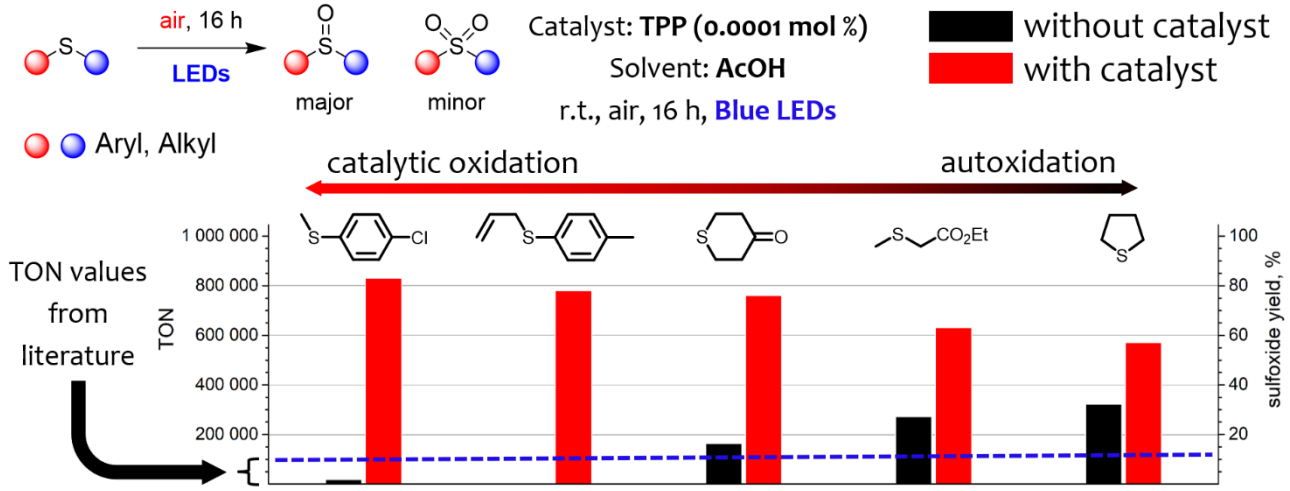


Рисунок 1. Окисление сульфидов с использованием предложенного метода в присутствии 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

В результате работы было проанализировано влияние растворителя на тушение синглетного кислорода, а также возможность ускорения реакции за счёт образования водородной связи между молекулой протонного растворителя и сульфопероксидным интермедиатом. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00542).

Список литературы

[1]. Clennan E.L., Pace A. //. Tetrahedron 2005. Т. 61. С. 6665–6691.
[2]. Korobkov S.M, Birin K.P, Tsivadze A.Yu. // Dyes Pigm. 2023. Т. 220. 111749.

Синтез флуоресцентных борных полиэдров как потенциальных агентов для бор-нейтронозахватной терапии рака

Краснов С.М. [1,2], Друзина А.А. [2], Сиваев И.Б. [2], Брегадзе В.И. [2]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики" Москва, Россия*
E-mail: smkrasnov@edu.hse.ru

В связи с высокой распространенностью онкологических заболеваний актуальной задачей является разработка эффективных препаратов для диагностики и лечения этих болезней. Одним из таких методов является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака, которая основывается на избирательном уничтожении клеток злокачественных опухолей путем накапливания в них нерадиоактивного изотопа ^{10}B и последующей их обработке тепловыми нейтронами [1]. При этом облучение приводит к образованию высокоэнергетических продуктов деления, обладающих коротким, сравнимым с размерами клетки, пробегом, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань: в идеале будут разрушены только клетки опухоли, включая сколь угодно мелкие метастазы [2]. И вместе с тем развитие БНЗТ связана с разработкой препаратов селективной доставки атомов бор ^{10}B.

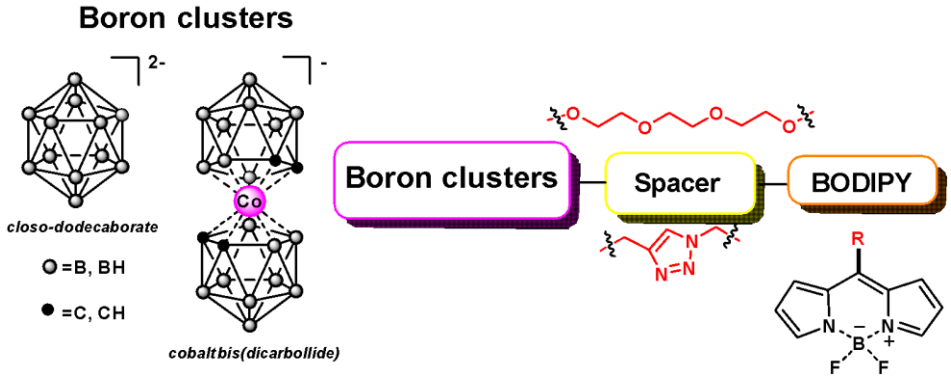


Рис.1 Конъюгаты полиэдрических гидридов бора с BODIPY

Так, бис(дикарболид) кобальта содержит в своей структуре 18 атомов бора и отличается сравнительно большой устойчивостью, а BODIPy – низкой токсичностью, высокой проходимостью через клеточные мембраны и способностью накапливаться в раковых клетках, а благодаря его флуоресцентным свойствам становится возможным отслеживать бор в клетках опухоли. Таким образом, в работе будет представлен синтез конъюгатов полиэдрических гидридов бора, содержащие фрагменты BODIPY, которые могут быть выступать в качестве потенциальных БНЗТ-агентов.

Список литературы:

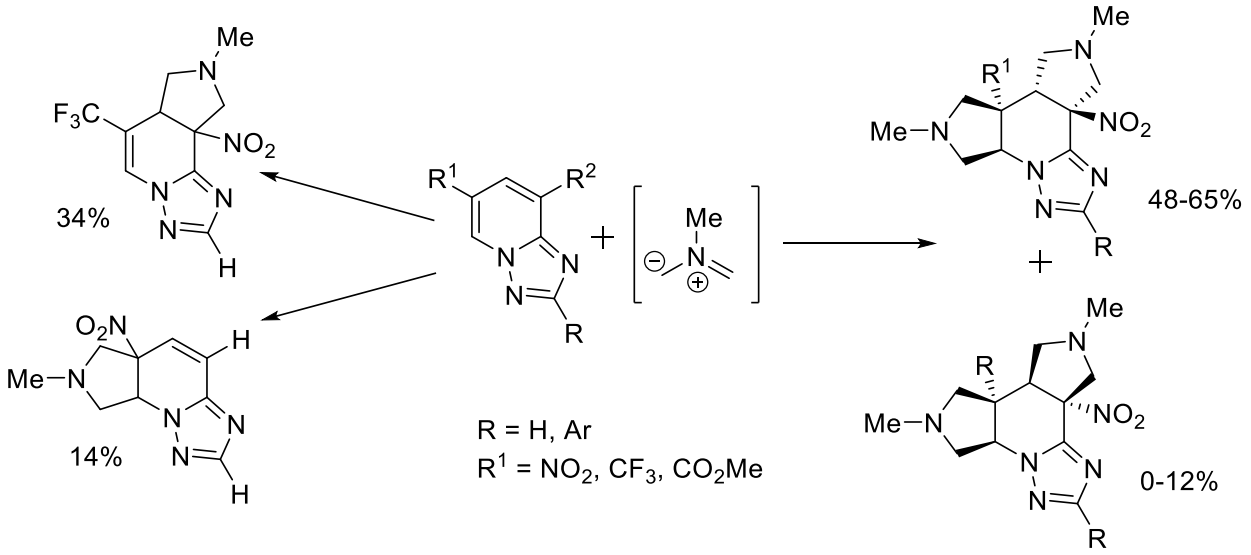
[1] Nuez-Martinez M., Pinto C. I. // Cancers. 2021. Vol. 13. P. 6367-6389.
[2] Hawthorne M.F. // Angewandte Chemie International Edition in English. 1993. Vol. 32. P. 950-984

Реакции нитро[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридинов с N-метилазометин-илидом

Кручинин А.А., Бастраков М.А., Старосотников А.М.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: kru4ini4ka@gmail.com

Реакции дезароматизации стали фундаментальными в органическом синтезе, так как позволяют получать сложные трёхмерные биологически активные молекулы из доступных и недорогих ароматических соединений [1]. Дезароматизация высокоэлектрофильных (гет)аренов привлекает интерес исследователей, так как наличие различных электроноакцепторных групп даёт широкие возможности для последующей функционализации [2]. Одним из популярных подходов к дезароматизации являются реакции циклоприсоединения [3].

В настоящей работе изучены реакции [3+2]-циклоприсоединения в ряду нитрозамещённых [1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридинов. Было обнаружено, что в реакциях с N-метилазометин-илидом образуются аддукты двойного или моноприсоединения, а также другие, порой неожиданные продукты. Показано, что в случае двойного циклоприсоединения образуются два диастереомера, каждый из которых был выделен индивидуально. Описанные превращения сопровождаются дезароматизацией пиридинового цикла. Структура некоторых продуктов была подтверждена методом РСА.



Список литературы

[1] Escolano, M. et al. // Chem. Rev. 2024, 124, 1122– 1246
[2] Youssou Faye et al. // Chem. Eur. J. 2023, 29, e202301567
[3] M. Mannevea, S. Tanii, F. Gens, J. Legros and I. Chataigner. // Org. Biomol. Chem. 2020, 18, 3481-3486

Синтез перфторароматических бифункциональных селанов и их перспективы в качестве мощных доноров нековалентных взаимодействий

Крюков Д.М.[1], Рожков А.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: st096902@student.spbu.ru

Политопные доноры халькогенной связи (ХС) – имеющие несколько атомов халькогена – в последнее время вызывают огромный научный интерес, благодаря своей способности выступать в качестве полифункциональных доноров нековалентных взаимодействий.

Для индуцирования σ-дырок на атоме халькогена используют электроноакцепторные заместители, например ацетилены, цианиды, фосфины и гетероциклы, однако примеры использования перфторароматических заместителей крайне ограничены.

В рамках данной работы был разработан способ получения фторароматических бисселанов с использованием органоселенидов меди(I) (рис. 1). Было получено 8 новых бисселанов с перфторфенильными (C_6F_5) и перфтортолильными (C_7F_7) терминальными, а также перфторфениленовыми (C_6F_4) и перфторбифениленовыми ($C_{12}F_8$) мостиковыми заместителями с выходами 30-68%.

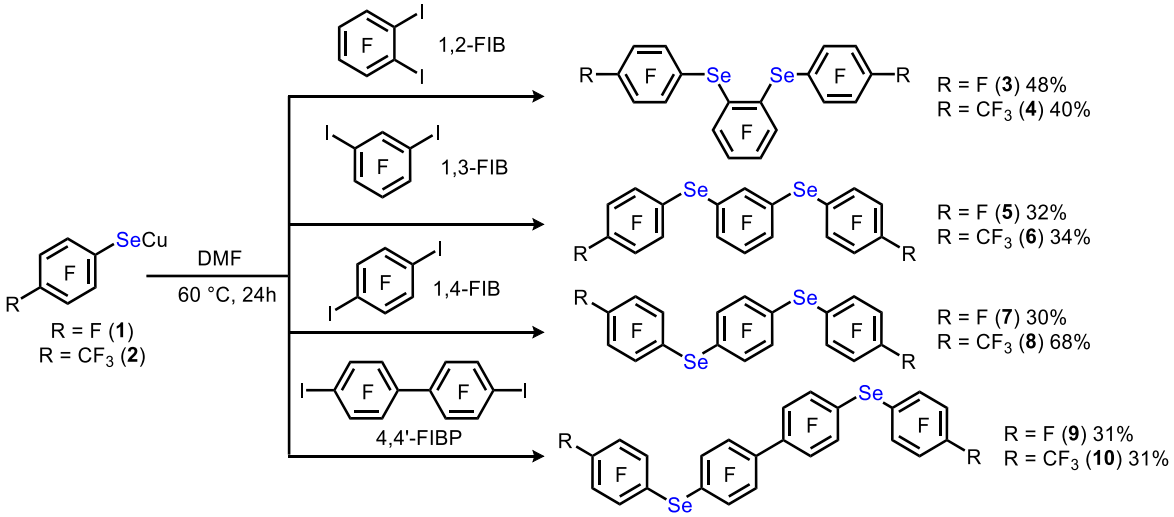


Рис. 1. Схема получения перфторароматических бисселанов **3-10**.

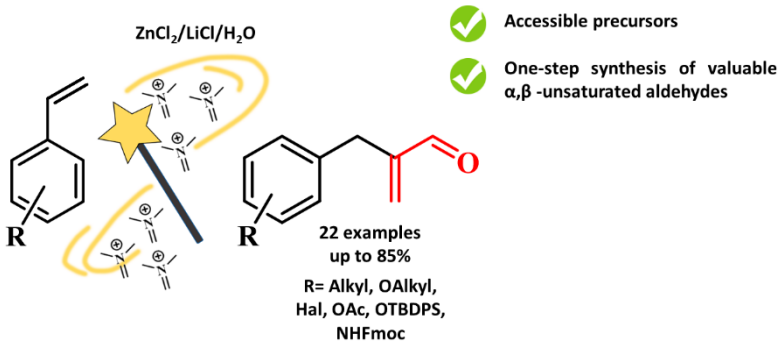
Строение полученных соединений было установлено методом монокристального РСА. Найдено, что их кристаллическая упаковка обусловлена множеством нековалентных взаимодействий (Se···F, LP(F)–π-дырка), обусловленных наличием σ- и π-дырок в структурах бисселанов. Соединение **3** образовало аддукт с дибензиловым эфиром, построенный за счёт ХС и π-π взаимодействий. Оценка энергии взаимодействия между **3** и дибензиловым эфиром квантово-химическими методами показала значение 22.7 ккал/моль, где на взаимодействие Se···O приходится 10.1 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-23-00095)

One-pot транформация стиролов в 2-бензилакрилальдегиды

Кудряшова Е.С.[1], Ярушина М.А.[1], Отвагин В.Ф.[1], Федоров А.Ю.[1],
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: katyachurkina@mail.ru

Разработан новый метод one-pot трансформации замещенных стиролов в α,β-ненасыщенные альдегиды посредством добавок $ZnCl_2/LiCl/H_2O$ и иминиевого катиона [1]:



Механизм реакции был предложен исходя из DFT-расчетов и экспериментов с замещенным дейтериями N,N,N`,N`-тетраметилметилендиамином. Согласно механизму, образование ненасыщенного альдегида происходит через электрофильное присоединение иминиевого катиона с последующим гидридным переносом. Изучено влияние комбинации $LiCl/ZnCl_2/H_2O$ на выход реакции, демонстрирующее их участие в активации иминиевого электрофила. Ключевым механистическим этапом является изомеризация промежуточного продукта иминия, предположительно, через стабилизированные $ZnCl_2$ азометинилиды, как это было показано при проведении реакции с дейтерированными реагентами.

Структура полученного α,β-ненасыщенного альдегида может быть использована в синтезе класса отдушек – аналогов лилиаля (2-(4-третбутилбензил)пропиональдегид), сокращая синтетическую цепочку на 2-3 стадии, относительно имеющихся патентов [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00093

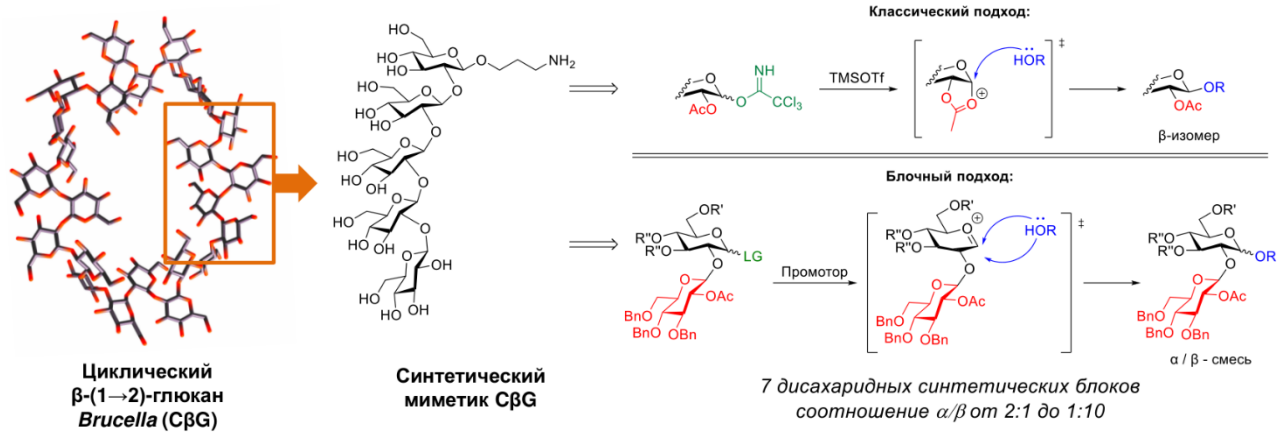
Список литературы

[1] Kudriashova E.S., Yarushina M.A., Gavryushin A.E., Grishin I.D., Malysheva Y.B., Otvagin V.F., Fedorov A.Yu. // Organic Letters, 2023, **25** *(27)*, 4996-5000.
[2] Ramachanderan, R., Schaefer, B. // ChemTexts, 2019, 5, 1-34.

Новый подход к стереоизбирательному блочному синтезу линейных фрагментов циклического β-(1→2)-глюкана бактерий *Brucella*

Кузнецов А.Н.[1], Крылов В.Б.[1], Нифантьев Н.Э.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: antonqzn@gmail.com

Полисахарид *Brucella* циклический β-(1→2)-глюкан (CβG) является новым потенциальным маркером для диагностики бруцеллеза, однако в литературе описаны неоднозначные данные о его антигенных, иммунологических и биологических свойствах. Ранее в нашей лаборатории было показано, что синтетический линейный пента-β-(1→2)-глюкозид оказался подходящей моделью для изучения антигенных и иммунологических свойств CβG [1]. Однако линейная последовательная сборка олигосахаридов с использованием моносахаридных синтетических блоков сопровождалась падением выходов реакций гликозилирования с ростом цепи, приводящим к трудностям при получении крупных олигосахаридов.



Целью данной работы является оптимизация стратегии полного синтеза более длинных олигосахаридов с использованием блочного подхода. Вследствие отсутствия направляющей ацильной защитной группы высокая стереоселективность реакции гликозилирования дисахаридными синтетическими блоками является труднодостижимой. Скрининг условий проведения реакции гликозилирования на 7 дисахаридных донорах с различным набором защитных и уходящих групп позволил подобрать оптимальные условия для стереоселективного создания β-(1→2)-глюкозидных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№19-73-30017-П).

Синтез и фотофизические свойства фоторасщепляемых конъюгатов на основе фотосенсибилизатора BODIPY и цитостатиков

Кузьмина Н.С.[1], Грибова Г.П. [1], Крылова Л.В. [1], Отвагин В.Ф. [1], Федоров А.Ю.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Одни из основных недостатков противоопухолевой терапии – лекарственная устойчивость и системная токсичность применяемых препаратов. Для решения указанных проблем в данной работе предложен пролекарственный конъюгированный агент **1** на основе фотосенсибилизатора BODIPY (4,4-дифтор-4-бора-3a,4a-диаза-*s*-индацена) и некоторых цитостатиков. В качестве агентов химиотерапии использованы: алкилирующий ДНК агент производное дуокармицина (Boc-*seco*-CBI **2**) и ингибитор рецепторных тирозинкиназ кабозантиниб **4** (рис. 1). Высвобождение активной формы цитостатика будет происходить под действием света зеленой (530 нм) или красной (640 нм) области видимого спектра за счет разрыва карбонатной связи в *мезо*-метильном положении конъюгата **1** фотосенсибилизатора BODIPY [1]. В результате последующей циклизации Винштейна активность образующегося цитостатика **3** увеличивается до 100000 раз [2]. Сочетание в составе фоторасщепляемого конъюгата **1** фотосенсибилизатора и цитостатика позволит реализовать одновременно и фотодинамическую терапию, и химиотерапию.

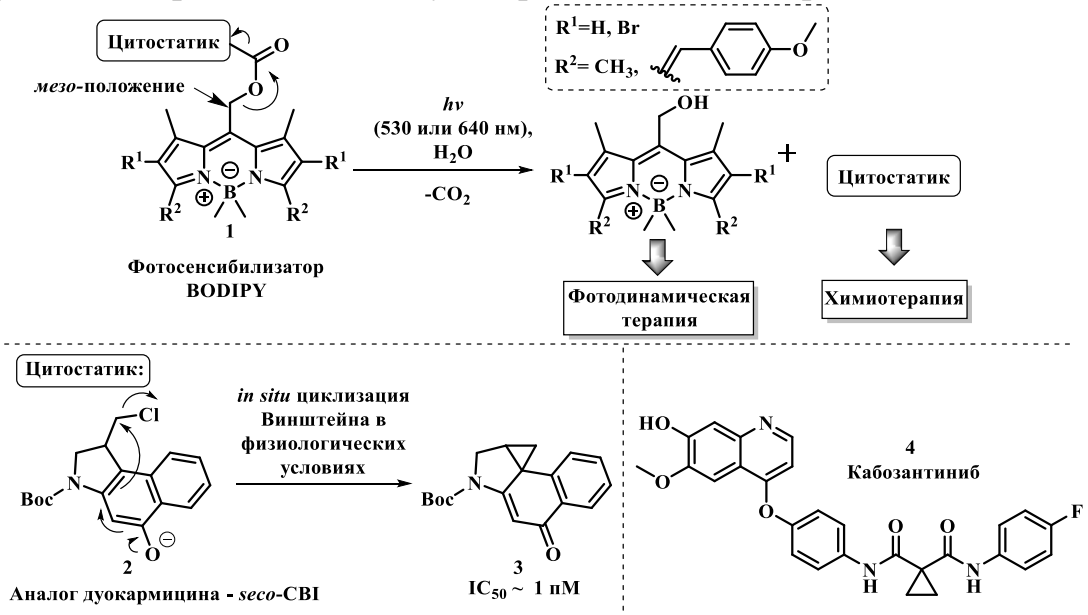


Рисунок 1. Фоторасщепляемый конъюгат **1** и цитостатики, использованные в работе

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

Список литературы

[1] Kuzmina N.S. et al.// Pharmaceutics. 2024. V. 16. P. 479.
[2] Boger D.L. // J. Am. Chem. Soc.1997. V. 119. P. 4977 – 4986.

Синтез 2,4,5-тризамещенных пиримидинов на основе нуклеофильного замещения нитрогруппы

Никольский В.В.[1], Кузюкин А.А.[1,2], Владимирова А.Е.[1,3].
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[3]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: nikolskiy@ioc.ac.ru

Пиримидиновый цикл является ключевым фрагментом огромного количества биологически активных соединений, поэтому разработка эффективных методов синтеза функционализированных пиримидинов является актуальной задачей современной органической химии. Нуклеофильное замещение нитрогруппы позволяет селективно вводить различные заместители в электронодефицитные ароматические соединения. Ранее нами были изучены реакции данного типа на примере 3-нитропиридинов [1], однако нуклеофильное замещение нитрогруппы в положении 5 пиримидинового цикла описано только в виде отдельных примеров.

В данной работе был синтезирован ряд 2,4-дизамещенных 5-нитропиримидинов на основе one-pot циклизации между доступными α-нитрокетонами и амидинами. Было показано, что полученные 5-нитропиримидины способны в мягких условиях вступать в реакцию с различными O,N,S-нуклеофилами, давая продукты замещения нитрогруппы с высокими выходами (Рисунок 1). Данный подход позволяет синтезировать 2,4,5-тризамещенные пиримидины из простых исходных соединений в две стадии.

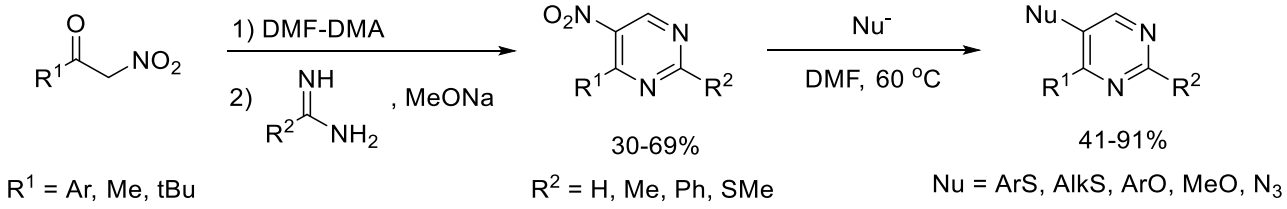


Рис. 1. Реакции синтеза 5-нитропиримидинов и нуклеофильного замещения нитрогруппы.

Список литературы

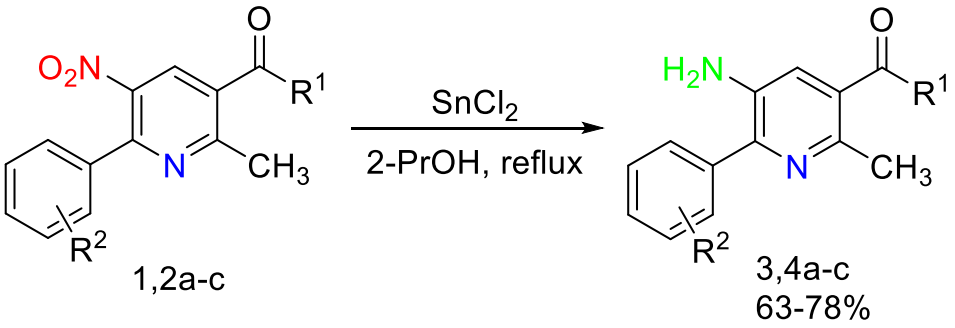
[1] Bastrakov M.A., Nikol'skiy V.V., Starosotnikov A.M., Fedyanin I.V., Shevelev S.A., Knyazev D.A. // Tetrahedron. 2019. V. 75, I. 47. 130659.

Синтез замещенных β-аминопиридинов

Кулаков И.И., Кулаков И.В.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
E-mail: kulakov.ii.chem@gmail.com

Аминопиридины являются важными синтонами в области разработки новых биологически активных соединений, лекарственных препаратов и других практически значимых соединений. Синтез полифункциональных замещенных β-аминопиридинов представляет собой довольно сложную задачу в органической химии. Это связано с трудностью их получения, поскольку известная реакция Чичибабина позволяет получать лишь α- либо γ-аминопиридины. Основным методом получения β-аминопиридинов является восстановление соответствующих нитропиридинов, метод получения которых, в свою очередь, также имеет ряд специфических особенностей. Все это, безусловно, подчеркивает необходимость разработки новых методов для синтеза β-аминопиридинов и делает эту задачу особенно важной.

В нашем исследовании в качестве исходных соединений мы применяли лабораторно доступные замещенные β-нитропиридины **1, 2 a-c**, полученные нами ранее по мультикомпонентному методу [1]. Восстановление нитрогруппы осуществлялось кипячением в изопропиловом спирте с хлоридом олова (схема 1).



R^1 = CH_3 (1), OEt (2); R^2 = H (a), 4-Br (b), 3,4-OMe (c)

Схема 1. Синтез замещенных β-аминопиридинов

В результате были получены замещенные β-аминопиридины **3, 4 a-c** с хорошими выходами, которые могут служить промежуточными соединениями для дальнейшего синтеза 1,5-нафтиридинов.

Исследование выполнено в «Центре Природовдохновленного Инжиниринга» ТюмГУ при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках стратегического проекта «Приоритет-2030».

Список литературы

[1] Kulakov, Ilya, et al. // Eurasian Journal Of Chemistry, Vol. 29, No. 2 (114), June 2024, pp. 13-20.

Получение этил 4-амино-2,6-дифенил-1,3,5,5-тетрацианоциклогекс-3-ен-1-карбоксилата на основе димера малононитрила

Курскова А.О.[1], Доценко В.В.[2], Фролов К.А.[1], Кривоколыско С.Г.[1]
[1]*Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск*
[2]*Кубанский государственный университет, Краснодар*
E-mail: kursanna120293@gmail.com

Димер малононитрила **1** является важным исходным реагентом для получения различных гетероциклических систем, благодаря трем цианогруппам в качестве мощных акцепторов электронов и наличию аминогруппы. Интерес к димеру малононитрила значительно вырос за последние годы, что свидетельствует о его значимости и перспективности [1].

Так, нами было обнаружено, что в ходе реакции 2 экв. бензальдегида с цианоуксусным эфиром и димером малононитрила **1** в этаноле в присутствии морфолина образуется этил 4-амино-2,6-дифенил-1,3,5,5-тетрацианоциклогекс-3-ен-1-карбоксилат **3** с выходом 67% (Рис. 1).

Соединение **3** ранее уже было получено [2] с выходом 30% при взаимодействии бензилиденмалононитрила с цианоуксусным эфиром в абсолютном этаноле в присутствии пиперидина.

Вероятный механизм данной реакции включает образование продуктов конденсации Кнёвенагеля с цианоуксусным эфиром и/или димером 1 на первой стадии и реакцию Михаэля с образованием аддукта Михаэля **A**, который в свою очередь реагирует с PhCHO, образуя продукта карбоциклизации **3**.

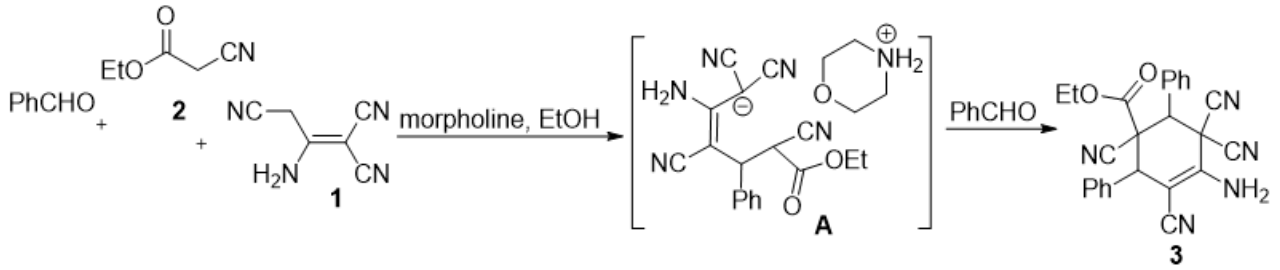


Рис. 1. Получение этил 4-амино-2,6-дифенил-1,3,5,5-тетрацианоциклогекс-3-ен-1-карбоксилата

Для более точного присвоения сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C структура соединения **3** в растворе ДМСО-d^6 была изучена с использованием методов двумерной спектроскопии ЯМР ^{1}H–^{13}C HSQC и ^{1}H–^{13}C HMBC.

Список литературы

[1] Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2018. Vol. 54. № 11. P. 989-1019.
[2] Martin N., Seoane C., Soto J.L. // Tetrahedron. 1988. Vol. 44. № 18. P. 5861-5868.

Митохондриальные разобщители с повышенной липофильностью

Лавринова П.Е.[1], Островерхов П.В.[1], Абакумов М.А.[2]
[1]*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия.*
E-mail: lavrinova.p@mail.ru

Митохондриальными разобщителями называют химические соединения, способные разобщать процесс окисления и фосфорилирования. Разобщение имеет два основных значимых эффекта: повышенное окисление питательных веществ для компенсации недостаточной выработки АТФ и снижение образования АФК, продуцируемых электронно-транспортной цепью, вследствие чего можно говорить о большом терапевтическом потенциале митохондриальных разобщителей [1]. С одной стороны, повышенное окисление питательных веществ может быть использовано в терапевтических стратегиях для лечения ожирения и связанных с ним метаболических заболеваний, например, НАЖБП и сахарного диабета 2-го типа. С другой стороны, предотвращение выработки АФК даёт возможность применения при ишемически-реперфузионных повреждениях, воспалении, нейродегенеративных расстройствах и многих других патологиях.

Однако на данный момент использование разобщителей ограничено. Большинство молекул, имеющих протонофорную активность, не обладают избирательным действием в отношении мембран митохондрий, что способствует возникновению токсического эффекта на сердечно-сосудистую систему, ЦНС и печень, а также приводит к гипертермии.

Основной стратегией разработки лекарственных препаратов на основе митохондриальных разобщителей является модификация уже существующих молекул с целью повышения их липофильности, что снижает токсичность и увеличивает таргетность, но при этом не уменьшает эффективность разобщения.

В данной работе был синтезирован ряд производных на основе холестерина и изучены их биологические свойства.

Список литературы

[1] Elizabeth S. Childress, Stephanie J. Alexopoulos, Kyle L. Hoehn, Webster L. Santos // Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 61. P. 4641-4655.

Циклометаллированные комплексы рутения(II) с различными арилазолами и 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридином

Лаврова М.А.[1], Мишуринский С.А.[1], Верзун С.А.[1], Быцкевич Ю.М.[1], Елин А.Д.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: maryapril05@mail.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют большую область применения в качестве фотосенсибилизаторов засчет интенсивного поглощения солнечного света. Большой исследовательский интерес к данным соединениям вызвали их рекордные показатели эффективности в солнечных элементах Гретцеля. В стандартных красителях для этих ячеек в качестве антенных лигандов используются изотиоцианаты, в связи с чем комплексы неустойчивы.

Введение циклометаллированного лиганда вместо изотиоцианатных одновременно повышает кинетическую и термодинамическую стабильность комплексов, и вносит существенные изменения в электронную структуру красителя, что сказывается на его свойствах. Поэтому важной задачей остается разработка подходов к дизайну комплексных соединений для направленного изменения электронной структуры красителя.

Лиганды класса арилазолов являются идеальными с точки зрения изучения электронных эффектов благодаря своей синтетической доступности, большому выбору вводимых заместителей в разные фрагменты лиганда, доступу к расширению сопряженной системы и введению в нее различных гетероатомов.

В нашей работе мы сосредоточились именно на модификации антенного лиганда. В качестве якорного лиганда выбран диметиловый эфир 4,4`-дикарбокси-2,2-бипиридина (рис. 1). Эфир в составе комплекса можно легко гидролизовать, что не влечет за собой значительного изменения свойств комплексов.

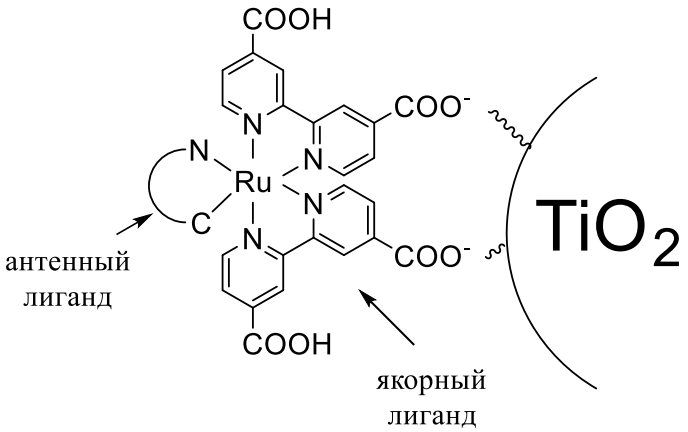


Рис. 1. Структура фотосенсибилизатора

Фотохимическое гидроксиазидирование стиролов

Лапшин Д.А. [1], Крылов И.Б.[1], Терентьев А.О. [1], Козлова Е.А.[2]

[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: lapshin793@mail.ru

Реакции присоединения по кратной связи стиролов являются крайне эффективным способом создания двух новых связей углерод-функциональная группа. При использовании такого подхода происходит введение введение сразу двух групп в молекулу в одну стадию. Таким образом, увеличивается атомная эффективность синтеза, сокращается число стадий и уменьшается количество отходов. Одними из перспективных с точки зрения зеленой химии являются реакции, протекающие под действием видимого света. Однако, лишь малое количество органических соединений способно эффективно поглощать видимый свет и тем самым начинать фотохимическую реакцию. Поэтому для эффективного протекания таких процессов необходимо использовать фотокатализатор.

Часто в химических превращениях с участием видимого света применяются гомогенные фотокатализаторы на основе драгоценных металлов, таких как рутений и иридий. Значительно менее распространено применение гетерогенных фотокатализаторов. Гетерогенные фотокатализаторы имеют ряд преимуществ над гомогенными, среди которых низкая себестоимость, простота синтеза, возможность допирования другими соединениями в процессе синтеза. Несмотря на широкую изученность применения гетерогенных фотокатализаторов в органическом синтезе, в этой теме остаются белые пятна. Так, на данный момент, не существует примеров применения гетерогенных фотокатализаторов для внедрения азидного фрагмента в органические молекулы.

В данной работе была осуществлена реакция гидроксиазидирования стиролов под действием видимого света в присутствии каталитической системы на основе гетерогенного фотокатализатора (Рис. 1.).

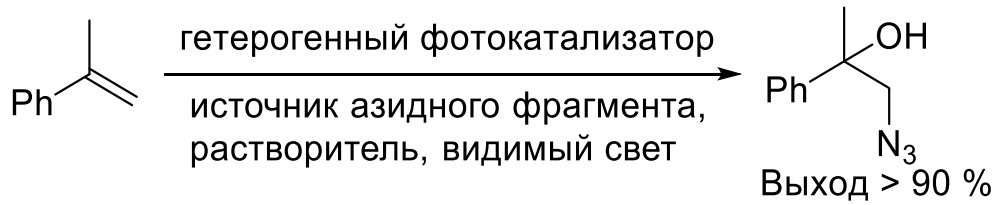


Рис. 1. Схема реакции фотохимического гидроксиазидирования стиролов.

Донорно-акцепторные алкены и циклопропаны в синтезе производных изоиндолина

Лебедев Д.С.[1,3], Шорохов В.В.[1,2], Трушков И.В.[2], Иванова О.А.[1,2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, , Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[3]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: 1733192@bk.ru

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) и метилциннаматы, содержащие бромметильный фрагмент в *орто*-положении ароматического заместителя являются легкодоступными полифункциональными соединениями, обладающими несколькими электрофильными центрами. Эти строительные блоки обладают широкими возможностями для дальнейшего взаимодействия с моно- и полинуклеофильными реагентами, являясь перспективными субстратами для синтеза биологически активных молекул, содержащих в своей структуре фрагменты бензодиазепинона [1] и изоиндолина [2].

В данной работе было показано, что взаимодействие *орто*-(бромметил)арилзамещенных ДАЦ **1** с различными первичными аминами (анилинами, бензиламинами, алифатическими аминами) при нагревании в ацетонитриле в присутствии карбоната калия приводит с высокими выходами к получению замещенных изоиндолинов **3a-m** [3]. Кроме того, был разработан эффективный метод синтеза тетрациклических 7*a*,12-дигидро-5*H*-бензо[2,3][1,4]диазепино[7,1-*a*]изоиндол-6(7*H*)-онов **4a-h**, основанный на взаимодействии *орто*-(бромметил)циннаматов **2** с различными *орто*-арилидендиаминами.

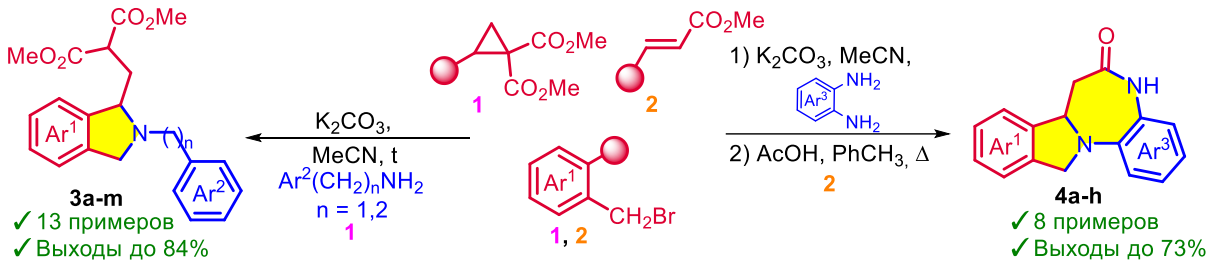


Рис.1 Схема синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-20095).
Работа выполнена при поддержке ЦАРС в рамках Конкурса «Научная инициатива».

Список литературы

[1] Horton D.A., Bourne G.T., Smythe M.L. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 893-930.
[2] Csende F., Porkolab A. // *Pharma Chem.* 2018. V. 10. P. 43-50.
[3] Shorokhov V.V., Lebedev D.S., Boichenko M.A., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., Ivanova O.A. // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2023. V. 59. P. 54-62.

Дизайн структуры и синтез потенциальных *native-like* ингибиторов индоламин-2,3- диоксигеназы и триптофана-2,3-диоксигеназы

Леонова В.Б.[1], Тихонов С.И.[1], Грин М.А.[1]
[1]*МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия*
E-mail: vermileona@gmail.com

Ферменты индоламин-2,3-диоксигеназа (IDO1) и триптофан-2,3-диоксигеназа (TDO) играют ключевую роль в метаболизме триптофана (TRP) и производстве иммуносупрессивных метаболитов, таких как кинуренин (KYN). Повышенная активность этих ферментов способствует подавлению противоопухолевого иммунного ответа и устойчивости к различным видам терапии, включая ингибиторы CTLA-4 и PD-1/PD-L1. Создание селективных ингибиторов IDO1 и TDO является перспективным направлением в иммунотерапии рака. Известные ингибиторы IDO1 – индоксимод и эпакадостат – находятся на разных стадиях клинических испытаний. [1]

В ходе данного исследования был проведен дизайн и синтез потенциальных *native-like* ингибиторов IDO1/TDO. Были разработаны структуры на основе Nα-Boc-триптофана, содержащие этиламиды в δ1-положении триптофана. По результатам молекулярного докинга были отобраны структуры, для которых было обнаружено взаимодействие с гемом (рис. 1).

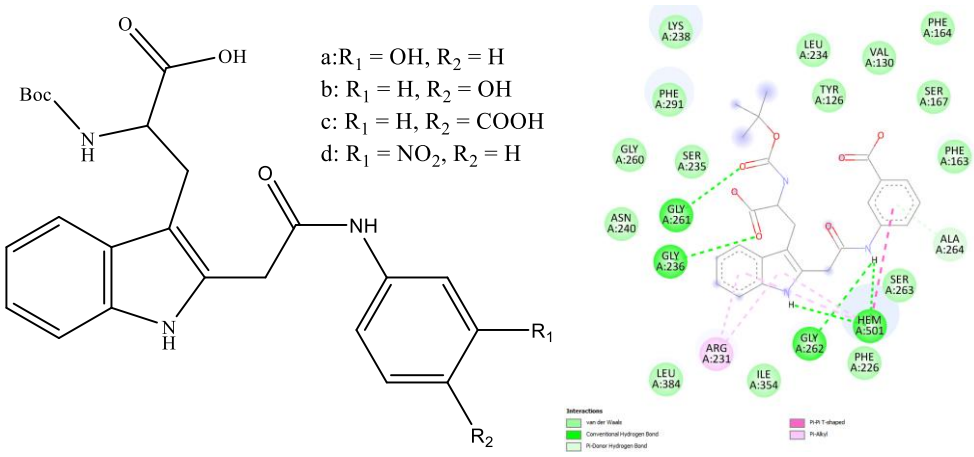


Рис 1. Слева. Лидерные соединения. Справа. 2-D диаграмма соединения (c).

Была разработана модельная реакция оценки взаимодействия молекулы с гемом, по результатам, которой лидерные соединения также показали наличие этих взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ №075-00701-24-07 от 03.04.2024; FSFZ-2024-0013).

Список литературы

[1] Prendergast G. C. et al. Discovery of IDO1 inhibitors: from bench to bedside //Cancer research. – 2017. – Т. 77. – №. 24. – С. 6795-6811.

Синтез и исследование свойств комплексов 3d-металлов с диаминоглиоксимом

Лисюткин А.Д.[1,2], Коннов А.А.[1], Ферштат Л.Л.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*
Москва, Россия
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,*
Москва, Россия
E-mail: Lisyutkin.anton@gmail.com

В процессе изучения применения комплексных соединений в химии высокоэнергетических веществ был синтезирован ряд комплексов диаминоглиоксима с ионами меди и никеля. Соли Cu(II) и Ni(II) добавлялись в водные растворы диаминоглиоксима (DAG). Изменение условий реакции позволило получить ряд комплексов с разным пространственным строением и различными анионами.

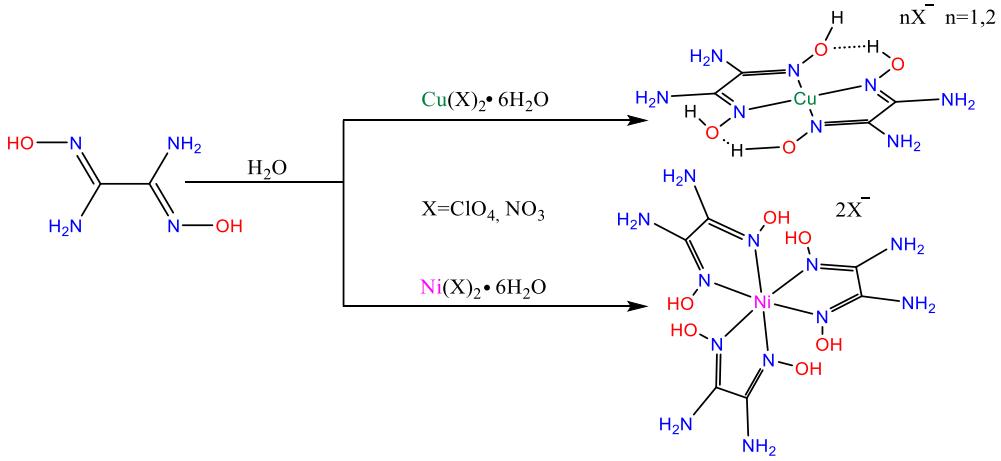


Рисунок 1. Общие схемы реакций

Полученные комплексные соединения обладают большим содержанием кислорода и высокой термостабильностью, в процессе их разложения выделяется теплота. Структуры соединений были доказаны методами РСА и ИК-спектроскопии. Дополнительно соединения были исследованы методом ДСК.

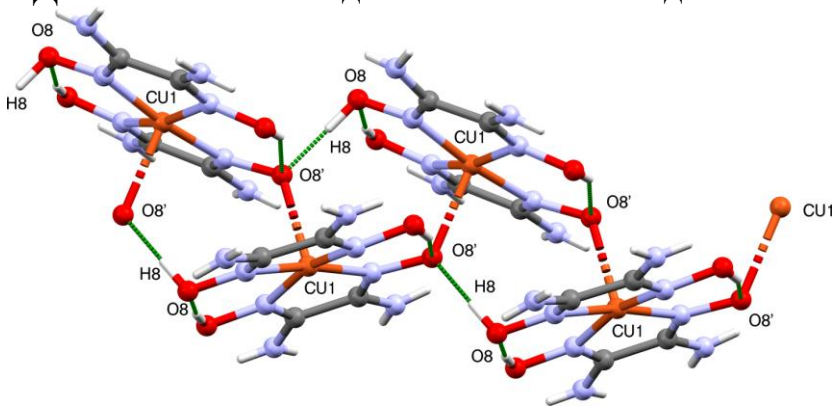


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки соединения $Cu(DAG)_2ClO_4$

Синтез гетероциклических водорастворимых производных этеркаина для управляемой светом местной анестезии

Лихобабина Д.А.[1], Ноев А.Н.[2], Суворов Н.В.[1], Грин М.А.[1]
[1]*РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*МНИОИ им. П.А. Герцена - филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, Москва, Россия*
E-mail: syrinda@mail.ru

Широко применяемые местные анестетики, несмотря на эффективность в купировании боли, имеют побочные эффекты. Фотофармакология предлагает способ снизить их, управляя терапевтическим эффектом с помощью света. Примером использования такого подхода является управляемый светом местный анестетик этеркаин [1], который, однако, обладает ограниченной растворимостью. Растворимость в воде является ключевым свойством молекул, влияющим на их химико-биологические свойства. Одним из способов увеличения водорастворимости фотофармакологических агентов на основе азобензола является биоизостерная замена одного из фенильных колец в структуре молекулы на гетероцикл.

Целью данной работы было получение ряда гетероциклических водорастворимых производных этеркаина.

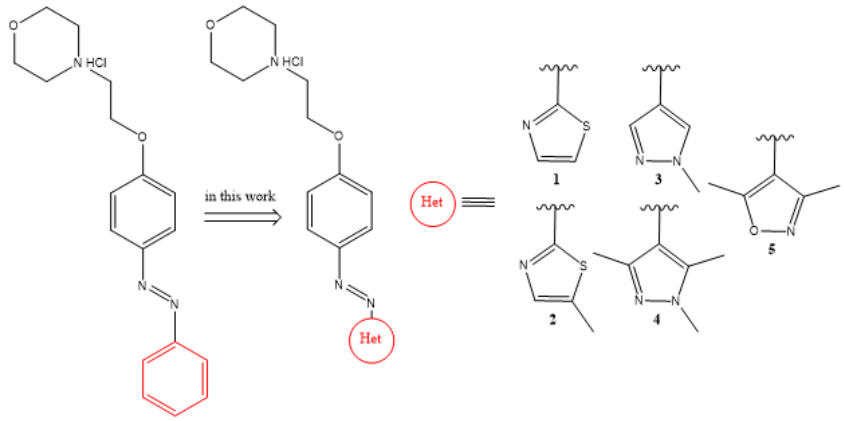


Рис. 1. Гетероциклические производные этеркаина.

В ходе работы впервые были получены тиазол- (**1**), 5-метилтиазол- (**2**), 1-метилпиразол- (**3**), 1,3,5-триметилпиразол- (**4**), 3,5-диметилизоксазол-содержащие производные этеркаина (**5**). Соединения **1** и **3** показали самые высокие значения водорастворимости (>100 мг/мл), а соединение **2** самое низкое – 6 мг/мл, что сопоставимо со значением водорастворимости для этеркаина [1].

Список литературы

[1] Noev, A. et al. //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23. – №. 10. – С. 5352

Синтез и исследование противоопухолевой активности полизамещённых производных тиофена

Лобанов В.В., Казакова Е.С.
ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии»,
Москва, Россия.
E-mail: vladislav.lobanow2015@ya.ru.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) на 2020 год рак является вторым (10 млн. смертей) по смертоносности неинфекционным заболеванием после сердечно-сосудистых [1]. Разработка лекарств, селективно действующих на биомишени, имеющиеся только в раковых клетках, является ключом к уменьшению побочных эффектов и актуальной задачей современно медицинской химии. В этой связи целью данной работы стали синтез и исследование биологической активности ингибиторов протеинкиназ (ПК) на основе 2-аминотетрагидробензотиофенового хемотипа (Схема 1).

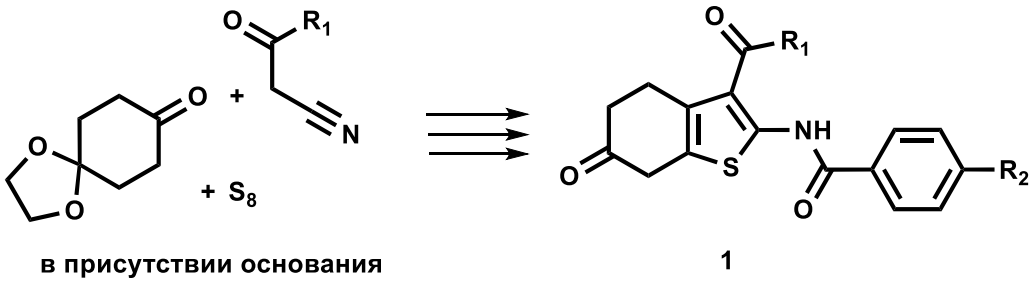


Схема 1. Структура ингибиторов ПК.

В ходе получения целевых тиофенов структуры **1** (сложные эфиры и амиды с различными заместителями R_1) было исследовано влияние различных факторов на протекание реакции Гевальда, ключевой стадии синтетической схемы. Модифицированная методика стадии циклизации позволила значительно увеличить выход и чистоту получаемых веществ.

Установлено, что производные тиофенов **1** обладают высокой селективной ингибирующей активностью в отношении FLT3 киназы, выраженной противоопухолевой активностью *in vitro* на ряде клеточных линий. Будут проведены углубленные исследования для выявления соединений лидеров, установления SAR закономерностей и эксперименты *in vivo*.

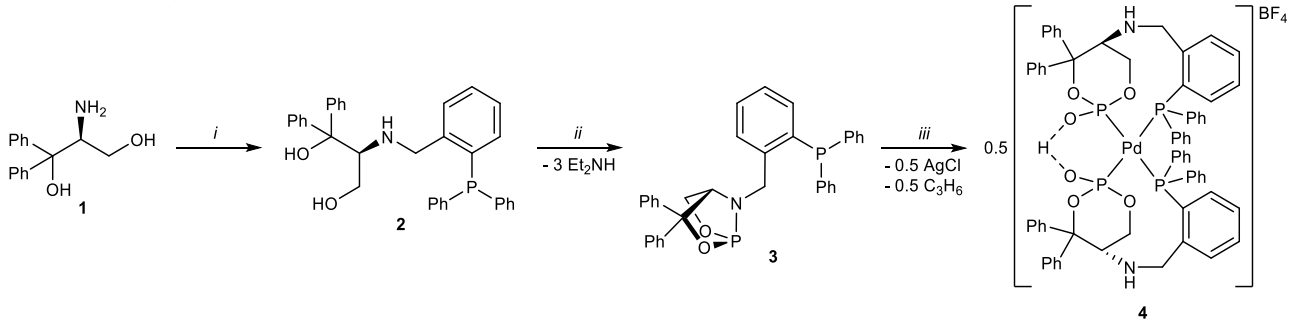
Список литературы

[1] Сайт Всемирной организации здравоохранения - https://www.who.int/ Статья: «World Health Statistics 2023». // ссылка: https://www.who.int/data/stories/world-health-statistics-2023-a-visual-summary/.

P, P'-бидентатный бициклоамидофосфит в координации и катализе

Луканьков А.И.[1], Чучелкин И.В.[1], Сухова Е.И.[1]
[1]*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия*
E-mail: alukankov-a@yandex.ru

В соответствии представленной схемой синтеза был получен катионный комплекс $[Pd(\mathbf{L})_2]BF_4$.



Реагенты и условия: *i*. 1) 2-(дифенилфосфанил)бензальдегид, CaSO4, MeOH; 2) NaBH4, MeOH; 3) HCl (конц.), NaOH; *ii*. P(NEt2)3, MePh; *iii*. [Pd(allyl)Cl]2 (0.25 эквив.), AgBF4 (0.5 эквив.), H2O, ТГФ.

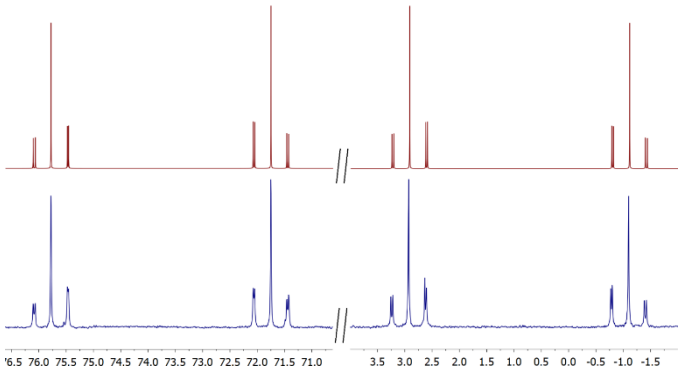
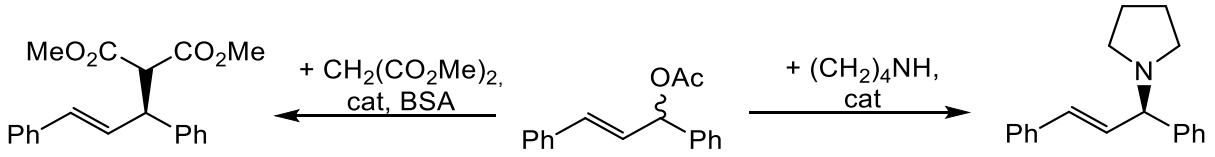


Рисунок 1. AA'XX' спиновая система на симулированном (сверху) и зарегистрированном (снизу) $^{31}P\{^1H\}$ спектрах комплекса **4**.

Для каталитического тестирования были привлечены модельные реакции Pd-катализируемого энантиоселективного аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 46% *ee*) и пирролидином (до 24% *ee*).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01172).

Алкилирование 5-R-сульфонил-1*H*-тетразолов

Лукина В.А., Ниязов М.Г., Тищенко Е.А., Мызников Л.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vu_lu_2002@list.ru

Тетразолы, содержащие сульфонильную или сульфинильную группу в 5-ом положении гетерокольца, являются пусть и мало изученными, но обладающими значительным синтетическим потенциалом, соединениями. Так, они могут быть использованы для синтеза разнообразных соединений.

Широко известно, что 5-R-сульфанил-1*H*-тетразолы могут вступать в реакцию алкилирования. В то же время реакция с 5-R-сульфонил-1*H*-тетразолами так и остается неизученной.

Алкилирование – один из наиболее простых способов синтеза разнообразных по строению замещенных тетразолов, получение которых невозможно другими методами [1]. До сих пор актуальной задачей является разработка эффективных и селективных методов синтеза 2-замещенных и 2,5-дизамещенных тетразолов.

Мы изучили реакцию алкилирования на примере взаимодействия 5-метилсульфонил-1*H*-тетразола с бензилбромидом (Рис. 1).

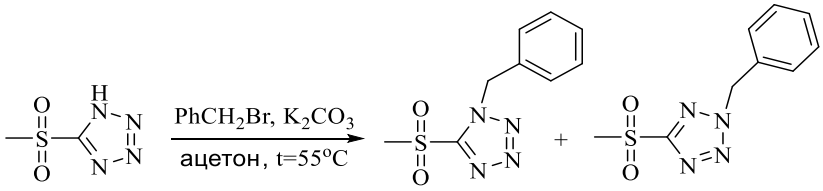


Рис. 1. Алкилирование 5-метилсульфонил-1*H*-тетразола в щелочной среде

И 5-алкилтиотетразолы, и 5-алкилсульфонил тетразолы при взаимодействии с бромистым бензилом в щелочной среде дают смесь 1- и 2-изомеров в соотношении 1:2 соответственно.

В тоже время взаимодействие сульфонил тетразолов с трет-бутиловым спиртом, и аналогичных сульфанил тетразолов, в среде хлорной кислоты приводят к исключительно 2-изомеру (Рис. 2).

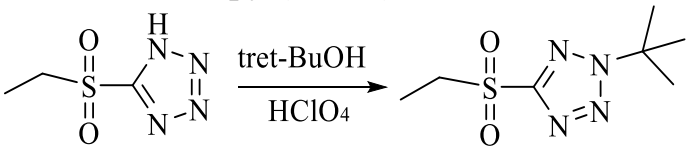


Рис. 2. Алкилирование 5-этилсульфонил-1*H*-тетразола в кислой среде

Несмотря на то, что сульфонильная группа является подвижной, она выдерживает сильно кислую среду и продукт реакции получается с хорошим выходом.

Список литературы

[1] Колдобский, Г.И. Тетразолы / Г.И. Колдобский, В.А. Островский // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – №10. – С. 847 – 865.

Нитрозильный комплекс железа с 5-(3-пиридил)-4H-1,2,4-триазол-3-тиолилами как перспективный противовоспалительный агент

Мазина Л.М.[1], Покидова О.В.[1,2], Руина К.С.[1], Санина Н.А.[1,2,3]
[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Россия*
E-mail: lmazina97@yandex.ru

Воспаление является одним из основных факторов, способствующих возникновению различных заболеваний [1]. Нитрозильный комплекс железа (НКЖ) с 5-(3-пиридил)-4H-1,2,4-триазол-3-тиолилами [2] самопроизвольно генерирует NO и может стать хорошей альтернативой нестероидным противовоспалительным препаратам (НПВП), демонстрирующим кардиотоксическое и гастротоксическое действие [3]. Основной терапевтической мишенью НПВП является циклооксигенеза-2 (ЦОГ-2), фермент, экспрессия которого индуцируется началом воспалительных реакций. По ингибированию ее функций можно оценивать противовоспалительный потенциал соединений. При изучении класса НКЖ важную роль играют альбумины, с которыми комплексы связываются, стабилизируются и транспортируются до терапевтических мишеней. Цель данной работы – исследование влияния комплекса на ферментативные мишени - ЦОГ-2, растворимую гуанилатциклазу (рГЦ) и аденилатциклазу (АЦ), а также изучение его распада в модельной биологической системе с сывороточным альбумином.

Установлено, что НКЖ оказывает ингибирующий эффект на ЦОГ-2 (торможение на 88% в 0,1 мМ комплекса) и повышает содержание циклических нуклеотидов в гомогенате сердца (в концентрациях комплекса 0,1 мМ и 0,01 мМ). В системе с альбумином за время смешивания наблюдается образование высокомолекулярного продукта. Белок оказывает влияние на NO-донорную активность комплекса, в его присутствии генерация NO протекает в 3 раза медленнее. Таким образом, данное соединение рекомендовано для дальнейших исследований в качестве перспективного противовоспалительного агента.

Работа выполнена по теме государственного задания, № 124020500019-2.

Список литературы

[1] Nathan C., Ding A. // Cell., 2010. Vol. 140, № 6. P. 871–882.
[2] Sanina N.A., et. al. // Inorganica Chim. Acta., 2021. Vol. 527, P. 120559.
[3] Леонова М.В. // Cons. Medicum. 2019. Vol. 21, № 10. P. 107–116.

Изучение химических свойств и способов модификации структуры биметаллических комплексов $PdM(OAc)_4$

Макаревич Ю.Е.[1,2], Сосунов Е.А.[1,2], Якушев И.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: jul.mcr@yandex.ru

Гетерометаллические карбоксилатно-мостиковые комплексы палладия $[Pd(OOCMe)_4M]$ применяются в качестве предшественников нанесенных катализаторов с заданным соотношением металлов [1]. Ацетатные комплексы обладают малой растворимостью в неполярных растворителях, однако, было обнаружено, что реакция обмена на другие карбоксилаты позволяет не только управлять растворимостью соединений в органических растворителях, но и вводить дополнительный металл в состав комплексов с помощью применения металлосодержащих карбоновых кислот (рис.1), [2]. Другим способом конструирования комплексов может быть использование заранее приготовленного соединения $[(phen)Pd(OOCMe)_2]$, который выступает в качестве бидентантного O- или N- донорного лиганда по отношению к гетерометаллическим комплексам. Выявлено, что биметаллические карбоксилатные комплексы палладия(Ⅱ) легко вступают в реакции комплексообразования с подходящими лигандами (2-фенилпиридин, азобензол), образуя монометаллические биядерные комплексы палладия (рис.2)[3]

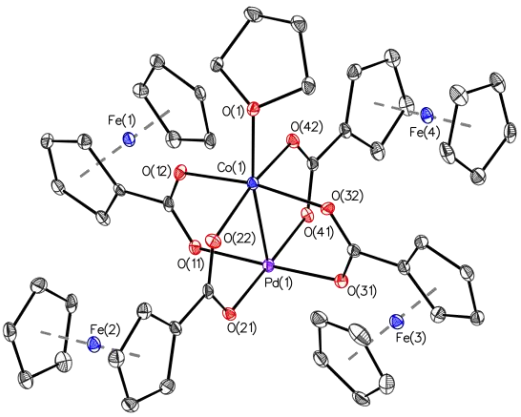


Рис. 1. Новый полиметаллический комплекс

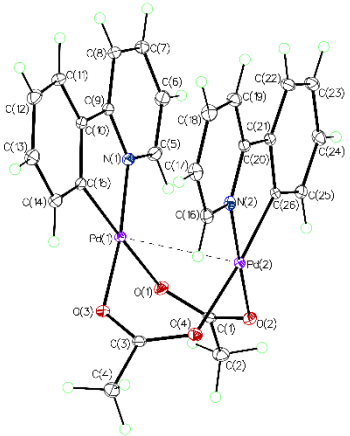


Рис. 2. Биядерный комплекс палладия

Список литературы

[1] Стахеев А.Ю., Варгафтик М.Н., Якушев И.А. и др. // Кинетика и катализ 2016. Т. 57. С. 865-873
[2] Yakushev I. et al. // Mendeleev Communications. 2023. Vol. 33. P. 487-490.
[3] Макаревич Ю.Е., Огаркова Н.К., Сосунов Е.А. и др. // Журнал неорганической химии 2023. Т. 68. С. 12-44-1254.

Оценка биологической активности продуктов взаимодействия 2-((2-замещенных-9-ил)тио)-1-арилэтан-1-онов с гидразином и изониазидом

Маркова Ю.А.[1], Кудрявцева Т.Н.[2], Климова Л.Г.[3]
[1, 2]Курский государственный университет, Курск, Россия
[3]Курский государственный медицинский университет, Курск, Россия
E-mail: julia14.02.03@mail.ru

Известно, что, гидразоны ряда карбонильных соединений применяются в качестве биологически активных соединений [1]. Поэтому представляло интерес исследовать биологическую активность ряда соединений предполагаемых в результате реакции 2-((2-замещенных-акридин-9-ил)тио)-1-арилэтан-1-онов с азотистыми основаниями, такими как гидразин и изониазид (рис. 1).

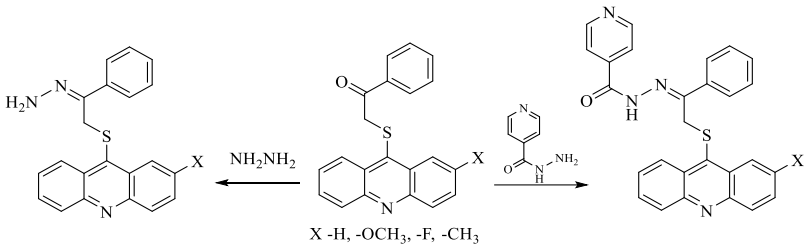


Рис.1 Схема реакции взаимодействия 2-((2-замещенных-акридин-9-ил)тио)-1-арилэтан-1-онов с азотистыми основаниями

Биологическую активность предполагаемых соединений прогнозировали при помощи веб-ресурса PASS Online PASS (Predictionof Activity Spectra for Substances), позволяющего анализировать зависимость «структура–активность». Результаты виртуального скрининга показали, что с высокой вероятностью продукты взаимодействия 2-((2-замещенных-акридин-9-ил)тио)-1-арилэтан-1-онов с гидразином и изониазидом могут проявлять активность по отношению к микобактериям вызывающим туберкулез, также обладают противовирусной и противоопухолевой активностью, некоторые соединения показывают наличие активности к короновирусу с респираторным синдромом.

Синтез соединений был нами осуществлен путем взаимодействия 2-((2-замещенных-акридин-9-ил)тио)-1-арилэтан-1-онов с гидразином и изониазидом в кислой среде без нагревания, их структура подтверждена физико-химическими методами. Таким образом, получены производные акридина, которые могут представлять интерес в качестве новых биологически активных соединений.

Список литературы

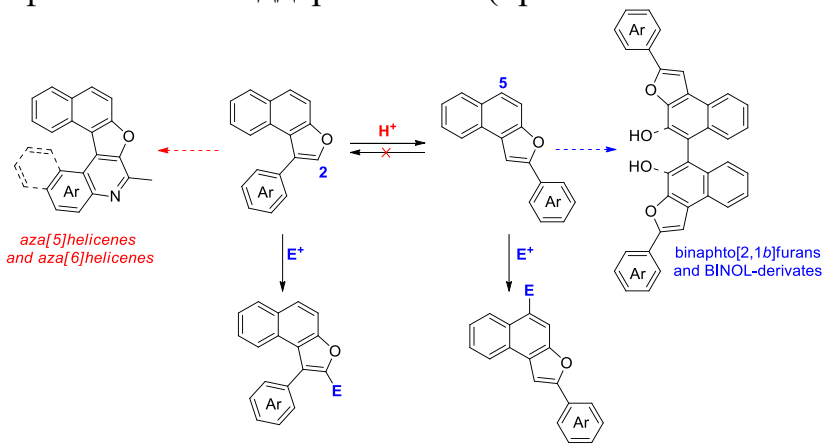
1. Majumdar P. et al. //Chemical reviews. – 2014. – Т. 114. – №. 5. – P. 2942-2977.

Переключение региоселективности кислотно-катализируемых реакций арилнафто[2,1-b]фуранов через [1,2]-арильный сдвиг: удобный доступ к функциональным материалам.

Мекеда И.С.,[1,2] Сметанин Г.Д.,[1,2] Балахонов Р.Ю.,[1] Захаров А.В.,[1] Ширинян В.З.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail:mekeda.i@bk.ru

1,2-Арильный сдвиг является важной сигматропной перегруппировкой, широко используемой в органическом синтезе. Данная перегруппировка позволяет редактировать органические молекулы в одну стадию с образованием структур с новыми свойствами и прикладными характеристиками.

В ходе данной работы был исследован процесс [1,2]-арильного сдвига в ряду арилнафто[2,1-*b]*фуранов и разработаны эффективные синтетические протоколы для получения каждого изомера. Изучение химических свойств полученных соединений показало, что региоселективность кислотно-катализируемых реакций для этих структурных изомеров сильно отличается. Для 1-арилнафто[2,1-*b*]фуранов эти превращения протекают по фурановому кольцу, тогда как для 2-арилнафто[2,1-*b*]фуранов более предпочтительным является положение 5 в нафталиновом фрагменте [1]. Полученные результаты открывают возможности использования арилнафто[2,1-*b*]фуранов для получения различных функциональных материалов. В частности, нами было продемонстрировано, что 1-арилнафто[2,1-*b*]фураны являются эффективной платформой для получения флуоресцентных азагелиценовых структур [2], а 2-арилнафто[2,1-*b*]фураны – удобным скаффолдом для синтеза фурановых аналогов BINOL. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-01123).



Список литературы

[1] Mekeda I.S., Balakhonov R.Yu., Shirinian V.Z // Organic and biomolecular chemistry. 2024. V. 22. P. 7715-7724.
[2] Balakhonov R.Yu., Mekeda I.S., Shirinian V.Z. // Advanced synthesis and catalysis. 2023. V. 365. P. 3690-3703.

Эффективный способ синтеза 2-метил-3-бутин-2-ола

Мелихова М.А., Буракова П.А., Костикова Н.А., Антонова М.М.
Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия
E-mail: dir@gosniiokht.ru

В настоящей работе нами выявлены основные факторы, влияющие на синтез 2-метил-3-бутин-2-ола, который находит применение при получении изопрена, витаминов А и Е, фармацевтических препаратов и душистых веществ [1]. Наиболее привлекательным и перспективным методом получения карбинола представляется алкинольный синтез - катализируемое основаниями присоединение, известное как реакция Фаворского (рис. 1) [2].

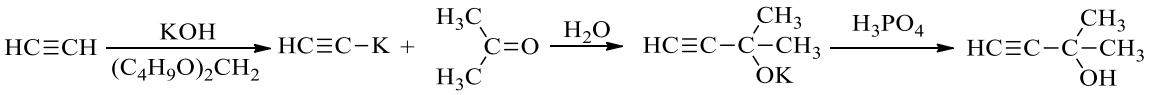


Рисунок 1. Схема синтеза 2-метил-3-бутин-2-ола

Синтез осуществляли путем взаимодействия ацетона и ацетилена в суперосновной системе гидроксид калия/дибутоксиметан. Дибутоксиметан получали на основе н-бутанола, и в связи с его нерастворимостью в воде в отличие от других полярных апротонных растворителей описанных ранее, возможно его повторное использование.

Установлено, что на стадию взаимодействия ацетилинида калия с ацетоном существенное влияние оказывают скорость дозирования ацетона, и температура проведения процесса. В противном случае наблюдается протекание побочных реакций конденсации. Максимальный выход продукта достигается при температуре реакции не превышающей -10 °С. 2-Метил-3-бутин-2-ол получен с выходом 80,0 % и содержанием основного вещества 98,7 %.

Список литературы

[1] Шнайдман Л.О. // Производство витаминов. 1973. С.24-26.
[2] Трофимов, Б. А. // Ацетилен: Новые возможности классических реакций. 2007. – Т. 6. С. 550-570.

Арилирование изоцианидов иодониевыми солями в условиях фоторедокс катализа

Метальникова Н.М.[1], Антонкин Н.С.[1]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
E-mail: nmm12@tpu.ru

Многие природные соединения содержат в своей структуре амидную группу. Кроме того, большое число лекарственных соединений также относятся к классу амидов, что делает поиск методов образования данной функциональной группы важной задачей органической и медицинской химии.

Основным подходом к синтезу амидов является взаимодействие органической кислоты или её производного с амином, несмотря на это разработка новых синтетических процедур остается актуальной. Так, группой Jiang [1] был открыт метод синтеза *N*-замещённых амидов через образование C-C связи в реакции арилирования изоцианидов. В литературе в основном описаны подходы образования амидов из изоцианидов за счет металл-катализируемого арилирования при повышенных температурах [2]. Недавно были разработаны более мягкие фотокаталитические методы синтеза, обладающие рядом недостатков из-за низкой активности арилирующих агентов [3]. В то же время иодониевые соли –имеющие потенциал применения в фотокаталитических превращениях как активные арилирующие агенты, практически не изучены в реакциях с изоцианидами.

В ходе данной работы нами разработан новый подход к фотокаталитическому арилированию изоцианидов иодониевыми солями (Рис. 1), применимость которого апробирована на широком ряде изоцианидов и симметричных иодониевых солей. Кроме того, проведено исследование селективности протекания реакции с несимметричными иодониевыми солями.

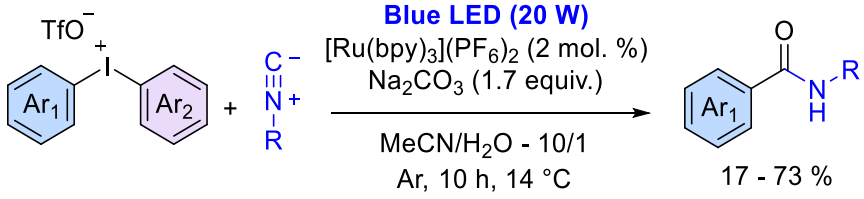


Рис. 1. Схема синтеза амидов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10091).

Список литературы

[1] Jiang H. *et al* // Organic Letters. 2011. V. 13. P. 1028-1031.
[2] Gamba-Sánchez D. *et al* // Advanced Synthesis and Catalysis. 2023. V. 365. P. 4359-4391.
[3] Giustiniano M. *et al* // The Journal of Organic Chemistry. 2020. V. 20. P. 14077-14086.

Синтез *N*-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фенил-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан 2-иминов

Мкртчян С.С., Петров М.Л.
Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sergey02072001@gmail.com

Хорошо известно, что производные камфоры обладают высокой и разнообразной биологической активностью [1]. Вместе с тем, получение ее производных по карбонильной группе достаточно сложно и требует специальных методов для ее активации [2]. Нитроимин камфоры **1**, легко синтезируемый из ее оксима [3], реагирует в мягких условиях с образованием алифатических и ароматических иминов. Мы решили использовать этот способ для синтеза азометинов на основе 4-(аминофенил)-1,2,3-тиадиазолов **2a,b** (рис.1). Реакцию проводили в ацетонитриле и мольном соотношении **1** : **2a,b** 1 : 1.5. Азометины **3a** и **3b** выделяли с помощью препаративной колоночной хроматографии на силикагеле.

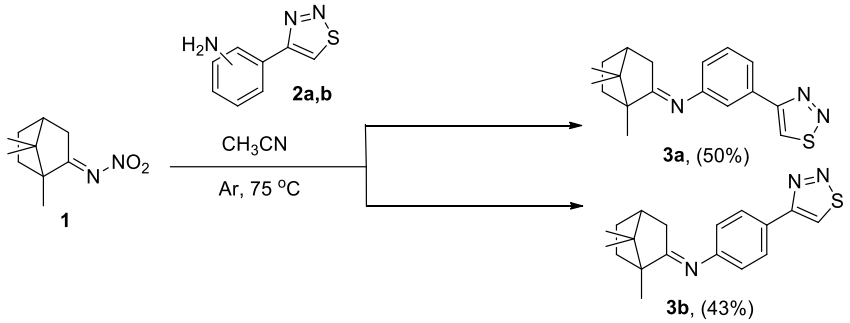


Рис. 1. Схема синтеза *N*-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фенил-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан 2-иминов

Строение полученных иминов было подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии ^{1}H и ^{13}C и масс-спектрометрии. На основании спектральных данных и хроматографической однородности веществ можно утверждать, что они существуют в единственной стерической форме.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (785.00X6019).

Список литературы

[1] João M. S. Cardoso, Soraia I. Guerreiro, Andreia Lourenco, et. al. // Plos one. 2017. V. 12. P. 1-15.
[2] Love, B. E., Ren, J. // The Journal of Organic Chemistry. 1993. V. 58. P. 5556–5557.
[3] Emerson T. da Silva, Adriana M. Moraes, Adriele da S. Araújo, Marcus V. N. de Souza // Org. Synth. 2018. V. 95. P. 192-204.

Медь (II) – катализируемое фосфорилирование енолацетатов

Монин Ф.К.[1,2], Будников А.С.[1], Крылов И.Б.[1], Терентьев А.О.[1]
[1] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: fedor.k.monin@gmail.com

Образование связей углерод-фосфор является важной задачей в ключевых областях современной химии в связи с многочисленными применениями фосфорсодержащих соединений в медицине, биологии, агрохимии, органическом синтезе и материаловедении [1].

Среди фосфорорганических соединений β-кетофосфонаты имеют особое значение, так как широко применяются в синтезе алкенов, α,β-непредельных карбонильных соединений [2], гетероциклов, хиральных β-амино- и β-гидроксифосфоновых кислот [3], а также используются в качестве комплексонов переходных металлов. Классические подходы к синтезу β-кетофосфонатов основаны на реакции Арбузова, ацилировании алкилфосфонатов и гидратации алкинилфосфонатов. Однако эти методы имеют ряд недостатков, включая низкую атомную эффективность, сильные основные или кислотные условия, а также избыток алкилгалогенидов в качестве исходных соединений.

В настоящей работе предложен новый метод синтеза β-кетофосфонатов, основанный на фосфорилировании енолацетатов в присутствии каталитических количеств пентагидрата сульфата меди (II) (Схема 1).

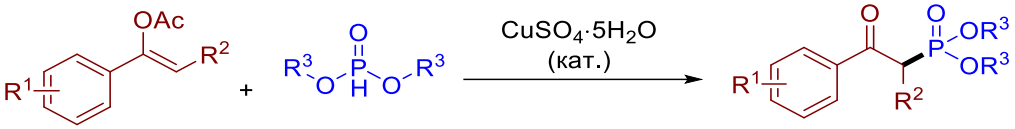


Схема 1. Медь (II) – катализируемое фосфорилирование енолацетатов

Преимущество метода заключается в мягких условиях проведения реакции, а также в доступности исходных енолацетатов, которые могут быть получены из соответствующих кетонов. Разработанный подход позволяет получать целевые β-кетофосфонаты из енолацетатов, содержащих заместители в терминальном положении кратной связи, а также легко масштабируется до граммовых количеств без потери эффективности реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00310).

Список литературы

[1] Hore S., Singh R. P. // Organic & Biomolecular Chemistry. 2022. Т. 20. № 3. С. 498-537.
[2] Wadsworth W. S., Emmons W. D. // Journal of the American Chemical Society. 1961. Т. 83. № 7. С. 1733-1738.
[3] Chavez M. A., Vargas S., Suarez A., Alvarez E., Pizzano A. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2011. Т. 353. № 14-15. С. 2775-2794.

Новые производные бензодиазакраун-соединений как потенциальные хелаторы для катионов свинца и висмута

Мосалева С.П.[1,2], Пашанова А.В.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: mosaleva.s@bk.ru

С ростом интереса к таргетной альфа-терапии ввиду все более широкого ее применения появляется необходимость в разработке альтернативных хелатообразующих агентов для ^{212}Pb и $^{212/213}$Bi. Используемые в настоящее время хелаторы **DOTA** и **DTPA** имеют ряд недостатков, таких как медленная кинетика комплексообразования или нестабильность образуемых комплексов. В нашей работе мы синтезировали серию 18- и 21-членных макроциклических хелаторов **BADA-18**, **BADA-21**, **BADPA-18** и **BADPA-21**, которые представляют собой бензодиазакраун-соединения, содержащие дополнительные карбоксильные или пиколинатные функциональные группы. Предположительно, понижение конформационной гибкости макроцикла из-за введения жесткого бензольного фрагмента в структуру, большой размер полости и две хелатирующие группы обеспечат эффективное и прочное связывание крупных катионов свинца и висмута.

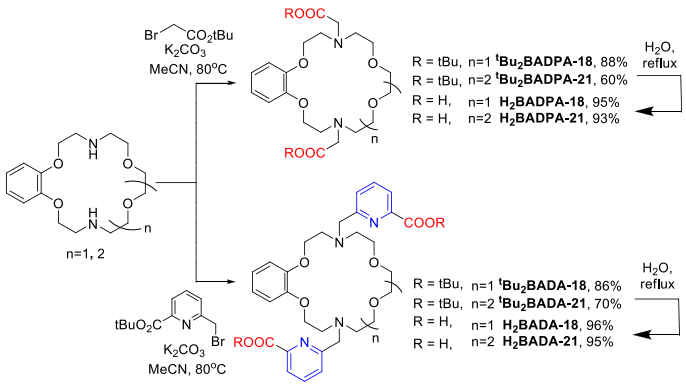


Рисунок 1. Синтез бензодиазакраун-соединений

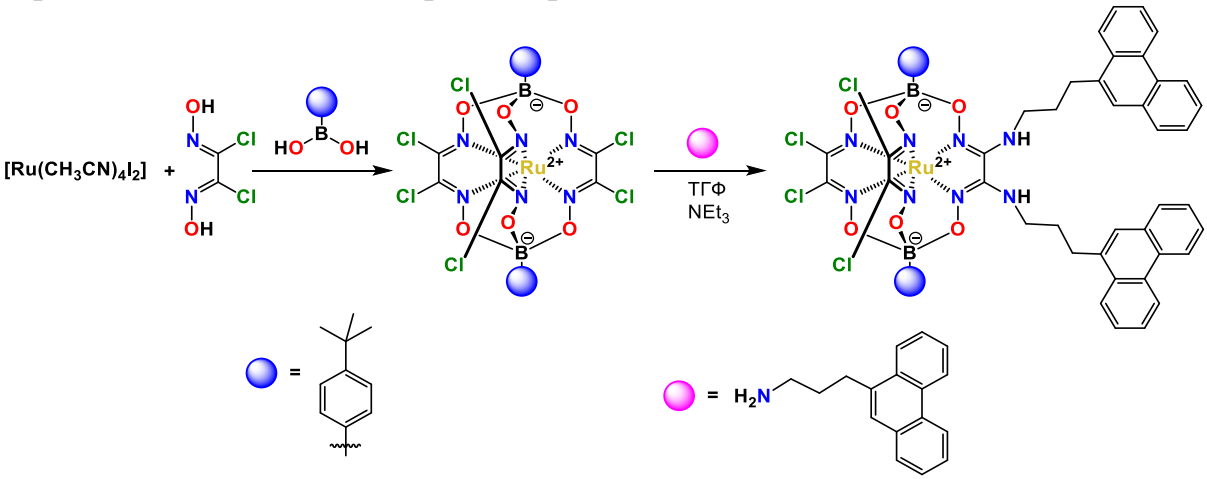
Были проведены эксперименты по мечению радионуклидами свинца и висмута новых лигандов, а также исследование стабильности полученных комплексов в сыворотке крови для оценки возможности их применения в радиофармацевтике. Быстрое комплексообразование в течение 1-2 минут при комнатной температуре, а также высокая кинетическая инертность комплексов **Pb(BADPA-18)**, **Pb(BADPA-21)** и **Bi(BADPA-18)** в биологических средах демонстрируют перспективность новых лигандов для использования в таргетной альфа-терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01270).

Новый подход к синтезу гексахлороклатрохелатов рутения(II) и их реберная функционализация под действием *N*–нуклеофила с терминальной полиароматической группой

Мосов Д.О., Лебедь Е.Г., Чуприн А.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: mosovd@yandex.ru

Получение клатрохелатных трис-дииминатов рутения(II) [1] является серьёзным вызовом для химиков–синтетиков из-за кинетической инертности этого иона 4*d*-металла и его физического ионного радиуса, который плохо соответствует полости квазиароматического макробициклического лиганда. Нами предложен простой и удобный синтетический подход к получению реакционноспособных гексахлороклатрохелатов рутения(II) – производных слабодонорного дихлороглиоксима, исходя из сольвато-комплексов $[Ru(CH_3CN)_4Cl_2]$ и $[Ru(CH_3CN)_4I_2]$. Эти источники ионов Ru^{2+} постадийно получали из соли $RuCl_3OH$. Их использование позволяет как увеличить выход целевых макробициклических предшественников, так и отказаться от ранее использованых в синтезе высокотоксичных производных сурьмы и свинца [2]. Нуклеофильным замещением борсодержащего гексахлороклатрохелатного предшественника под действием соответствующего *N*–нуклеофила со спейсерным фрагментом был получен дизамещенный реберно-функционализированный клатрохелат рутения(II), содержащий терминальные фенантренильные группы для его эффективной иммобилизации на углеродные материалы как потенциального электрокатализатора реакции выделения водорода $2H^+/H_2$ и ДНК-интеркалятора.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00230).

Список литературы

[1] Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р., Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются, Springer – Граница, 2019.
[2] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. et al. Dalton Trans., 2002, 1203.

Разработка подходов к синтезу новых производных пиридона-2 с фенольными фрагментами

Муминов Р.Ш., Снастина О.В., Кошелев В.Н.
Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: rmuminov23@gmail.com

Фенолы проявляют хорошие антиокислительные свойства, например, ванилин превосходит по своей антиокислительной активности аскорбиновую кислоту [1]. В свою очередь, соединения, полученные на основе производных пиридона-2 способны проявлять широкий спектр биологической активности: противомикробную, противомалярийную, противоопухолевую и т.д [2]. Сочетание фрагмента фенола и пиридона позволяет получать молекулы, обладающие комплексом полезных свойств.

В данной работе были получены производные пиридона-2 с использованием триэтиламина в качестве основания, выход соединения B составил 67%. Повысить выходы целевых соединений и упростить их очистку и выделение позволило проведение реакции в глицерине с добавлением каталитического количества имидазола. Выходы составили 49-87%. Полученные соединения являются перспективными антиокислителями, вследствие объединения в своей структуре фенольного и гетероциклического фрагментов, способных проявлять антиоксидантную активность.

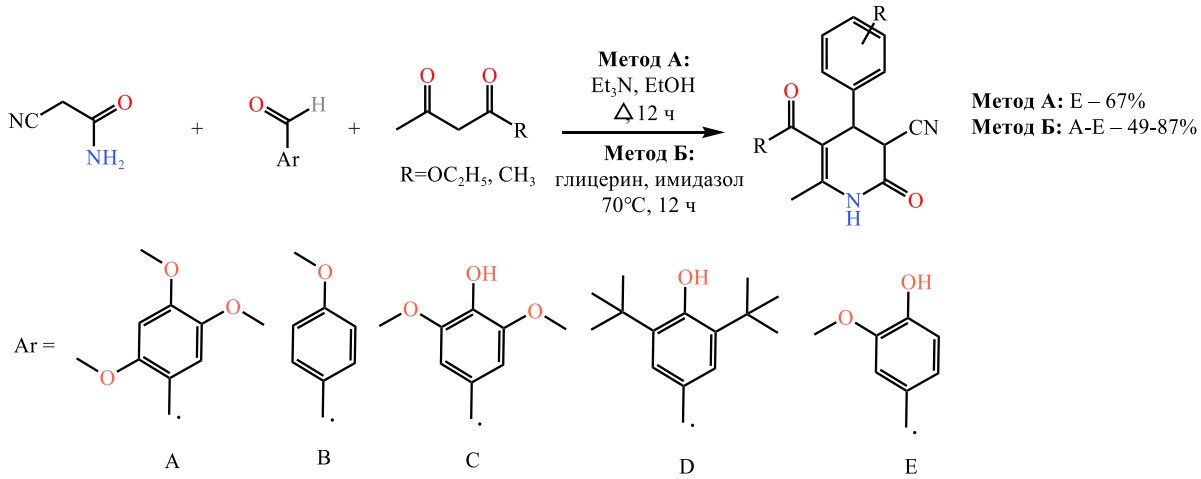


Рис. 1. Схема превращений

Список литературы

[1] Tai A., Sawano T., Yazama F., Ito H // Biochim Biophys Acta. 2011. Т. 1810. № 2. С. 170-177.
[2] Sangwan S., Yadav N., Kumar R., Chauhan S., Dhanda V., Walia P., Duhan A. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2022. Т. 232. С. 114199.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 3-(хинолин-2-илметилен)изоиндолин-1-она и его комплекса бора с диоксоциновым фрагментом

Набасов А.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: kolosaner@mail.ru

Несимметричные аналоги бордипиррометенов представляют огромный интерес для ученых со всего мира благодаря своим великолепным свойствам, а именно интенсивной флуоресценцией как в растворах, так и в твердой фазе, а также увеличенными Стоксовыми сдвигами и временем жизни флуоресценции. Такие свойства позволяют использовать эти соединения в качестве сенсоров, фотосенсибилизаторов, в оптических приборах и т. д.

К перспективными в этом плане соединениям можно отнести и комплексы бора 3-(хинолин-2-илметилен)изоиндолин-1-она, которые проявляют не менее интересные свойства. В продолжение к ряду несимметричных аналогов BODIPY на основе продуктов конденсации фталимидов с хинальдином был синтезирован 13-(хинолин-2-илметилен)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[5,6:7,8][1,4]диоксоцино[2,3-*f*]изоиндол-11-он **1** и его борный комплекс **2.**

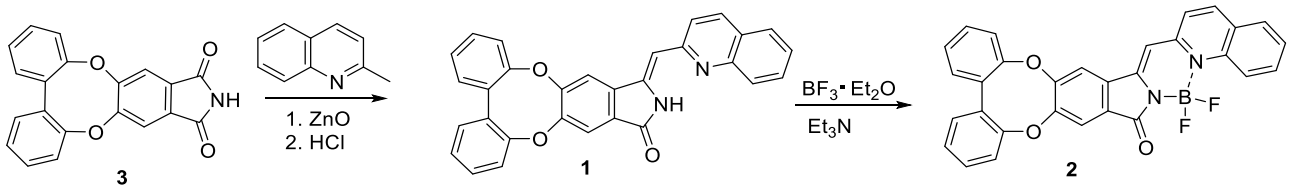


Рис. 1. Схема получения описанных лиганда **1** и комплекса **2**

Синтез соединения **1** осуществляли взаимодействием 11*H*-дибензо[5,6:7,8][1,4]диоксоцино[2,3-*f*]изоиндол-11,13(12*H*)-диона (**3**) в хинальдине в присутствии оксида цинка с последующей обработкой соляной кислотой. Затем был получен борный комплекс **2** путем комплексообразования лиганда **1** с эфиратом трифторида бора в присутствии триэтиламина. Строение и состав соединений подтверждали масс-спектрометрией MALDI-TOF, ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопией.

Были изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений (**1, 2**). Установлено, что комплекс **2** обладает интенсивной люминесценцией с высоким квантовым выходом.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Синтез ультракоротких антимикробных N-ацилзамещенных пептидов

Наметкина А.А., Ясонов В.С., Красникова Н.В., Муссунда Л.Ф-Т.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: anya.nametkina@gmail.com

Поиск новых кандидатов для антибактериальной терапии является постоянным предметом исследований химико-биологической направленности. В этой связи особенное внимание привлекают катионные амфифильные производные пептидов и пептидомиметики с небольшой молекулярной массой (до 600-700 а.е.м.), поскольку они не вызывают резистентности, относительно просты в синтезе, а значит, экономически выгодны, обладают широким диапазоном для варьирования структуры, могут быть высокоактивны и устойчивы по отношению к ферментам [1, 2].

В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу новых производных дипептидов общей формулы, приведенной на схеме 1, с N-концевыми 1-адамантаноильной и 4-метилциклогексаноильной группами и остатками гидрофобных аминокислот (L-фенилаланин, L-валин, L-триптофан), а также глицина. Предварительный отбор структур для синтеза был проведен на основе расчетных величин LogP и LD_{50}. Пептидный синтез осуществлялся стандартными методами на основе CDI и DCC, выходы в которых составили 60-72 %. Чистота и строение всех полученных соединений были подтверждены методами ИК-, ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР спектроскопии.

Для ряда полученных соединений было проведено тестирование антибактериальной активности *in vitro*, показавшее перспективность дальнейших исследований в данном направлении.

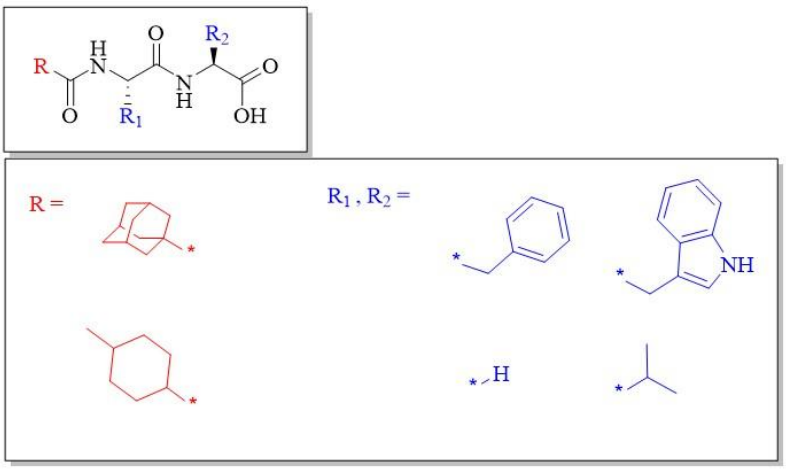


Схема 1. Общее строение получаемых соединений, где R – циклоалканоильная группа, R_1 - остаток L-аминокислоты.

Список литературы

[1] Teng P., Huo D., Nimmagadda A., Wu J. et al. // J. Med. Chem. 2016. Vol. 59. P. 7877-7887.
[2] Panjla A., Kaul G., Chopra S. et al. // ACS Chem. Biol. 2021. Vol. 16. P. 2731-2745.

Литийаренхромтрикарбонилы – нуклеофильные реагенты для С-Н функционализации азинов

Немытов А.И.[1], Егин С.В.[1], Утепова И.А.[1,2], Чупахин О.Н.[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: a.i.nemytov@urfu.ru

Известно, что бензолхромтрикарбонил по своей природе является электрофильным реагентом и ему свойственны реакции с литийорганическими нуклеофилами. С другой стороны, образование π-комплексов хрома с аренами повышает С-Н кислотность атома Н в ароматическом кольце и способствует его мягкому литиированию. Полученные литийаренхромтрикарбонилы были успешно применены в реакциях с простыми С-электрофилами, йодом, триметилхлорсиланом и др.

Ранее было установлено, что азины **2** также подвержены С-Н/С-Li сочетаниям с литийбензолхромтрикарбонилом **1** с образованием соответствующих гетеробиарилов **5** (рис. 1). В настоящей работе были изучены реакции моно-, ди- и триазинов с литийфторбензолхромтрикарбонилом и литий(метоксиметилфенол)хромтрикарбонилом.

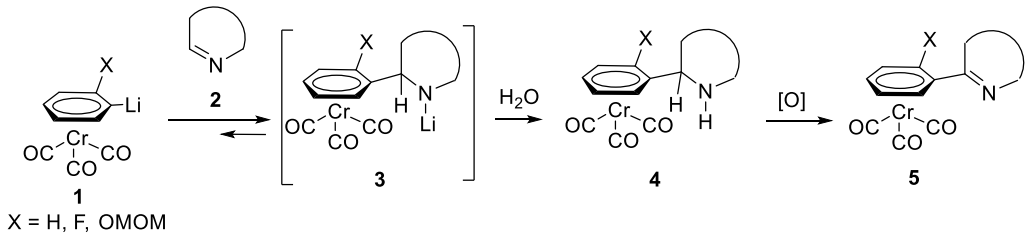


Рис. 1. С-Н функционализация азинов литийаренхромтрикарбонилами

Новые азиниларенхромтрикарбонилы были выделены и охарактеризованы при помощи ИК, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 24-73-00298).

Синтез новых аддуктов реакции Михаэля между метил 5-(2- метокси-2-оксоэтил)-1-(4-(трифторметил)фенил)-1,2,3-триазол-4 карбоксилатом и *N*-замещенными малеимидами

Ким К.А., Непочатый Г.Д.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nepochatyy99@yandex.ru

Азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности 1,2,3-триазолы, знамениты своими фармакологическими свойствами, они встречаются во многих продуктах и являются распространённым компонентом фармацевтических препаратов [1]. Они также важны в области органического катализа, агрохимии и материаловедения. Таким образом, триазолы имеют широкий спектр терапевтического применения и постоянно расширяющийся спектр применения в различных научных дисциплинах.

В данной работе, с помощью реакции Михаэля проводилось объединение 5-(2-метокси-2-оксоэтил)-1-(4-(трифторметил)фенил)-1,2,3-триазол-4-карбоксилата (**3**) и трёх различных *N*-замещенных малеимидов (R: H-, Ph- и Bn-). Исходный триазол **3** был получен путем диазотирования 4-(трифторметил)анилина, его азидирования и последующей конденсации азида **2** с диметиловым эфиром ацетондикарбоновой кислоты. В ходе реакции триазола **3** с H-замещённым малеимидом **4а** преимущественно проходило разложение имида. В случае с Ph- и Bn-малеимидами наблюдалась конверсия 13% и 29% соответственно. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии ^{1}H, ^{13}C и масс-спектрометрии.

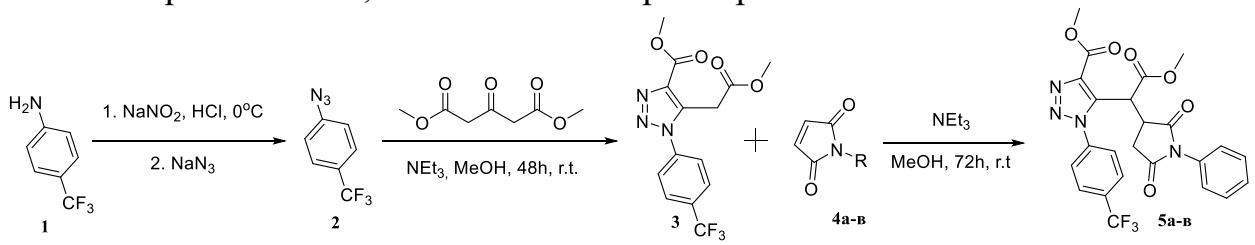


Рис. 1 Схема синтеза аддуктов реакции Михаэля; R=H (а), R=Ph (б), R=Bn (в).

Список литературы

[1] Synthesis methods of 1,2,3-/1,2,4-triazoles: // Front. Chem. 2022. Vol. 10. P. 1–24.

Синтез и реакции 5-R-сульфинил-1*H*-тетразолов

Ниязов М.Г., Лукина В.А., Тищенко Е.А., Мызников Л.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: maks.n1981m@yandex.ru

На сегодняшний день тетразолы, содержащие сульфинильную группу, являются перспективными соединениями в качестве полупродуктов для тонкого органического синтеза. Известно, что N-замещенные сульфинилтетразолы можно получить окислением соответствующих сульфанилтетразолов 34%-ой надуксусной кислотой в среде ацетона при температуре -15ºС. Также в литературе описан синтез сульфинилтетразолов посредством окисления диоксидом хлора [1, 2]. Однако данные методы синтеза имеют ряд недостатков: требуют труднодоступных и токсичных реагентов, низких температур и не позволяют получить N-незамещенные сульфинилтетразолы.

Нами же было обнаружено, что окисление 5-R-сульфанил-1*H*-тетразолов 60%-ным раствором пероксида водорода в среде ацетонитрила в условиях микроволновой активации и температуре 50ºС позволяет получить соответствующие сульфинилтетразолы с хорошими выходами (Рис. 1).

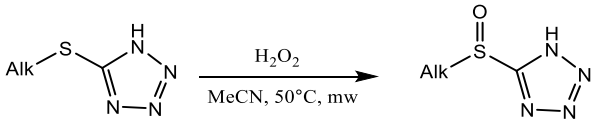


Рис. 1. Синтез 5-R-сульфинил-1*H*-тетразолов

Актуальной задачей также является получение N-замещенных сульфинилтетразолов, в связи с этим нами была изучена реакция алкилирования 5-метилсульфинил-1*H*-тетразола третбутиловым спиртом в среде хлорной кислоты (Рис. 2).

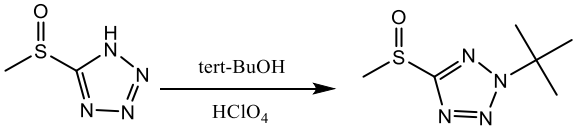


Рис. 2. Алкилирование 5-метилсульфинил-1*H*-тетразола

Реакция с третбутиловым спиртом селективно приводит к получению 2-замещенного сульфинилтетразола.

Таким образом нами была предложена методика синтеза 5-алкилсульфинил-1*H*-тетразолов и возможности их функционализации.

Список литературы

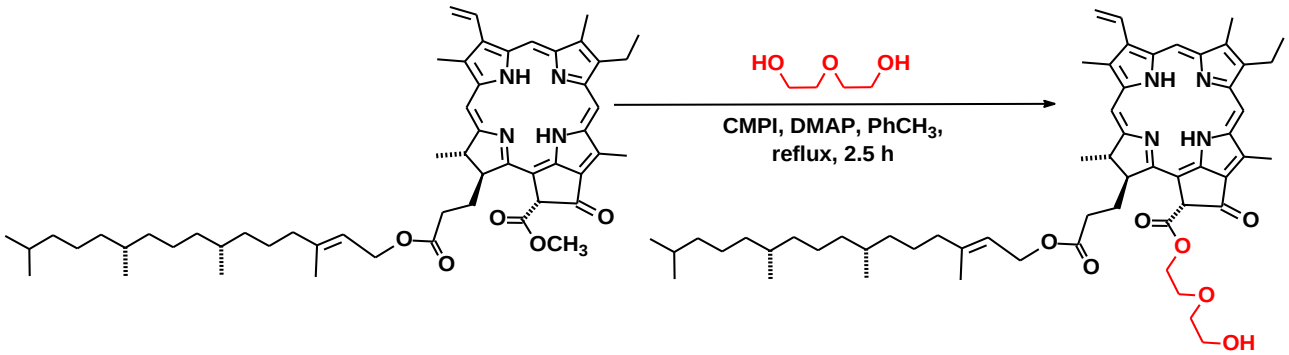
[1] Hrabalek, A. // Tetrahedron Letters. 2004. Vol.42. №45. P. 7955-7957.
[2] Loginova I.V. // Russian journal of organic chemistry.2011. Vol.47. №1. P. 124-130.

Взаимодействие феофитина *a* с диэтиленгликолем

Новоселова А.А.[1], Старцева О.М.[1], Белых Д.В.[2]
[1] *Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия*
[2] *Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН*
E-mail: anna03032002@mail.ru

Хлорофиллы и их производные вызывают большой интерес, как потенциальные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1]. Внедрение фрагмента диэтиленгликоля на периферию макроцикла феофитина *a* представляют интерес, как одна из стадий получения гидрофилизированных производных хлорофилла *a*.

В данной работе нами была исследована реакция феофитина *a* с диэтиленгликолем в присутствии 4-N,N-диметиламинопиридин (DMAP) при кипячении в толуоле и получен соответствующий 13(2)-эфир. Строение полученного соединения было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H.



Список литературы

[1] Ormond A. B., Freeman H. S. Dye Sensitizers for Photodynamic Therapy // Materials. – 2013. – Vol. 6. – P. 817–840.

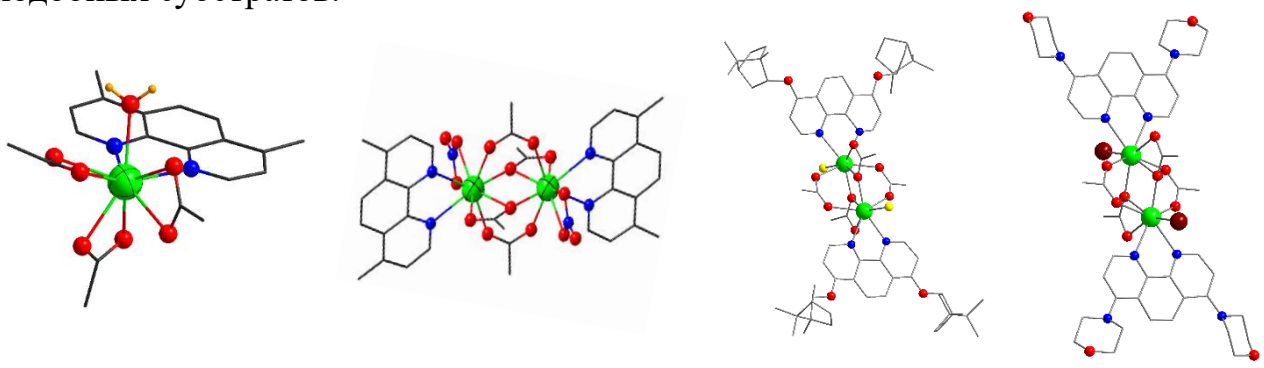
Строение и люминесцентные свойства металл-органических координационных полимеров на основе тербия(III) и 4,7-дизамещенных 1,10-фенантролинов

Овчинникова А.А.[1,2], Демаков П.А.[2]
[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

1,10-Фенантролин (phen) является типичным хелатирующим лигандом, хорошо связывающимся со многими ионами металлов, в том числе лантаноидов. Благодаря наличию протяженной π-системы, phen может проявлять свойства антенны-фотосенсибилизатора люминесценции ионов Ln^{3+}. Введение в фенантролиновый скелет дополнительных заместителей, в том числе полярных, крупных или хиральных, позволяет создавать новые адсорбционные центры для молекул различной природы, с сохранением люминесцентной активности координационной сетки на основе РЗМ(III).

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы пять новых МОКП на основе Tb^{3+} с формулами $[Tb_2(dmphen)_2(H_2O)_2(chdc)_3]\cdot 2DMF$ (**1**) (dmphen = 4,7-диметил-1,10-фенантролин; DMF = N,N-диметилформамид), $[Tb_2(dmphen)_2(NO_3)_2(chdc)_2]\cdot 2DMF$ (**2**), $[Tb_2(L6)_2Cl_2(chdc)_2]\cdot DMF$ (**3**) (L6 = 4,7-диборнил-1,10-фенантролин), $[Tb_2(L6)_2Cl_2(chdc)_2]\cdot 2H_2O$ (**4**) и $[Tb_2(L7)_2Br_2(chdc)_2]$ (**5**) (L6 = 4,7-ди(N-морфолил)-1,10-фенантролин). Роль мостикового лиганда во всех соединениях играют анионы *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc).

Исследованы люминесцентные свойства **2** и **5**. Обнаружена высокая чувствительность и линейная зависимость эмиссии **2** от нитробензола и его метилированных производных в микромолярном диапазоне концентраций. Таким образом, **2** является перспективным люминесцентным сенсором для подобных субстратов.



a **b** **c** **d**

Рис. 1. Координационное окружение Tb(III) в **1** (a), **2** (b), **3** и **4** (c) и **5** (d).

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-13-00310.

Синтез пропаргильных производных триптолин-изо-индолинона для индентификации субстрата связывания

Ожиганов Р.М.[1,2], Руденко А.Ю.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт Физико-Химической биологии имени А.Н. Белозерского МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: lego-ratislav@yandex.ru

В связи с большой распространённостью онкологический заболеваний поиск новых хемотерапевтических препаратов представляет большой интерес [1]. Существующие препараты обладают рядом недостатков, поэтому ведётся поиск новых веществ, менее токсичных и более селективных.

Ранее была описана противоопухолевая активность для производных триптолин-изо-индолинонов [2], которые были получены из природных источников. Поэтому поиск новых синтетических подходов к синтезу триптолин-изо-индолинонов является актуальным. Особенно важно получение пропаргилированных производных, которые могут быть использованы для выявления субстрата связывания методом аффинной экстракции [3].

В ходе исследования был разработан новый подход к стереоселективному синтезу алкинсодержащих производных триптолин-изо-индолинонов из аминокислот. Это позволило получить ряд диастереомеров обладающих разной цитотоксической активностью и селективно подавляющих рост раковых клеток линии LNCAP. Структуры соединений были однозначно подтверждены анализом серии 2D ЯМР экспериментов. Для наилучших соединений были получены производные, содержащие пропаргильные группы в различных положениях. Это позволило ковалентного присоединить малую молекулу к твердой подложке для аффинной экстракции белковой мишени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-14-00099 и №24-14-00081).

Список литературы

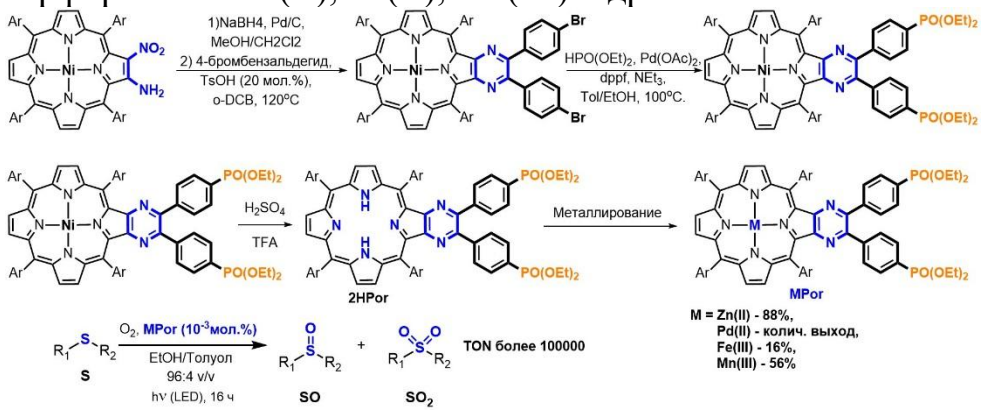
[1] Jaffee E. M. et al. //The Lancet Oncology. – 2017. – Т. 18. – №. 11. – С. e653-e706.
[2] Skvortsov D. A. et al. //Frontiers in Pharmacology. – 2021. – С. 2259.
[3] Tabana Y. et al. // BMC biotechnology. – 2023. – Т. 23. – №. 1. – С. 44.

Новые функциональные порфиринаты металлов для каталитических приложений

Опарина А.Д.[1], Поливановская Д.А.[1], Бирин К.П.[1], Цивадзе А.Ю.[1,2]
[1]*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[2]*ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
E-mail: oparina.alina.chem@gmail.com

Одним из интересных физико-химических свойств порфиринов является способность к фотоинициированной генерации активных форм кислорода, что определяет использование данных тетрапиррольных макроциклов в качестве фотосенсибилизаторов в различных реакциях фотоокисления. Ранее в нашей лаборатории были успешно разработаны методологические основы получения эффективных фотокатализаторов окисления на основе пиразин-аннелированных порфиринов [1][2]. При этом фотокаталитическая активность пиразинопорфиринов была значительно выше нефункционализированных аналогов.

Важным свойством порфиринов является способность выступать в качестве лигандов при комплексообразовании, что является одним из важнейших инструментов управления физико-химическими свойствами тетрапирролов. Для исследования влияния координированного металла на каталитические свойства пиразин-аннелированных порфиринов, был получен ряд новых пиразинопорфиринатов Zn(II), Pd(II), Mn(III) и др.



Исследование фотокаталитических свойств показало, что такая функционализация оказала существенное влияние на фотостабильность полученных комплексов, а также на фотокаталитическую активность в реакции окисления органических сульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-73-00168).

Список литературы

[1] Polivanovskaia, D. A., Abdulaeva, I. A., Birin, K. P., Gorbunova, Y. G., & Tsivadze, A. Y//Journal of Catalysis. 2022. Т. 413. С. 342-352.
[2] Birin, K. P., Polivanovskaia, D. A., Abdulaeva, I. A., Gorbunova, Y. G., & Tsivadze, A. Y. //ChemPlusChem. С. e202400469.

Исследование закономерностей оксиэтилирования метакрилата бетулина

Орехов Д.В., Долинов Я.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mitriy07@mail.ru

Бетулин – это природный пентациклический тритерпеноид, относящийся к группе лупана, он содержится в достаточно больших количествах в наружной коре березы и поэтому широко доступен в северном полушарии. Бетулин обладает широким спектром биологически активных свойств, в частности противораковыми, противовоспалительными, антибактериальными и др. Молекула бетулина имеет три функциональные группы: первичную С-3 и вторичную С-28 гидроксильные группы и изопропенильную С-19 группу. Эти три реакционных центра позволяют путем химического превращения бетулина получать широкий спектр новых полимерных материалов, характеризующихся биосовместимостью, низкой токсичностью и биоразлагаемостью. Целью данной работы было исследование закономерностей синтеза олиго(этиленгликоль)бетулин метакрилата оксиэтилированием метакрилата бетулина (рис.1). Метакрилат бетулина получали методом этерификации метакриловой кислоты бетулином по Стеглиху, позволяющему проводить этерификацию преимущественно по первичной С-3 гидроксильной группе бетулина. Оксиэтилирование проводили в растворе тетрагидрофурана, с использованием двойного металлоцианидного катализатора (ДМЦ), который представляет собой комплекс формулы $Zn_3[Co(CN)_6]_3 \cdot xZnCl_2 \cdot y$Лиганд$\cdot zH_2O$, в качестве лиганда выступает трет-бутиловый спирт.

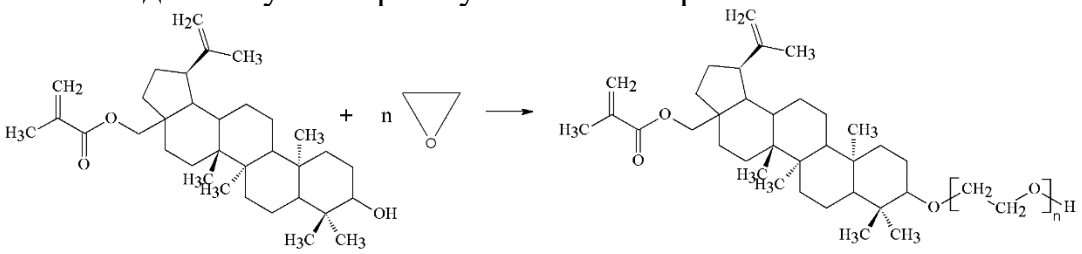


Рис.1. Синтез олиго(этиленгликоль)бетулинметакрилата

В ходе исследования варьировали температуру процессора, количество катализатора и соотношения оксид этилена/метакрилат бетулина. Во всех случаях полученные продуктовые смеси содержали значительное количество непрореагировавшего метакрилата бетулина. Это связано, вероятно, с тем, что в результате оксиэтилирования образуются первичные гидроксильные группы, с которыми молекулы оксида этилена реагируют гораздо предпочтительнее, чем с вторичными ОН-группами исходных субстратов. Полученные данные показывают, что степень превращения увеличивается с ростом температуры реакции и начального соотношения оксид этилена/метакрилат бетулина. Напротив, увеличение загрузки катализатора ведет к снижению конверсии.

Исследование каталитических свойств циклопентадиенилсодержащих фосфиновых комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в селективной димеризации стирола

Орлов Т.С.[1,2], Суслов Д.С.[1]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
[2]*Иркутский национальный исследовательский университет, Иркутск, Россия*
E-mail: tim53145314@gmail.com

Циклопентадиенилсодержащие комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами, являются перспективными соединениями для олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов. Однако, их синтез сопряжен с образованием токсичных продуктов, так как в качестве одного из субстратов используется циклопентадиенил таллия [1]. Нашей научной группой был предложен новый маршрут синтеза η^5-циклопентадиенильных комплексов палладия путем взаимодействия доступных ацетилацетонатных комплексов палладия с циклопентадиеном в присутствии эфирата трифторида бора [2]. Данные комплексы оказались активными в реакции полимеризации ненасыщенных углеводородов, что было показано на примере норборнена и его производных. Кроме того комплексы остаются стабильными при контакте с воздухом и при нагревании.

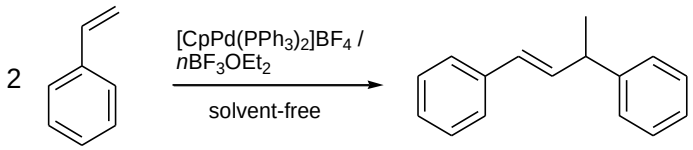


Рис. 1. Схема селективной димеризации стирола.

На примере (циклопентадиенил)бис(трифенилфосфин)палладия(II) тетрафторобората установленно, что комплексы проявляют каталитическую активность в реакции селективной димеризации стирола в 1,3-дифенилбутен-1 при добавлении эфирата трифторида бора в качестве сокатализатора (рис. 1). Изучено влияние температуры, концентрации сокатализатора на протекание химической реакции. Установлено, что при увеличении отношения [B]:[Pd] уменьшается выход целевого продукта димеризации вследствие развития побочной реакции олигомеризации под действием карбкатионных инициаторов.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых (проект № 091-24-311).

Список литературы

[1] Grushin V.V. Bensimon C., Alper H. // Organometallics. 1993. V. 12, P. 2737-2740
[2] Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., [et al.] // Molecules. – 2023. – Vol. 28, No. 10. – P. 4141.

Исследование влияния размера зерна гиперсульфированного катионита на активность в процессе этерификации жирных кислот

Отопкова К.В.[1,2], Есипович А.Л.[1,2], Байдаченко В.Е.[2], Смирнов М.А.[2], Баринов Д.С.[2]

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

[2]*Нижегородский технический государственный университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: k.otopkova@gmail.com

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), применяются не только в качестве биодизельного топлива, но и являются сырьем для химической промышленности. МЭЖК получают путем этерификации свободных жирных кислот, присутствующих в животных жирах, в отработанных маслах для жарки, с метанолом в присутствии кислотного катализатора. Однако, данное сырье содержит большое количество свободных жирных кислот, которые в процессе переэтерификации при взаимодействии с щелочным катализатором приводят к образованию мыл. Решением данной проблемы является использование кислотных катализаторов. Гиперсульфированный катиониты имеют высокую каталитическую активность в процессах этерификации.

Для оценки влияния размера зерна гиперсульфированного катионита на активность в процессе этерификации жирных кислот метанолом была проведена серия экспериментов, отличающимся размерами зерна. Гиперсульфированную катионнообменную смолу просеивали через сита с разным размеров ячейки от 0,63 до 0,315 мм, было получено четыре фракции.

Каждую фракцию испытывали в процесс этерификации при температуре реакции 60°С, мольном соотношении метанол:ЖК 10:1, загрузке катионита – 10 масс. % от массы ЖК. Результаты влияния размера зерна гиперсульфированного катионит на процесс этерификации жирных кислот представлены в таблице 1.

Таблица 1. Начальная скорость образования МЭЖК во время этерификации

Размер зерна, мм	Начальная скорость образование МЭЖК, моль/(л·ч)
≥ 0,63	0,44
< 0,63 ≥ 0,4	0,44
< 0,4 ≥ 0,315	0,52
< 0,315	0,65

Как видно, из таблицы 1, наименьший размер зерна < 0,315 мм обеспечивает высокую начальную скорость образования МЭЖК. Наименьший размер частиц катализатора имеет высокую начальную скорость образования МЭЖК, за счет большей внутренней поверхности, что приводит к увеличению масс-передачи реагентов к активным центрам.

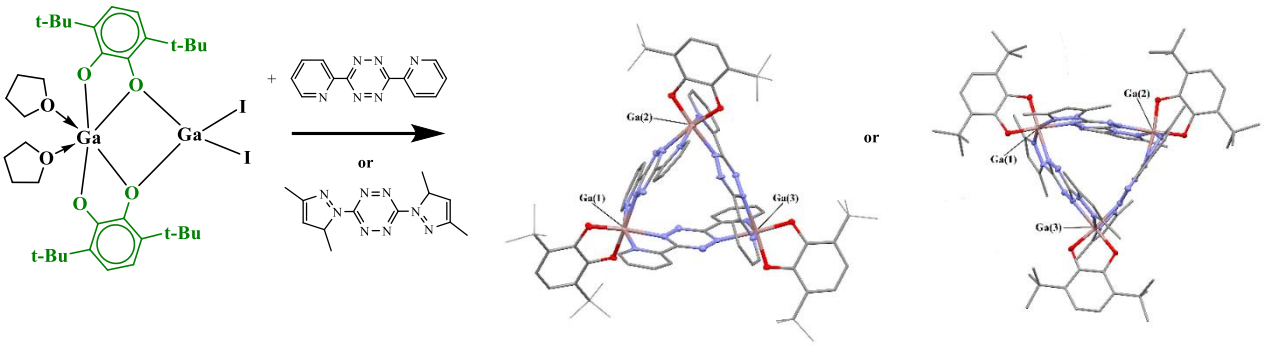
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта FSWR2022-0003.

Катехолаты галлия с мостиковыми лигандами тетразинового типа в анион-радикальном состоянии

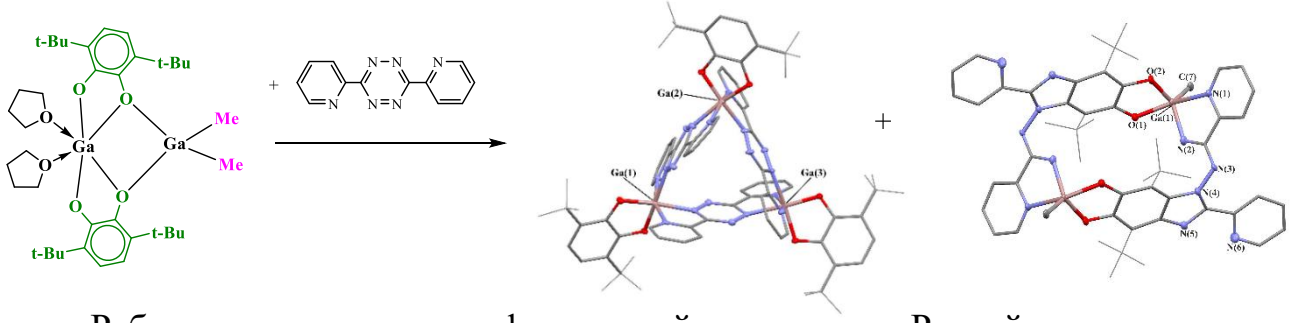
Павлова А.Д.[1], Малеева А.В.[1]
[1]*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: an.pav02@gmail.com

В последние десятилетия возрос интерес к комплексам металлов, содержащим в своем составе замещенные лиганды тетразинового типа (tz). Детальнее всего были исследованы производные металлов, в которых лиганды на основе тетразинов участвовали в невосстановленной форме. Стоит отметить, что в моновосстановленном состоянии $tz^{\cdot-}$ могут представлять собой успешные платформы для создания радикальных мостиковых соединений. Однако известно лишь несколько примеров соединений переходных металлов, включающих в свой состав замещенные тетразины в анион-радикальном состоянии, при этом нет ни одного подобного примера с непереходными металлами. В результате изучение состава, строения и магнитных свойств комплексов непереходных металлов, включающих в свой состав $tz^{\cdot-}$, представляется весьма актуальным.

Новые трирадикальные металлоциклические 3,6-ди-трет-бутилкатехолаты галлия получены в результате реакций катехолата йодида галлия с нейтральными замещенными тетразинами.



В случае взаимодействия катехолата метилгаллия с пиридин-замещенным тетразином, помимо циклического тримерного производного, было обнаружено димерное производное с раскрытой по связи N-N формой тетразинового лиганда.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-00351).

Исследование термических свойств и структуры моноядерных карбоксилатных комплексов платины(II) с пиридином и его производными

Панина М.В.[1,2], Якушев И.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: maaria381@gmail.com

Моноядерные карбоксилатные комплексы платины до настоящего времени остаются труднодоступными соединениями. Наиболее распространенный способ их получения заключается в синтезе хлоридных производных платины с моно- и бидентатными N-донорными лигандами, которые в дальнейшем вступают в многодневные реакции обмена с карбоксилатами серебра, что, однако, не приводит к хорошим выходам. Одним из перспективных методов получения таких соединений в макроколичествах может быть синтез ионных комплексов [1], дальнейшие превращения которых позволят получить моноядерные платиновые комплексы.

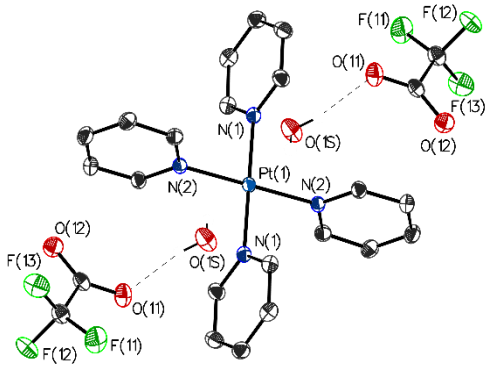


Рис. 1. Структура катионно-анионного $[PtPy_4](OOCCF_3)_2 \cdot 2H_2O$

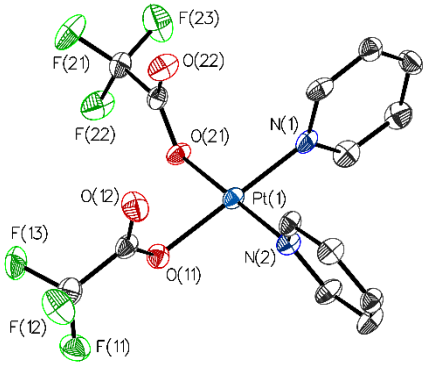


Рис. 2. Структура молекулярного *cis*-$[Py_2Pt(OOCCF_3)_2]$

В предыдущих работах были описаны способы получения катионно-анионных комплексов платины(II) $[PtPy_4](OOCMe)_2$ и $[PtPy_4](OOCCF_3)$ (рис. 1), и показано, что $[PtPy_4](OOCMe)_2$ способен к образованию молекулярных комплексов с различными алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами вида *trans*-$[Py_2Pt(OOCR)_2]$ (R = Me, Bu^t, Ph) [2]. Показано, что использование этого метода синтеза в ряде случаев приводит (при термолизе фторсодержащих карбоксилатов) к образованию молекулярных комплексов платины(II) с высоким выходом, отличающихся от полученных ранее соединений *cis*-строением, что удалось зафиксировать на примере превращения $[PtPy_4](OOCCF_3)_2$ в $[Py_2Pt(OOCCF_3)_2]$ (рис. 2).

Список литературы

[1] Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V. *et al.*// Russ. J. Coord. Chem. 2022. V.48. P.935.
[2] Panina M.V., Ogarkova N.K., Dorovatovskii P.V. *et al.*// Mendeleev Commun. 2024. V. 34. P. 808.

Синтез новых производных никотинонитрила

Пахолка Н.А.[1,2], Кривоколыско С.Г.[1,2]
[1]*Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки, Луганск*
[2]*Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск*
E-mail: nikolaypaholka@yandex.ru

За последний век достижения химической, медицинской и фармацевтических наук смогли значительно продлить жизнь человека. Одним из перспективных направлений органического синтеза остается поиск принципиально новых лекарственных веществ. Известно, что производные никотиновой кислоты характеризуются широким спектром биологической активности. По этой причине разработка доступных подходов к синтезу новых производных никотиновой кислоты представляется весьма актуальной задачей.

В ходе реакции арилиденмалононитрилов **1** с 4-арилтиазол-2-карбонитрилами **2** в этаноле в условиях основного катализа или взаимодействием (2*E*)-3-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)акрилонитрилов **3** с малононитрилом **4** в среде этилата натрия образуются ранее неописанные продукты циклоконденсации - 6-амино-4-арил-5-(4-арилтиазол-2-ил)-2-этоксиникотинонитрилы **5** с умеренными выходами. Интересно отметить, что растворитель является одним из компонентов реакции. Профиль биологической активности пиридинов **5** находится на этапе изучения.

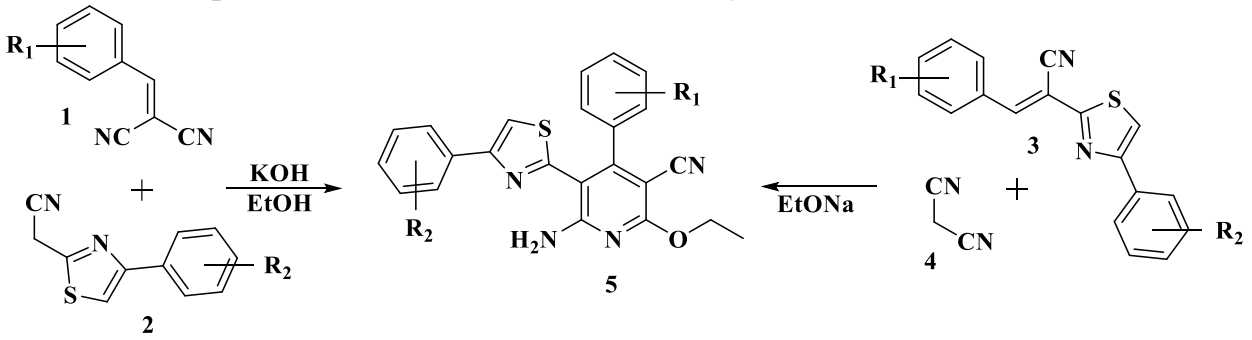


Рис. 1. Получение и нитрование (2*E*)-3-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)акрилонитрилов.

Строение полученных соединений **5** было изучено с использованием методов ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C (DEPTQ), а также с привлечением рентгеноструктурного анализа, ИК-спектрофотометрии и элементного анализа.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и Министерства здравоохранения Российской Федерации в рамках государственного задания (коды тем исследования: FREE-2023-0002, ZUNP-2024-0002).

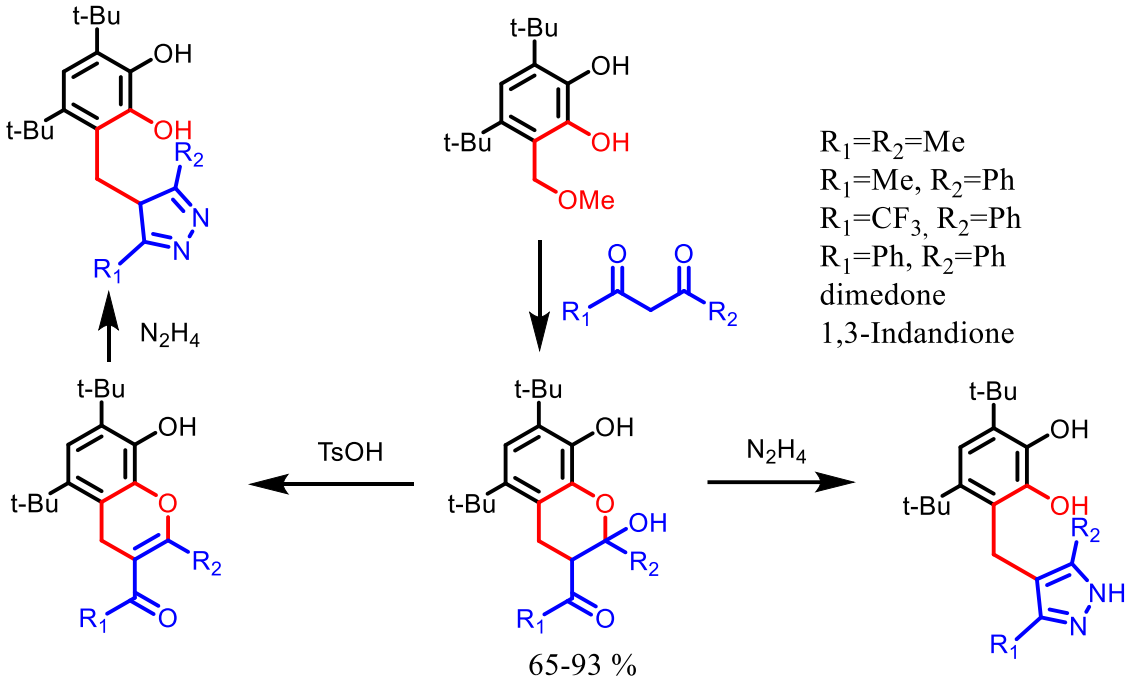
Использование *о*-хинонметидов для получения гетероциклических соединений с фрагментом пространственно-экранированного фенола

Пашков А.А.[1], Арсеньев М.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.*
E-mail: p.a330152@gmail.com

Пространственно-экранированные фенолы и пирокатехины находят широкое применение в координационной химии как редокс-активные лиганды, а также как соединения, обладающие высокой антирадикальной активностью.

Известно, что 6-метоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин является удобным стартовым соединением для получения пространственно-экранированных пирокатехинов с различными заместителями в 6 положении [1].

В данной работе рассмотрены реакции 6-метоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина с различными СН кислотами, продукты которых были использованы для получения хроманов, 4Н-хроменов, 1Н-пиразолов и 4Н-пиразолов, имеющих фрагмент пространственно-экранированного пирокатехина в третьем положении.



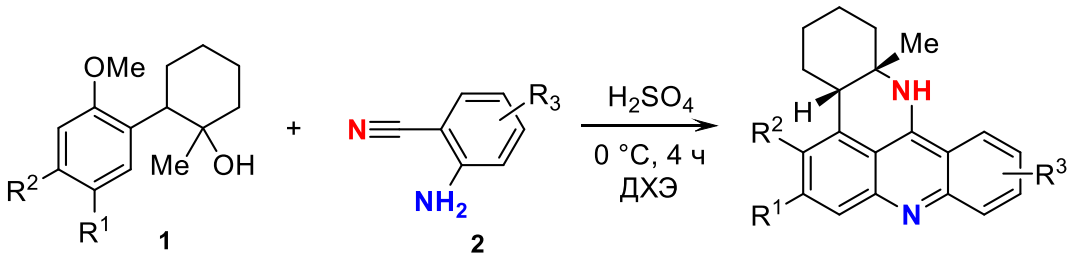
[1] A.I. Poddel'sky, M.V. Arsenyev, T.V. Astaf'eva, S.A. Chesnokov, G.K.Fukin, G.A. Abakumov, J. Organomet. Chem., 2017, 835, 17–24.

Диастереоселективный синтез 13a-метил-2,3,4,4a,13,13a-гексагидро-1*H*-хинолино[4,3,2-*kl*]акридинов по реакции Риттера

Пегушина А.С., Рожкова Ю.С., Морозов В.В., Шкляев Ю.В.
Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН»,
Пермь, Россия
E-mail: pegushina.ar@mail.ru

В рамках выполнения работ, направленных на исследование синтетических возможностей электрофильной деароматизации на основе внутримолекулярной реакции Риттера для получения полианнелированных *аза*-гетероциклов [1-3], нами изучено взаимодействие 1-метил-2-(2-метоксифенил)циклогексан-1-олов **1** с *орто*-аминобензонитрилами **2**.

Установлено, что конденсация спиртов **1** с нитрилами **2** в концентрированной серной кислоте приводит стереоселективному образованию *цис*-сочлененных 13a-метил-2,3,4,4a,13,13a-гексагидро-1*H*-хинолино[4,3,2-*kl*]акридинов **3** с выходами 42–73%.



R^1, R^2 = H, Me; R^3 = H, Me, Cl, Br, NO_2

Структура соединений **3** подтверждена данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии, элементного анализа, ИК и масс-спектрометрии. Относительная стереоконфигурация продуктов **3** однозначно доказана методом РСА и экспериментами 2D NOESY.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-00370, https://rscf.ru/project/24-23-00370/).

Список литературы

[1] Рожкова Ю.С., Вшивкова Т.С., Морозов В.В., Жуланов В.Е., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В. // Химия гетероциклических соединений. 2017. Т. 53. С. 1228-1241.
[2] Morozov V., Shklyaev Y. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. P. e202201709.
[3] Rozhkova, Y., Galata, K., Gorbunov, A., Shklyaev, Y., Ezhikova, M., & Kodess, M. // Synlett. 2014. V. 25. P. 2617-2623.

Синтез и исследование катионозависимых и спектрально-люминесцентных свойств красителя на основе 4-метокси-1,8-нафталимида, содержащего в качестве рецепторного фрагмента диацетатиминогруппу.

Перевозчиков В.А.[1,2], Полякова А.С.[2], Панченко П.А.[1,2], Федорова О.А. [1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: slavik.perevozchikov@bk.ru

Катионный анализ представляет собой важную техническую задачу для промышленности, экологии, а также для проведения химических и биохимических исследований. Прогресс в данной области был достигнут благодаря созданию оптических сенсоров, которые содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом и 2) сигнальный фрагмент, который изменяет свои спектральные свойства при комплексообразовании. В докладе будет рассмотрен синтез хемосенсора **NI** на основе 4-метокси-1,8-нафталимида, содержащего рецепторную открытоцепную диацетатиминогруппу, а также его спектральные свойства.

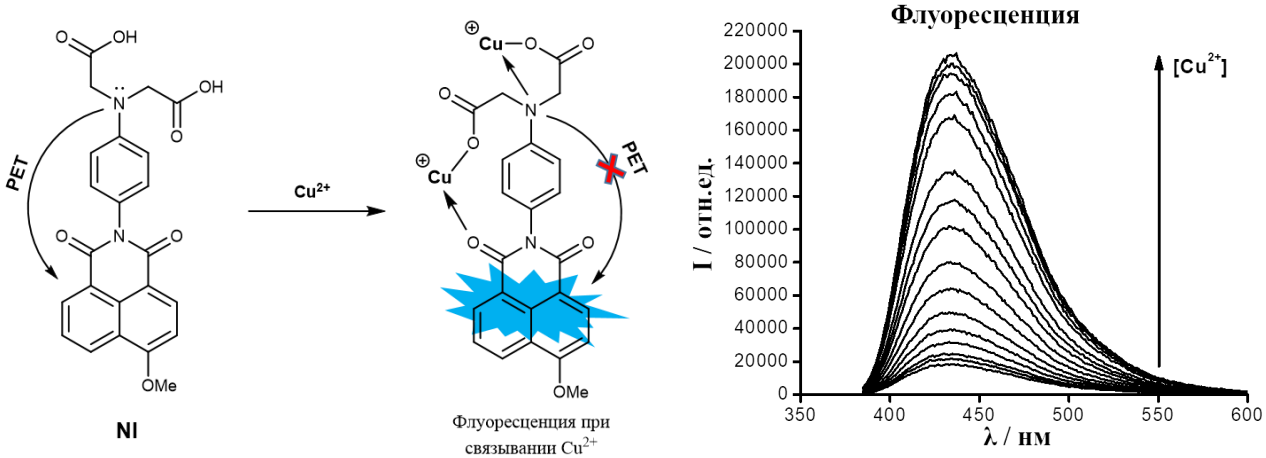


Рис. 1. Структура (слева) и спектрально-люминесцентные свойства (справа) хемосенсора **NI**.

Исследования показали, что данный краситель демонстрирует флуоресцентный отклик на присутствие катионов Cu^{2+} в ацетонитриле за счет ингибирования фотоиндуцированного переноса электрона (PET) с рецепторной группы на хромофор в образующемся комплексе состава металл:лиганд = 2:1. В то же время, присутствие в растворе катионов различных металлов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}, Mn^{2+}) не приводило к значительным спектральным изменениям. Таким образом соединение **NI** проявляет свойство селективного флуоресцентного PET-сенсора по отношению к ионам Cu^{2+} в органическом растворителе – ацетонитриле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10186-П).

Получение новых трихлорметилсодержащих нитродигидронафтофурандионов

Пилипенко И.А.[1,2], Озерова О.Ю.[1], Макаренко С.В.[1]
[1]*Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Кислородсодержащие гетероциклы с фрагментом 1,4-нафтохинона в структуре известны широким спектром биологической активности, в том числе противоопухолевой [1], и могут быть выделены из природных объектов [2]. Соединения, содержащие трихлорметильную группу, также активны в отношении рака [3]. Известно, что трихлорметилсодержащие дигидрофураны могут быть получены на основе 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена **1** – удобного биэлектрофильного субстрата в реакциях с СН-кислотами [4].

Нами осуществлен синтез дигидронафтофурандионовых структур в реакции бромнитроалкена **1** с 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном (*lawsone*) **2** в присутствии эквимольного количества плавленого ацетата калия (рис. 1).

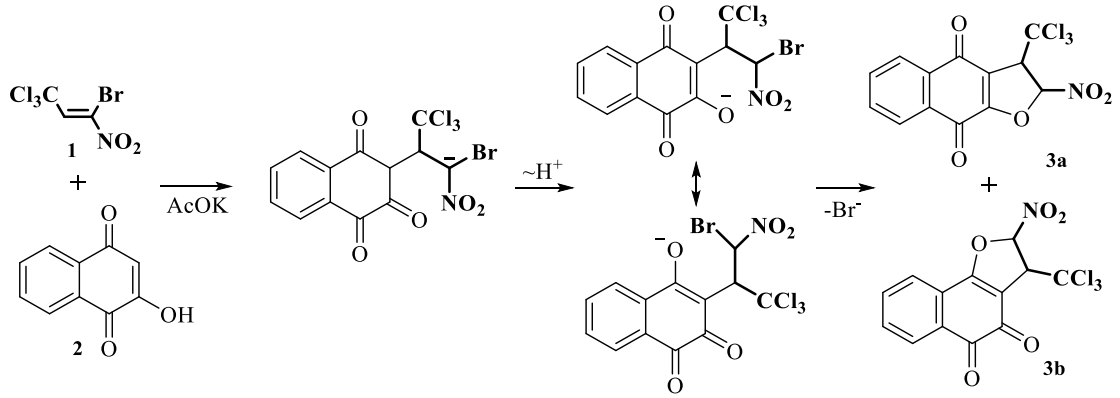


Рис. 1. Схема взаимодействия бромнитроалкена **1** и 2-гидрокси-1,4-нафтохинона **2**

Реакция протекает как тандемный процесс через стадии Ad_N-S_N. Амбидентная природа аниона СН-кислоты **2** обуславливает реализацию двух направлений циклизации с образованием смеси региоизомерных дигидрофуранов линеарного **3a** и ангулярного **3b** строения, из которой при её обработке этанолом удаётся выделить продукт **3a** в индивидуальном виде.

Строение полученных дигидронафтофурандионов **3a,b** установлено на основании данных спектральных методов.

Список литературы

[1] Prateep A. et al. // Journal of Biomedical Science. 2018. Vol. 25. P. 1-11.
[2] Wagner H. et al. // Helvetica Chimica Acta. 1989. Vol. 72. N. 4. P. 659-667.
[3] Sadar M. D. et al. // Organic letters. 2008. Vol. 10. N. 21. P. 4947-4950.
[4] Makarenko S.V. et al. // Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2291-2294.

Способ получения 9,9-бис(4-аминофенил)флуорена

Пиляк А.С., Антонова М.М., Костикова Н.А., Деревягина И.Д.
Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Москва, Российская Федерация
E-mail: pilyk.anastasia@bk.ru

9,9-Бис(4-аминофенил)флуорен **1** (далее – БАФФ) находит широкое применение в производстве полиимидов и нелинейно-оптических материалов. Синтез БАФФ **1** осуществляют реакцией анилина и флуоренона [1] или 9,9-дихлорфлуорена **2** (далее – ДХФ) [2], при этом последний подход представляет наибольший интерес, так как *in situ* образуется гидрохлорид анилина, который и катализирует процесс. Данный подход достаточно скудно описан в литературе, и отсутствует информация о влиянии температуры и соотношения реагентов на выход целевого продукта **1**.

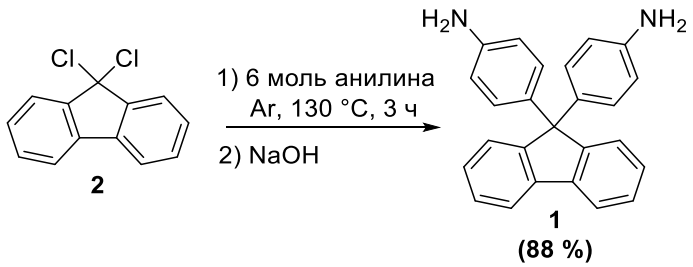


Рис. 1. Синтез БАФФ из ДХФ.

Мы исследовали реакцию получения **1** с использованием 12 молей анилина на 1 моль ДХФ **2** (рис. 1). Установлено, что при 60 °C наблюдается образование продукта монозамещения. Замещение второго атома хлора происходит при температуре не менее 110 °C. Проведение процесса при 130 °C позволяет получить целевой БАФФ **1** за 3 ч. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, так как приводит к повышению доли побочных продуктов.

Показано, что снижение количества анилина с 12 до 6 молей на 1 моль ДХФ **2** при 130 °C не оказывает влияния на длительность процесса, а также на выход **1** и примесный состав. При использовании 4-5 молей амина возрастает вязкость смеси, что приводит к увеличению доли примесных соединений.

Таким образом, оптимальным является использование 6 молей анилина на 1 моль ДХФ **2** при 130 °C, что позволяет получать БАФФ **1** за 3 ч с выходом 88 % и содержанием целевого продукта не менее 96 %.

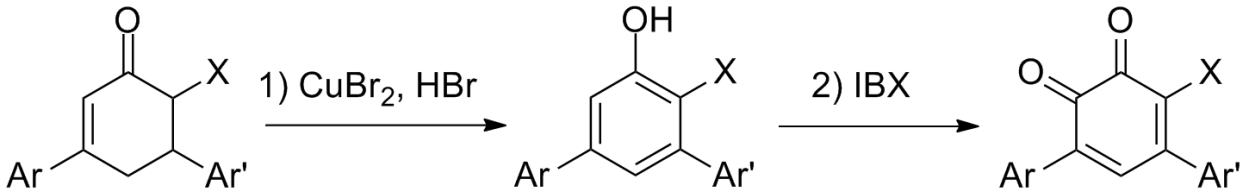
Список литературы

[1] Патент CN101643381, Xie Linghai, опубл. 10.02.2010.
[2] Патент US5387725, Marlin E. Walters, опубл. 07.02.1995.

Синтез ди-арил-замещенных о-бензохинонов

Пискунова А.А. [1,2], Жеребцов М.А.[1], Арсеньев М.В. [1,2]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pisk.nastya.23102005@gmail.com

о-Хиноны – важный класс соединений, играющий большую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Подобные соединения применяются в качестве субстратов органического синтеза, красителей, биологически активных соединений, а также в качестве редокс-активных лигандов. Поэтому разработка методов получения таких соединений становится все более важной темой исследования в органической химии. Наиболее изученными представителями данного класса соединений являются алкилзамещенные *о*-хиноны - 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны. Стандартным методом получения таких *о*-бензохинонов является введение алкильных заместителей в пирокатехин с последующим его окислением. Такой подход не реализуем для арилзамещенных *о*-хинонов.



X = H, COOEt, CONHPh

В данной работе представлен метод синтеза *о*-бензохинонов, содержащих два арильных заместителя. Стратегия синтеза отличается от стандартной и заключается в окислении замещенных гексенонов до фенолов, с последующем их окислением до *о*-хинонов.

Клатрохелат-функционализированные фталоцианинаты и порфиринаты для фотокаталитических реакций окисления

Поливановская Д.А.,[1,2] Дудкин С.В.,[1] Белова С.А.,[1] Бирин К.П.,[2] Цивадзе А.Ю.,[2,3] Волошин Я.З.[1,3]

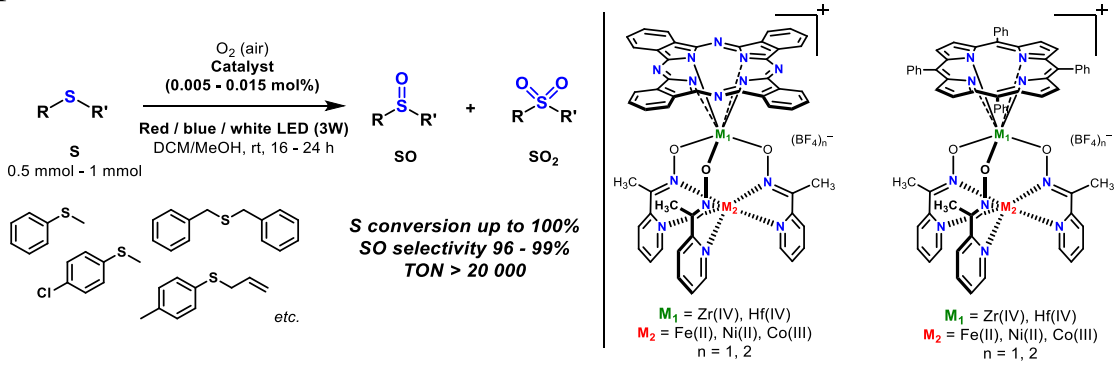
[1] *ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

[2] *ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

[3] *ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

Способность фталоцианинов и порфиринов к фотоиндуцированной генерации активного кислорода позволяет рассматривать фталоцианинато- и порфиринатоклатрохелаты в качестве перспективных фотокатализаторов окисления [1-2]. В настоящем исследовании был разработан подход, позволяющий управлять физико-химическими свойствами тетрапирролов путем введения в аксиальные положения фталоцианинатов и порфиринатов Zr и Hf(IV) дополнительных координационных структур – трис-пиридиноксиматных комплексов Fe, Ni(II) и Co(III). Такая функционализация существенно повысила фотокаталитическую активность макроциклов в реакциях окисления органических сульфидов по сравнению с тетрапиррольными предшественниками. При облучении маломощными LED различного спектра в большинстве случаев обеспечивалась полная конверсия модельного сульфида при сохранении 96-99% селективности образования соответствующего сульфоксида.



Более того данный тип фотокатализатора показал высокую применимость для окисления серии сульфидов с заместителями различной природы, а также возможность его применения в масштабируемом синтезе органических сульфоксидов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-23-00323).

Список литературы

[1] Dudkin S. V. et al. //Dalton Transactions. 2022. Vol. 51. №. 14. P. 5645-5659.

[2] Polivanovskaia D. A. et al. //Journal of Catalysis. 2022. Vol. 413. P. 342-352.

Окислительное CH/CH сочетание 1,2,4-триазинов с ароматическими аминами

Потапова А.П., Шарапов А.Д., Гурина Е.М., Халымбаджа И.А., Фатыхов Р.Ф.
Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: a.p.potapova@urfu.ru

Азагетероциклические производные ароматических аминов, содержащие пиридиновые, диазиновый или 1,3,5-триазиновый фрамгент, нашли свое применение в качестве люминесцентных материалов. В последнее время амбиполярные органические молекулы на основе 1,2,4-триазинового ядра привлекают все большее внимание для применения в оптоэлектронике. Например, 1,2,4-триазин-феноксазиновые триады и конденсированные 1,2,4-триазины, содержащие карбазол (рис. 1), проявляют термически активированную замедленную флуоресценцию. Кроме того, триазиновое ядро представляет собой легкодоступный строительный блок для получения пиридинильных или диазиновых производных.

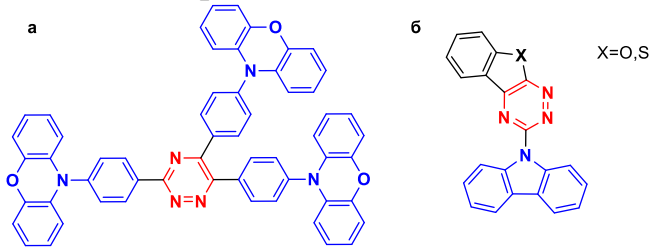
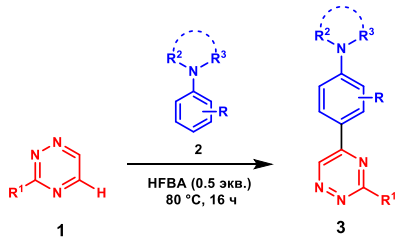


Рисунок 1.

Нами было найдено, что 5-аминоарил-1,2,4-триазины **3** могут быть получены по реакции кросс-дегидрогенизационного сочетания 1,2,4-триазинов **1** с ароматическими аминами **2** в присутствии 0.5 экв. гептафтормасляной кислоты (HFBA). Предложенный метод синтеза соответствует принципам «зеленой химии» и позволяет получить продукты сочетания **3** в одну стадию с хорошими выходами.



R^1: SAlkyl; PMP, thiophen-2-yl; pyrazin-2-yl; pyridin-2-y; pyrimidin-2-yl;
NR^2R^3: NHEt; NPh_2; NMe_2,NBn_2, carbazol-3-yl, indolin-5-yl; carbazol-3-yl; phenothiazin-3-yl;
R: OMe; CN; Me; NO_2, Ph;

Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10050).

Халькониевые и галониевые соли как нековалентные органокатализаторы для реакций электрофильной активации карбонильной группы

Путнин И.О., Сысоева А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st117584@student.spbu.ru

При катализе реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе классическими металлсодержащими кислотами Льюиса металл электрофильно активирует карбонильную группу, что делает её предпочтительной мишенью для атаки нуклеофилом. В результате энтропия активации ($\Delta S^{\neq}$) реакции снижается в сторону более отрицательных значений из-за участия катализатора, тогда как энтальпия активации ($\Delta H^{\neq}$) снижается ещё интенсивнее за счёт активации, в результате чего реакция ускоряется.

В данной работе на примере реакции нуклеофильного присоединения анилина к 4-метилбензальдегиду с участием таких неклассических кислот Льюиса, как теллурониевая ($\mathbf{Te^{IV}}$) и иодониевая ($\mathbf{I^{III}}$) соли, было установлено, что каталитический эффект $\mathbf{Te^{IV}}$ обусловлен снижением $\Delta H^{\neq}$ реакции, тогда как в случае с $\mathbf{I^{III}}$ катализ достигается за счёт снижения $\Delta S^{\neq}$ в сторону более отрицательных значений, что является редкостью для процессов электрофильной активации. Разница в изменении значений $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ реакции в присутствии $\mathbf{Te^{IV}}$ и $\mathbf{I^{III}}$ указывает на разные варианты построения переходного состояния реакции с участием данных органокатализаторов (рис. 1).

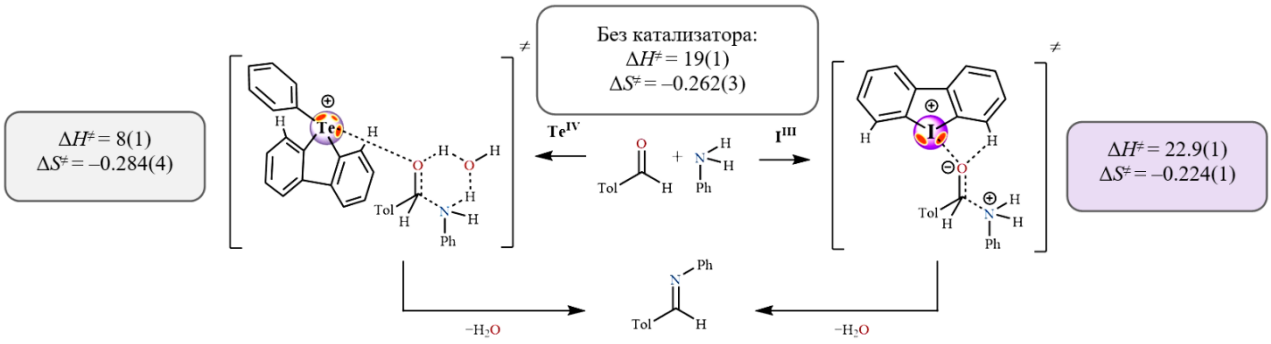


Рис. 1. Предполагаемые механизмы модельной реакции с участием $\mathbf{Te^{IV}}$ и $\mathbf{I^{III}}$.
Размерности $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$: [кДж моль$^{-1}$] и [кДж моль$^{-1}$ К$^{-1}$], соответственно.

Полученные кинетические данные открывают новый взгляд на механизм реакций электрофильной активации, а также могут решить проблему оптимального подбора условий для проведения данных реакций при катализе халькониевыми и галониевыми солями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10003) и СПбГУ (проект № 103965378) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Дендримеры на основе порпаргиламидов имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты: синтез и свойства

Пушкарева Е.А.[1], Радаев Д.Д.[1], Бурилов В.А.[1], Соловьева С.Е.[2], Антипин И.С.[1,2]
[1] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: pushkareva.elizaveta@mail.ru

Химия дендримеров стремительно развивается в последние десятилетия. Данные разветвленные структуры находят широкое применение в медицине, в качестве наноразмерных реакторов, а также могут применяться в катализе реакций кросс-сочетания.

Для получения дендримеров был применен конвергентный метод: молекулы дендрона и ядра синтезировались индивидуально на основе пропаргиламидов моно- и бис-имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (рис. 1). Благодаря наличию азидной группы в молекуле дендрона и алкинильных фрагментов в молекуле ядра можно создать новые точки ветвления в виде 1,2,3-триазолов и, таким образом, получить дендримеры первой генерации с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

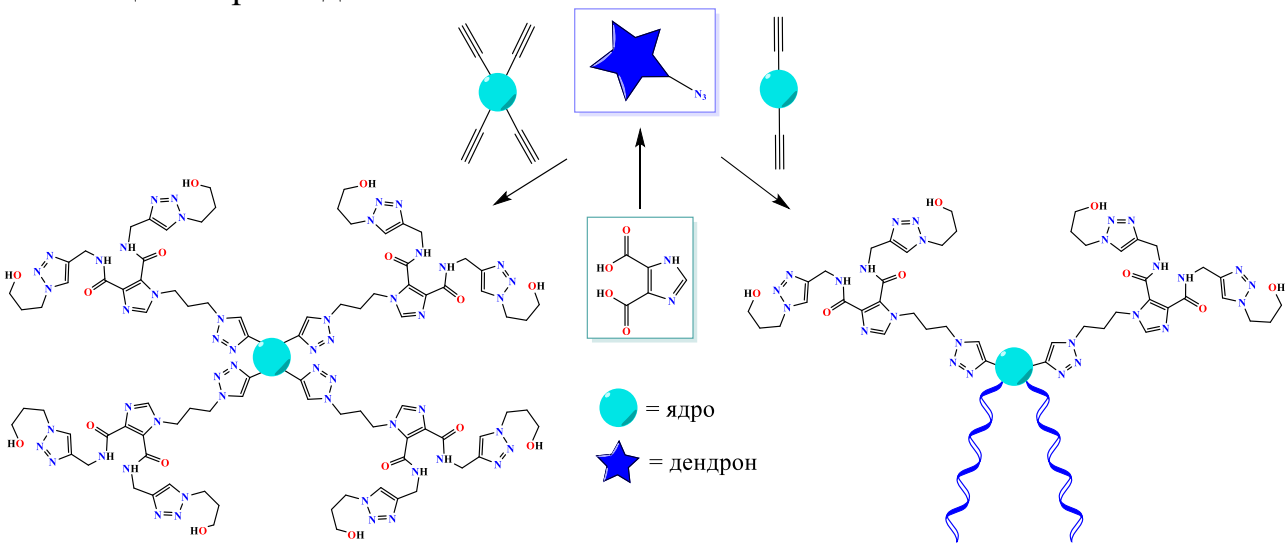


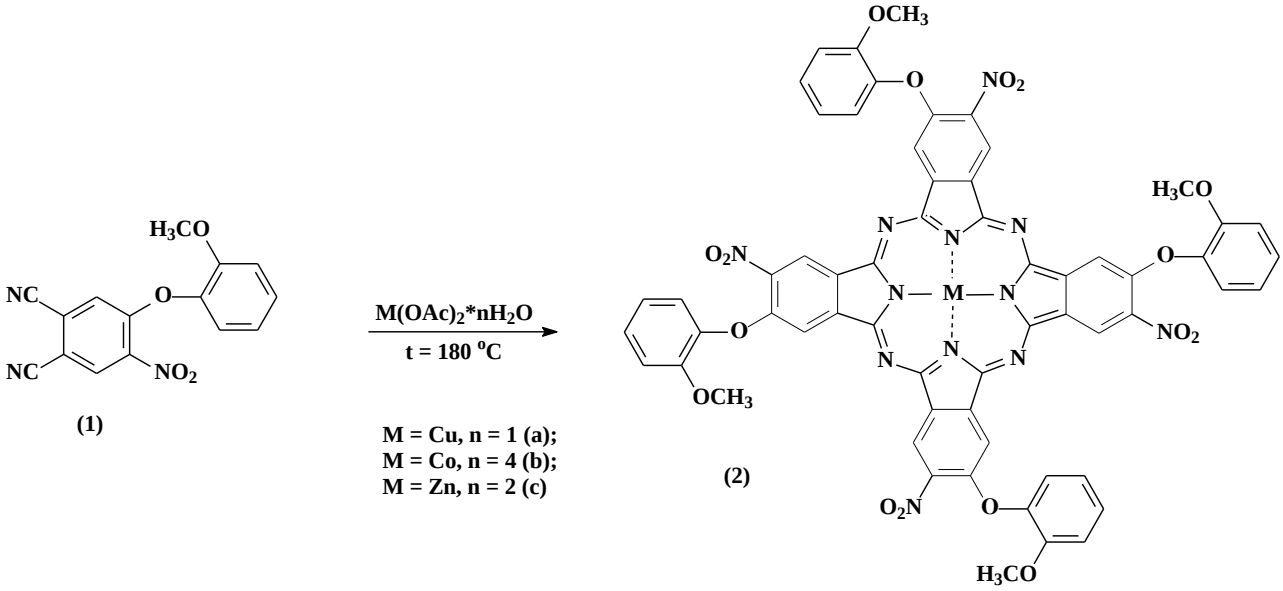
Рис. 1. Синтез дендримеров.

Для полученных дендримеров установлен размер частиц, образующихся в результате агрегации молекул в водной среде, а для амфифильных структур определены критические концентрации мицеллообразования. Полученные вещества планируется исследовать в качестве стабилизаторов палладиевых наночастиц в модельных реакциях восстановления и в различных реакциях кросс-сочетания.

Синтез и спектральные свойства тетра-4-[(2'-метоксифенокси)-5-нитро]фталоцианина меди, кобальта, цинка

Рассолова А.Е., Майзлиш В.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nastyna_25.05@mail.ru

Металлокомплексы замещенных фталоцианинов широко используются в различных областях науки и техники. Данная работа посвящена синтезу и изучению спектральных свойств тетра-4-[(2'-метоксифенокси)-5-нитро]фталоцианина меди, кобальта, цинка.



Синтез тетра-4-[(2'-метоксифенокси)-5-нитро]фталоцианина меди, кобальта, цинка **(2(a, b, c))** осуществляли взаимодействием 4-(2'-метоксифенокси)-5-нитрофталонитрила (**1**) с соответствующими ацетатами металлов при температуре 170-180°С. Очистку комплексов проводили колоночной хроматографией на силикагеле М60 хлороформом. Идентификацию синтезированных соединений **1, 2(a, b, c)** осуществляли с привлечением масс-спектрометрии, ИК, ЯМР и электронной спектроскопии. Полученные фталоцианины обладают растворимостью в органических растворителях (хлороформ, ацетон, ДМФА, хлористый метилен, бензол и др).

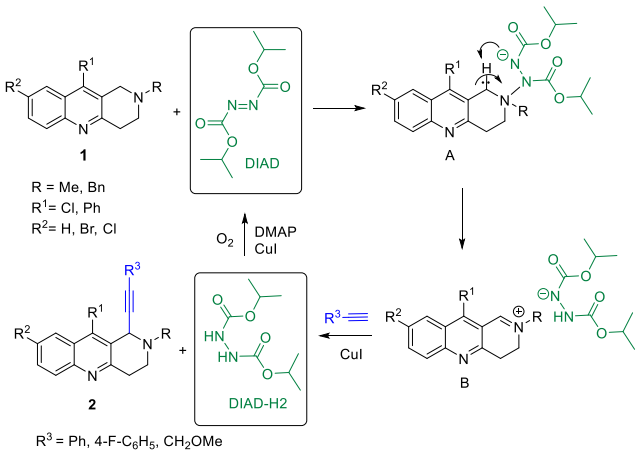
Анализируя характер электронных спектров поглощения комплексов **(2(a, b, c))**, можно предполагать, что они в растворе находятся преимущественно в мономерной форме. Q-полоса находится в интервале 687-699 нм. Введение нитрогруппы приводит к гипсохромному сдвигу Q-полосы по сравнению с соответствующими тетра-4-[(2'-метоксифенокси)фталоцианинами.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

DIAD-катализируемое Csp – Csp3 кросс-сочетание в синтезе биологических активных фенилэтинильных производных бензонафтиридинов

Рахимджанова М.Б.[1], Раеси Г.Р.[1], Куликова Л.Н.[1]
[1]*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы (РУДН), Москва, Россия*
E-mail: mizhgonarahimjonova@gmail.com

Последние исследования показали, что симптомы постковидного синдрома, а именно хроническую усталость, вегетативную дисфункцию, неврологические и нейропсихиатрические расстройства можно улучшить с помощью селективных ингибиторов обратного захвата серотонина. Ингибиторы МАО также блокируют разрушение моноаминов моноаминоксидазой, тем самым повышают содержание медиаторных моноаминов в синаптической щели и усиливают передачу нервных импульсов [1]. Ранее нами было показано, что 1-фенилэтинильные производные бензонафтиридинов **2** показали хорошую ингибирующую способность по отношению к МАО [2]. Однако выходы соединений **2** были умеренными. Подобрав сокаталитическую систему состоящую из 20 мол% DMAP, 30 мол % CuI и O_2 для проведения реакции кросс-сочетания мы значительно увеличили выходы целевых продуктов.



Список литературы

[1] Rus CP, de Vries BE, de Vries IE, Nutma I, Kooij JS. // Scientific Reports. 2023. Т. 13. № 1. С. 18599.
[2] Kulikova LN, Raesi GR, Levickaya DD, Purgatorio R, Spada GL, Catto M, Altomare CD, Voskressensky LG. // Molecules. 2023. Т. 28. № 4. С. 1662.

Циклоприсоединение реагента Охиры-Бестманн к арилиден-имидазолонам

Рудик Д.И.[1,2], Баранов М.С.[1,3]
[1]*Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[3]*Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова Минздрава России, Москва, Россия*
E-mail: rudikdany@gmail.com

Пятичленные азотсодержащие гетероциклы, в том числе пиразол и его производные широко применяются в качестве биологически-активных веществ, красителей, гербицидов и во многих других областях науки и техники. Среди пиразолсодержащих лекарственных препаратов встречаются противовоспалительные, противовирусные, противогрибковые средства и антидепрессанты, в том числе входящие в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов. Потому разработка новых подходов к синтезу соединений класса пиразола остается важной задачей синтетической химии.

Арилиден-имидазолоны являются удобной платформой для синтеза широкого класса различных гетероциклических соединений. Нами был разработан метод синтеза карбамоил-3-пиразол-5-фосфонатов по реакции [3+2]-циклоприсоединения реагента Охиры-Бестманн к арилиден-имидазолонам. Интересной особенностью оказалось, то, что в случае наличия электронодонорных заместителей в арильной части реакцию можно остановить на стадии образования спироциклического продукта.

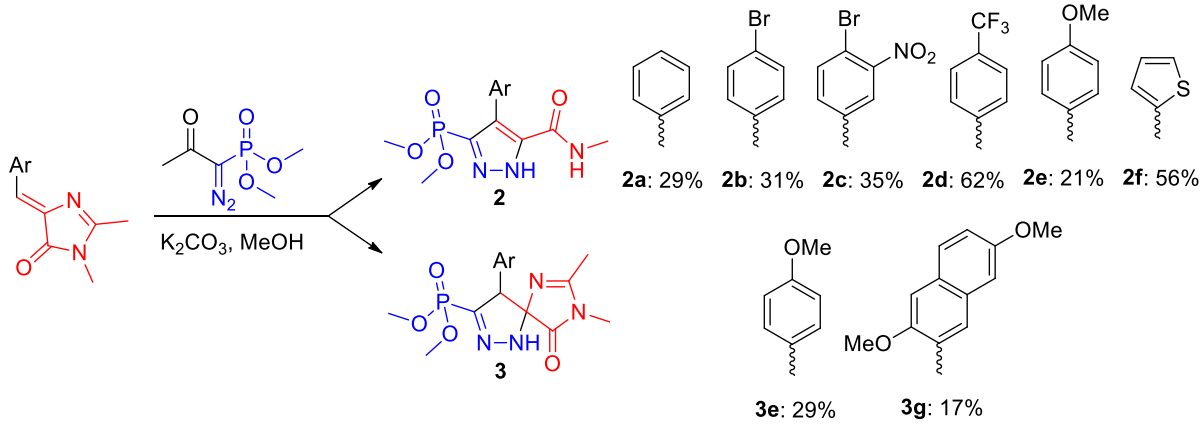


Рис. 1. Схема реакции

Всего нами было получено восемь новых веществ с умеренными выходами, все соединения были охарактеризованы методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C, и масс-спектрометрии высокого разрешения. Структура соединений была доказана с помощью методов двумерной ЯМР спектроскопии.

Новый *P**-монодентатный бициклоамидофосфитный лиганд на основе L-серина

Рудь Е.С., Гаврилов В.К., Фирсин И.Д.
РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия
E-mail: r.kate28098@gmail.com

Значительный вклад в координационную химию и асимметрический металлокомплексный катализ вносят хиральные *P*-монодентатные лиганды. Их обособленную и относительно немногочисленную группу составляют соединения каркасного типа. Представляется перспективным получение новых представителей полициклических фосфорсодержащих лигандов, изучение их координационного поведения и каталитической активности.

Прямым взаимодействием (2*S*)-2-(ферроцениламино)-1,1-дифенилпропан-1,3-диола **(1)** действием $P(NEt_2)_3$ **(2)** в кипящем толуоле получен новый *P**-монодентатный бициклический амидофосфит **(3)**. Такая методика фосфорилирования не предусматривает использования оснований и агрессивных тригалогенидов фосфора, а в качестве единственного побочного продукта выделяется летучий $HNEt_2$. В свою очередь, исходный аминодиол **(1)** удобно синтезируется из продажного L-серина.

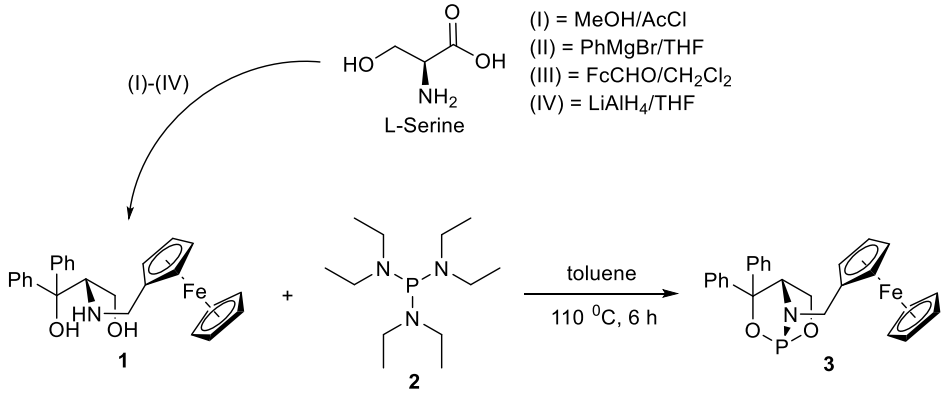


Рис. 1. Схема синтеза лиганда.

Его структура подтверждена методом РСА, а также данными ЯМР спектроскопии с использованием 2D методик.

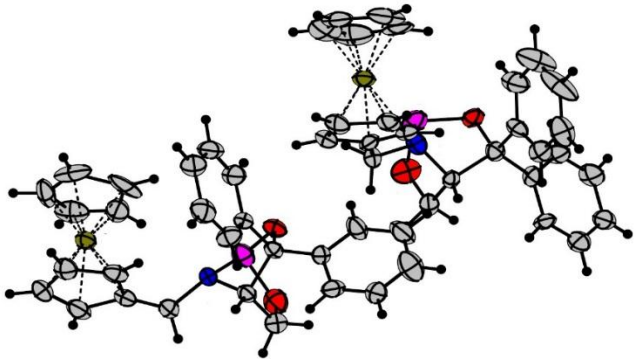


Рис. 2. РСА лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01172).

Фотокаталитическое окисление бензильных субстратов молекулярным кислородом в среде сверхкритического CO_2

Русаков С.П.[1,2], Меркулов В.Г.[2], Жарков М.Н.[2]
[1]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: savvarusakov@ioc.ac.ru

Окисление бензильных углеводородов и спиртов — фундаментальное превращение в органической химии, обычно проводимое с использованием токсичных элементорганических окислителей или соединений металлов в растворителях, требующих очистки и утилизации. Мы разработали безопасный метод фотокаталитического окисления таких субстратов (Рис.1) с использованием безметального катализатора 2-фторантрахинона (2-FAQ), синего света и кислорода в среде сверхкритического CO_2 ($скCO_2$). Молекулярный кислород – атом-экономичный и доступный окислитель. $скCO_2$ – «зелёный» растворитель, выгодно отличающийся от традиционных аналогов своей нетоксичностью, негорючестью, низкой стоимостью и простотой отделения от продуктов реакции. Эффективность 2-FAQ продемонстрирована на примерах окисления субстратов различных классов органических соединений, а его высокая активность в реакции позволяет снизить загрузку фотокатализатора до 1 мольн% (Рис.1).

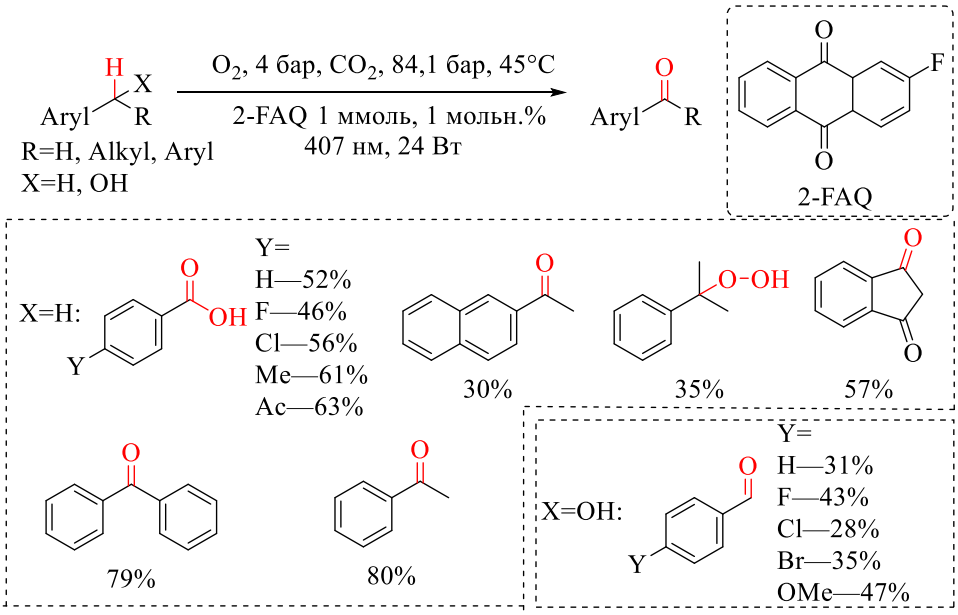


Рис.1 Результаты окисления

Метод позволил получить альдегиды и кетоны окислением бензиловых спиртов, ряд бензойных кислот, а также дикетон и органический пероксид из соответствующих производных толуола (Рис.1). В дальнейшем планируется расширить метод для селективного получения альдегидов и других органических перекисей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-00071.

Способ получения 9,9-бис(4-гидроксифенил)флуорена

Рыбаков И.В., Пиляк А.С., Антонова М.М., Костикова Н.А., Деревягина И.Д.
Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Москва, Россия
E-mail: dir@gosniiokht.ru

9,9-Бис(4-гидроксифенил)флуорен (далее – БГФФ) является компонентом в производстве термостойких полимерных материалов и эпоксидных смол. В основном синтез БГФФ **1a** осуществляют реакцией флуоренона **2** и фенола **3** в присутствии кислых катализаторов [1]. Интерес представляет менее изученный подход, где в качестве субстрата используют 9,9-дихлорфлуорен (далее – ДХФ) **4**, так как образуется *in situ* хлороводород, катализирующий процесс.

Мы исследовали реакцию получения **1a** при мольном соотношении субстрат-реагент, равном 1 : 2 (рис. 1). Установлено, что помимо целевого БГФФ в качестве побочных продуктов образуются изомер **1b** и флуоренон **2** с общим содержанием до 21 %. При использовании хлористого метилена в качестве растворителя БГФФ **1a** выпадает в осадок и выделяется фильтрованием с чистотой более 99 % с выходом 54 %. Исследование влияния температуры на ход процесса показало, что в хлористом метилене при комнатной температуре (20-25°С) полная конверсия ДХФ **4** достигается за 4 ч, а при температуре кипения - за 1 час.

Показано, что в случае использования сухого хлороводорода в качестве кислотного катализатора удается снизить долю изомера **1b**, тем самым увеличить селективность процесса и повысить выход целевого продукта **1a** до 71 %.

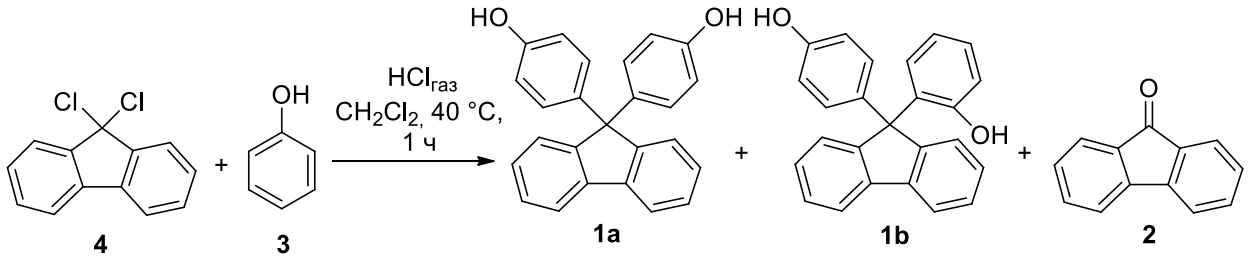


Рис. 1. Схема реакции образования 9,9-бис(4-гидроксифенил)флуорена.

Таким образом, наилучшие результаты по синтезу БГФФ **1a** достигнуты при проведении реакции фенола **3** (2 моль) и ДХФ **4** (1 моль) в кипящем хлористом метилене в присутствии сухого хлороводорода, в результате чего целевой продукт получен с выходом 71% и содержанием основного вещества более 99 % (ГХ-МС).

Список литературы

[1] Liu, W.B., Wang, Q.H., Zhang, M.L. // Pigment & Resin Technology. 2008. Т. 37. № 6. С. 389–394.

Раскрытие бис(оксиранов) спироциклического строения циклооктанового ряда под действием аминов: синтез полифункциональных соединений

Рыжикова О.В., Коситов С.В., Савченкова Д.В., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: olga.ryzhikova@chemistry.msu.ru

Бис(оксираны) представляют интерес для разработки на их основе малостадийных синтетических подходов к полифункциональным соединения, основанных на регио- и стереоселективных реакциях нуклеофильного раскрытия трехчленного цикла. На основе этих реакций был разработан подход к диазидодиолам, перспективным линкерам для конструирования биологически активных соединений [1].

В настоящей работе бис(оксираны) **1**,**2**, содержащие эпоксидные фрагменты, спиросочленённые с циклооктаном, были изучены в реакциях нуклеофильного раскрытия под действием первичных и вторичных аминов и было показано, что направление реагирования бис(оксиранов) определяется относительной конфигурацией стереоцентров бис(оксирана), природой амина и условиями реакции нуклеофильного раскрытия.

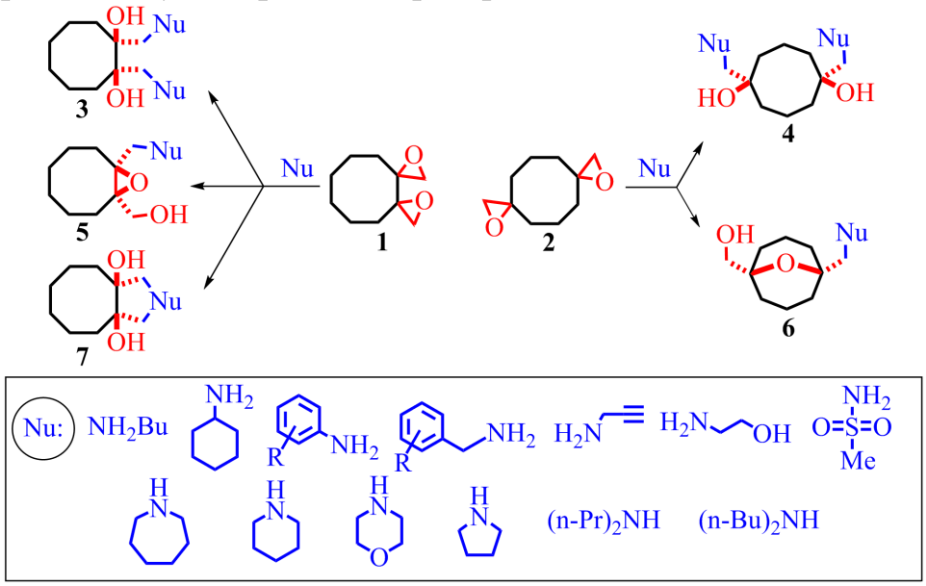


Рис. 1. Направления реакций нуклеофильного раскрытия бис(оксиранов) **1**,**2**.

В результате раскрытия бис(оксиранов) **1**,**2** были получены различные структурные типы продуктов: диаминодиспирты **3**,**4**, бициклические аминоспирты **5**,**6** и пирролидины **7**.

Работа выполнена в рамках государственного задания 121021000105-7.

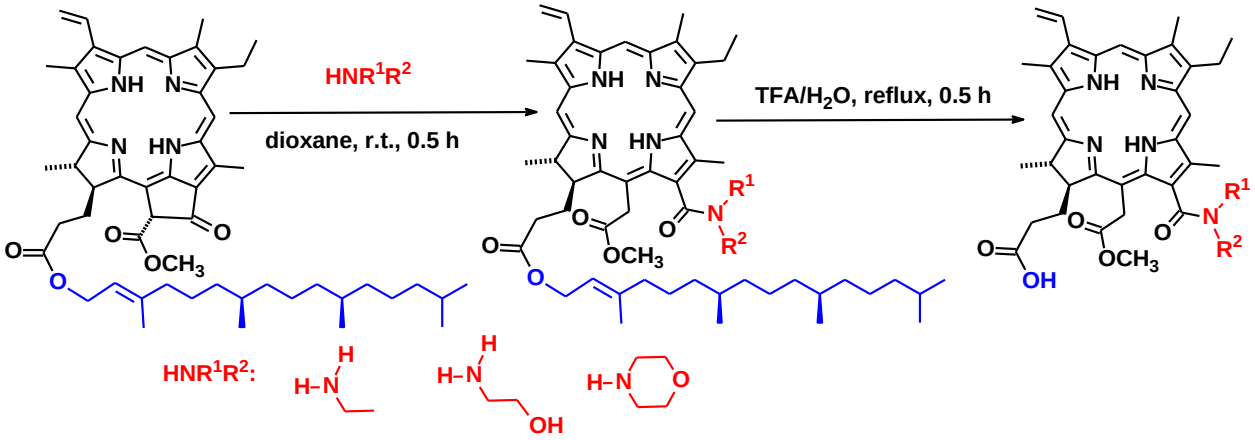
Список литературы

[1] Ryzhikova O.V., Churkina A.S., Sedenkova K.N., Savchenkova D.V., Shakhov A.S., Lavrushkina S.V., Grishin Y.K., Zefirov N.A., Zefirova O.N., Gracheva Y.A., Milaeva E.R., Alieva I.B., Averina E.B. // Arch. Pharm., Vol. 357, e2400483

Синтез амидных производных хлорина e_6 на основе феофитина *a*

Рыльченко Е.П.[1], Белых Д.В.[2]
[1]*Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия*
[2]*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*
E-mail: r12elena81@gmail.com

Из литературы известно, что фрагмент этаноламина в порфириновых и непорфириновых соединений является фармакофорной группой, усиливающей биологическую активность. Аналогично фармакофорной группой является фрагмент морфолина. Замена алкиламидного фрагмента на этаноламидную или морфолинамидную может привести к усилению противоопухолевых свойств соединения за счет взаимодействий фармакофорных групп с клеточными структурами. В связи с этим в настоящей работе был проведен синтез 13-амидных производных хлорина e_6 с карбоксильной группой в положении 17, содержащих фрагменты этаноламина и морфолина в качестве дополнительных фармакофорных групп. Кроме аминов, несущих дополнительную фармакофорную группу, в серию синтезированных соединений был добавлен этиламин. Установлено, что взаимодействие феофитина *a* с этиламином, этаноламином и морфолином в среде диоксана позволяет получить соответствующие фитилированные 13-амидные производные хлорина e_6. Целевые 13-амиды 15-монометиловые эфиры хлорина e_6 получены путем гидролиза сложноэфирной группы фитилпропионатного заместителя.



Получение новых антибактериальных и противогрибковых органических соединений из продуктов конверсии возобновляемой биомассы

Рябов А.А.[1,2], Бардина М.А.[3], Саверина Е.А.[1,3], Фролов Н.А.[1], Верещагин А.Н.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[3]*Тульский государственный университет, Тула, Россия*
E-mail: aryabov@ioc.ac.ru

Вспышка пандемии SARS-CoV-2 (COVID-19) сильно увеличила спрос на антимикробные вещества. Такое широкое и повсеместное использование приводит к образованию бактериальной резистентности. В связи с этим становится особенно значимым усовершенствование существующих и разработка новых методов борьбы с различными штаммами патогенных микроорганизмов [1]. Решением этой проблемы может стать создание новых типов четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Особенно важно использование принципов «зелёной» химии при выборе синтетического пути. Это в значительной степени повышает как промышленную значимость, так и коммерческую доступность таких соединений. В рамках данной работы было предложено получение ЧАС, основанное на использовании продуктов конверсии возобновляемой биомассы в качестве исходных реагентов (рис. 1).

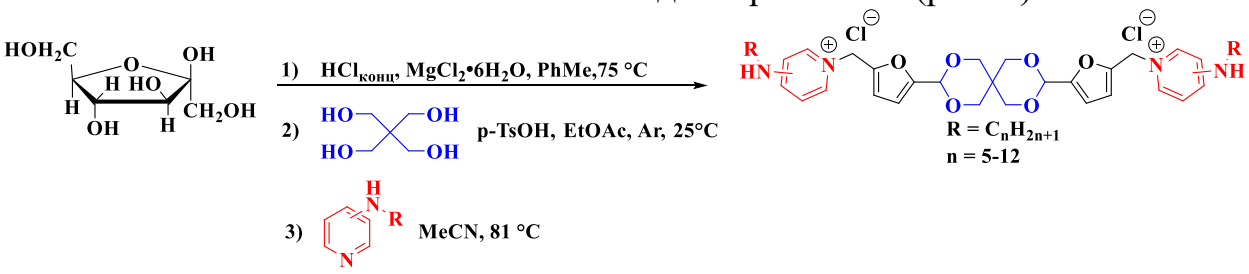


Рис. 1. Общая схема получения ЧАС.

В ходе проведённых исследований был разработан экономически эффективный и экологически чистый метод синтеза четвертичных аммониевых солей (ЧАС) из рециркулируемых биоресурсов. Для оценки биологической активности новых соединений были проведены испытания на планктонных клетках и биоплёнках. Наиболее впечатляющие результаты продемонстрировал ЧАС, полученный из *пара*-гептиламинопиридина. Это соединение проявило высокую активность против широкого спектра бактерий, включая устойчивые штаммы, и эффективно ингибировало формирование биоплёнок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00410).

Список литературы

[1] National Center for Emerging and Zoonotic Infectious Diseases (U.S.). Division of Healthcare Quality Promotion. Division of Healthcare Quality Promotion. *COVID-19: U.S. Impact on Antimicrobial Resistance, Special Report 2022*; U.S. Department of Health and Human Ser-vices: Atlanta, GA, USA, 2022.

Синтез и исследование цитотоксических свойств комплексов меди(II) с фосфиновыми кислотами и производными 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина

Савиных П.Е.[1,2], Голубева Ю.А.[1], Смирнова К.С.[1], Клюшова Л.С.[3], Лидер Е.В.[1]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики ФИЦ ФТМ, Новосибирск, Россия*
E-mail: p.savinykh@g.nsu.ru

В последние годы интерес к соединениям переходных металлов как к потенциальным противоопухолевым агентам значительно возрос. В качестве альтернативы применяемым на данный момент металлосодержащим препаратам (цисплатину и др.), обладающим рядом побочных эффектов, рассматриваются соединения биогенных металлов. Успешным примером в этой области исследований являются комплексы меди(II) на основе производных 1,10-фенантролина / 2,2′-бипиридина, зарегистрированные под торговой маркой Casiopeínas®. Одно из соединений данной серии находится на I фазе клинических испытаний [1], и такой результат подтверждает перспективность поиска новых противораковых лекарственных средств среди подобных соединений меди(II).

В данной работе синтезированы две серии комплексов меди(II) с дифенилфосфиновой (HL) / ди(*о*-толил)фосфиновой (HL^1) кислотой и производными 1,10-фенантролина / 2,2′-бипиридина (L^{N-N}). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, все молекулярные и кристаллические структуры установлены методом РСА. Состав большинства синтезированных соединений описывается общей формулой $[Cu(L^{N-N})(H_2O)(L/L^1)_2]$ за исключением полимерного комплекса меди(II) с HL^1 состава $[Cu(OH)L^1]_n$.

Цитотоксическая активность комплексов исследована на опухолевых (Hep2, HepG2, MCF7, A549) и неопухолевой (MRC5) линиях клеток человека с использованием 2D- и 3D-моделей (сфероиды HepG2) клеточных культур в диапазоне концентраций 0,1-100 μM. Соединения на основе 1,10-фенантролина проявили наиболее выраженную цитотоксичность, превосходящую таковую для цисплатина. Показано, что уровень активных форм кислорода в клетках Hep2 повышается после их инкубации с комплексами. Их воздействие приводит к генерации активных форм кислорода (АФК), следовательно, потенциальной мишенью для полученных соединений могут быть митохондрии, поскольку они производят около 90% от общего количества АФК в клетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10207).

Список литературы

[1] Aguilar-Jiménez Z., González-Ballesteros M., Dávila-Manzanilla S.G., Espinoza-Guillén A., Ruiz-Azuara L.// Inorganics. 2023. Vol. 11. Page 394.

2,2′-Бипиридинкарбоксилаты тетраарилсурьмы, синтез, фотофизические свойства и молекулярный докинг

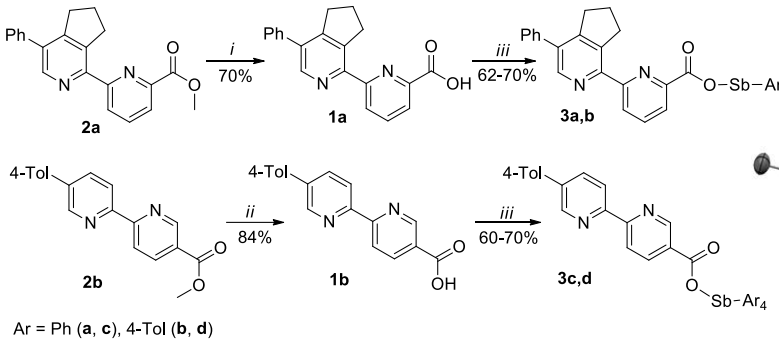
Сайфутдинова Ю.М.[1], Артемьева Е.В.[2], Валиева М.И.-[1], Криночкин А.П.[1], Копчук Д.С.[1]

[1]*Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*

E-mail: iulia.saifutdinova@urfu.ru

Получены новые карбоксилаты тетраарилсурьмы(V) на основе 2,2'-бипиридин-5- и 6-карбоновых кислот (рис. 1). Структура соединения **3c** была подтверждена в т.ч. рентгеноструктурным анализом (рис. 2).



i) KOH / H_2O:EtOH (2:8), 2 ч, затем HCl, 20 °C;
ii) NaOH, EtOH, 78 °C, 1 ч, затем HCl, 20 C;
iii) Ar_5Sb / бензол, 24 ч.

Рис. 1. Схема синтеза

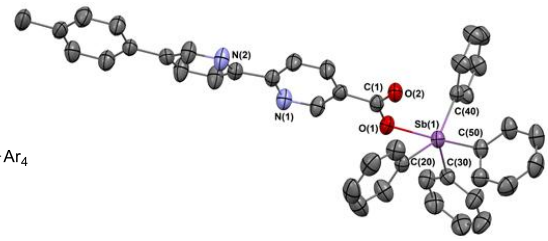


Рис. 2. РСА соединения **3c**

С помощью молекулярного докинга была оценена противоопухолевая активность соединений и определены наиболее вероятные мишени. Наилучшие результаты были получены для комплекса **3a**.

Исследованы фотофизические свойства соединений в ацетонитрильных растворах (табл. 1). Установлено, что значения квантового выхода люминесценции зависят от положения карбоксильной группы: для 5-замещенных соединений они достигают 65.0%, тогда как для 6-замещенных имеют крайне низкое значение (< 0.1%).

Таблица 1. Результаты измерений

Соединение	λ_{abs}^{max}, нм	λ_{em}^{max}, нм	Сдвиг Стокса, нм	Φ_f, %
3a	264, 270, 300	364	64	<0.1
3b	262, 300	364	64	<0.1
3c	264, 314	403	89	65.0
3d	263, 312	403	91	54.8

Применение цианборгидридов носителей σ-дырок в качестве эффективных восстанавливающих агентов

Сафинская Я.В., Болотин Д.С., Ильин М.В.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st095079@student.spbu.ru

Органокатализ является важной областью современной химии, так как позволяет перейти от токсичных металлокомплексных катализаторов к более экологичным органическим аналогам. Так широкое распространение получили органокатализаторы на основе доноров галогенных и халькогенных связей благодаря их стабильности к компонентам воздуха и высокой каталитической активности в реакциях, требующих электрофильной активации. Ранее были известны примеры применения носителей σ-дырок в реакциях восстановления иминогруппы, где в качестве восстановителей использовались эфиры Ганча. В данной работе в качестве восстановителей применялись простые неорганические реагенты, такие как цианборгидриды. В ходе исследования было установлено, что цианборгидриды теллурония и иодония обусловливают значительное ускорение реакции по сравнению с цианборгидридами натрия и тетрабутиламмония. В кристаллических структурах наблюдается редкий тип нековалентного взаимодействия гидридного фрагмента с σ-дыркой (Рисунок 1).

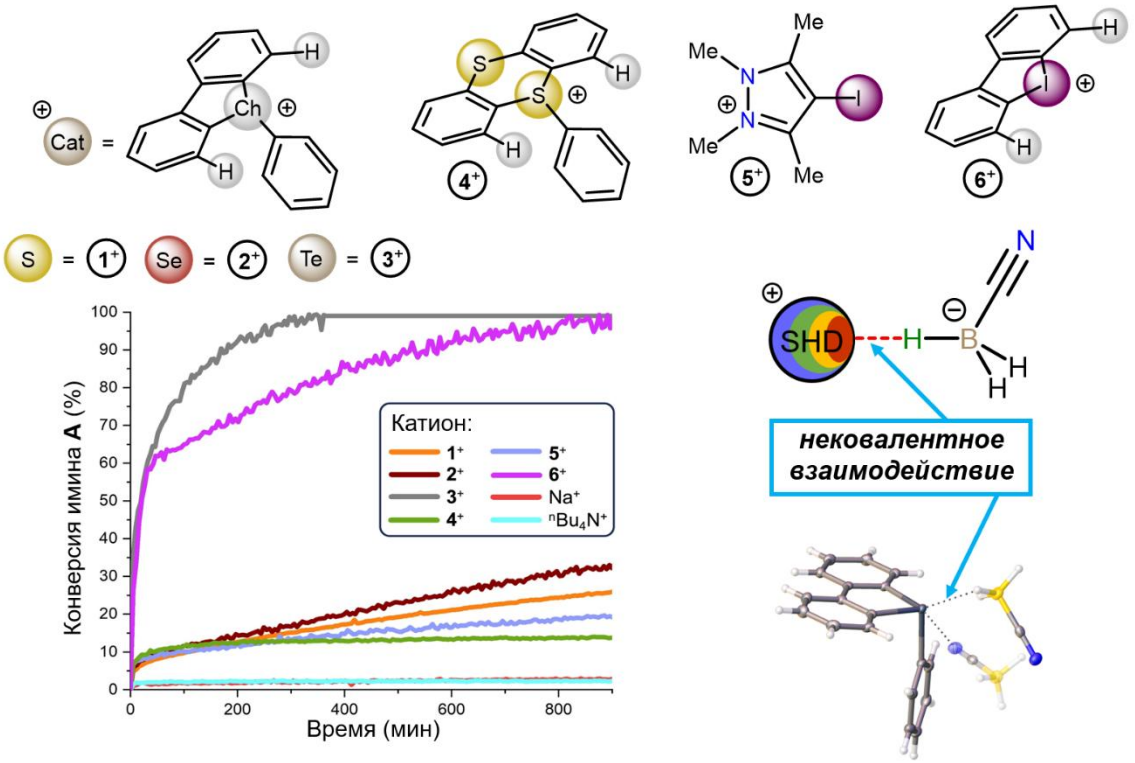


Рис. 1. Основные результаты исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10003).

Дизайн и синтез новых ингибиторов межбелкового взаимодействия PD-1/PD-L1

Сафонов В.Е., Запевалова М.В., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: safonovb1xm1@gmail.com

Опухолевые клетки обладают способностью эффективно избегать распознавания иммунной системой и подавлять ее нормальную активность, модулируя иммунные контрольные точки. Это способствует дальнейшему росту опухоли и метастазированию. Исследования феномена «иммунного побега» в онкологии показали, что одним из ключевых компонентов этого процесса является иммуносупрессивный косигнал, который осуществляется через рецептор PD-1 на Т-клетках и его лиганд PD-L1, экспрессируемый опухолевыми клетками. Разработка ингибиторов взаимодействия PD-1/PD-L1 продемонстрировала значительный клинический успех, и в настоящее время иммунотерапия рассматривается как многообещающий подход к лечению рака.

Полученные ранее в нашей научной группе соединения (рис.1а) обладали низкой растворимостью, что затрудняет проведение биологических исследований, из-за чего было принято решение модифицировать структуру путём введения дополнительных подвижных связей с сохранением ключевых структурных мотивов (рис. 1б).

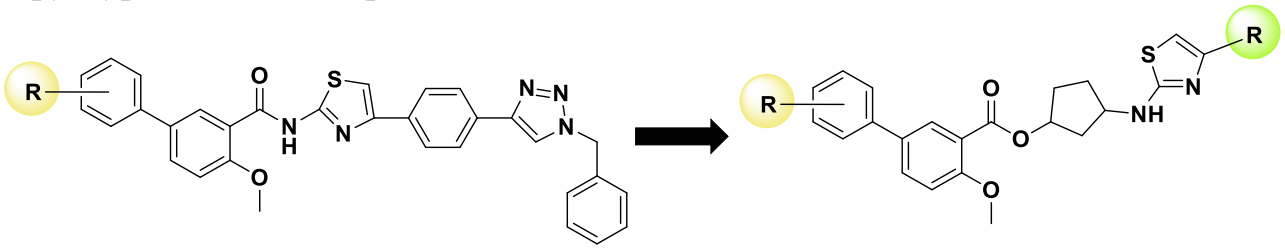


Рис. 1. Модификация структуры потенциальных ингибиторов межбелкового взаимодействия PD-1/PD-L1: а) предложенная ранее структура ингибиторов с нежелательными физико-химическими характеристиками; б) модифицированная структура ингибиторов.

Синтез модифицированного биологического вектора на основе фолиевой кислоты и тетразина

Светлова Я.М., Федотова Е.А., Янкович П., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: svetlovayana9@mail.ru

Биортогональные реакции – это химические реакции, которые могут происходить внутри живых организмов, не затрагивая остальные биологические процессы в организме [1]. Такой эффект достигается за счет использования функциональных групп, которые обычно не присутствуют в биомолекулах. Эти группы способны быстро и избирательно реагировать друг с другом, что позволяет проводить химические модификации в живых клетках с высокой точностью и минимальным вмешательством в естественные функции клетки.

Среди биоортогональных реакций электронно-обращенная реакция Дильса-Альдера (*англ.* IEDDA) отличается высокой скоростью протекания и возможностью проведения в мягких условиях, в том числе и в водной среде. В данной реакции электронно-дефицитный диен, в роли которого выступает тетразин, реагирует с различными электронно-насыщенными диенофилами. Для осуществления селективного накопления тетразина в опухолевых клетках предложено использовать биологические векторы, которые обладают специфическим связыванием с рецепторами таких клеток.

В рамках данной работы был проведен синтез модифицированного биологического вектора на основе тетразина и фолиевой кислоты, соединенных с помощью линкеров различной длины (Рис. 1). В дальнейшем планируется поведение кинетических исследований полученного биологического вектора: измерение скорости протекания реакции IEDDA с молекулами, содержащими в своей структуре напряженные кратные связи.

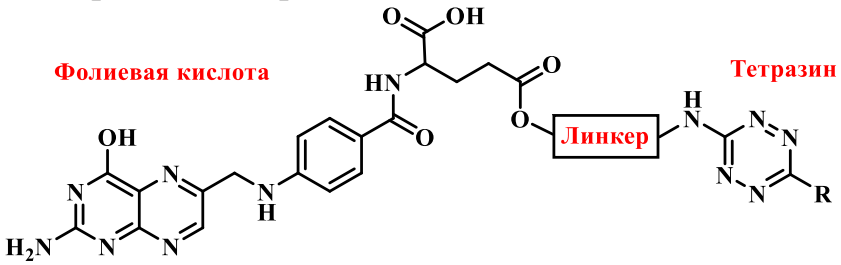


Рисунок 1. Схема модифицированного биологического вектора.

Полученный биологический вектор будет использован для селективной доставки терапевтических агентов в опухолевые клетки с помощью реакции IEDDA.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

Список литературы

[1] Kuzmina, N.S.; Fedotova, E.A.; Jankovic, P.; Gribova, G.P.; Nyuchev, A.V.; Fedorov, A.Y.; Otvagin, V.F. // Pharmaceutics, 2024, *16*, 479.

Получение бифункционального конъюгата для адресной противоопухолевой ФДТ

Сеньков В.С., Бортневская Ю.С., Жданова К.А., Брагина Н.А.
МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: vssenkov@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является перспективным методом лечения раковых заболеваний в виду низкой инвазивности и минимального количества побочных эффектов. Этот метод требует наличия трех компонентов: облучения, фотосенсибилизатора (ФС) и молекулярного кислорода. ФС – вещества, избирательно локализующиеся в опухолевых клетках и генерирующие активные формы кислорода (АФК) при воздействии света в присутствии кислорода. Поверхностные рецепторы, специфически экспрессируемые в опухолях, представляют собой мишени для разработки эффективных методов лечения рака [1]. Рецепторы эпидермального фактора роста (EGFRs), относящиеся к семейству рецепторов-тирозинкиназ, привлекают значительное внимание в качестве онкоцелей в виду их гиперэкспрессии и усиления функций в широком спектре опухолей. Эрлотиниб, низкомолекулярный ингибитор EGFR, при связывании с мишенью блокирует процесс трансфосфорилирования. Актуальным направлением исследования является создание полифункциональных препаратов на основе ФС и низкомолекулярного вектора для повышения эффективности ФДТ. Цель данной работы – синтез конъюгатов *мезо*-замещенных порфиринов с Эрлотинибом для применения в терапии онкологических заболеваний. Порфирин VS-1 (рис. 1) получен методом Адлера-Лонго путем взаимодействия никотинового альдегида, *пара*-ацетамидобензальдегида и пиррола в среде пропионовой кислоты. Далее были проведены реакции удаления защитной ацетильной группы, азидирования и кватернизации с последующим получением цинкового комплекса катионного азидопорфирина. Ключевая стадия синтеза была основана на азид-алкиновом циклоприсоединении терминальной алкиновой группы Эрлотиниба к азидопорфирину, катализируемом солями меди.

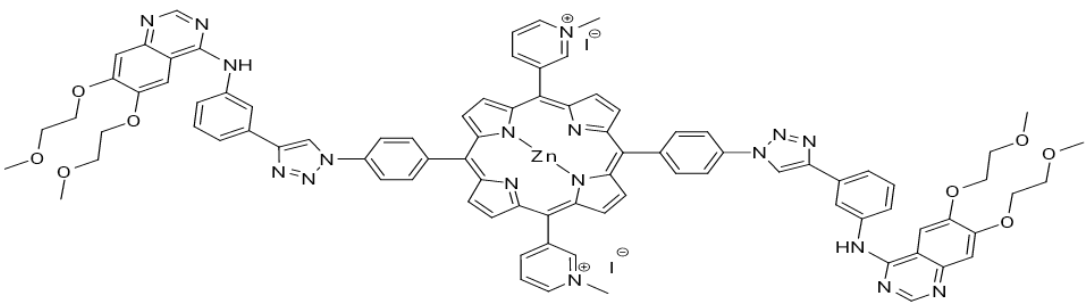


Рис. 1. Структура VS-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение №22-73-10176).

Список литературы.

[1] Ulfo L., Costantini P.E. // Pharmaceutics. 2022. Т. 14. С. 241.

Синтез олигосахаридов, родственных фукозилированному хондроитинсульфату

Серпокрылов З.В.[1], Сухова Е.В.[1], Нифантьев Н.Э.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: zserpokrylov@mail.ru

Фукозилированные хондроитинсульфаты (ФХС) – это уникальные полисахариды, содержащиеся в стенках тела морских беспозвоночных – голотуриях. Они представляют собой класс гликозаминогликанов и демонстрируют широкий спектр биологической активности, такой как противотромбозная, противоопухолевая, противораковая и особенно мощная антикоагулянтная активность [1]. Известно, что молекулы этих биополимеров содержат линейное ядро [→3)-β-D-GalNAc-(1→4)-β-D-GlcA-(1→]$_n$, идентичное основе хондроитинсульфатов позвоночных, которые содержат α-L-фукозильные ветви, присоединенные к O-3 GlcA или к O-6 GalNAc [2] (рис. 1). Структура ФХС у разных видов голотурий различается (положение сульфатирования, размер и ветвление).

Недавно были обнаружены дисахаридные ветви у ФХС морских огурцов *T. ananas* и *A. molpadioides* [1]. Они содержали разветвления сульфатированных монофукоз (~67%) и дисахаридов [α-D-GalNAc-(1→2)-α-L-Fuc (1→] (~33%) в положении O-3 каждой GlcA.

Для определения фармакофоров и биологической активности ФХС были проведены синтезы спейсерированных дисахаридов, родственных фукозильным дисахаридным ветвям, с разными положениями сульфатирования. В будущем также планируется синтез родственного трисахарида (рис. 2).

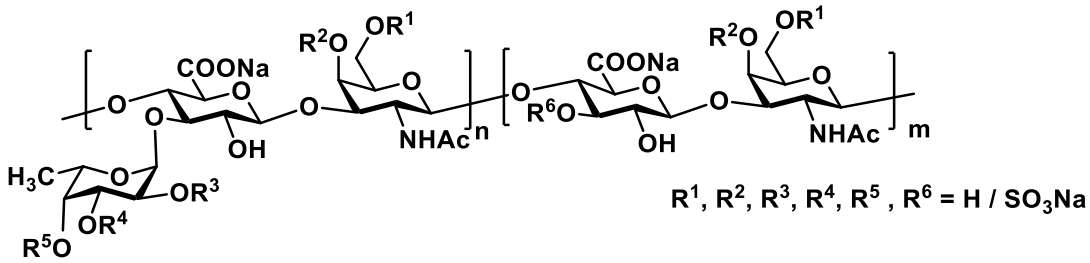


Рис. 1. Общая структура ФХС.

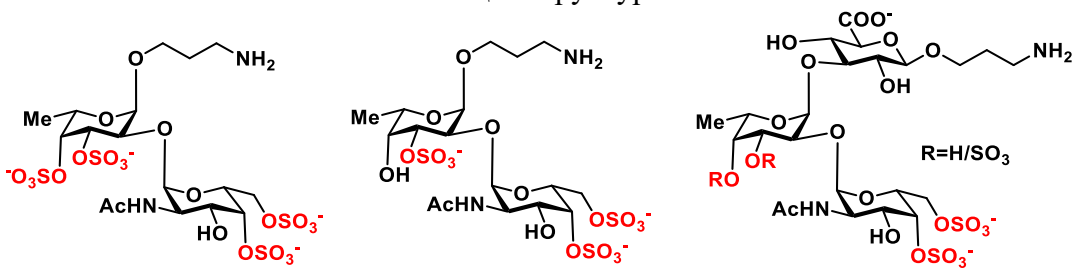


Рис. 2. Целевые соединения.

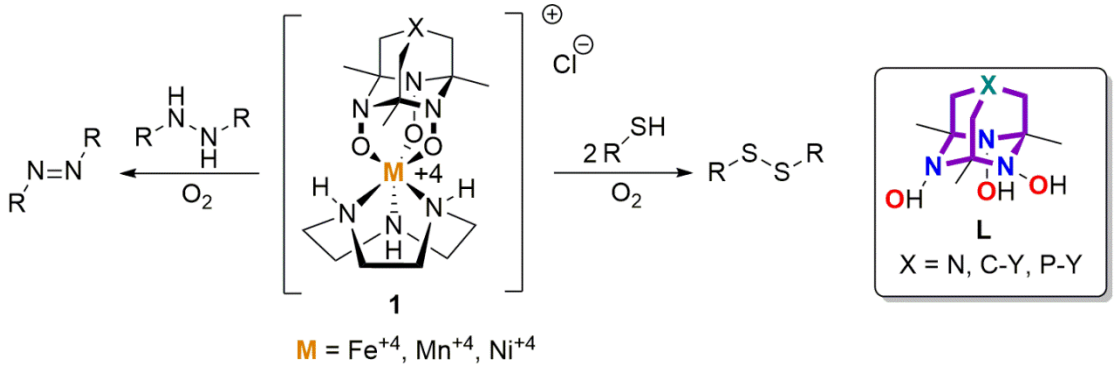
Список литературы

[1] Li S., Zhong W. et al. // Carbohydrate Polymers. 2021. Vol. 269. P. 118290.
[2] Pomin V. H., Vignovich W. P. et al. // Molecules. 2019. Vol. 24. №. 15. P. 2803.

Изучение каталитической активности новых металлокомплексов трис-гидроксиламинов в процессах аэробного окисления

Синюшин К.И.,[1,2] Голованов И.С.,[2] Сухоруков А.Ю. [1, 2]
[1]*РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*ИОХ РАН, Москва, Россия*
E-mail: kirill8980@mail.ru

Разработка методов аэробного окисления – важная задача химии, так как воздух выгодно отличается от других окислителей своей доступностью, нетоксичностью, малым количеством (как правило, только вода) или полным отсутствием побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду. В качестве основы каталитической системы в реакциях аэробного окисления могут быть использованы комплексы гидроксиламинов с 3d-металлами [1,2]. Недавно в нашей лаборатории было показано, что перспективными лигандами для создания комплексов 3d-металлов в высоких степенях окисления, являются хелатирующие циклические трис-гидроксиламины **L** (X=N) [2].



В докладе обсуждается синтез родственных лигандов **L** с атомом X отличным от азота и изучение их координационной химии, в частности, получение уникальных металлодиамантановых структур **1**. Рассматриваются первичные результаты каталитической активности данных комплексов в реакциях аэробного окисления тиолов и гидразидов (Рисунок).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00157.

Список литературы

[1] Lesnikov V.K., Golovanov I.S., Nelyubina Y.V., Aksenova S.A., Sukhorukov A.Yu. // Nature Communications. 2023. Vol.14. 7673. P 1-14.
[2]. Golovanov I.S., Leonov A.V., Lesnikov V.K, Pospelov E.V., Frolov K.V., Korlyukov A.A., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Sukhorukov A.Yu. // Dalton Transactions. 2022. Vol.51. P 4284-4296.

Озонолиз семикарбазонов: исследование превращений реакционноспособных интермедиатов

Слигузова Д.Ю.[1,2], Будехин Р.А.[1], Фоменков Д.И.[1], Виль В.А.[1], Терентьев А.О.[1,2]
[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*
E-mail: dashasliguzova@yandex.ru

Озонолиз молекул, содержащих кратную связь углерод-азот, является селективной альтернативой классическому озонолизу алкенов в синтезе органических пероксидов. Обнаружение К. Грисбаумом в конце XX века факта, что при озонолизе эфиров оксимов образуется единственный пероксидный интермедиат (карбонил оксид), стало прорывным открытием в селективном синтезе несимметричных 1,2,4-триоксоланов (озонидов) [1]. В дополнение, недавно было установлено, что озонолиз соединений, содержащих *C=N* фрагмент, в спиртовых растворах является селективным подходом к синтезу другого класса органических пероксидов – алкоксигидропероксидов [2].

В настоящем исследовании обнаружено, что карбонил оксид, сгенерированный при озонолизе связи *C=N* в семикарбазонах, может быть перехвачен нетривиальным классом нуклеофилов – гидропероксидами. На основе данного открытия разработан селективный метод синтеза труднодоступных геминальных алкилпероксигидропероксидов из семикарбазонов циклических и ациклических кетонов (рис. 1).

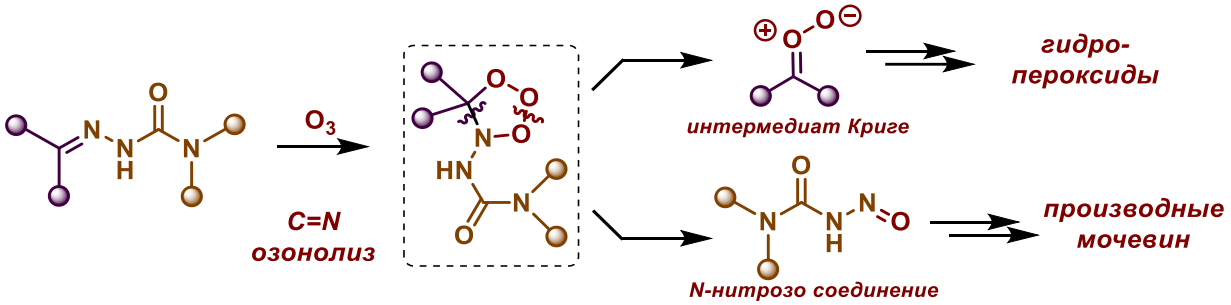


Рис. 1. Озонолиз семикарбазонов в присутствии нуклеофилов.

Кроме того, было установлено, что озонолиз семикарбазонов также может приводить к образованию промежуточных нестабильных *N*-нитрозо-соединений, которые способны претерпевать дальнейшие превращения с образованием широкого ряда продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFZZ-2024-0001).

Список литературы

[1] Griesbaum, K., Ovez, B., Huh, T. S., Dong, Y. // Liebigs Annalen. 1995. T. 1995, № 8, P. 1571-1574.
[2] Yaremenko, I.A., Fomenkov, D.I., Budekhin, R.A., Radulov, P.S., ... Terent'ev, A.O. // J. Org. Chem. 2024. T.89, № 8, P. 5699-5714.

Ендиаминовые производные аценафтилена: перспективные восстанавливающие агенты

Созинова Ю.И., Макаров В.М., Федюшкин И.Л.
Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yusozinova@iomc.ras.ru

Совмещение енамин-иминных и диаминных свойств обусловливает уникальную реакционную способность соединений, поскольку возможен переход из формально дианионного состояния в нейтральное посредством депротонирования и передачи электронов на субстрат. Затем, представляется возможным вновь восстановить и протонировать агент, что делает процесс условно обратимым. В данной работе представлено исследование реакционной способности ряда N,N'-бис(арил)аценафтилен-1,2-диаминов (bianH_2) в качестве перспективных восстанавливающих агентов.

По сравнению с гидрохинонами, ендиаминовые производные аценафтилена имеют гораздо более отрицательный диапазон потенциалов восстановления, а значит являются более сильными восстановителями [1]. Это позволяет расширить диапазон возможных восстановительных свойств по сравнению с антраценовыми гидрохинонами. Так, отмечается, что p-Tol-BIANH_2 немедленно переходит в окисленную форму в реакцию с бензохиноном, однако подробности не уточняются [1]. Авторы протестировали N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)аценафтилен-1,2-диамин **1** (dpp-bianH_2) в реакции с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном **2** (Рис. 1).

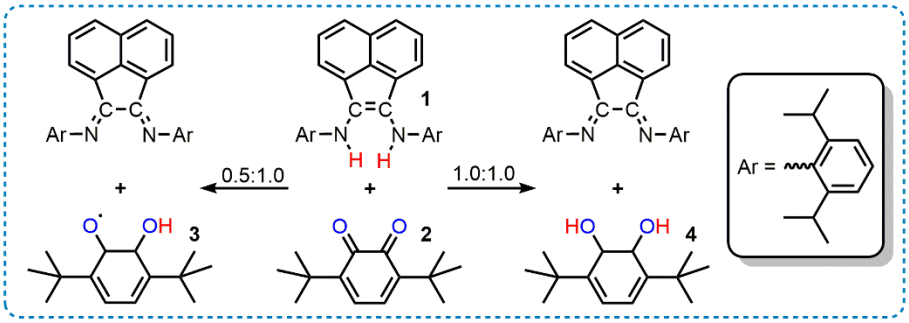


Рис. 1. Реакции dpp-bianH_2 с 3,6-ди-трет-бутил-о-хиноном.

Восстановление кратной связи C=O в орто-хинонах, в отличии от карбонильных соединений, протекает достаточно легко. В случае недостатка соединения **1** (0.5:1.0) образуется семихинон **3**, в ЭПР спектре наблюдается характерный сигнал. В стехиометрическом соотношении реакция протекает до образования пирокатехина **4**, что подтверждено методом ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН» (RF---2296.61321X0017) в рамках ГЗ (№123030200051-5).

Список литературы

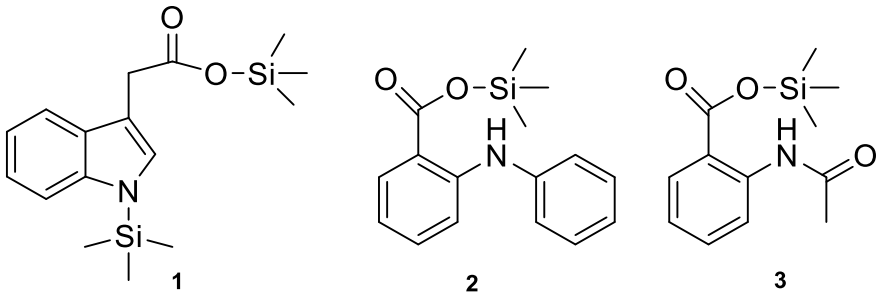
[1] Viganò M.F.F., Caselli A., Ragaini F. [et al.] // Chemistry A European Journal. 2014. V. 20. № 44. P. 14451-14464.

Триметилсилиловые эфиры азотсодержащих карбоновых кислот

Солдатенко А.С., Албанов А.И., Лазарева Н.Ф.
ФИЦ Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
E-mail: soldatenko@irioch.irk.ru

Фитогормон 1*H*-индол-3-уксусная кислота и производные N-фенилантраниловой кислоты прямо или косвенно влияют на рост и развитие растений. 1*H*-Индол-3-уксусная кислота регулирует фундаментальные клеточные процессы размножения, деления и дифференцировки [1-4]. Производные N-фенилантраниловой кислоты ингибируют SL-рецепторы гормонов стриголактонов [5].

Нами разработаны методы синтеза триметилсилил[1-(триметилсилил)-1*H*-индол-3-ил]ацетата **1**, триметилсилил-2-анилинобензоата **2** и триметилсилил-2-(ацетиламино)бензоата **3**. Соединения **1** и **2** получены в результате кипячения смеси соответствующей карбоновой кислоты с гексаметилдисилазаном. Силилирование 2-(ацетиламино)бензойной кислоты триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина приводит к образованию соединения **3**. Выходы продуктов составили 93-98%. Строение соединений доказано методами мультиядерной ЯМР и ИК спектроскопии, а состав элементным анализом.



Триметилсилиловые эфиры **1-3** могут найти применение в качестве кремнийсодержащих химических регуляторов роста растений и синтонов в органическом и элементоорганическом синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00278) с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

[1] Caumon H., Vernoux T. // J. of Experimental Botany. 2023. V. 74. P. 3887-3902.
[2] Du M., Spalding E.P., Gray W.M. // Annu. Rev. Plant Biol. 2020. V. 71. P. 379-402.
[3] Zhao Y. // Annu. Rev. Plant Biol. 2018. V. 69. P. 417-435.
[4]Li L., Chen X. // Mol. Breeding 2023. V. 43. P. 1-26.
[5] Hamiaux C., Drummond R.S.M., Luo Z., Lee H.W., Sharma P., Janssen B.J., Perry N.B., Denny W.A., Snowden K.C. // J. Biol. Chem. 2018. V. 293. P. 6530-6543.

Циклизация *O*-пиридиламидоксимов в 1,2,4-тиадиазалоны

Солодянкина О.В., Байкова С.О., Байков С.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st095078@student.spbu.ru

1,2,4-Тиадиазолы широко применяются в медицине в качестве противовирусных, противобактериальных и противоопухолевых средств [1,2]. Вследствие чего ожидается увидеть биологическую активность и от 1,2,4-тиадиазалонов. Одной из стартовых платформ для синтеза данного типа гетероциклов являются амидоксимы [3].

Ранее было показано, что оксимы способны взаимодействовать с пиридин-*N*-оксидами, активированными с помощью гексафторфосфат бромтрипирролидинофосфония (PyBroP). При этом образуются соответствующие *O*-пиридилоксимы [4]. Мы решили проверить возможность протекания подобной реакции для амидоксимов. В результате проделанной работы было показано, что активации PyBroP пириди-*N*-оксиды реагируют с амидоксимами, образуя при этом исключительно продукты замещения по атому кислорода. Далее полученные *O*-пиридиламидоксимы были трансформированы в 4-(пиридин-2-илокси)-1,2,4-тиадиазол-5(4*H*)-оны действием хлоркарбонилсульфенил хлорида. В результате проведенных исследований были подобраны условия для циклизации *O*-пиридиламидоксимов в 4-(пиридин-2-илокси)-1,2,4-тиадиазол-5(4*H*)-оны и синтезированы 16 ранее неописанных гетероцикла.

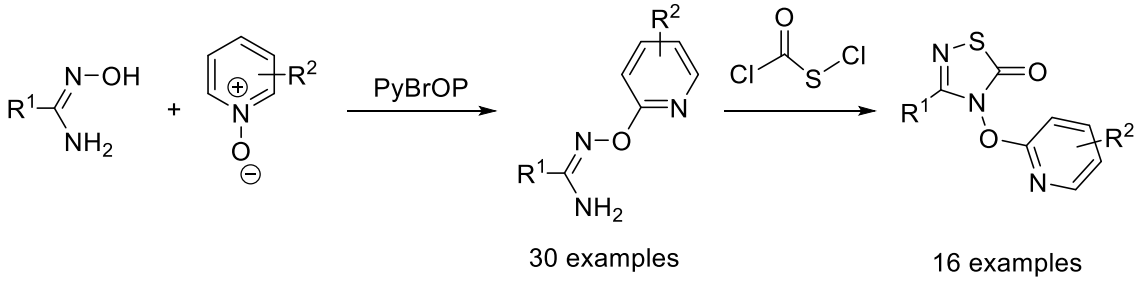


Рисунок.1. Схема синтеза 4-(пиридин-2-илокси)-1,2,4-тиадиазол-5(4*H*)-онов.

Чистота и структура полученных соединений были подтверждены методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Список литературы

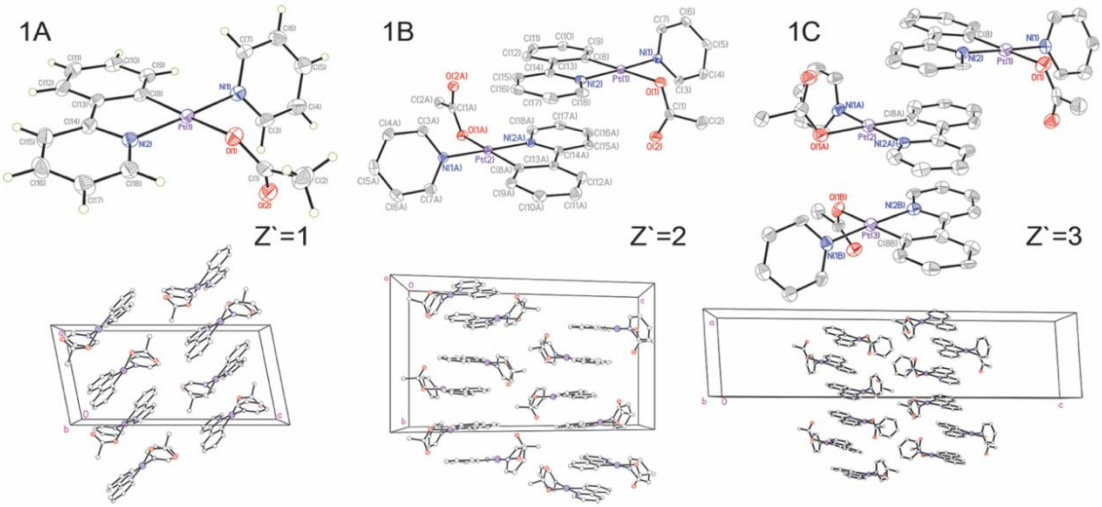
[1] Ren P., Yu C., Zhang R., Nie T., Hu Q.// Eur. J. Med. Chem., 2023, **249**, 115129.
[2] Shetnev A., Tarasenko M., Kotlyarova V., Baykov S., Geyl K., Kasatkina S., Sibinčić N., Sharoyko V., Rogacheva E.V., Kraeva L.A. // Mol. Divers., 2023, **27**, 651.
[3] Baykov S., Semenov A., Tarasenko M., Boyarskiy V.P. // Tetrahedron Lett., 2020, **61**, 152403.
[4] Yuan C., Han, F., Jia L., Hu X. // Tetrahedron Lett., 2021, **78**, 153254.

Циклометаллированные карбоксилатные комплексы платины: влияние структуры на фотофизические свойства

Сосунов Е.А.[1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: boulderax159@gmail.com

Химия циклометаллированных комплексов платиновой группы является актуальной темой для исследования ввиду возможного применения полученных соединений в качестве прекурсоров для OLED дисплеев [1]. Основной способ регулирования фотофизических свойств является варьирования лиганда с целью изменения электронных свойств комплекса или его кристаллической структуры [2]. Одним из возможных типов лигандов позволяющий регулировать электронные и стерические условия являются карбоксилатные лиганды, однако химия карбоксилатов Pt(ii) малоизучена, ввиду малой реакционной способности ацетата платины $Pt_4(OOCCH_3)_8$.

В ходе работ были получены циклометаллированные пиридино-карбоксилатные комплексы Pt(ii) вида (ppy)Pt(Py)(OOCR) с различными заместителями R = Me, t-Bu, Ph, $CH(Ph)_2$, $C(Ph)_3$ и др. Все полученные соединения обладают механохромизмом (изменению эмиссионного цвета при механическом перетирании), а ацетатный комплекс (ppy)Pt(Py)($OOCCH_3$) **(1)** также обладает полиморфизмом. Соединение **(1)** кристаллизуется в трех полиморфных модификациях с различным числом кристаллографически независимым числом атомов. При увеличении влияния π-стекинг взаимодействия наблюдается смещение эмиссии в красную область, что связано с изменением природы возбужденного состояния с ^{3}MLCT до ^{3}MMLCT.



Список литературы

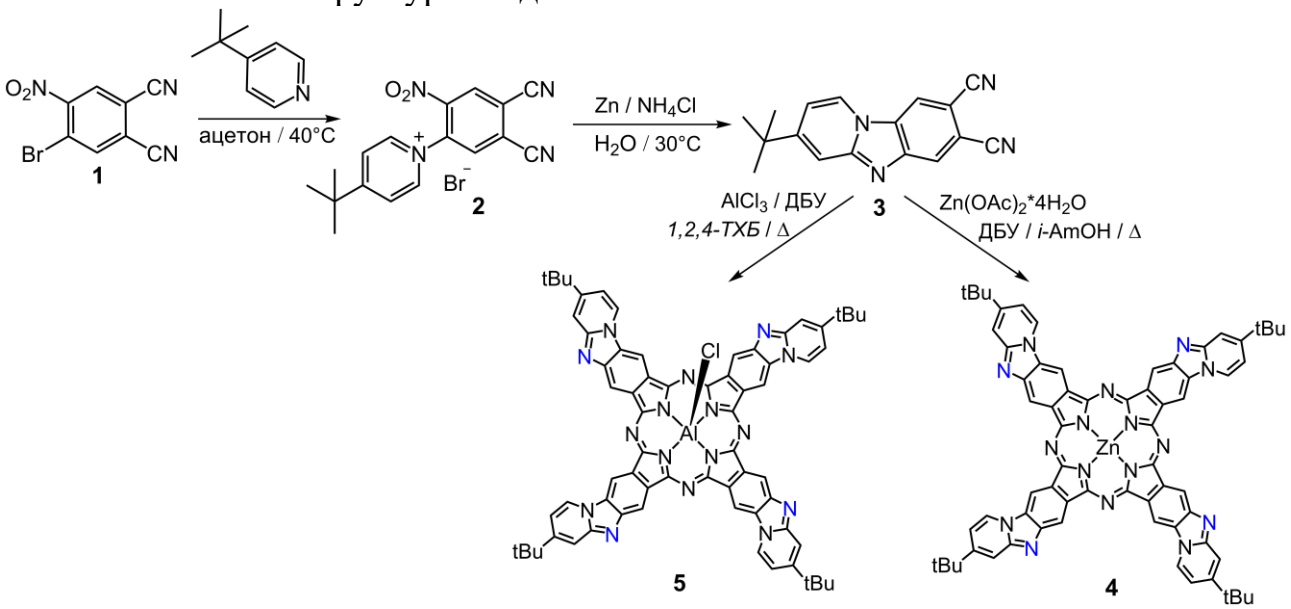
[1] Q.-C. Zhang, et al. // Coordination Chemistry Reviews, 2019, 378, 121–133.
[2] Sokolova E. V. et al. // ACS omega, 2022, 7, 34454-34462.

Синтез новых *трет*-бутилзамещенных пиридо[1,2-*a*]бензимидазол-аннелированных порфиразинов Zn(II) и Al(III)

Стамблер Д.А.[1], Белоусов М.С.[1], Дубинина Т.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: ya-ya-qazplm@yandex.ru

Пиридо[1,2-a]бензимидазол-аннелированные порфиразины представляют собой новый класс аналогов фталоцианинов, содержащих в своей структуре молекулы пиридо[1,2-a]бензимидазола, непосредственно аннелированные к порфиразиновому кольцу. Данные структурные аналоги порфиразинов, благодаря сдвигу максимума поглощения в ближнюю ИК-область (высокая прозрачность биологических тканей), являются перспективными фотосенсибилизаторами при создании новых препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ). Наличие четырёх атомов азота пиридинового типа открывает возможность кватернизации комплексов с получением водорастворимых катионных фотосенсибилизаторов.

В настоящей работе получена серия новых пиридо[1,2-a]бензимидазол-аннелированных порфиразинов, содержащих атомы цинка и алюминия в качестве центральных ионов-комплексообразователей. Введение в структуру динитрила **3** *трет*-бутильного заместителя призвано повысить липофильность и мембранотропность конечных комплексов **4** и **5**, а также снизить их склонность к агрегации. Дополнительно агрегации препятствует аксиальный лиганд при атоме алюминия в структуре соединения **5**.



Полученные комплексы **4-5** обладают флуоресценцией (Φ_{fl} = 0.02) и являются эффективными фотосенсибилизаторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10076).

Поведение 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксидов в реакции алкилирования

Старостин М.В., Баширов Р.Л., Овчинников К.Л., Колобов А.В.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: starostinmv@ystu.ru

Структурные фрагменты циклических сульфонов входят в состав ряда лекарств и биологически активных веществ. Интерес к данному классу веществ остается на высоком уровне [1]. Проведённое нами квантово-химическое исследование кислотности 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксидов [2], позволяет предположить образование аниона 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида.

Настоящая работа посвящена изучению поведения различных 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксидов в условиях реакции алкилирования алкилбромидами в присутствии оснований. Пример алкилирования 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида алкилбромидом показан на рис. 1.

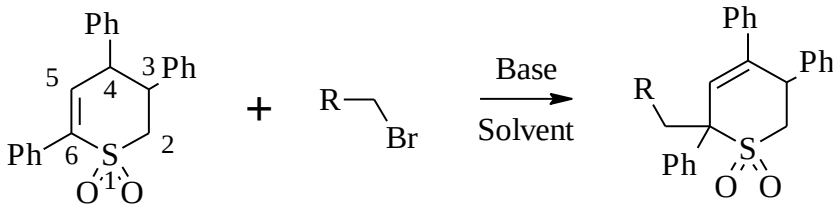


Рис.1. Схема реакции алкилирования 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида алкилбромидами

Под действием основания депротонируется 4 положение 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида. При этом основная доля ВЗМО в соответствующем анионе распределена между 4 и 6 атомом углерода [2]. Атака образовавшегося нуклеофила приводит к 6-алкил-3,4,6-трифенил-3,6-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксиду. Квантово-химическое изучение механизма реакции представлено в статье [3]. Надо отметить, что миграция двойной связи в 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксиде под действием основания отмечалась и в работе [4].

Список литературы

[1] Regueiro-Ren A. // Chapter One - Cyclic sulfoxides and sulfones in drug design. Advances in Heterocyclic Chemistry. 2021. P. 1-30.
[2] Starostin M.V., Dolbnev N.E., Ovchinnikov K. L. // From Chemistry Towards Technology Step-By-Step. 2023, Vol. 4, 40-44.
[3] Starostin M. V., Dolbnev N. E., Bashirov R. L., Ovchinnikov K. L. // J. Struct. Chem. 2024, Vol. 65, P. 1093–1099.
[4] Chabanenko R.M., Mykolenko S.Yu., Kozirev E.K., Palchykov V.A. // Synthetic Communications. 2018, Vol. 48, P. 2198-2205.

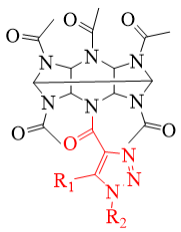
Гибридные молекулы на основе ацетилгексаазаизовюрцитанов и 1,2,3-триазолов: синтез и биологическая активность

Строкова С.В.[1], Крылова С.Г.[2], Суслов Н.И.[2]
[1]*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, Бийск, Россия*
[2]*Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины имени Е. Д. Гольдберга Томского НИМЦ*
E-mail: sveta.ru.1997@bk.ru

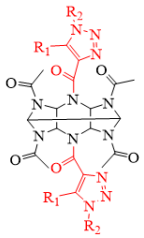
Разработка эффективных и нетоксичных лекарственных средств является важнейшим направлением исследований органической и медицинской химии. Показано, что производные пента- и тетраацетилгексаазаизовюрцитанов являются важными фармакофорами – на их основе были разработаны нетоксичные и эффективные кандидаты в лекарственные средства [1]. Развитием этого направления стало создание биологически активных молекул сочетанием ацетилгексаазаизовюрцитанов с 1,2,3-триазолами, так как последние известны проявлением широкого спектра биологической активности [2,3] и входят в состав выпускаемых в настоящее время лекарственных средств.

С помощью расчётов в программе PASSonline были найдены соединения, предположительно обладающие следующими видами биологической активности: лечение атеросклероза и заболеваний желчевыводящих путей (1,2,6), противоишемическая (3), противоопухолевая (5,7,8) (Рис. 1). Гибридные молекулы были получены взаимодействием хлорангидридов 1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот с ацетильными производными гексаазаизовюрцитана.

а) б)



R_1=CH_3, R_2=Bn (1), CH_2CONH_2 (2), Ph (3), H (4); R_1=NH_2, R_2=Bn (5).



R_1=CH_3, R_2=CH_2CONH_2 (6), H (7); R_1=NH_2, R_2=Bn (8).

Рис. 1. Химические структуры, разработанных производных пентаацетилгексазаизовюрцитана (а) и тетраацетилгексаазаизовюрцитана (б)

Для выявления предполагаемой биологической активности, полученные соединения направлены на биологический скрининг на животных моделях.

Работа выполнена в рамках базового проекта №124021200030-7.

Список литературы

[1] Kulagina D.A., Sysolyatin S.V. et.al. // Molecules. 2023. № 28. P. 8084.
[2] Saroha B., Kumar G. et.al. // Chem Biol Drug Des. 2022, № 100(6). P. 843-869.
[3] Nural Y., Ozdemir S. et. al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2022. № 55. P. 128453.

2α,3α-и 2β,3β-Эпоксипроизводные 18βH-глицирретовой кислоты: синтез и взаимодействие с азот- и сера-центрированными нуклеофилами

Конорева Н.В.[1,2], Саломатина О.В. [2], Салахутдинов Н.Ф. [2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: n.stypnik@g.nsu.ru

Тритерпеноиды в целом и 18βH-глицирретовая кислота в частности интенсивно исследуются в последнее время в качестве лекарственных агентов для широкого спектра патологий [1-2]. Перспективным методом модификации углеродного скелета является использование в синтетических превращениях оксиранов – напряженных трехчленных циклов с одним атомом кислорода [3], которые, в силу своей высокой реакционной способности, позволяют осуществлять как структурную трансформацию углеродного скелета, так и модификацию фармакофорными фрагментами.

Несмотря на высоких потенциал эпоксидов в многостадийных цепочках, количество исследований оксирановых производных полициклических природных соединений невелико. В данной работе мы исследовали реакционную способность двойных связей диеновых производных глицирретовой кислоты с целью селективного формирования α- и β-эпоксистереоизомеров посредством различных подходов – прямого окисления надкислотами или через промежуточное образование бромгидринов. Полученные эпокси-производные были введены в реакции с азот- и сера- центрированными нуклеофильными агентами. (Рис 1).

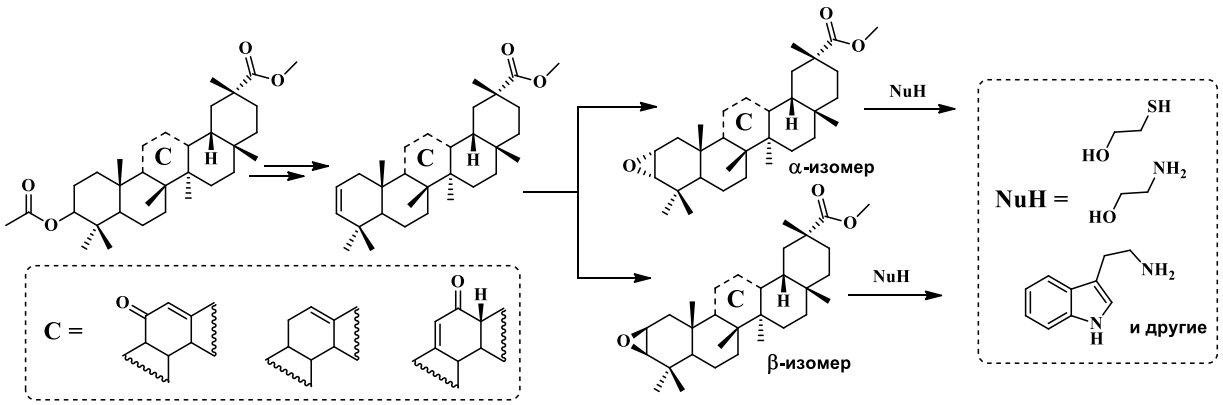


Рис. 1. Схема синтетических превращений

Список литературы

[1]. Zuo J., et.al..// Pharm. 2023. Vol. 16, № 5.
[2]. Chen L., et.al. // RSC Adv. R. Soc. of Chem., 2024. Vol. 14, № 10. P. 6557-6597.
[3]. Gomes A.R., et.al. // Eur. J. Med. Chem. 2020. Vol. 201.

Получение фотопереключаемых производных ингибитора потенциал-зависимых $Na_v1.7$ как потенциальных селективных управляемых светом местных анестетиков

Сутемьева Ж.А.[1], Чуркин М.С.[1], Ноев А.Н.[1,2], Суворов Н.В. [1], Грин М.А. [1]
[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
[2]МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» МЗ России, Москва, Россия
E-mail:aleksej-noev@yandex.ru

Низкая селективность существующих ингибиторов потенциал-зависимых натриевых каналов является существенным препятствием для разработки эффективных и безопасных анальгетиков. Изоформы $Na_v1.7$ – $Na_v1.9$ являются ключевыми для передачи болевых сигналов, и разработка их селективных ингибиторов является актуальным направлением создания новых средств для обезболивания. Альтернативным способом увеличения селективности является использование подхода фотофармакологии, который позволяет изменять активность молекулы с помощью света путем введения в структуру молекулы светочувствительного фрагмента, например, азобензола. В данной работе введение последнего в структуру известного ингибитора $Na_v1.7$ (соединение **1)** было осуществлено за счёт биоизостерной замены бифенильного фрагмента с получением управляемых светом производных **2a-c** (Рис. 1). Последние были получены по реакции S_NAr между 3-циано-4-фтор-*N*-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамидом и соответствующими гидроксиазобензолами.

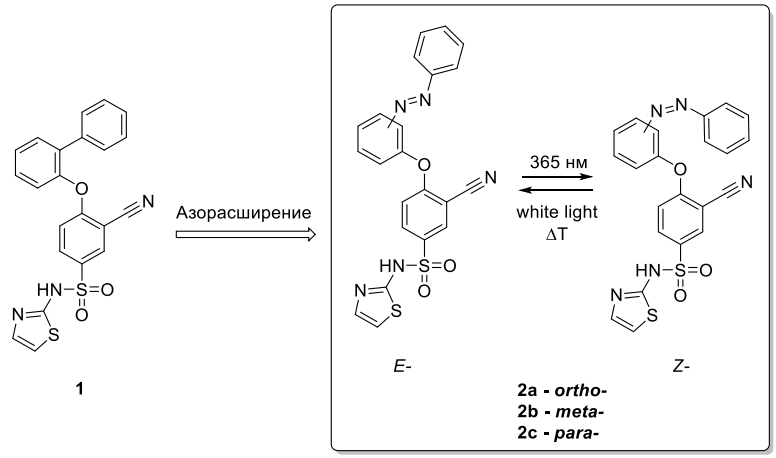


Рис 1. Исходное соединение **1** и его управляемые светом производные **2a-c**.

Для соединений **2a-c** были исследованы фотофизические свойства и времена Z-/E-полупревращений, полученные результаты подтверждают возможность использования соединений в качестве фотофармакологических агентов.

Список литературы

[1] Beaudoin S. et. al. Sulfonamide Derivatives Пат. WO 2010/079443 A1. 2010

Доноры галогенной связи как катализаторы реакций с участием карбонильных соединений

Сысоева А.А.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: a.a.sysoeva@spbu.ru

Доноры галогенной связи являются перспективными соединениями для использования в катализе, так как они сочетают в себе низкую токсичность, нечувствительность к воздуху и влаге, а также высокую каталитическую активность. Нами было выявлено, что эффективность азагетероциклических доноров галогенных связей повышается при включении в структуру соединения более электроноакцепторной группы [1]. При этом иодониевые соли оказались ещё более эффективными катализаторами [2]. Также было показано, что доноры галогенной связи наиболее эффективны в апротонных растворителях [3]. Помимо этого, было продемонстрировано, что доноры галогенной связи могут использоваться как катализаторы реакций типа Кнорра (Рис.1, i), Грёбке-Блэкбёрна-Бьенеме (Рис.1, ii), конденсации Шиффа, а также как один из компонентов тандемной ковалентно-нековалентной каталитической системы конденсации Кневенагеля (Рис.1, iii) [4].

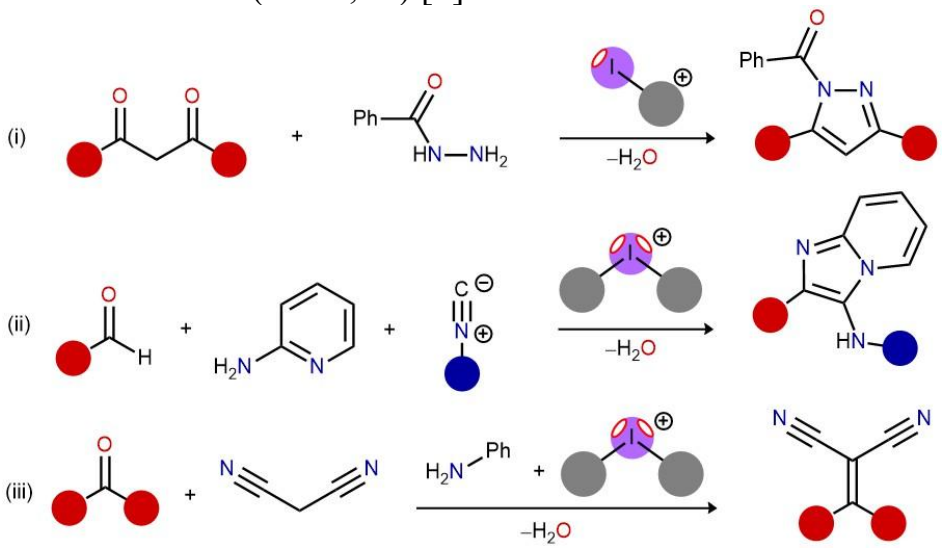


Рис. 1. Реакции, катализируемые донорами галогенной связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10003).

Список литературы

[1] Sysoeva A.A. et al. // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19, № 35. P. 7611–7620.
[2] Il'In M. V. et al. // J. Org. Chem. 2022. Vol. 87, № 7. P. 4569–4579.
[3] Sysoeva A.A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2023. Vol. 13, № 11. P. 3375–3385.
[4] Sysoeva A.A., Il'in M. V, Bolotin D.S. // ChemCatChem. 2024. Vol. 16, № 12. P. e202301668.

Д-π-А хромофоры с хиноксалиновым и хиноксалинилметиленмалононитрильным акцепторными фрагментами: синтез и оптические свойства

Тазин А.А.[1,2], Исламова Л.Н.[1], Петров Д.Н.[1,2], Шарипова С.М.[1], Калинин А.А.[1]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский федеральный университет, Казань, Россия*
E-mail: tazinaleksander@yandex.ru

Дизайн и синтез новых перспективных нелинейно-оптических (НЛО) push-pull хромофоров очень важны в области органического материаловедения и инженерии, в частности, для развития высокоскоростных и широкополосных телекоммуникационных технологий. В данной работе палладий-катализируемой реакцией Хека получены Д-π-А хромофоры **I** и **II** с карбазольным и анилиновым донорными и хиноксалиновыми акцепторными фрагментами. Для усиления НЛО свойств на их основе были синтезированы хромофоры типа Д-π-(АА′) **III** и **IV** с хиноксалинилметиленмалононитрильным макроакцептором.

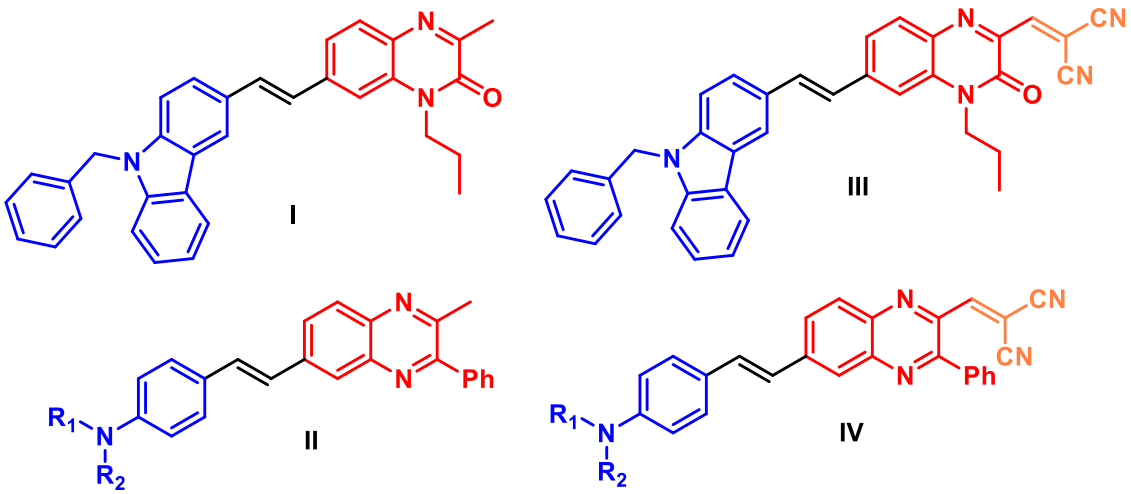


Рис. 1. Структура исследуемых хромофоров.

В работе обсуждаются синтез и УФ спектральные особенности таких соединений, а также НЛО свойства тонких хромофорсодержащих пленок композиционных материалов на основе полиметилметакрилата [1].

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-73-01131).

Список литературы

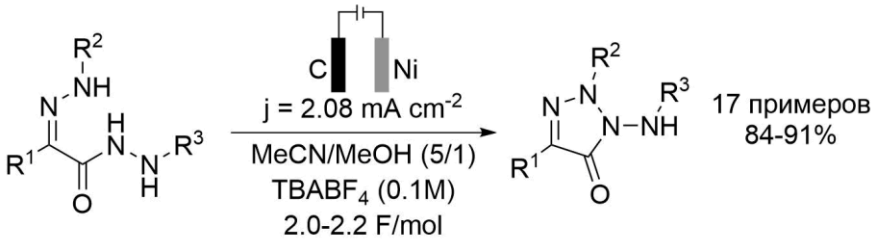
[1] Kalinin A.A., Shustikov A.A., Islamova L.N., Levitskaya A.I., Petrov D.N., Fazleeva G.M., Valieva A.A., Sharipova A.V., Simanchuk A.E., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Shmelev A.G., Babaeva O.B., Vakhonina T.A., Khamatgalimov A.R., Mikerin S.L., Balakina M.Yu. // Dyes and Pigments. 2024. V. 227, № 3, P. 112184 – 112197.

Электрохимический синтез соединений ряда 1,2,3-триазолон-1-аминов

Титенкова К.Ю., Чаплыгин Д.А., Ферштат Л.Л.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: ksseniiq@gmail.com

Разработка новых эффективных подходов к конструированию N-N связей является привлекательным направлением современной органической химии за счет высокой важности полиазотных гетероциклических соединений как в поиске биологически активных компонентов, так и среди функциональных материалов нового поколения. В связи с этим, органический электрохимический синтез в последнее десятилетие все более активно заявляет о себе как об эффективной альтернативе существующим подходам классического окисления и восстановления. Однако большая часть существующих подходов базируются на окислительных или восстановительных образованиях связей C-N или C-C, в то время как циклизации с образованием N-N связи ограничиваются несколькими примерами.

Описанные в литературе методики получения производных триазолонов не отличаются высокой эффективностью и воспроизводимостью. Более того, все они сводятся к синтезу 1,2,4-триазолонов, в то время как 1,2,3-триазолонам посвящено ограниченное количество работ. В свою очередь, разработанный метод синтеза 1,2,3-триазолон-1-аминов посредством электрохимического окисления отличается мягкими условиями протекания реакции, что позволяет получать целевые соединения с высокими выходами. Исследуемая реакция также является примером немногочисленного класса электрохимических трансформаций, включающих формирование N-N связи, изучение которых является крайне актуальной задачей для получения азотсодержащих гетероциклов. Также высокая селективность условий позволяет получить ряд полиазотных ансамблей с ранее недоступными заместителями, в том числе гетероциклическими.

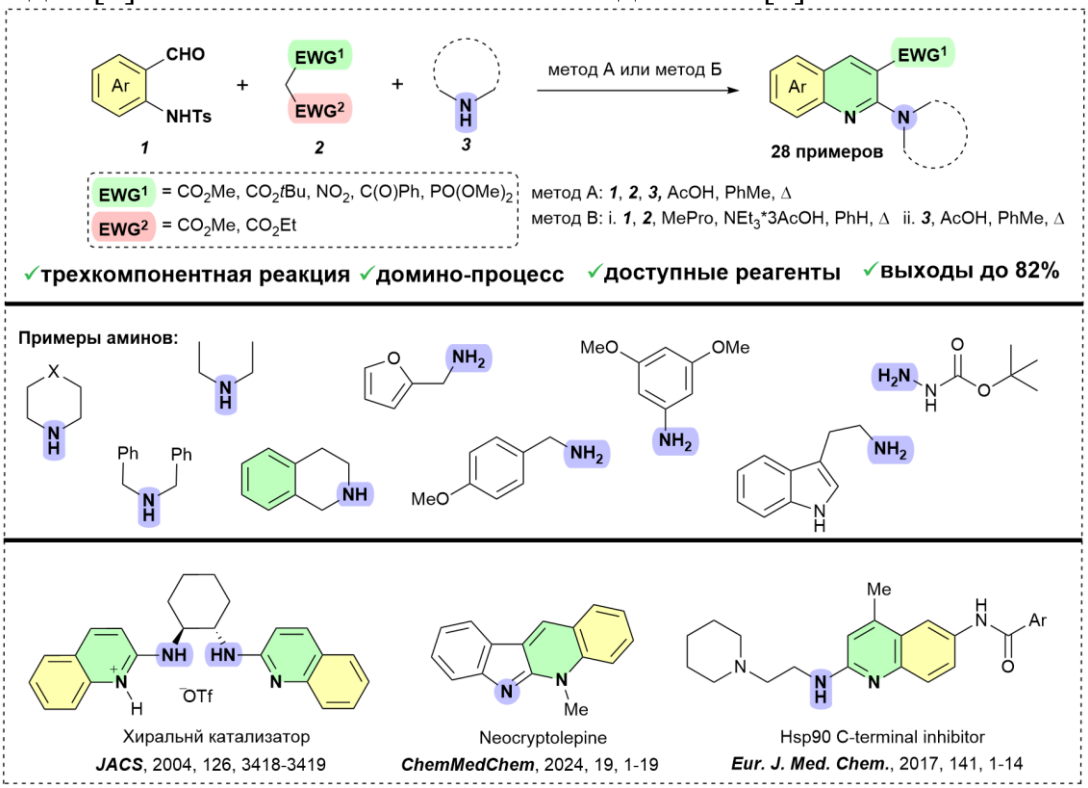


Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01158).

Новый метод синтеза 2-аминохинолинов

Тихонов Т.П.[1], Трушков И.В.[2], Иванова О.А.[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: tikhonov-tim@mail.ru

Полифункциональные реагенты вызывают постоянный интерес у химиков-органиков, так как наличие нескольких функциональных групп с определенным взаимным расположением делает их удобными строительными блоками в синтезе природных молекул, лекарственных препаратов и других полезных продуктов. В рамках данного исследования был разработан оригинальный подход к синтезу 2-аминохинолинов, основанный на трехкомпонентной домино-реакции *орто*-аминобензальдегидов ***1*** с СН-кислотами ***2*** и аминами ***3***, протекающей в присутствии уксусной кислоты. Начальной стадией домино-процесса является конденсация Кневенагеля, последующая циклизация и взаимодействие с амином приводят к образованию 2-аминохинолинов, структурный мотив которых входит в состав хиральных катализаторов [1], алкалоидов [2] и биологически активных соединений [3].



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-20095).

Список литературы

[1] Nugent B.M., Yoder R.A., Johnston J.N. // JACS. 2004. V. 126. P. 3418-3419.
[2] Parvatkar P., Diagne K., Zhao Y., Manetch R. // ChemMedChem. 2024. 19. 1-19.
[3] Jiang F., Guo A., Xu J., Wang H., Mo X., You Q., Xu X. // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 141. P. 1-14.

Анальгетическая активность (*R*)-(6-Метоксихинолин-4-ил) (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхинуклидин-2-илметил 2-фенилхинолин-4-карбоксилата

Тойгамбекова Н.Н.[1], Мукушева Г.К.[1], Нурмаганбетова М.С.[1], Абдрайм А.А.[1]
[1]*Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан*
E-mail: toigambekovann@gmail.com

Расширение диапазона природных и синтетических лекарственных веществ с различными видами анальгетической активности остается актуальной задачей, так как спрос на них на фармацевтическом рынке неуклонно увеличивается [1].

Целью данной работы является поиск корреляционных зависимостей между экспериментально полученным данным по анальгетической активности (*R*)-(6-Метоксихинолин-4-ил) (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхинуклидин-2-илметил 2-фенилхинолин-4-карбоксилата. Использование такого рода корреляционных зависимостей позволило бы еще на этапе квантово-химического моделирования произвести выборку наименее перспективных соединений, что привело бы к существенной экономии при расходовании лабораторных животных и вспомогательных материалов.

В настоящей работе приводятся данные по изучению анальгетической активности (*R*)-(6-Метоксихинолин-4-ил) (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхинуклидин-2-илметил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат на экспериментальной модели химического раздражения брюшины (тест «уксусные корчи»), индуцированного введением уксусной кислоты.

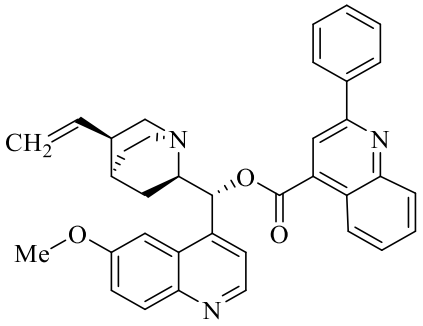


Рис. 1. (*R*)-(6-Метоксихинолин-4-ил) (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхинуклидин-2-илметил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат **(1)**

Исследование показало, что образец **(1)** в дозировке 25 мг/кг демонстрирует анальгетическое действие на модели химического раздражения брюшины, достоверно снижая количество уксусных корчей у крыс на 45,6 % по сравнению с контрольной группой.

Список литературы

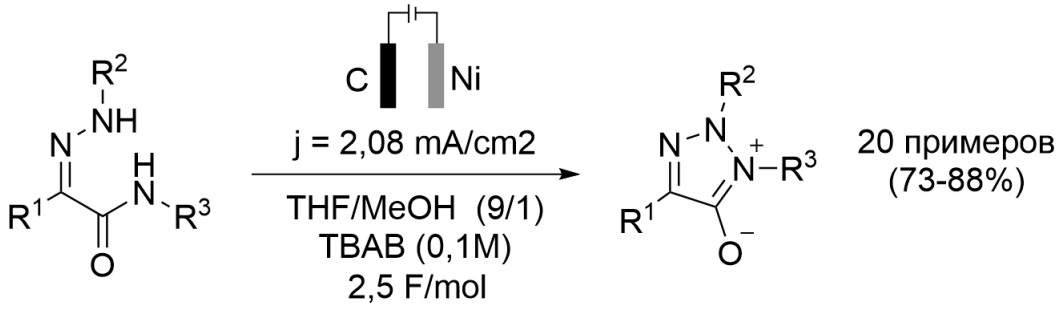
[1] Дикусар Е. А., Акишина Е. А. // Вестник фармации. 2024. №2. (104), С.67-74.

Электрохимический синтез соединений ряда 1,2,3-триазолий-4-олатов

Турпаков Е.А.[1,2], Титенкова К.Ю. [1], Чаплыгин Д.А. [1], Ферштат Л.Л.[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет Высшая Школа Экономики, Москва, Россия*
E-mail: egor.turpakov@mail.ru

Классический органический синтез, несмотря на свои выдающиеся достижения, сталкивается с рядом ограничений, связанных в первую очередь с использованием токсичных реагентов и жестких условий проведения реакций. Электрохимический синтез предлагает элегантное решение многих проблем, открывая новые горизонты в органическом синтезе. В основе преимуществ электроорганического синтеза лежит использование электрического тока для инициирования химических реакций, что позволяет достигать высокой селективности трансформаций и количественных выходов.

Описанные в литературе методики получения 1,2,3-триазолий-4-олатов не позволяют свободно варьировать заместители, которые непосредственно влияют на свойства целевого продукта, а также ограничиваются несколькими примерамисинтеризованных целевых веществ. В свою очередь, разработанный электрохимический подход позволяет в мягких условиях получать разнообразные 1,2,3-триазолий-4-олаты с высокими выходами за счет толерантности функциональных групп к электрическому току. Более того, было обнаружено, что рассматриваемые соединения способны к флуоресценции и могут быть использованы в качестве флуоресцирующих материалов, а также имеют высокийпотенциал применения в медицине для визуализации клеток при лечении различных патологий. Также полученные в данной работе 1,2,3-триазолий-4-олаты способны выступать в качестве функциональных материалов, которые могут быть использованы в флуоресцентных датчиках, оптоэлектронных устройствах и OLED-экранах.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01158).

Синтез и изучение спектральных свойств флуоресцентных красителей на основе 1,8-нафталимида для биологического применения

Тюпакова Д.Е.[1,2], Павлова М.А.[2], Панченко П.А.[1,2], Федорова О.А. [1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: dashatup28367@gmail.com

Производные 1,8-нафталимида являются эффективными люминофорами и благодаря высокой фотостабильности, большим значениям Стоксова сдвига и высокой чувствительности оптических свойств к природе вводимых заместителей широко востребованы для применения в области флуоресцентной визуализации [1]. Данное исследование направлено на получение и изучение оптических свойств двух новых производных 1,8-нафталимида **NI1** и **NI2**.

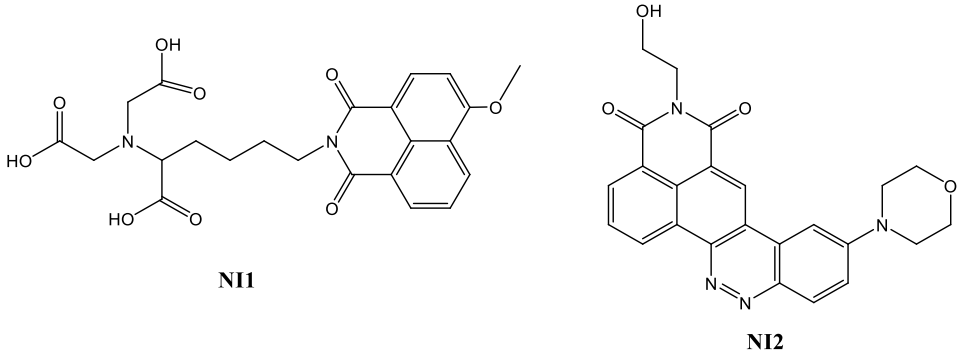


Рис. 1. Структуры соединений **NI1** и **NI2**.

Соединение **NI1** содержит в своем составе фрагмент нитрилотриуксусной кислоты – известного эффективного комплексона для катиона никеля [2] и может найти применение в качестве флуоресцентной метки для гистидин-меченных белков. Нами было показано, что никелевый комплекс соединения **NI1** способен хелатироваться с фрагментами гистидина, при этом флуоресценция нафталимидного остатка позволяет распознать гистидин-меченный белок на хроматограмме при его выделении и очистке.

Хромофорная система 1,8-нафталимида в составе соединения **NI2** расширена за счет аннелированного циннолинового фрагмента, кроме того, **NI2** содержит электронодонорный морфолиновый заместитель для эффективного переноса заряда при фотовобуждении. В данной работе описан синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств красителя **NI2**, а также рассмотрена возможность применения **NI2** в качестве флуоресцентного маркера в составе конъюгатов для фотодинамической терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00359).

Список литературы

[1] W. Nie, L. Hu // ChemistrySelect 2024, 9, e202303779
[2] S. Lata, A. Reichel, R. Brock et. al // J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10205-10215

Изучение фотокаталитических свойств *мезо*-имидазолилпорфиринатов палладия(II)

Усков Ф.А.[1,2], Коробков С.М.[1], Бирин К.П.[1], Цивадзе А.Ю.[1]
[1] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, , Москва, Россия*
[2] *Национальный исследовательский институт "Высшая школа экономики", Москва, Россия*
E-mail: fauskov@edu.hse.ru

Высокая реакционная способность синглетного кислорода $^1O_2$ как окислителя и реагента в органическом синтезе вызывает интерес в контексте возможности его генерации из молекулярного кислорода воздуха [1]. Ранее нами был предложен метод количественного детектирования синглетного кислорода при его генерации порфиринами [2]. В представленной работе изучено влияние природы металлоцентра и периферийных *мезо*-заместителей порфиринового макроцикла на фотокаталитическую активность и эффективность генерации $^1O_2$.

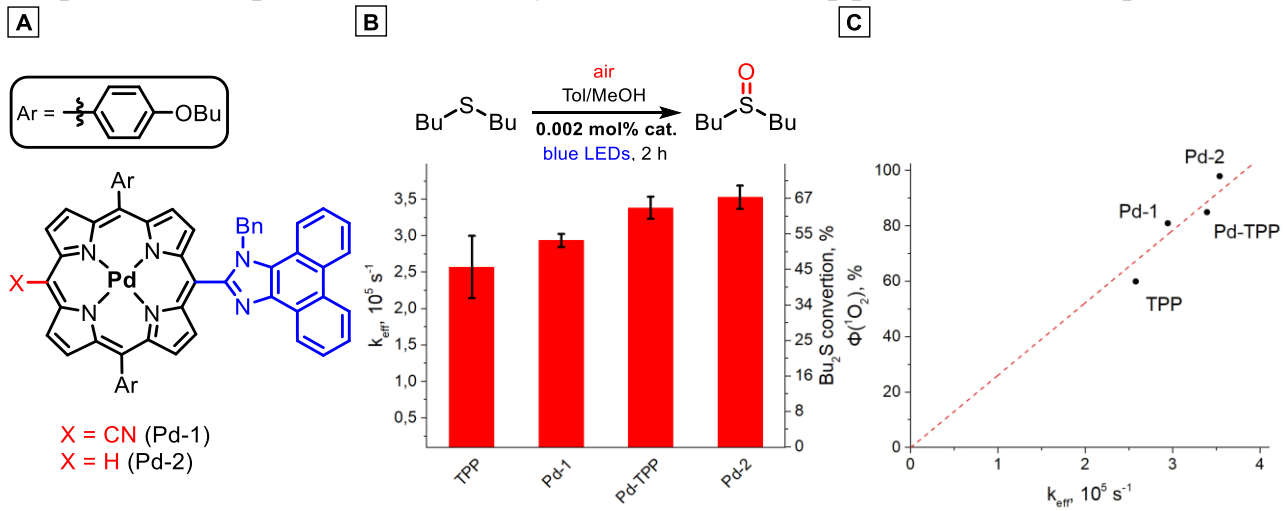


Рисунок 1. A: мезо-имидазолилпорфиринаты палладия(II) **Pd-1** и **Pd-2**; B: Конверсия сульфида в зависимости от используемого порфирина; C: Корреляция между скоростью окисления сульфида и квантовым выходом генерации синглетного кислорода соответствующего порфирина.

В результате работы была изучена фотокаталитическая активность ряда порфиринатов палладия(II), обнаружена корреляция между каталитической активностью и квантовым выходом генерации $^1O_2$ (Рисунок 1). В качестве референсного соединения был использован свободный тетрафинилпорфирин (**TPP**) и его палладиевый комплекс (**Pd-TPP**). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00542).

Список литературы

[1] Clennan E.L., Pace A. //. Tetrahedron 2005. T. 61. C. 6665–6691.
[2] Korobkov S.M, Birin K.P, Tsivadze A.Yu. // Dyes Pigm. 2023. T. 220. 111749.

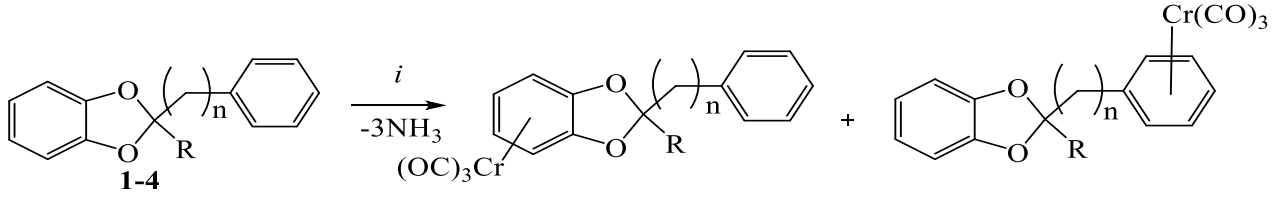
Получение и антимикробные свойства (η^6-арен)хромтрикарбонильных комплексов 1,3-бензодиоксолов

Ушакова П.С., Сазонова Е.В., Шишкин А.Ю., Гришина Н.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,Нижний Новгород, Россия
E-mail:pushakova58@gmail.com

(η^6-Арен)хромтрикарбонильные комплексы с 1,3-бензодиоксольными кольцами в составе являются привлекательными объектами современного тонкого органического синтеза, а также интересны как вещества, способные проявлять антибактериальные свойства.

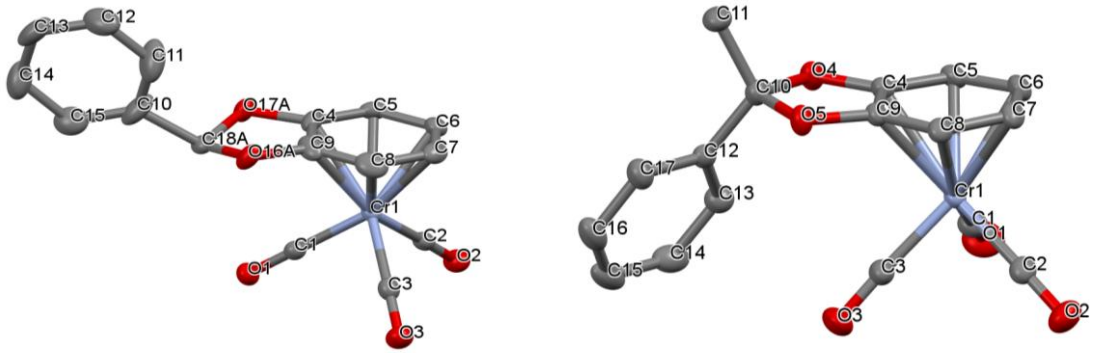
В настоящей работе осуществлен синтез хромовых комплексов на основе фенилсодержащих 1,3-бензодиоксолов по реакции соответствующих гетероциклов (1-4) с триамминхромтрикарбонилом (схема 1). Установлена возможность координации $Cr(CO)_3$-группы на разных сторонах фениленового кольца, ведущая к образованию *экзо*- и *эндо*-диастереомерных продуктов в случае асимметричных лигандов 1, 2 и 4, а также на фенильном заместителе исходных гетероциклов. Строение полученных комплексов подтверждено различными методами исследования, в том числе РСА (рис.1). Оценена их антимикробная активность. Установлено, что хромовые производные гетероцикла 1 обладают высокой активностью против штаммов бактерий *E. coli, S. aureus*, *P. aeruginosa* и *B. subtilis* (размер зон ингибирования 16-34 мм).

Схема 1



1: R = H, n = 0; **2**: R = CH_3, n = 0; **3**: R = Ph, n = 0; **4**: R = CH_3, n = 1

i -$(NH_3)_3Cr(CO)_3$, 120 °C



(а) (б)

Рис. 1. Молекулярная структура *экзо*- (а) и *эндо*- (б) комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSWR-2023-0025).

Применение биоортогональной IEDDA реакции для целевой доставки фталоцианиновых фотосенсибилизаторов в опухолевые клетки

Федотова Е.А., Янкович П., Кузьмина Н.С., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: necatirhe@gmail.com

Новым подходом к селективной доставке терапевтических препаратов в пораженные ткани является использование биоортогональных химических реакций, которые можно осуществлять непосредственно в живых организмах благодаря их высокой специфичности и биосовместимости. Нами разработана система таргетной доставки фотоактивного агента на основе фталоцианинового фотосенсибилизатора в опухолевые клетки посредством электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера (IEDDA реакции). Для этого в структуру направляющего опухоль-специфичного фрагмента нами внедрен акцепторный диен-тетразин, а в структуру фотоактивной части – донорный циклический диенофил (рис. 1).

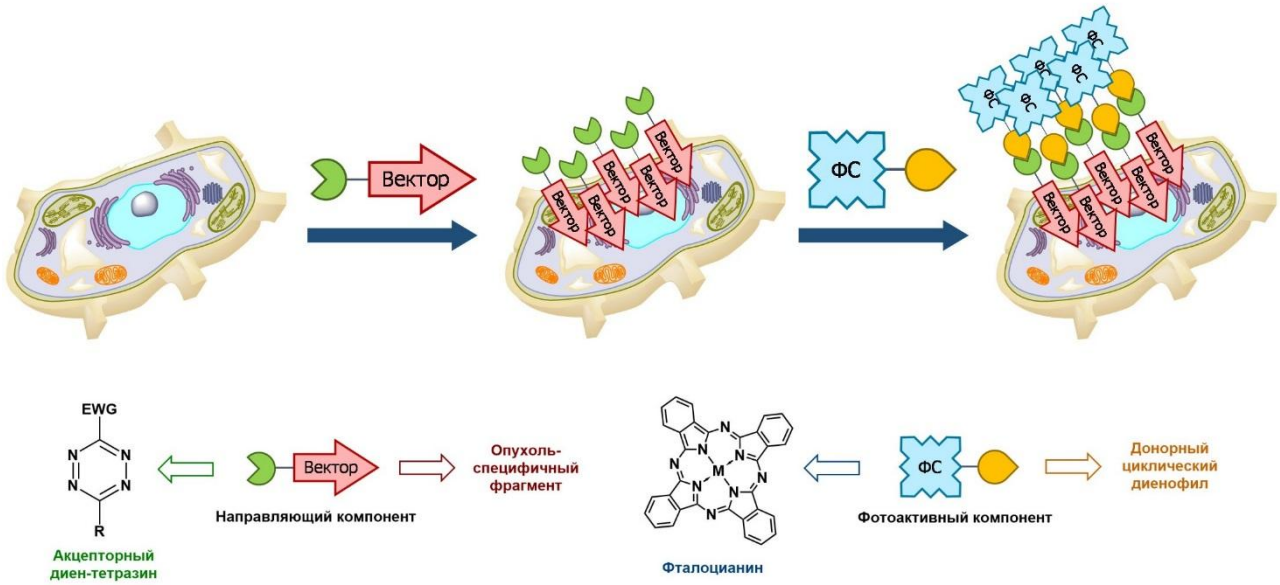


Рис. 1. Доставка ФС в опухолевые клетки посредством IEDDA реакции

Дальнейшее последовательное введение векторного и терапевтического фрагментов запускает IEDDA реакцию непосредственно внутри клеток, что способствует селективному накоплению фотоактивного препарата в опухолевых тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00179).

5-Гетарил-замещенные азоло[1,5-*a*]пиримидины потенциальные ингибиторы киназ

Фесенко Е.А., Буторин И.И., Русинов В.Л.
Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: elfes0902@gmail.com

Азоло[1,5-*a*]пиримидиновый гетероциклический фрагмент перспективный склелет для создания на его основе биологических веществ с разнообразным спектром активности. Известны производные этого фрагмента, проявляющие противоопухолевую активность. Например, динациклиб (SCH-727965) ¬ производное пиразоло[1,5-*a*]пиримидина, ингибитор циклин-зависимых киназ CDK1, CDK2, CDK5 и CDK9 на данный момент проходит III фазу клинических испытаний. Помимо противоопухолевой активности была обнаружена способность данного соединения подавлять репликацию SARS-CoV2 в клетках A549-ACE2 [1].

Так, был создан ряд 5-гетарил-замещенных пиразоло- и 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов путем следующей последовательности реакций: исходные аминоазолы подвергаются реакции Михаэля с 2-(пиридин-3-илметилен)малононитрилом в присутствии триэтиламина, далее продукт циклоприсоединения 4,5-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинового строения окисляется DDQ с получением целевого ряда соединений (Схема 1).

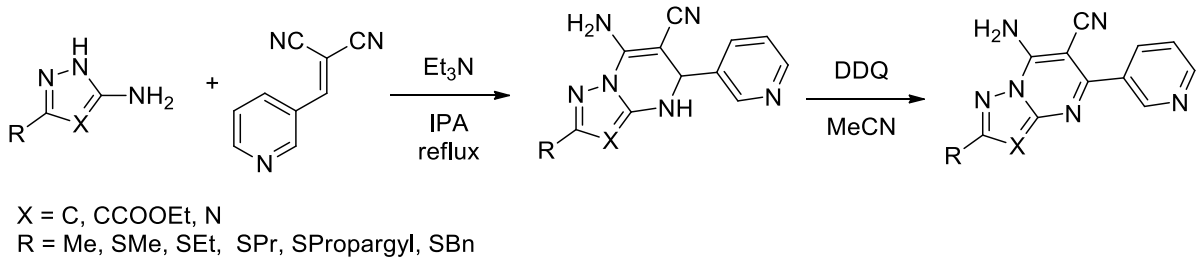


Схема. 1. Синтез 7-амино-5-(пиридин-3-ил)азоло[1,5-a]пиримидин-6-нитрилов

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-20011 (Н687.22С.382/24)

Список литературы

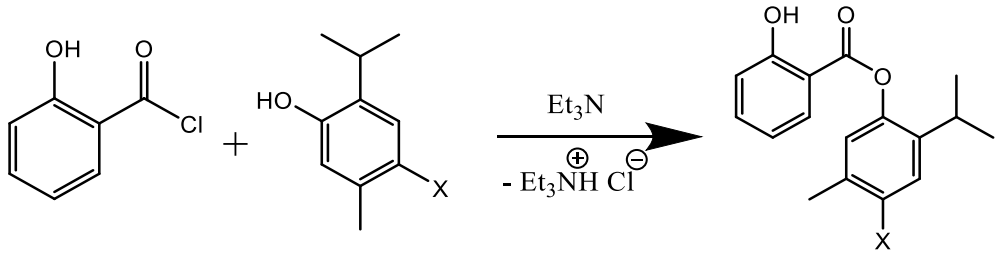
[1] Pillaiyar T., Laufer S. // Journal of Medicinal Chemistry. 2021. Т. 65. С. 955-982.

Сложные эфиры салициловой кислоты и тимола с потенциальной биологической активностью

Филипович В.А., Яркова Т.А.
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия
E-mail: yarkova@mirea.ru

Салициловая кислота относится к гидроксиароматическим карбоновым кислотам, является природным веществом. Салициловая кислота и её производные проявляют противовоспалительный эффект. Механизм действия салициловой кислоты обуславливается способность её молекул нарушать их жизненные функции микроорганизмов на клеточном уровне, вызывая утечку белков, повреждение липидов и внутриклеточную дезорганизацию.

Установлено [1], что сложные эфиры проявляют антимикробную и противогрибковую активность. В данной работе синтезировали и исследовали сложные эфиры салициловой кислоты: тимолсалицилат и 4-бромтимолсалицилат. Для получения этих сложных эфиров потребовалось предварительно синтезировать 4-бромтимол (бромирование тимола) и хлорангидрид салициловой кислоты (действие тионилхлоридом). Дальнейшие превращения протекали по схеме:



где X= -H,

Ацилирование тимола и 4-бромтимола (в количестве 0,013 моль) хлорангидридом салициловой кислоты (0,015 моль) осуществляли в тетрагидрофуране (15 мл) с использованием триэтиламина (0,013 моль). По истечении 2 ч смесь выливали в воду, экстрагировали, органический слой высушивали. Целевые продукты выделяли колоночной хроматографией на силикагеле смесью петролейного эфира и этилацетата. Структуру продуктов подтверждали ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией.

Для предсказания биологической активности был использован сервис PASS Online [2]. Лабораторные испытания на штаммах *Y. Lipolytica и B. Subtilis* показали увеличение противогрибковой и антимикробной активности по сравнению с салициловой кислотой.

Список литературы

[1] Гроза Н.В., Яркова Т.А., Гесслер Н.Н., Розумий А.В. // Химико-фармацевтический журнал. 2024. Т. 58. № 4. С. 26-31.
[2] https://www.way2drug.com/passonline/

Гетероциклизация 5-амино-1,2,3-триазолов в синтезе нового семейства производных 1*H*-имидазолов

Филиппова А.Н., Грибанов П.С., Осипов С.Н.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: gribanovps@mail.ru

Известно, что на стабильность 1,2,3-триазольного ядра значительное влияние оказывает электронная природа заместителей при атомах N1, C4 и C5 [1]. Наличие в положении C5 донорной аминогруппы [2], а в положении N1 – акцепторных заместителей (сульфонильных, перфторалкильных или карбонильных групп) существенным образом повышает полярность N-N связи, в результате чего данный 1,2,3-триазол может находиться в равновесии с соответствующим диазоимином, открывая возможности для его дальнейшей модификации [3]. Недавно нами был разработан новый метод синтеза 5-ариламино-замещенных 1,2,3-триазолов [4], основанный на комбинации диполярного азид-нитрильного циклоприсоединения и перегруппировки Димрота в условиях без использования растворителей (рис. 1).

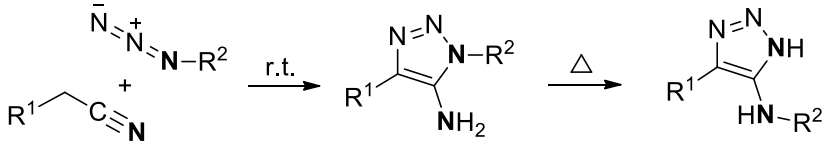


Рис. 1. Синтез 5-ариламино-замещенных 1,2,3-триазолов.

В рамках настоящей работы мы сообщаем о внутримолекулярной перегруппировке 1-(2,2-диэтоксиэтил)-производных 5-амино-1,2,3-триазолов, открывающей простой и высокоэффективный синтетический подход к недоступному другими методами классу важных с точки зрения медицинской химии функционально замещенных 1*H*-имидазолов (рис. 2).

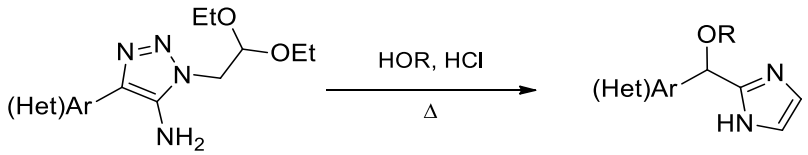


Рис. 2. Гетероциклизация 5-амино-1,2,3-триазолов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 23-73-01029).

Список литературы

[1] Akter M., Rupa K., Anbarasan P. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. P. 13205.
[2] Lieber E., Chao T.S., Rao C.N.R. // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. P. 654.
[3] Gulevich A.V., Gevorgyan V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 2.
[4] Gribanov P.S., Atoian E.M., Philippova A.N., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Osipov S.N. // Eur. J. Org. Chem. 2021. Vol. 2021. P. 1378.

Синтез гибридного ингибитора аэробного гликолиза в раковых клетках, направленного на PI3K-каскад и монокарбоксилатные транспортеры MCT1/4

Фонарёва И.П., Запевалова М.В., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: fonareva.ira@mail.ru

Для поддержания пролиферации раковые клетки используют эффект Варбурга (аэробный гликолиз). Ключевую роль в активации и регуляции аэробного гликолиза играет PI3K/AKT/mTOR сигнальный путь, осуществляющий контроль работы гликолитических ферментов, переносчиков глюкозы и молочной кислоты, деления и роста клетки, апоптоза. Высокие уровни гликолиза приводят к образованию большого количества лактата (молочной кислоты). Для поддержания внутриклеточного гомеостаза осуществляется перенос лактата через клеточную мембрану посредством монокарбоксилатных транспортеров MCT1 и MCT4, что приводит к закислению микроокружения опухоли, влияющее на инвазию, метастазирование, резистентность к терапевтическим агентам.

В качестве базового соединения для ингибирования PI3K каскада был выбран гедатолисиб [1], ввиду высокой аффинности к таргетным киназам, селективности действия и хорошей биодоступности. Для ингибирования MCT1/4 выбрана пиризол-содержащая карбоновая кислота [2].

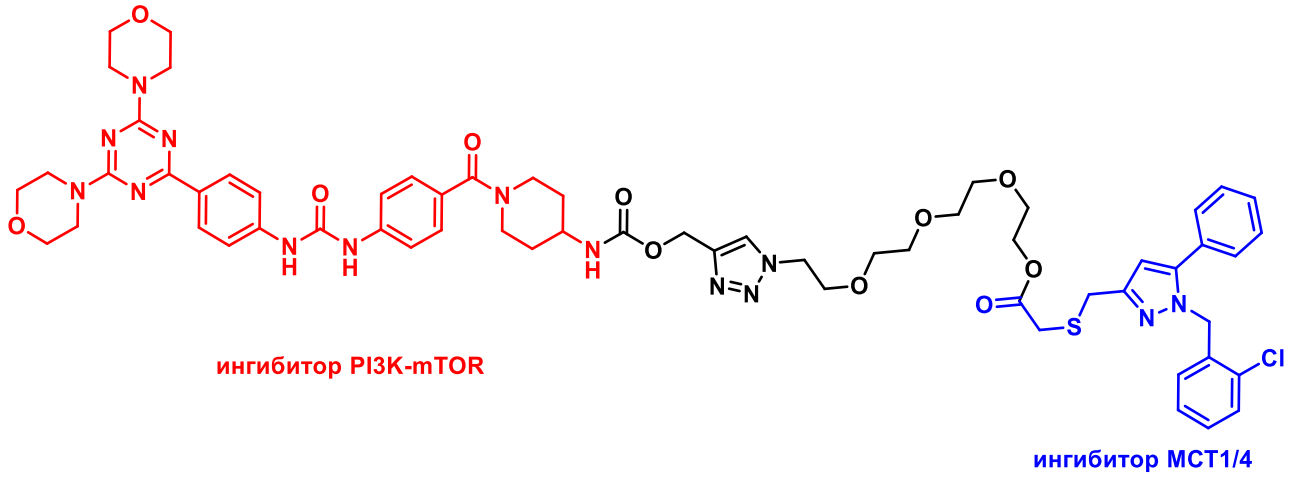


Рис. 1. Структура гибридного ингибитора аэробного гликолиза

Список литературы

[1] A.M. Venkatesan et al. // J. Med. Chem. – 2010. – № 53. – С. 2636–2645.
[2] K.M. Parnell, J.M. McCall, D. Romero. // WO/2018/111904. – 2018.

Синтез и фотофизико-химические свойства новых катионных металлофталоцианинов

Форсова К.А.[1], Сапенок А.С.[1], Хотянович Д.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: kristina_forsova@mail.ru

Металлофталоцианины нашли применение в качестве красителей, катализаторов, полупроводников, а также фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и антимикробной ФДТ. Среди огромного количества работ, посвященных замещенным металлофталоцианинам, имеется лишь несколько публикаций о комплексах, содержащих такие фармокофорные фрагменты, как имидазолы, хотя такие соединения могут быть перспективными фотосенсибилизаторами для ФДТ [1].

Ранее в нашей лаборатории реакцией тетрамеризации в микроволновом реакторе соответствующего фталонитрила в пентаноле с добавкой ДБУ были получены замещенные фталоцианины цинка **(1)** и хлорида индия **(2)** по схеме, представленной на рисунке 1.

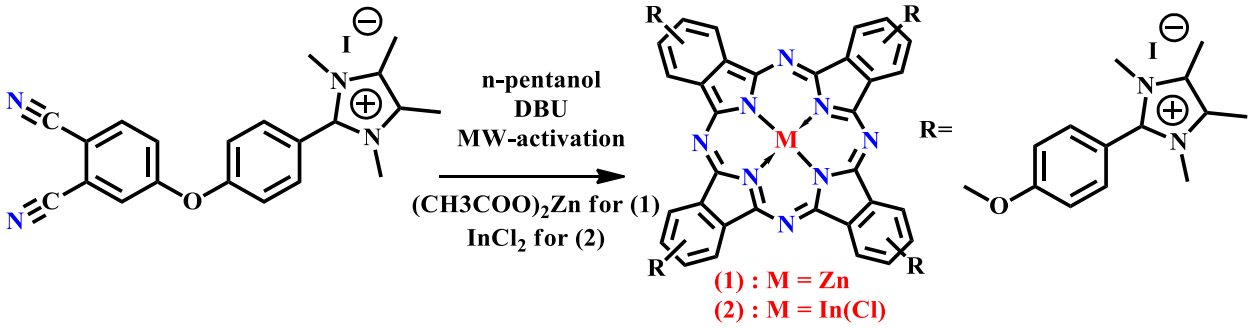


Рис. 1. Схема получения фталоцианинов цинка **(1)** и хлорида индия **(2)**

Показано, что синтезированные катионные комплексы растворимы в ДМСО и воде. Были изучены фотофизико-химические свойства полученных катионных фталоцианинов: фотодеструкция, квантовый выход генерации синглетного кислорода, липофильность, определен диапазон концентраций соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера. Показано, что комплекс индия с аксиальным лигандом находится в мономерном состоянии как в ДМСО, так и в воде с добавкой неионного ПАВа во всем диапазоне изученных концентраций.

Список литература

[1] Yabas E., Sulu M., Saydam S. et al. // Inorganica Chimica Acta. 2011. V. 365. P. 340-348.

Влияние катализаторов p-, d-, f-металлов на региоселективность реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилида к бензилиденацетофенону

Франтов Д.И.[1,2], Минеева И.В.[1,2]
[1]*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Республика Беларусь*
[2]*Белорусский Государственный Университет, НИИ Физико-химических проблем, Минск, Республика Беларусь*
E-mail: dima.frantow@gmail.com

Исследовано влияние катализаторов на основе солей металлов на выход и региоселективность образования спирооксиндолов **1a** и **1b** в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения бензилиденацетофенона **2** к азометин-илиду, полученному *in situ* из изатина **3** и бензиламина **4** (рис. 1, табл. 1) [1].

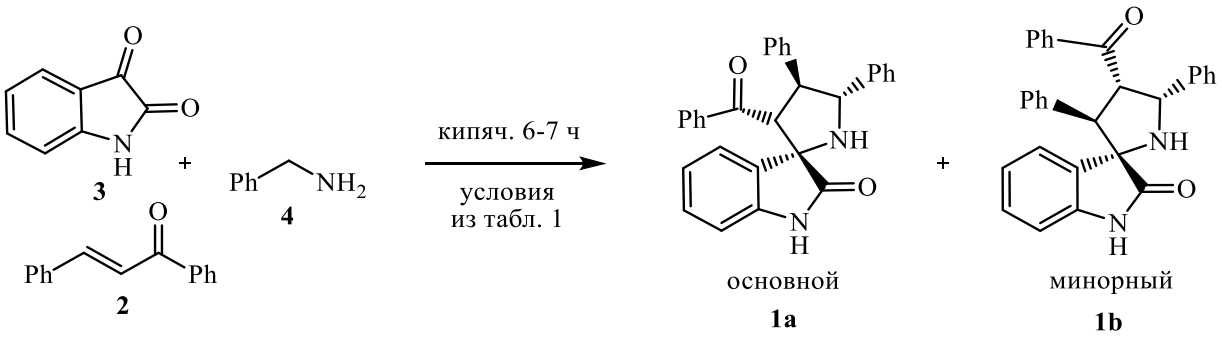


Рис. 1. Схема получения региоизомерных спирооксиндолов **1a** и **1b.**

Таблица 1. Условия проведения реакции.

Растворитель	Катализатор (5 мол. %)	Соотношение региоизомеров **1a**:**1b**	Выход, %
MeOH	–	5:1	40
EtOH	–	24:1	36
MeOH	$Sc(OTf)_3$	2:1	51
MeOH	$SmCl_3 \cdot 6H_2O$	3:1	60
MeOH	$AlCl_3$	5:1	58
MeOH	$Zn(OTf)_2$	10:1	41
MeOH	$In(OTf)_3$	17:1	55
MeOH	$SnCl_2$	20:1	47
MeOH	$Cu(OTf)_2$	20:1	36
EtOH	$CeCl_3 \cdot 6H_2O$	40:1	46

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ гос. регистрации 20211462, 20212310, 20240340).

Список литературы

[1] Sarrafi Y., Hamzehloueian M., Alimohammadi K. [et al.] // J. Molec. Struct. 2012. Vol. 1030. P. 168-176.

Направленный синтез фторсодержащих тетраоксакаликсаренов на базе этилпентафторбензоата

Хань Х.[1,2], Ковтонюк В.Н. [1], Гатилов Ю.В.[1], Краснов В.И.[1]
[1]*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: h.han@g.nsu.ru

Оксакаликсарены широко используются в области супрамолекулярной химии, поэтому расширение доступного набора оксакаликсаренов является актуальным направлением исследований. В данной работе нами был осуществлен направленный синтез новых фторсодержащих тетраоксакаликсаренов при взаимодействии этилпентафторбензоата с орцинолом. Зависимость направления реакции ароматического нуклеофильного замещения от полярности растворителя и типа используемого основания позволила получить все возможные изомерные тетраоксакаликсарены **2**, **5**, **6** и **8**. Тетраоксакаликсарен **8** был получен также при использовании арилоксифенола **7** в качестве промежуточного продукта. По данным РСА и спектров ЯМР тетраоксакаликсарен **6** имеет единственную *кресло*-подобную конформацию, тетраоксакаликсарены **2**, **5** и **8** существуют в виде *1,3-альтернат* конформации.

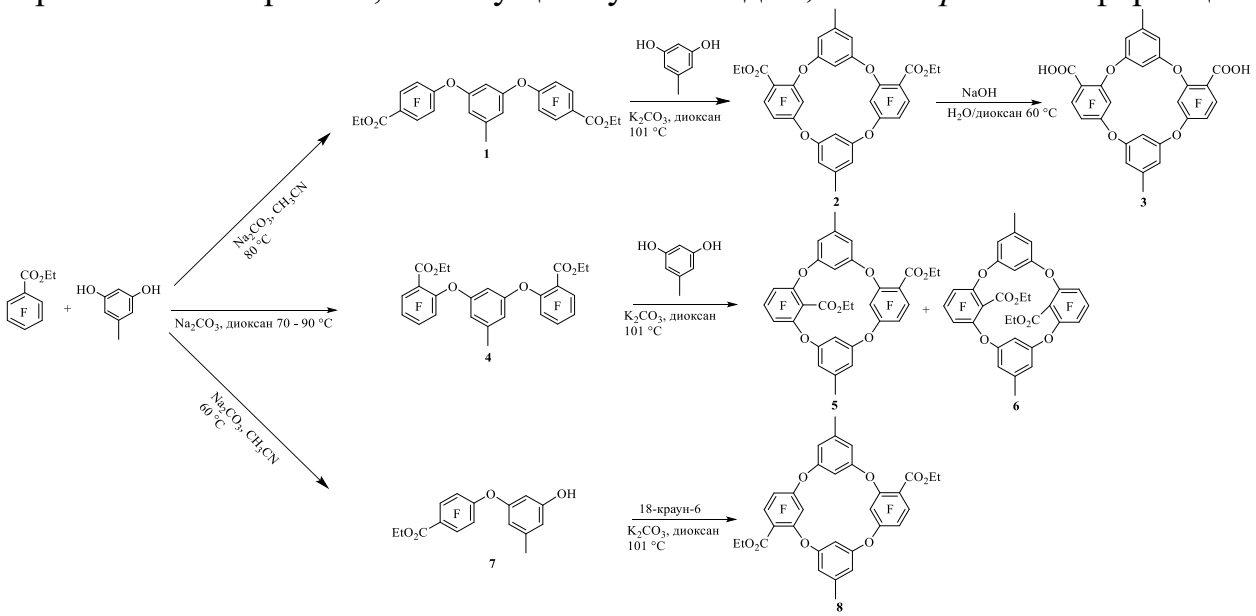


Схема 1. Синтез тетраоксакаликсаренов **2**, **3**, **5**, **6** и **8**.

Также нами была изучена возможность гидролиза сложноэфирных групп с образованием соответствующих кислот, что расширяет возможности для последующей модификации тетраоксакаликсаренов.

Циклоприсоединение нитрилоксидов к 1-иодобута-1,3-диинам с использованием микроволновой активации

Хашимова Д.Д.[1], Ефремова М.М.[1], Говди А.И.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: st085468@student.spbu.ru

Производные изоксазолинов вызывают повышенный интерес для исследований, благодаря широкому спектру применений, основанному на проявляемых этими соединениями биологических [1,2] и фотофизических свойствах.

Нами было обнаружено, что иодбутадиины способны вступать в реакцию с 2,6-дизамещенными ароматическими нитрилоксидами без использования катализаторов, образуя 5-этинил-4-иод-1,2,3-изоксазолы с выходами от умеренных до хороших. Использование микроволновой активации позволило предложить легко реализуемую и быструю экспериментальную процедуру. Было показано, что образующиеся циклоаддукты могут быть модифицированы в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

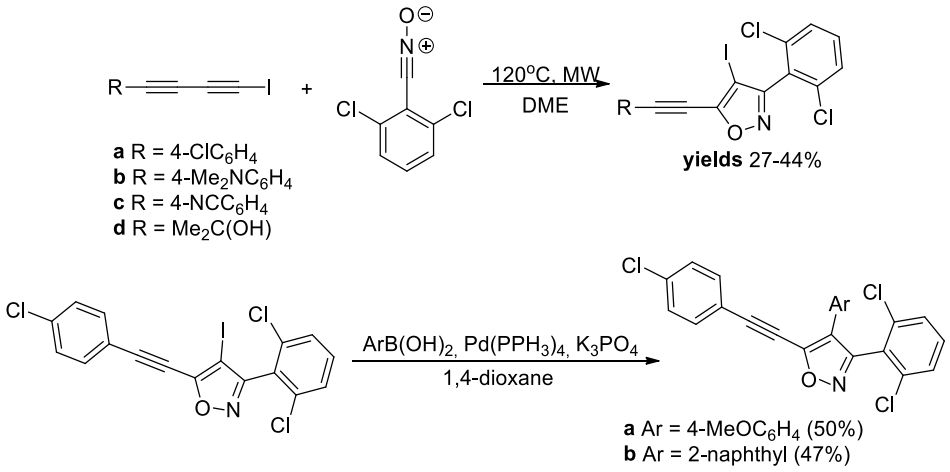


Рис. 1. Схема синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда фонда (проект № 19-73-10077-П).

Список литературы

[1] Thakur A., Verma M., Bharti R., Sharma R. // Tetrahedron. 2022. V. 119. P. 132813.
[2] Zhu J., Mo J., Lin H., Chen Y., Sun H. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2018. V. 26. P. 3065-3075.

Щелочной гидролиз производных минеральных и карбоновых солей триарилсурьмы(V) и триарилвисмута(V)

Хотина Д.А.[1], Гасаненко А.А.[2], Вахитов В.Р.[1], Гущин А.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ЧОУ «Международная школа смешанного обучения», Москва, Россия*
E-mail: hotina2005@mail.ru

Металлоорганические соединения сурьмы и висмута – это важный класс соединений для разработки новых материалов и лекарственных препаратов ввиду проявления ими антипаразитарной и противоопухолевой активностей.

Известно, что дисалицилаты триарилсурьмы при комнатной температуре легко вступают в реакцию с водной щелочью [1]:

$Ar_3Sb(O_2CC_6H_4OH\text{-}o)_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaO_2CC_6H_4OH\text{-}o + Ar_3Sb(OH)_2$

Ar = Ph, *p*-Tol

Нами была изучена реакция щелочного гидролиза производных триарилсурьмы (рис.1):

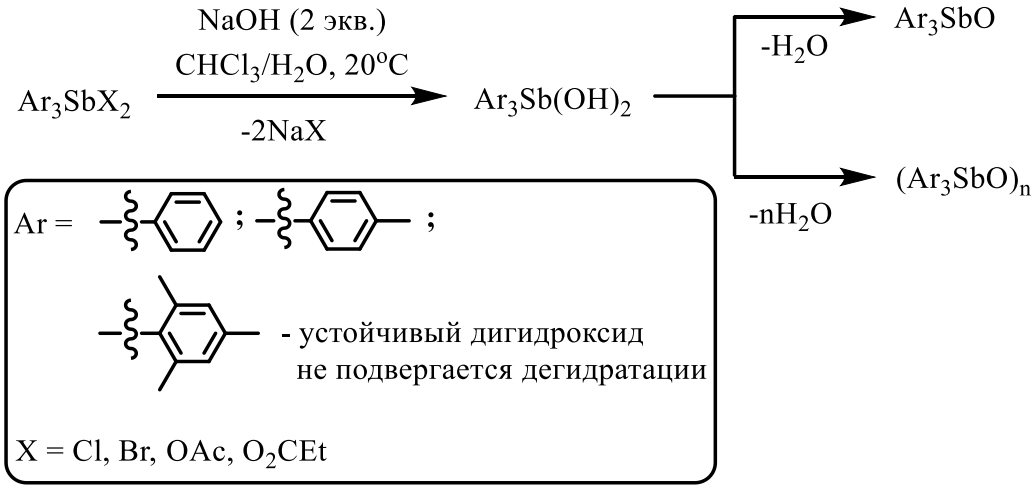


Рис. 1. Схема щелочного гидролиза соединений Ar_3SbX_2.

Строение получившихся продуктов щелочного гидролиза подтверждается спектрами ЯМР, причем мезитильное производное существует в виде устойчивого дигидроксида, в отличие от фенильных и *n*-толильных аналогов, подвергающихся дегидратации с образованием соответствующих оксидов.

Аналогичные реакции проводили с соединениями типа Ar_3BiX_2. В качестве единственных продуктов получаются Bi(III), что свидетельствует о неустойчивости и разложении пятивалентных МОС висмута.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, (проект FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Gushchin A.V., Sokolova N.V., Levina V.V., Vakhitov V.R., Giricheva M.A., Kuzmina N.S., Somov N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. No. Suppl. 3. P. S1–S9.

Синтез и фотофизико-химические свойства новых анионных металлофталоцианинов

Хотянович Д.В.[1], Форсова К.А.[1], Шершнёва С.М.[1], Антонович А.А.[1]
[1]*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: dima_hal@bk.ru

Актуальность поиска новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) рака высока. Такими соединениями могут являться замещенные металлофталоцианины, которые обладают интенсивным поглощением в видимой красной области с высокими коэффициентами экстинкции и высокими квантовыми выходами генерации синглетного кислорода [1].

В связи с этим были получены анионные водорастворимые α-замещенные фталоцианины цинка **(1)** и хлорида индия **(2)** и β-замещенные фталоцианины цинка **(3)** и хлорида индия **(4)** с тетразольными фрагментами.

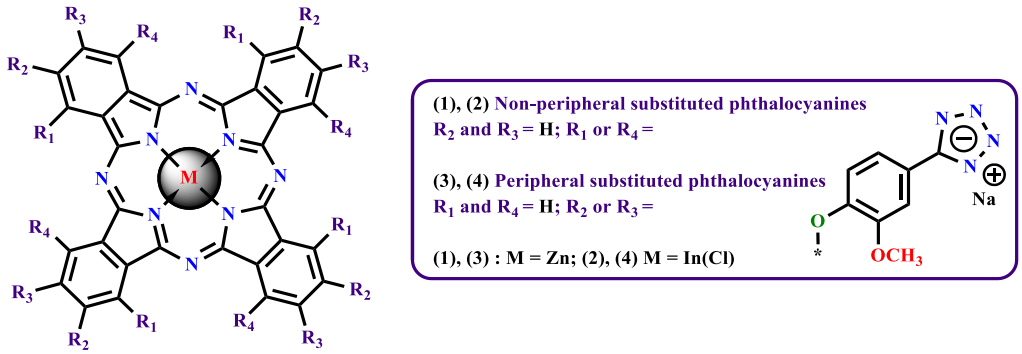


Рис. 1. Структурные формулы полученных металлофталоцианинов.

В таблице 1 приведены фотофизико-химические характеристики для полученных фотосенсибилизаторов в воде с добавкой ПАВа Тритон X-100.

Таблица 1. Фотофизико-химические свойства соединений

Соединение	λ_{max}	log ε	Φ_Δ	K, n*10^{-5} сек$^{-1}$	log(P_{OW})
α-ZnPcR$_4$	702	4,98	0,77	7,50	-1,07
α-InClPcR$_4$	713	4,54	0,92	30,10	-1,08
β-ZnPcR$_4$	684	5,04	0,75	43,00	-0,92
β-InClPcR$_4$	700	4,74	0,91	242,30	-1,03

Список литературы

[1] Зиминов А.В., Пудова Д.И., Колганова А.И., Стретович М.А., Фурман М.А., Рамш С.М.// Макрогетероциклы. 2016. Т. 9(4). С. 387-394.

Проблема селективности взаимодействия спиртов с фторолефинами

Цырульникова А.С., Вершилов С.В., Лебедев Н.В.
[1]*Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: London2295@yandex.ru

Взаимодействие спиртов (фторспиртов) с фторолефинами приводит к серии продуктов: простых эфиров, эфиров винильного типа и функциональных фторсодержащих производных [1]. Присоединение спиртов к фторолефинам относится к одному из основных способов получения простых эфиров, но довольно часто бывает осложнено образованием ряда побочных продуктов, основными из которых являются ненасыщенные простые эфиры [2].

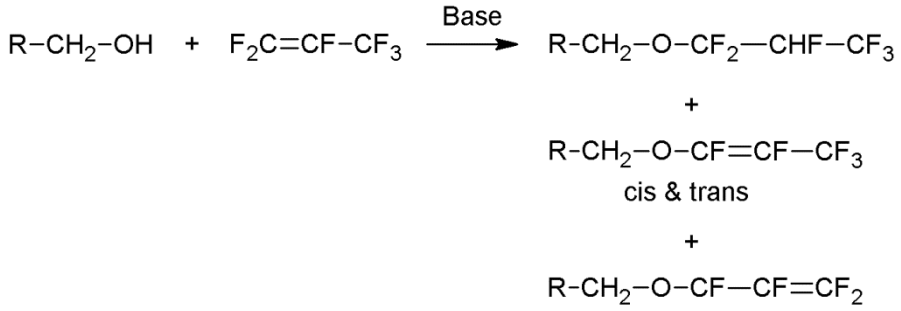


Рис. 1. Взаимодействие спиртов с гексафтопропиленом

Настоящее исследование направлено на изучение взаимодействия спиртов с фторолефинами $XCF=CF_2$ ($X=CF_3$, CF_3O, Cl, F) в присутствии основания в различных условиях (температура, растворитель, давление). Для анализа состава продуктов были применены методы ГЖХ и ЯМР спектроскопии.

Так, например, установлено, что реакция трифторэтанола с гексафторпропиленом проходит селективно с образованием целевого простого эфира в присутствии каталитических количеств основания в полярных растворителях типа воды и ДМФА с высокой конверсией спирта. При взаимодействии этанола с гексафторпропиленом (в среде спирта, воды) для достижения высокой конверсии спирта необходимо использование близкого к эквимольному количества основания. В данном случае реакция протекает неселективно и приводит к образованию помимо целевого простого эфира ненасыщенных простых эфиров, а также продуктов их дальнейшего превращения. С помощью метода ЯМР ^{1}H и ^{19}F спектроскопии были установлены состав и структура побочных продуктов, в том числе ранее неописанных в литературе.

Список литературы

[1] Kim J.H, Kwak S., Lee J.S., Vo, H.T., Kim C.S., Kang H-J., Kim H.S., Lee H. // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. V. 89. P. 137-141.
[2] Park W.M, Sweeney S.L., Hopwood Jr., Lacher J. R. // *J.* Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 1685-1686.

Синтез и люминесценция комплексов РЗЭ с незамещённым и дифенилзамещённым циклопентадиенильным лигандом

Чёрненький Ф.А.[1,2], Пунтус Л.Н.[1,3], Бардонов Д.А.[1,2], Ройтерштейн Д.М.[1,2]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
[3]*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия*
E-mail: theodor@ips.ac.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ, Ln) с не полностью заполненным 4f-подуровнем способны к люминесценции вследствие f–d и f–f переходов, благодаря чему они нашли широкое применение в создании люминесцирующих координационных и металлоорганических соединений. Циклопентадиенильный лиганд (Cp) используют для сенсибилизации люминесценции как «лиганд-антенну», поглощающий УФ-излучение и переносящий энергию на ион металла. Путём введения фенильных групп в циклопентадиенильное кольцо можно варьировать эффективность процесса сенсибилизации ионов Ln^{3+} [1].

В ходе данной работы реакцией $LnCl_3(THF)_n$ (THF — тетрагидрофуран) с тремя эквивалентами CpNa были получены комплексы **Ln1**; с $Cp^{Ph2}Li$ — **Ln2**; с $Cp^{Ph2}K$ — **Ln3**. (рис. 1). Структуры комплексов **Ln2** и **Ln3** были охарактеризованы методом РСА.

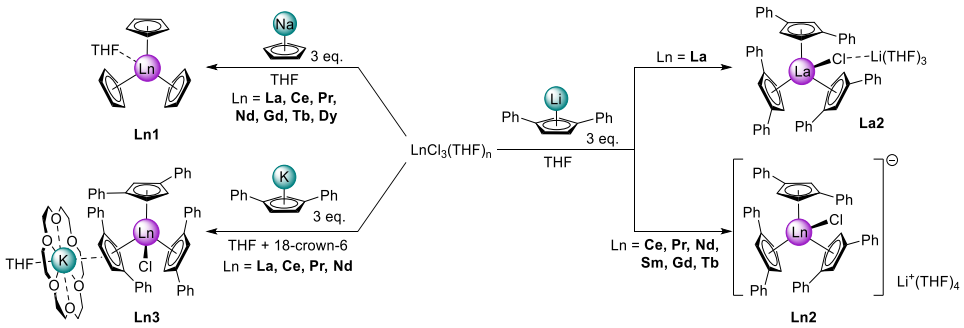


Рис. 1. Синтез комплексов **Ln1**, **Ln2** и **Ln3**.

Для данных соединений с помощью оптической спектроскопии впервые были зарегистрированы $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ переходы. Было показано, что координационное окружение, состоящее из трёх Cp-лигандов, может быть эффективным инструментом для подавления $4f^15d^1$-конфигурации и достижения люминесценции иона Ce^{3+} вплоть до красного света (610 нм) [2].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

Список литературы

[1] Roitershtein D. M. et al. // Inorganic Chemistry. 2018. Т. 57. №. 16. С. 10199–10213.
[2] Puntus L. N. et al. // Optical Materials. 2025 (в печати)

Направления гетероциклизации в реакциях арилизоселеноцианатов с нуклеофильными и электрофильными реагентами

Чипинский Е.В.[1], Аскеров Р.К.[2], Цховребов А.Г.[3], Сапронов А.А.[3], Османов В.К.[1], Борисов А.В.[1]

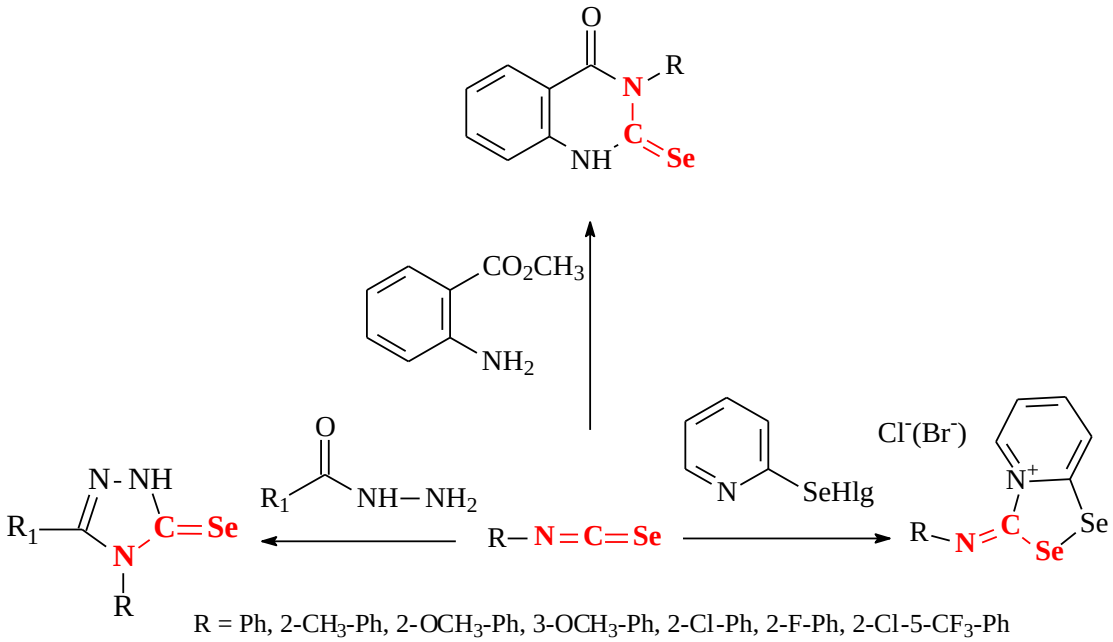
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан.*

[3]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

E-mail: snc090569@mail.ru

Изоселеноцианаты известны как универсальные строительные блоки для получения различных селеносодержащих гетероциклических соединений. В результате наших исследований значительно расширен круг направлений реакций замещенных арилизоселеноцианатов. Показано, что нуклеофильные и электрофильные реагенты могут присоединяться по двойным связям C=N и C=Se в гетерокумуленовом фрагменте N=C=Se, с образованием в дальнейшем гетероциклических систем, содержащих атом селена непосредственно в гетероцикле, или в экзоциклическом фрагменте C=Se гетероциклических селонов.



R = Ph, 2-CH_3-Ph, 2-OCH_3-Ph, 3-OCH_3-Ph, 2-Cl-Ph, 2-F-Ph, 2-Cl-5-CF_3-Ph

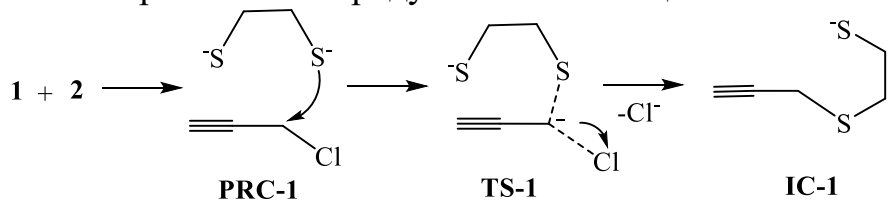
Моделирование процесса взаимодействия пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия

Чиркина Е.А.[1,2]
[1]*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*
[2]*Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия*
E-mail: chirkina_ea@mail.ru

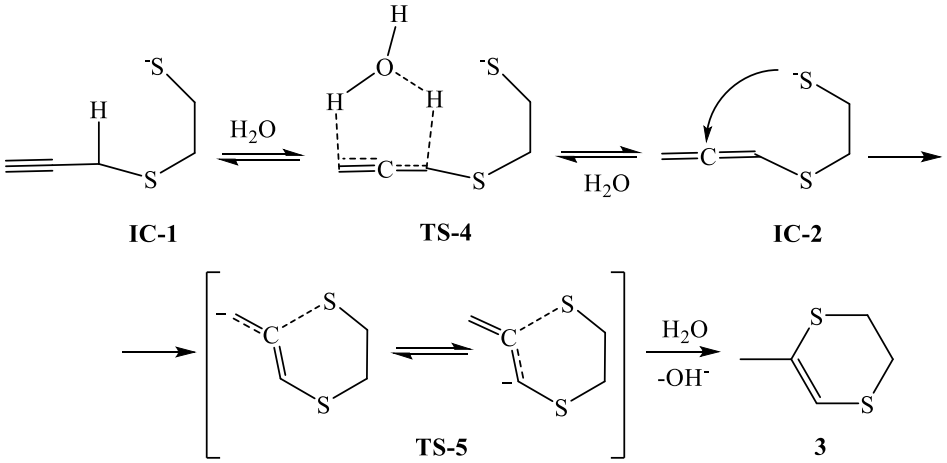
Взаимодействие пропаргилхлорида с серосодержащими бинуклеофилами служит важным методом получения сероорганических гетероциклических систем и высоконенасыщенных ациклических продуктов [1].

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия пропаргилхлорида с 1,2-этандитиолятом калия в системе гидразингидрат–КОН с использованием комбинированного подхода CCSD(T)/6-31+G*//B3LYP/6-311++G**.

Установлены следующие элементарные стадии реакции: первая – замещение атома хлора в пропаргилхлориде **1** на один из сульфид-анионов 1,2-этандитиолята **2** с образованием продукта монозамещения **IC-1**:



Вторая – ацетилен-алленовая перегруппировка интермедиата **IC-1** в полупродукт **IC-2**. Третья – внутримолекулярная гетероциклизация интермедиата **IC-2** в основной продукт реакции **3**:



Список литературы

[1] Chirkina E.A., Grabelnykh B.A., Korchevin H.A., Krivdin L.B., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. // Structural Chemistry. 2023. V. 34. P. 2263–2272.

Получение селективного ингибитора потенциал-зависимых $Na_v1.7$ каналов и исследование его местноанестетических свойств in vivo

Чуркин М.С.[1], Сутемьева Ж.А.[1], Ноев А.Н.[1,2], Суворов Н.В. [1], Грин М.А. [1]
[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
[2]МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» МЗ России, Москва, Россия
E-mail:aleksej-noev@yandex.ru

Клиническое применение местных анестетиков – неселективных блокаторов потенциал-зависимых натриевых каналов (Na_v) – может вызывать системную токсичность. Каналопатии, связанные с работой изоформы $Na_v1.7$ потенциал-зависимых каналов, могут вызывать изменения в восприятии боли. Это делает данную изоформу валидированной мишенью для создания новых безопасных и эффективных анальгетиков. Несмотря на активную разработку селективных ингибиторов $Na_v1.7$, в основном была исследована возможность их применения для лечения хронических болей при пероральном применении, при этом их местноанестетические свойства изучены мало. Целью данной работы являлся синтез ингибитора $Na_v1.7$ и исследование его местноанестетических свойств. В качестве исследуемого было выбрано соединение **7,** обладающего наномолярной активностью по отношению к $Na_v1.7$ [1]. В ходе данной работы была отработана схема синтеза по реакции S_NAr между соединением **3** и 2-гидроксибифенила (**6**), полученного по реакции Сузуки (Рис. 1).

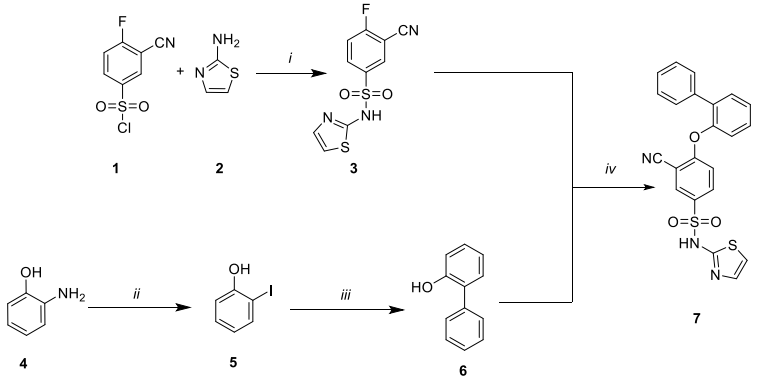


Рис. 1. Реагенты и условия: i) Пиридин:ДХМ = 1:6, комн. темп., 48 ч., 16%; ii) H_2SO_4/H_2O, $NaNO_2$, KI/H_2O, 0-5 ^{0}C, 40 мин., затем 60 ^{0}C, 3 ч., 24%; iii) Фенилбороновая кислота, K_2CO_3, Pd/C, 80 ^{0}C, 16 ч., 38%; iv) K_2CO_3, ДМФА, 80 ^{0}C, 3 ч., 28%

Структуры конечного, а также всех промежуточных соединений были подтверждены методом ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также методом хромато-масс-спектрометрии. Соединение **7** продемонстрировало биологическую активность на моделях местной анестезии *in vivo*. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ингибиторов $Na_v1.7$ в качестве более безопасных местных анестетиков.

Список литературы

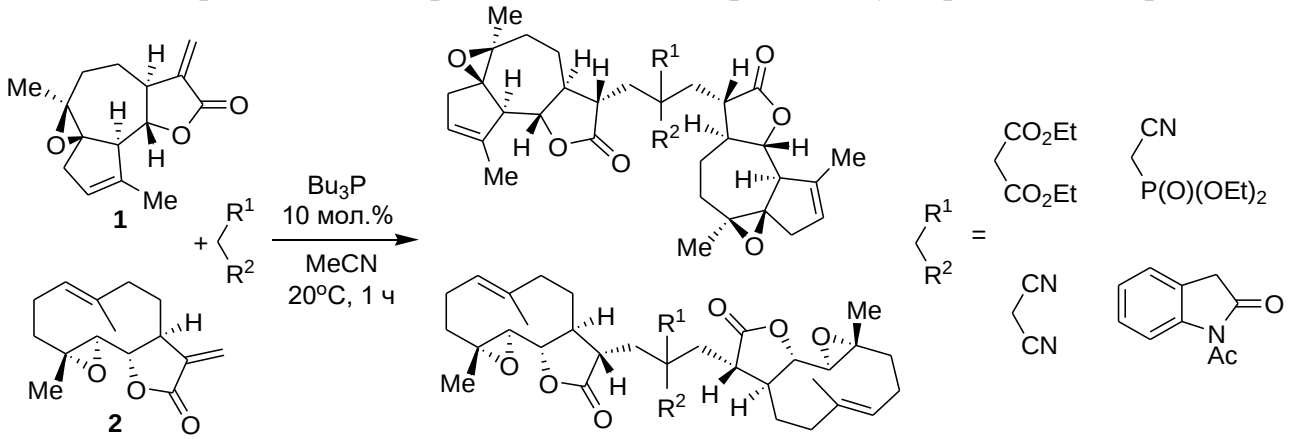
[1] Beaudoin S. et. al. Sulfonamide derivatives Пат. WO 2010/079443 A1. 2010

Фосфин-катализируемый синтез новых производных сесквитерпеновых лактонов арглабина и партенолида

Шабанов А.А., Салин А.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: grindaman@mail.ru

Сесквитерпеновые α-метилен-γ-бутиролактоны проявляют высокую биологическую активность. Так, арглабин **1**, выделяемый из *Artemisia glabella*, используется в медицине в качестве противоопухолевого препарата. Биоактивный компонент *Tanacetum parthenium* – партенолид **2** – издавна используется как противовоспалительное средство, а в настоящее время – как препарат для лечения миелоидной лейкемии.

Ранее в ходе кинетических исследований [1] в реакции третичных фосфинов с α-метилен-γ-бутиролактонами был обнаружен эффект анхимерного содействия, позволивший проводить эффективную функционализацию данных акцепторов Михаэля в условиях органокатализа третичными фосфинами [2]. В настоящей работе были разработаны эффективные методы хемо- и диастереоселективного синтеза производных арглабина и партенолида с азот- и углеродцентрированными пронуклеофилами. В присутствии Bu_3P в качестве катализатора реакции завершаются в течение 1 ч при комнатной температуре, давая аддукты Михаэля с высокими выходами. Реакции с двухосновными СН-кислотами приводят к генерации новых четвертичных углеродных центров.



Строение синтезированных соединений доказано методами одно- и двумерной спектроскопии ЯМР, ESI-HRMS, а также РСА. Установлено, что абсолютная конфигурация новых стереоцентров в продуктах, полученных из СН-кислот, является *S*-, а в продуктах на основе азотистых гетероциклов – *R*-.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-23-00029).

Список литературы

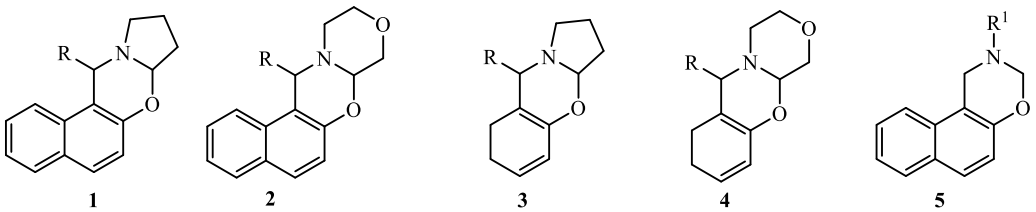
[1] Salin A.V., Islamov D.R. // Org. Biomol. Chem. 2019, V. 17. P. 7293-7299.
[2] Salin A.V., Shabanov A.A., Khayarov K.R., Nugmanov R.I., Islamov D.R. // J. Org. Chem. 2023, V. 88. P. 11954-11967.

Бензоксазины и нафтоксазины – синтез и изучение взаимодействия с активированными алкинами

Шайфлер М.П.[1], Листратова А.В.[1], Шапиева А.Н. [1], Чаплыгина А.Ю.[1]
[1]*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия*
E-mail: mariashaifler@yandex.ru

Бензоксазины и нафтоксазины относятся к гетероциклическим соединениям, которые обладают большим потенциалом для использования не только в медицинской химии [1], но и в качестве мономеров для полимеризации. Бензоксазины и нафтоксазины являются исходными соединениями для получения универсальных термореактивных полимеров с различными свойствами. Такие полимеры обладают низким водопоглощением, почти нулевой усадкой, низким образованием побочных продуктов при отверждении, низкой воспламеняемостью, хорошей термической стабильностью, высокой температурой полимеризации и меньшей хрупкостью, и хорошими механическими свойствами в зависимости от структуры мономера. Благодаря этим свойствам в последние годы полимеры на основе бензоксазов нашли множество различных применений в таких областях, как электроника, аэрокосмическая промышленность и композиты [2].

Нами были опробованы различные методы синтеза для получения бензоксазинов и нафтоксазинов **1-5**. Соединения **1-4** были получены по реакции Манниха из фенола или β-нафтола с дальнейшей циклизацией промежуточных соединений, а также использовалось последовательная конденсация салицилового альдегида с аминами с дальнейшим восстановлением и циклизацией. Нафтоксазины **5** получали при взаимодействии β-нафтола с соответствующими триазинанами. Предварительное изучение реакционной способности соединений **1-5** в реакциях с активированными алкинами показало образование многокомпонентных смесей.



1 2 3 4 5

R = H, Ph, 4-NO_2-C_6H_4, 4-OMe-C_6H_4
R^1= Ph, Bn, Et, $(CH_2)_3OMe$

Список литературы

[1] Olyaei A, Sadeghpour M. // RSC advances. 2024;14(17):11811-48.
[2] Gungor FS. // European Polymer Journal. 2023 Sep 11;196:112285.

Асимметрическая внутримолекулярная восстановительная реакция Хека, катализируемая комплексами Pd с хиральными вицинальными диаминами

Шамшина Д.И., Резников А.Н., Климочкин Ю.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: shamshina.darya2002@yandex.ru

В настоящее время в области асимметрического металлокомплексного катализа остро стоит проблема поиска более доступной и дешевой альтернативы хиральным фосфорсодержащим лигандам. В данной работе мы сообщаем о первом успешном использовании комплексов палладия с хиральными вицинальными диаминами во внутримолекулярной восстановительной реакции Хека.

Амиды **1a-c** подвергаются циклизации в присутствии формиата натрия в качестве восстановителя с образованием энантиомерно обогащенных индолинов **2a-c** при катализе комплексами **Cat1-3** с лигандами – производными (1*R*,2*R*)-циклогексан-1,2-диамина (рис. 1). Абсолютная (*R*)-конфигурация продуктов реакции установлена на основе корреляции расчетных и экспериментальных углов оптического вращения [1].

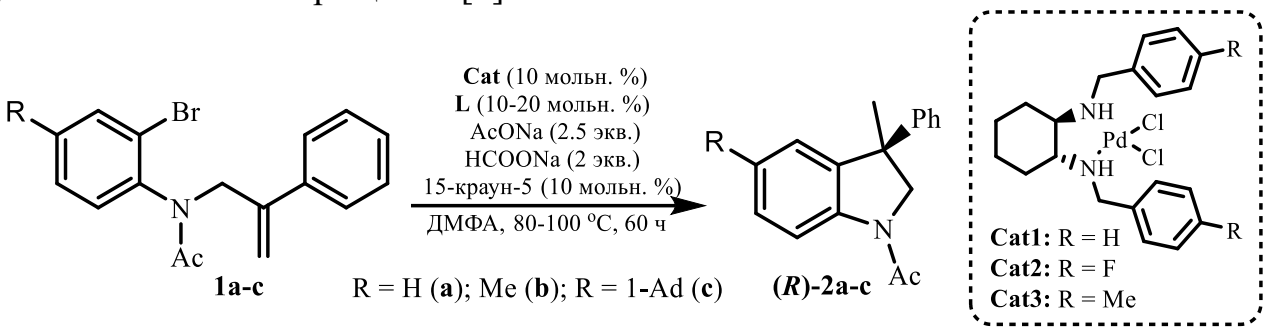


Рис. 1. Внутримолекулярная восстановительная реакции Хека замещенных *N*-аллилацетамидов

Наибольшие энантиомерные избытки (*R*)-изомера достигаются при использовании комплексов **Cat1-3** в сочетании с одним эквивалентом того же лиганда **L**, в то время как проведение реакции при соотношении Pd/**L** 1:1 приводит к продуктам с энантиомерным избытком не более 35%. Энантиомерно обогащенные продукты образуются при наличии ацильного заместителя при атоме азота в амиде **1**. В случае других заместителей образуются рацемические индолины или скалемические смеси с лишь незначительным преобладанием одного из энантиомеров (по данным ВЭЖХ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20096).

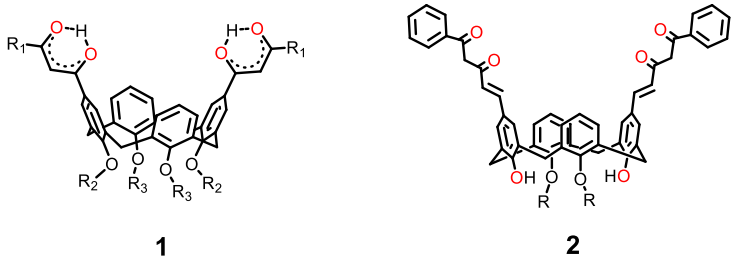
Список литературы

[1] Ashatkina M.A., Reznikov A.N., Nikerov D.S., Shamshina D.I., Sizova M.V., Shiryaev V.A., Klimochkin Y.N. // Mendeleev Commun. 2024. V. 34 (3). P. 389–391.

1,3-дикетоны каликс[4]арена с различной длиной сопряжения в молекулах и их комплексы с ионами лантаноидов и бора

Шведова А.Е.[1], Вацуро И.М.[2], Мамбетова Г.Ш.[1,3], Маслий А.Н.[3], Подъячев С.Н.[1]
[1]*ИОФХ им. А.Е Арбузова,ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В.Ломоносова», Москва, Россия*
[3]*ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия*
E-mail: a.shvedova@iopc.ru

Каликс[4]арены являются весьма удобной платформой для введения различных функциональных групп, что позволяет значительно улучшить их координирующую способность и селективность по отношению к различным субстратам. Несмотря на их популярность примеры таких производных с 1,3-дикетонными группами до настоящего времени были весьма ограничены. Нами недавно были синтезированы каликс[4]арены с 1,3-дикетогруппами, которые закреплены на макроциклическом остове напрямую через один из карбонильных атомов углерода (**1**) [1,2]. Кроме того, нами впервые были получены производные каликс[4]аренов (**2**), в которых хелатные группы закреплены на макроциклическом остове через дополнительную пару углеродов, связанных двойной связью, как в природном куркумине.



1 **2**

Рис. 1. Структуры 1,3-дикетокаликс[4]аренов с различной длиной сопряжения

Уникальной особенностью синтезированных соединений является наличие сопряжения между хелатными группами и макроциклической платформой. Удлинение цепи сопряжения при переходе от лигандов первого типа к соединениям куркуминового типа может оказывать значительное влияние как на электронные, так и люминесцентные свойства лигандов и их комплексов. Спектральные свойства лигандов и их комплексов с ионами лантаноидов и бора, а также влияние заместителей на структуру и свойства образуемых комплексов были установлены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00050.

Список литературы

[1] Shvedova A.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94, № 7. P. 1610. 10.1134/S1070363224070028
[2] Podyachev S.N. et al. // Polyhedron. 2024. Vol. 264. P. 117271. 10.1016/j.poly.2024.117271

Синтез йодсодержащего аналога фотосенсибилизатора Photochlor

Швитай А.М.[1], Белых Д.В.[2]
[1]*Сыктывкарский государственный институт им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия*
[2]*Институт химии Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, Россия*
E-mail: shvitaj@yandex.ru

Производные пирофеофорбида *a* интенсивно изучают в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний [1, 2]. Препарат Photochlor (соединение **1**, схема 1) был отобран как соединение-лидер в большой выборке аналогичных производных [2] и в настоящее время используется в клинической практике [1]. Химическая модификация этого соединения является одним из возможных путей получения ФС с улучшенными характеристиками. Известно, что внедрение атома йода на периферию хлоринового макроцикла может способствовать усилению фотодинамического воздействия за счет повышения квантового выхода фотогенерации синглетного кислорода. В связи с этим в настоящей работе синтезирован хлорин аналог фотосенсибилизатора Photochlor с атомом йода на периферии макроцикла (**2**) (схема 1). Для синтеза была использована реакция пирофеофорбида *a* (**3**) с йодом и гексанолом, аналогичная реакциям, описанным в работе [3].

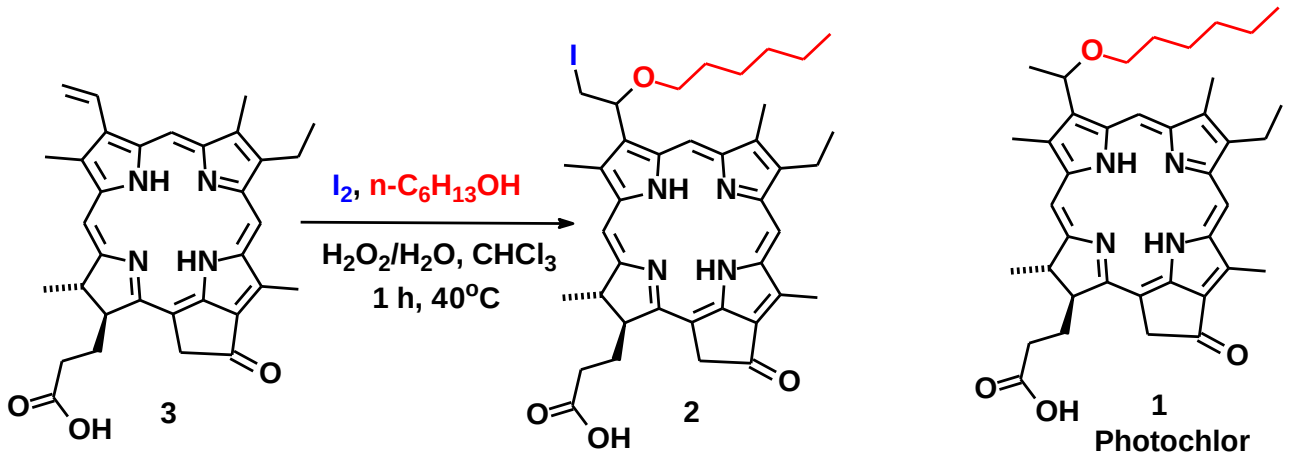


Схема 1

Список литературы

[1] Kim T.E., Chang J.E. // Pharmaceutics. 2023 Aug 31;15(9):2257.
[2] Pandey RK, Sumlin AB, and others. // Photochem Photobiol. 1996 Jul;64(1):194-204.
[3] Д. В. Белых, Е. И. Пушкарева, и др. // Макрогетероциклы 2022 15(2) 90-100.

Синтез ω-функционализированных кетонов из циклических спиртов путем раскрытия цикла с последующей кросс-рекомбинацией алкильного и *N*-оксильного радикалов

Шевченко М.И.[1], Будников А.С.[1], Крылов И.Б.[1], Терентьев А.О.[1]
[1]*Инитстут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Активация инертных химических связей $C(sp^3)$–$C(sp^3)$ с последующей селективной функционализацией представляет собой сложную и актуальную задачу в современной органической химии. Надежным подходом к ее решению является β-расщепление алкоксирадикалов в циклоалканолах. Данная стратегия лежит в основе синтеза карбонильных соединений, содержащих различные функциональные группы в ω-положении. Как правило, подобные превращения ограничены реакциями радикального присоединения образующихся алкильных радикалов по кратным C=C связям, либо реакциями гоморекомбинации или внутримолекулярной циклизации.

В настоящей работе [1] представлена реакция окислительного C–O сочетания циклических спиртов с *N*-гидроксиимидами с образованием ω-оксиимидированных кетонов (схема 1). Предложенная окислительная система позволяет генерировать *N*-оксильные радикалы и C-центрированные радикалы в оптимальных концентрациях, что позволяет избежать побочных процессов самораспада или гоморекомбинации радикальных частиц. Разработанный подход применим к различным циклобутанолам и циклопропанолам и открывает доступ к широкому спектру β- и γ-функционализированных кетонов. Полученные продукты могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза важных гетероциклических структур, а также ω-гидроксилированных кетонов.

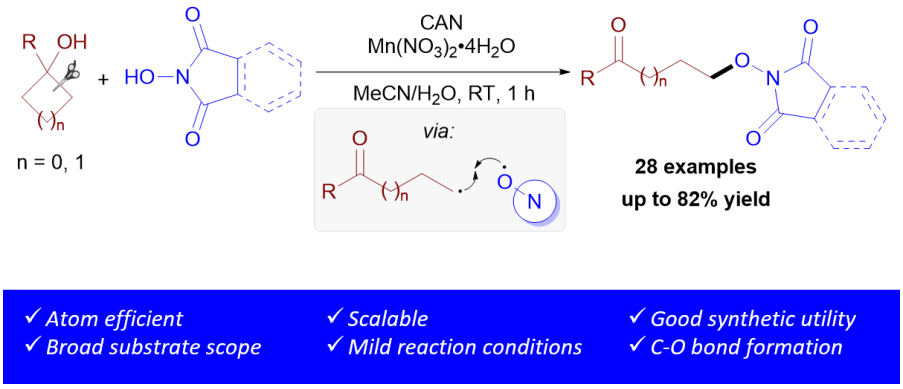


Схема 1. Окислительное C–O сочетание циклических спиртов с *N*-гидроксиимидами

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-13-00310

Список литературы

[1] Budnikov A.S., Krylov I.B., Shevchenko M.I., Sokova L.L., Liu Y., Yu B., Terent'ev A.O. // Org. Biomol. Chem., 2024. Т. 22. С. 8755-8763.

Синтез новых производных дигетарилметана и оценка их цитотоксической активности

Шибаева К.О. [1,2], Смолобочкин А.В. [1,2], Газизов А.С. [1,2], Бурилов А.Р. [1,2], Пудовик М.А. [1]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: shikaol@yandex.ru

Одной из важнейших проблем современного здравоохранения является таргетная терапия онкологических заболеваний, в связи с чем разработка новых селективных и высокоэффективных лекарственных средств сохраняет за собой огромную значимость для органической и медицинской химии.

В связи с этим нашей научной группой были предложены две методики синтеза неизвестных ранее производных дигетарилметана, включающая в себя кислотно-катализируемую и фотокатализируемую реакции *N*-замещенных аминоацеталей с различными гетероциклическими соединениями.

Был получен широкий ряд соединений этого класса и изучена их цитотоксическая активность в отношении опухолевых и нормальных клеточных линий. Соединения-лидеры проявляют сравнимую с Доксорубицином цитотоксичность в отношении клеток HuTu 80 и M-HeLa, являясь при этом, в отличие от Доксорубицина, малотоксичными и высокоселективными в отношении нормальных клеток.

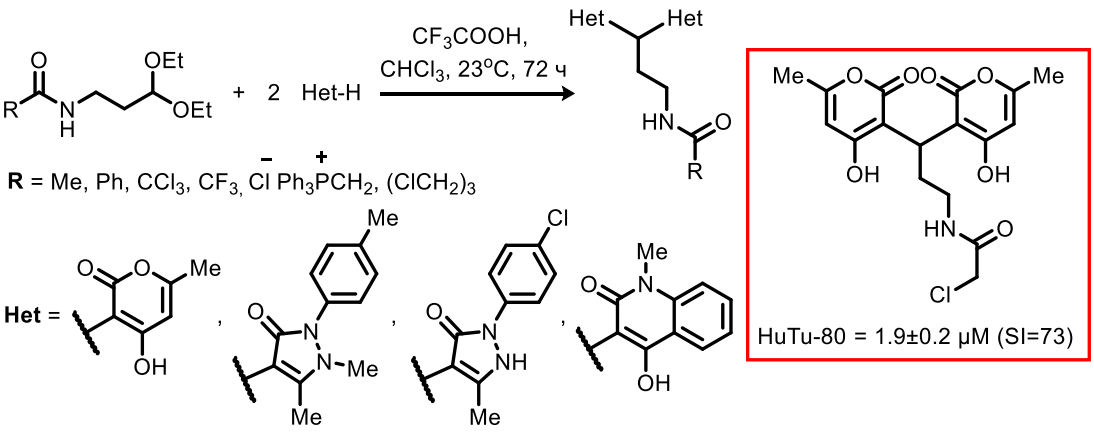


Рис. 1. Полученные соединения и соединение-лидер

Влияние метил-трет-бутилового эфира, этанола и муравьиной кислоты на состав продуктов переработки остатка каталитического крекинга нетермической плазмой

Широков Д.А., Титов Е.Ю., Удалов А.А., Яковлев О.И.
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: dima.shirokov.99@mail.ru

Сокращение запасов традиционных углеводородных ресурсов вынуждает к использованию тяжелого углеводородного сырья, которое сможет удовлетворить потребности топливно-энергетического комплекса России. Запасы тяжелых нефтей составляют около 70% от общих запасов нефти и требуют применения технологий, которые смогут обеспечить большую глубину переработки и высокий выход светлых фракций. Использование неравновесной низкотемпературной плазмы позволяет перерабатывать тяжелое углеводородное сырье без поддержания высоких температур во время процесса и не требует использования катализаторов, а также снижает выбросы углекислого газа при использовании электричества из возобновляемых источников энергии. В исследовании определено влияние кислородосодержащих компонентов (метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), этанола и муравьиной кислоты) при содержании 10%масс. в смеси на состав продуктов и характеристики процесса плазмохимического пиролиза остатка каталитического крекинга при напряжении источника постоянного тока 700В. Эксперименты проводили на секционной установке из нержавеющей стали с графитовыми электродами, которая включала в себя систему управления разрядами, источник постоянного тока до 750В и блок улавливания газообразных продуктов. Выявлено, что при плазмохимическом пиролизе смеси тяжелый нефтепродукт-допирующий компонент значительно снижается доля твердофазных продуктов с 87,2 до 66,9-79,3%масс. Доля образующихся газообразных продуктов плазмохимического пиролиза возрастает до 20,7-33,1%масс. Основными газообразными продуктами плазмохимического пиролиза остатка каталитического крекинга являются водород, ацетилен, метан, этилен и углеводороды C_3-C_6. При введении МТБЭ (10%масс.) в сырье увеличивается содержание водорода в газовой фазе с 63,4 до 56,2 %мол. и растет содержание ацетилена с 23,6 до 27,8%мол. Этанол и муравьиная кислота снижают содержание водорода с 63,4 до 59,8 и 55,1%мол. соответственно и увеличивают содержание ацетилена с 23,6 до 28,2%мол. Полученные результаты показывают перспективность использования кислородосодержащих допирующих компонентов для увеличения выхода газообразных продуктов плазмохимического пиролиза тяжелого углеводородного сырья.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10119, https://rscf.ru/project/21-73-10119/

Новый подход к способу получения фармацевтической субстанции фабомотизола.

Ширшова А.В., Спатлова Л.В.
Казанский государственный национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: lidanet@inbox.ru

Одной из задач стратегии развития фармотрасли в России «Фарма 2030» направлено на импортозамещение в части фармсубстанций, а именно предусмотрено расширение производственной номенклатуры основных действующих веществ (активных фармсубстанций), а также сырьевых ингредиентов, необходимых для их производства в целях обеспечения лекарственной безопасности страны.

Фабомотизол является действующим веществом лекарственного препарата «Афобазол», который применяется при лечении невротических и тревожных расстройств, обладает анксиолитическим и антидепрессантным действием без проявления седативного эффекта. В настоящее время пользуется высоким спросом.

Известны несколько способ получения фабомотизола, они все имеют недостатки, такие как сложность процесса, применение токсичных веществ в качестве исходных веществ, сложность очистки конечного продукта.

Предлагаемый нами подход к способу получения фармацевтической субстанции фабомотизола [1] направлен на использование доступных исходных компонентов, и отличается высокой технологичностью и безопасностью.

Нами был разработан однореакторный подход в получении фабомотизола, схема реакции представлена на рисунке 1.

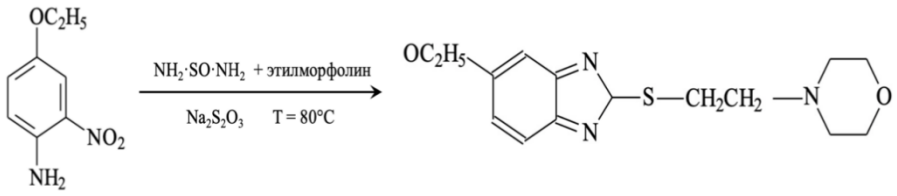


Рис.1 Схема однореакторного способа получения фабомотизола.

А также, используя данные исходные компоненты, нами разработаны способы получения фабомотизола в две и три стадии.

Список литературы

[1] Спатлова Л.В. Патент № 2823740 Способ получения фабомотизола (варианты).

Синтез производных порфирина содержащих тетразиновые диены

Шмыров И.А., Янкович П., Федотова Е.А., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: shmyrovila03@gmail.com

В настоящее время синтез асимметричных тетразинов с высокими выходами является сложной задачей из-за образования побочных продуктов симметричного строения. Была проведена оптимизация синтеза тетразинового ядра с метильным заместителем и выбран наиболее перспективный путь его получения. Таким образом, была предложена методика синтеза асимметричного тетразина на основе бензонитрила **1** и ацетонитрила с использованием кристаллической серы в качестве катализатора (Рис. 1). Данный подход позволил получить асимметричный тетразин в количествах, достаточных для дальнейшей работы.

Метильная группа полученного тетразина **2** будет введена необходимая функциональная группа для получения соответствующего производного **3**. Такой тетразин **3** будет использован нами далее для получения порфириновых производных **4** по методу Линдси. За счет наличия тетразинового фрагмента, подобные порфирины способны принимать участие в биоортогональных электронно-обращенных реакциях Дильса-Альдера (*англ.* IEDDA).

Порфириноиды являются классическими агентами фотодинамической терапии [1]. Для увеличения селективного накопления таких агентов в опухолевых клетках нами предложена концепция их направленной доставки. В качестве модельного субстрата для изучения возможностей по направленной доставке и активации будет использован порфирин, соединенный с тетразиновым заместителем через мезо-положение.

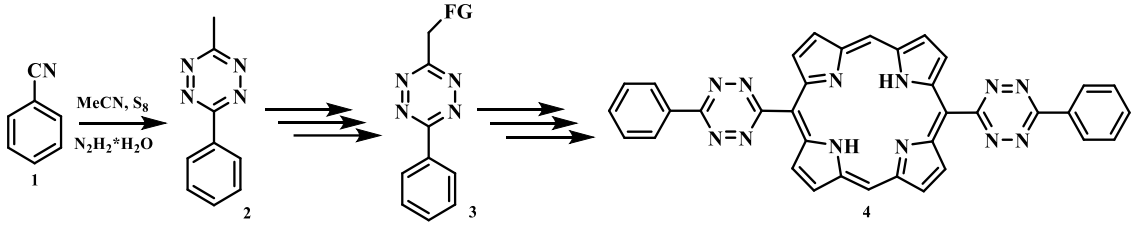


Рисунок 1. Обобщенная схема синтеза порфиринового производного содержащего фрагмент тетразина.

Предложенная методика синтеза и полученный конъюгат могут стать основой для создания новых препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

Список литературы

[1] Kuzmina, N.S.; Fedotova, E.A.; Jankovic, P.; Gribova, G.P.; Nyuchev, A.V.; Fedorov, A.Y.; Otvagin, V.F. // Pharmaceutics, 2024, 16, 479.

Оптимизация синтеза липидной матрицы на основе олеиновой кислоты для создания «липидных якорей»

Шпакова В.А.[1], Гроза Н.В.[2]
[1,2]*«МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: shpakovava@mail.ru

Липидные матрицы являются предшественниками «липидных якорей». При подборе длины и типа линкера, вариабельности жирных кислот, создаются разные виды «якорей». Был проведен модельный модифицированный синтез липидной матрицы на основе олеиновой кислоты [1]. На первом этапе получали хлорангидрид олеиновой кислоты с помощью $SOCl_2$ при 80°C 3 часа (Рис.1) [2]. На втором этапе 1,3-дигидроксиацетон димер перемешивали в токе аргона в CH_2Cl_2, при 20-25°C и добавляли ангидрид в CH_2Cl_2 с катализаторами DMAP и пиридин (Рис.1). Через 1 час упаривали CH_2Cl_2, промывали водой, высушивали Na_2SO_4, кристаллизовали в метаноле при 40°C. Полученное масло очищали на колонке в системе PE и PE:EA в соотношении от 49:1 до 25:1. На третьем этапе восстанавливали диолеат кетон, в среде TGF/H_2O при температуре 5°C $NaBH_4$ (Рис. 1). Реакцию останавливали добавлением ледяной уксусной кислоты, промывали H_2O/MeOH, высушивали Na_2SO_4, упаривали растворитель. Смесь из 1,3-дигидроксипропан-2-ол-1,3-диолеата и 1,3-дигидроксипропан-2-он-1,3-диолеата разделили на колонке, в той же системе элюента.

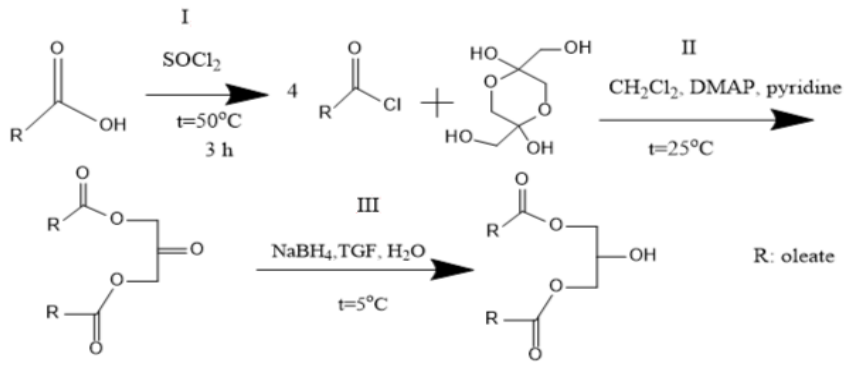


Рис. 1. Схема синтеза 1,3-дигидроксипропан-2-ол1,3-диолеата

Структура полученого соединения была подтверждена ^{1}H ЯМР-спектрометрией. Для целевого конъюгата в спектре ^{1}H мультиплетный сигнал протона **H**C-OH находится в диапазоне 4,27-4,24 м.д. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFZ-2003-0004).

Список литературы

[1] MrCray W. // J. Org.Chemistry. 1970. Vol. 35. pp. 2082-2083;
[2] Fichert T. // J. Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2000. Vol. 8. pp. 787-791

Способ получения оксиди-*N*-метилфталимида с использованием нитрита натрия

Яковлева В.А.[1], Антонова М.М.[1], Крижановская А.И.[1], Петрова А.А.[1], Костикова Н.А.[1]

[1] *Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Москва, Россия*

E-mail: dir@gosniiokht.ru

Оксиди-*N*-метилфталимид **1** применяется в различных отраслях промышленности, в том числе аэрокосмической области, в микроэлектронике, в оптоэлектронике, а также в качестве исходного соединения для полиэфиримидов, которые обладают комплексом полезных свойств, таких как высокая прочность, устойчивость к радиационному облучению, тепло- и термостойкость.

В настоящей работе исследован процесс получения оксиди-*N*-метилфталимида **1** на основе *N*-метил-4-нитрофталимида **2** (рис. 1).

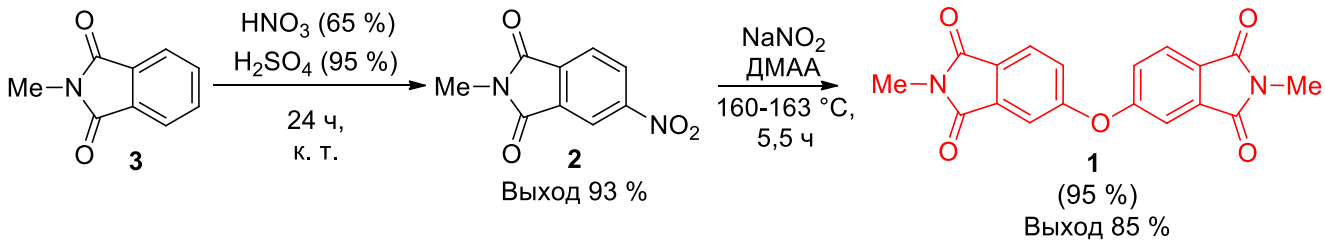


Рис. 1. Схема получения оксиди-*N*-метилфталимида.

Исходный *N*-метил-4-нитрофталимид **2,** синтезированный нитрованием *N*-метилфталимида **3** 65%-ной азотной кислотой в присутствии серной кислоты с выходом 93 % [1], вводили в реакцию с использованием различных солей щелочных металлов в полярных апротонных растворителях. Установлено, что наилучшие результаты по синтезу целевого продукта получены при использовании нитрита натрия в качестве сореагента за 5,5 ч кипячения в *N,N*-диметилацетамиде, в результате чего выход оксиди-*N*-метилфталимида составил 85 %, а содержание основного вещества – не менее 95 %.

Список литературы

[1] Крижановская А.И., Антонова М.М., Яковлева В.А., Костикова Н.А., Морозова О.Т. // Химия и технология органических веществ. 2022. № 1 (21). С.40-47.

Направленная доставка фотосенсибилизатора хлорина-e_6 в опухолевые клетки с помощью биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера – создание и применение

Янкович П., Отвагин В.Ф., Нючев А.В., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: petar.jankovic96@mail.ru

Разработана стратегия доставки фотосенсибилизатора на основе гибридных биологических векторов, заключающих в себе направляющий фрагмент состоящийся из биотина, линкера и молекулы тетразина. Такой модифицированный биологический вектор усваивается опухолевыми клетками в больших количествах. Терапевтический (фотоактивный) агент на основе хлорина-e_6 [1], с помощью биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера, селективно *in vivo* связывается с тетразиновым фрагментом и образует фотоактивную систему, которая при облучении светом генерирует синглетный кислород, тем самым вызывает гибель опухолевой клетки.

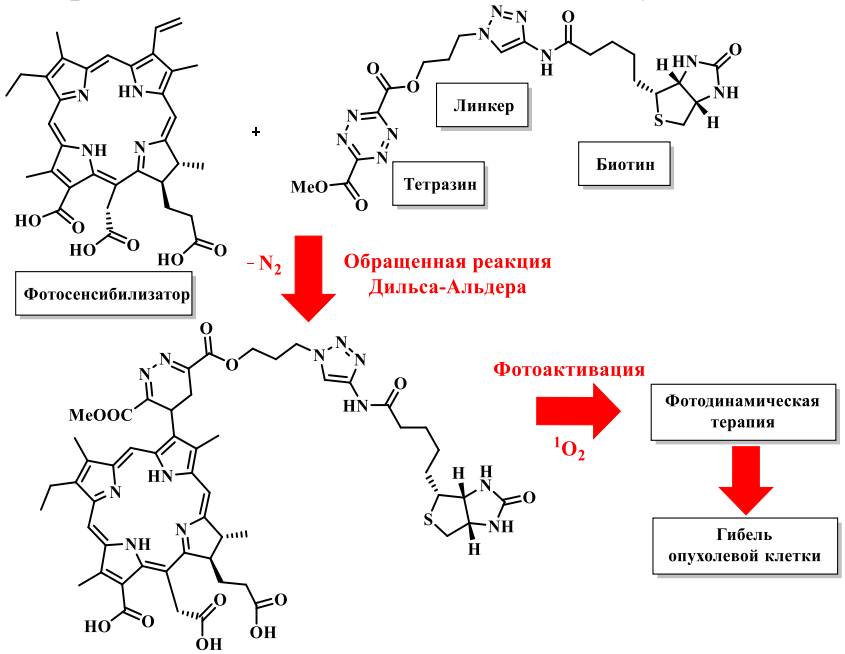


Рисунок 1. Стратегические молекулы для направленной доставки фотосенсибилизатора и последующее образование фотоактивной системы.

Предложенная методика синтеза и полученный конъюгат могут стать основой для создания новых препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

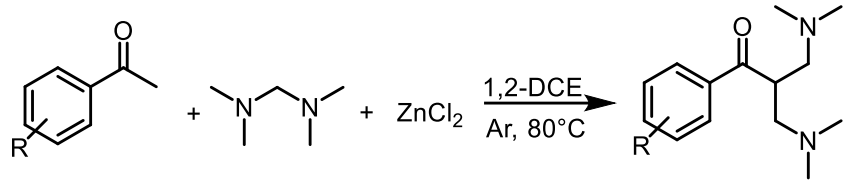
Список литературы

[1] Otvagin V. F., Nyuchev A. V., Kuzmina N. S., Grishin I. D., Gavryushin A. E., Romanenko Y. V., Koifman O. I., Belykh D. V., Peskova N. N., Shilyagina N. Yu., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. //*European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, 144, 740 – 750.

Синтез β-аминокетонов аминометилированием производных ацетофенона

Ярушина М.А., Кудряшова Е.С., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yarushinamargharita@yandex.ru

Разработан метод синтеза β-аминокетонов из ацетофенонов с помощью аминометилирующего агента - тетраметилметилендиамина (ТМДА) и хлорида цинка в качестве кислоты Льюиса. Условия разрабатываемой реакции были опробованы на различных производных ацетофенона и получены следующие бис-основания Манниха:



R =	3,4-Me	77%	2,4,6-OMe	98%	3-NO_2	95%	4-NH_2	35%
	2,4,6-Me	85%	4-Cl	87%	3-OMe	97%	4-NHBoc	52%
	2,3,5,6-Me	86%	4-Br	88%	4-OMe	90%	4-N(Ts)$_2$	68%
	4-Et	80%	4-I	78%	4-CN	85%		
	4-tBu	83%	4-SMe	99%				

Аминометильный фрагмент присутствует во многих важнейших соединениях, поэтому данная реакция получения β-аминокарбонильной функциональности может быть использована для синтезов различных молекул с биологической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 24-73-00093.

Комплексы меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот и N-донорными лигандами

Ясонов В.С., Наметкина А.А., Красникова Н.В., Богачук Д.В.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: v_yasonov@mail.ru

В последнее время в органической и медицинской химии достаточно большое внимание уделяется синтезу и исследованию свойств комплексов на основе меди (II), так как они обладают различными видами фармакологической активности, например, антимикробной, противораковой, противовоспалительной [1]. Присутствие в структуре лигандов с алициклическими группировками (например, адамантановой или циклогексановой) способствуют повышению мембранопроникаемости и биодоступности металлокомплексов [1, 2].

В настоящей работе были разработаны методы синтеза комплексов меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот с N-донорными лигандами (пиридин и пиколины). На первом этапе из исходных карбоновых кислот были получены соответствующие натриевые соли, которые далее при взаимодействии с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ при мольном соотношении 2 к 1, соответственно, в смеси этилового спирта и воды образовывали гидратированные биядерные комплексы общей формулы $[Cu_2(RCOO^-)_4(H_2O)_2]$, где $RCOO^-$ - анион соответствующей кислоты голубого цвета [3]. Далее путем реакции замещения из данных комплексов в присутствии небольшого избытка пиридина (пиколинов) в качестве N-донорного лиганда были синтезированы целевые комплексы меди(II) сине-зеленого цвета. Строение всех полученных соединений были подтверждены методами ИК-, УФ-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. // J. Inorg. Biochem. 2021. Vol. 224. 111563.
[2] Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 3516-3604.
[3] N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov, E. A. Bolshakova, P. G. Koroleva, A. A. Nametkina, V. S. Yasonov // From Chemistry Towards Technology Step-By-Step. 2024. Vol. 5(1). P. 145-153.

СЕКЦИЯ 2.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

N-(4-vinylphenyl)dibenzoheterocyclic polymers: synthesis and properties

Belousov G.K.[1,2], Vaitusionak A.A.[1,2], Kostjuk S.V.[1,2]
[1]*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russia*
[2]*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*
E-mail: george.vusau@gmail.com

The potential of organic light-emitting diodes has attracted the attention of researchers in a number of disciplines, including physical and chemical sciences, as well as representatives of modern industry. In order to enhance the efficacy of devices, a multitude of studies are being conducted with the objective of developing novel host materials for emission layers. This is due to the fact that traditional compounds based on carbazole have a number of disadvantages, such as excimer formation and low triplet energy level [1].

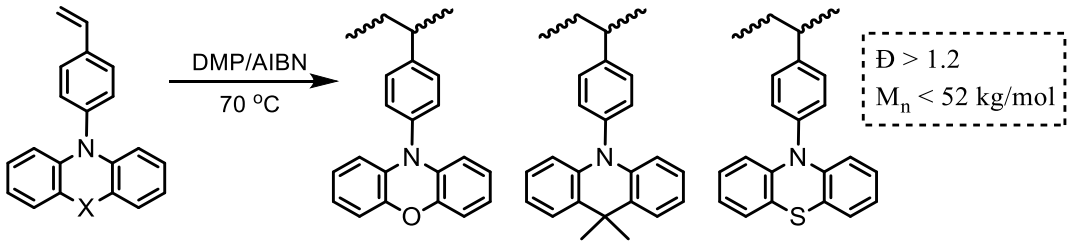


Figure 1. The polymerization scheme of donor non-carbazole-based styrene-type monomers.

In this study, a series of N-(4-vinylphenyl)dibenzoheterocyclic styrene-type monomers were synthesized, and an efficient initiating system for their controlled reversible-addition-fragmentation chain transfer polymerization in cyclohexanone at 70°C was developed (Figure 1).

The polymerization kinetics and the polymer M_n vs. monomer conversion dependence were investigated for each monomer at different ratios $[M]_0/[I]_0 = 40$, 100 and 500. The resulting polymers exhibited molecular weights within the range of 3,000 to 52,000 g/mol and a moderate molecular weight distribution ($1.2 < Đ < 2.0$). Their thermal, electrochemical, orbital and photophysical properties have been explored.

References

[1] Rodella F., Bagnich S., Duda E., Meier T., Kahle J., Athanasopoulos S., Köhler A., Strohriegl, P. // Front Chem. 2020. V. 8. P. 657.

Acknowledgements

The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under grant agreement № 075-15-2024-633 (Sechenov University).

Thermoresponsive pnipam-based microgels bearing hydrophobic oligo(E-caprolactone) pendants

Belavusava H.A.[1], Vasilenko I.V.[1], Vaitusionak A.A.[1,2], Gumerov R.A.[3], Kostjuk S.V.[2]

[1] *Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*

[2] *Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russia*

[3] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

E-mail: hanna.belavusava2000@gmail.com

Among the innumerable polymeric materials, microgels have garnered considerable attention due to their stimuli-responsive nature and their ability to combine macromolecules, colloid and surfactant characteristics. The tunability of the chemical and physical properties of poly(N-isopropylacrylamide)- (PNIPAM) and poly(N-vinylcaprolactam)-based microgels makes them a subject of interest for a variety of biomedical applications such as drug delivering, sensing and biocatalysts [1-3].

In this study, PNIPAM-based microgels comprising hydrophobic oligo(ε-caprolactone) pendants were synthesized via radical copolymerization of NIPAM, methacrylate-terminated oligo(ε-caprolactone) and a N,N-methylenebis(acrylamide) using a miniemulsion polymerization approach.

As a consequence, a range of microgels with varying lengths of hydrophobic domains and differing quantities of cross-linking agent have been obtained. The microgel size, size distribution and temperature-responsive behaviour in aqueous solution were investigated using dynamic light scattering (DLS). It was found that microgels hydrodynamic diameter vary from 240 to 540 nm depending on length of macromonomer (oligo(ε-caprolactone) bearing a vinyl group) and amount of cross-linker. All synthesized microgel were characterized by narrow unimodal size distribution. Different composition of copolymerized comonomers practically no influence on the volume phase transaction temperature (VPTT) of synthesized microgels Additionally, the loading capacity of the microgels with hydrophobic substances was examined.

This work was supported by The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (H23RNF-032).

References

[1] Karg, M., Pich, A., Hellweg, T., Hoare, T., Lyon, L. A., Crassous, J. J., Suzuki, D., Gumerov, R. A., Schneider, S., Potemkin, Igor. I., Richtering, W. // Langmuir. 2019. V. 35. P. 6231-6255.

[2] Kehrena D., Lopeza C.M., Theilera S., Keula H., Mollera M., Picha A. // Polymer. 2019. V. 172. P. 283-293.

[3] Crespy D., Zuber S., Turshatov A., Landfester K., Popa A. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2012. V. 50. 1043-1048.

Paint and varnish materials based on iron oxide pigments obtained from metallurgical waste

Kudryavtsev Ya.V., Tereshko A.E.
Yaroslavl State Technical University,Yaroslavl, Russia
E-mail: kudryavtsevyv@ystu.ru

Due to the shortage of metallic iron for the production of iron oxide pigments, the possibility of using industrial waste is currently an important economic and environmental task. This is especially true for waste from the chemical and metallurgical industries. Based on this, the possibility of using a pigment obtained from metallurgical waste in paints and varnishes was investigated.

The objects of the study were varnishes based on oligomeric binders of various chemical natures: pentaphthalic, epoxy and alkyd-urethane. The product obtained from metallurgical waste was used as an iron oxide pigment. [1]

The dispersibility of the obtained pigment in oligomeric media was studied. The optimal time for pigment dispersion in an alkyd and alkyd-urethane varnish was determined. It was shown that the pigment does not disperse in an epoxy oligomer medium.

Pentaphthalic varnish was used as a binder to obtain the pigmented material. Coatings were obtained from pigmented materials with different pigment fillings and their physical and mechanical properties were studied. It was found that the introduction of pigment increases the hardness of the coatings and tensile strength without reducing elasticity and adhesion.

References

[1] Kudryavtsev Ya.V., Tereshko A.E. "Obtaining iron oxide pigments by dispersing iron-containing waste from metallurgical production" "Paints and varnishes and their application" 2024, No. 5, pp. 35 - 40

A polymer membrane modified with a 4′-aminobenzo-15-crown-5 ester (4AB15C5) for the extraction of lithium from brines

Filippova I.S.[1], Moshkova M.A. [1], Doroshenko I.V. [1], Krivoshapkina E.F.[1]
[1] *ITMO university, St. Petersburg, Russia*
E-mail: filippova@scamt-itmo.ru

Lithium is a critical component in the production of electronic devices and energy storage systems, and its demand is experiencing a gradual yet consistent increase. The value of lithium has increased by 320% over the past three years, and this growth is projected to persist. Consequently, the importance of lithium mining is increasing. One of the most promising methods of lithium extraction is the process of extracting it from associated brines found in oil and gas condensate fields. The brines in question contain lithium in significant concentrations, thereby rendering their extraction an economically profitable undertaking. [1] One of the methods of lithium extraction from such brines is DLE (Direct Lithium Extraction) technology, which is based on the use of polymer membranes. The polymer membranes utilized in DLE technology are based on polyamide modified with 4′-aminobenzo-15-crown-5-ether (4AB15C5), which enhances the membrane properties. 4AB15C5 exhibits a distinctive capacity to bind lithium ions, rendering it an optimal choice for the fabrication of selective membranes.

This crown ether is constituted of two benzene rings linked by a bridge of 15 carbon atoms, and displays the ability to bind lithium with a high degree of selectivity and efficiency. The resulting membrane exhibits selective permeability for lithium ions, allowing them to pass through while retaining other ions behind the membrane, thus achieving a high degree of lithium purification.[2] The application of DLE technology for lithium extraction offers a highly efficient and selective process, rendering it an appealing option for commercial lithium extraction. Furthermore, the utilization of polyamide membranes functionalized with crown ethers provides a multitude of additional benefits, including high selectivity, environmental safety, economic efficiency, sustainability, and durability.

It is therefore evident that the employment of polyamide membranes functionalized with crown ethers represents a promising avenue for the extraction of lithium from associated brines of oil and gas condensate fields. This approach not only meets the increasing demand for lithium but also facilitates the advancement of sustainable and environmentally friendly technologies

References

[1] Kavanagh L. et al. Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: A review // Resources. 2018. V. 7. P.2-29.
[2] 2. Li, H., Wang, Y., Li, T., Ren, X. K., Wang, J., Wang, Z., & Zhao, S.. // Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li+ transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 438

Acknowledgments: This work was supported by the Priority 2030 Federal Academic Leadership Program for infrastructural support.

Изучение кинетики фотополимеризации олигоуретанакрилатов на основе диизоцианатов различного строения

Абрамова К.С.
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Дзержинск, Россия
E-mail: kris-h@mail.ru

Олигоуретанакрилаты (ОУА) находят широкое применение в качестве загустителей при производстве УФ-отверждаемых композиций различного назначения. Одним из важных показателей, предъявляемых к ОУА, является их способность к УФ-отверждению, которая зависит от химического состава олигомеров. Выбор исходных реагентов для синтеза позволяет регулировать свойства ОУА под конкретные требования и условия эксплуатации. В данной работе в качестве гидроксилсодержащего олигомера для синтеза ОУА был выбран политетрагидрофуран с молекулярной массой 650 г/моль, как перспективный материал при создании фотоотверждаемых композиций с необходимым комплексом свойств. Из диизоцианатов были исследованы циклоалифатические - изофорондиизоцианат (ИФДИ) и 4,4'-диизоцианатодициклогексилметан (H_{12}МДИ), а также ароматический - 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ), из гидроксиалкилакрилатов использовали акрилат этиленгликоля (АЭГ). Методом фото-ДСК изучена кинетика фотополимеризации синтезированных олигомеров (рис.1). В качестве фотоинициатора был использован 2-гидрокси-2-метилпропиофенон.

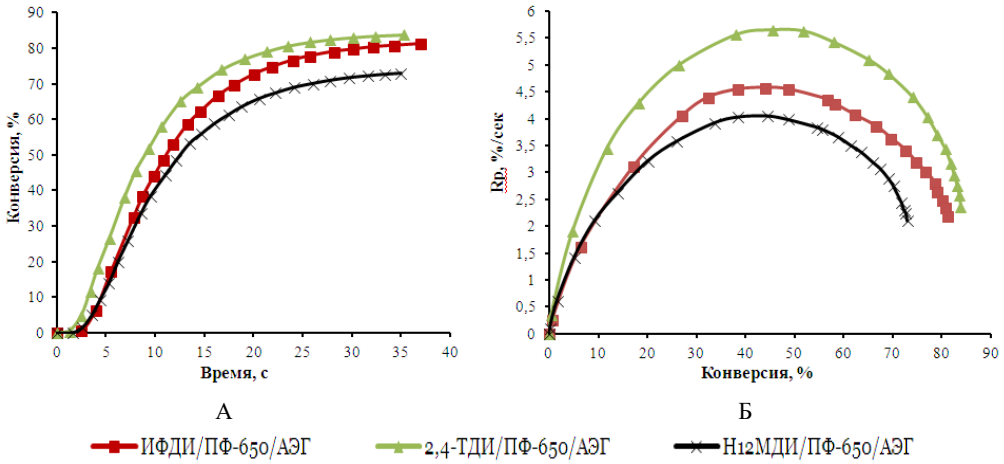


Рис. 1. Зависимость конверсии акрилатных групп от времени облучения (А) и скорости полимеризации от конверсии (Б)

Из графика видно, что наиболее чувствительным к УФ-облучению является ОУА на основе 2,4-ТДИ, наименьшая реакционная способность наблюдается у ОУА на основе H_{12}МДИ. Анализ полученных данных показал, что ОУА ИФДИ/ПФ-650/АЭГ и 2,4-ТДИ/ПФ-650/АЭГ могут быть использованы в УФ-отверждаемых композициях различного назначения.

Коррозионная стойкость покрытий на основе термореактивных эвгенолсодержащих эпоксикремнийорганических композиций

Агеенков А.Д., Солдатов М.А.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: adageenkov@mail.ru

Для коррозионных исследований потенциодинамическим поляризационным методом в среде 3% NaCl получали покрытия толщиной 25 мкм на стальных пластинах 08пс из композиций на основе ранее синтезированного ЭОСС [1, 2] и эпоксидного олигомера ЭД-20 в широком концентрационном диапазоне. Сшивку проводили при температуре 185 °С в течении 15 минут (рисунок 1). Для сравнения использовали консервный лак ЭП-547. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

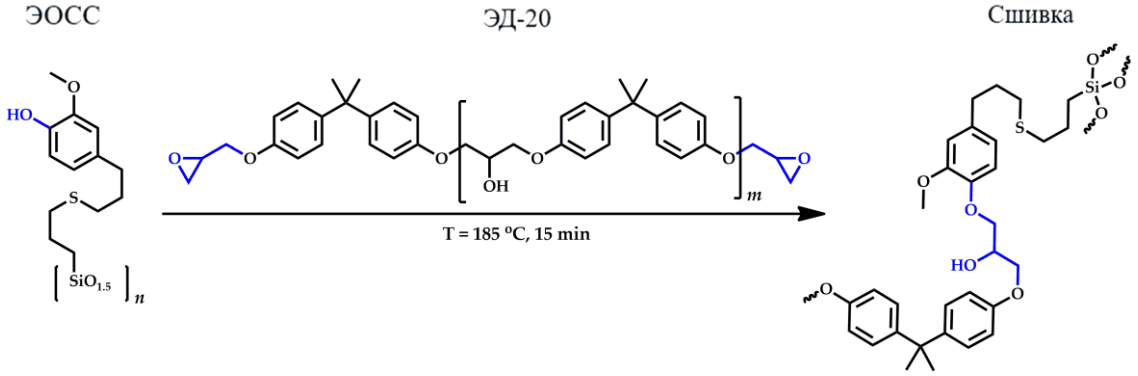


Рис. 1. Высокотемпературная сшивка композиций

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний

Соотношение ЭОСС:ЭД-20 в покрытии, %мас	Плотность тока коррозии I_{corr}, мА/см^2	Потенциал коррозии E_{corr}, В	Поляризационное сопротивление, Ω	Глубинный показатель коррозии мм/год
Сталь 08 пс	0,059416	−0,3371	573	1,38
90:10	0,0092188	−0,3654	41450	0,094
80:20	0,0031643	−0,3385	60759	0,032
70:30	0,00072408	−0,2973	67143	0,0074
50:50	0,00060744	−0,3203	101690	0,0062
ЭП-547	0,00047516	−0,2754	100270	0,0049

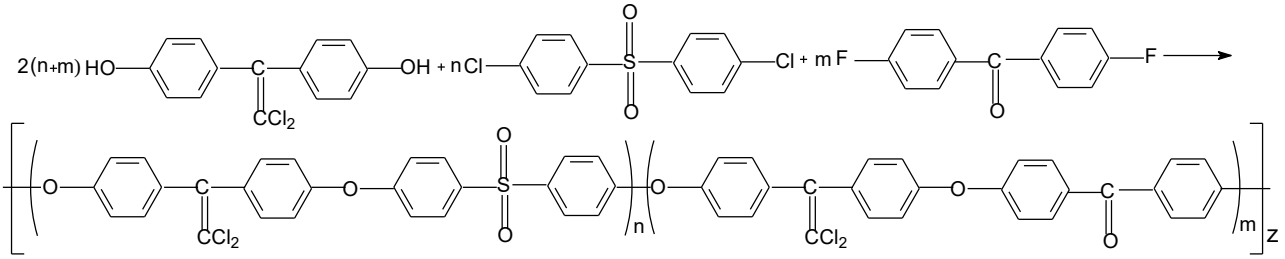
Список литературы

[1] A.D.Ageenkov, I.M. Rozhkov, M. S. Piskarev, M. A.Soldatov // *Chemistry Select*. 2024. T.9, №37. P.e202401623.
[2] A. D. Ageenkov, N.S.Bredov, A.A.Shcherbina et.al. // *Polymers*. 2024. T.16, № 20. P.2951.

Синтез и некоторые свойства полиэфирсульфонкетонов

Алакаева Д.А., Жекамухов А.Б., Бажева Э.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
E-mail: dinaalakaeva@mail.ru

Методом высокотемпературной поликонденсации в среде апротонного диполярного растворителя N,N-диметилацетамида получены полиэфирсульфонкетоны (ПЭСК) на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и смеси 4,4′-дифтордифенилкетона с 4,4′-дихлордифенилсульфоном в различных мольных соотношениях дигалогенидов по схеме:



Для успешного протекания синтеза необходимо определить оптимальную концентрацию начальных реагентов. В данном процессе мольное соотношение между 4,4′-дихлордифенилксульфоном и 4,4′-дифтордифенилкетоном колеблется от 0 до 1 моль/моль. Длительность реакции составила 8 часов, что обеспечивает достижение необходимого уровня конверсии. Реакционный механизм включает нуклеофильное замещение, требующее высоких температур. В данном случае от реакцию проводили при температуре кипения растворителя N,N-диметилацетамида. Кроме того, реакция проводится в инертной атмосфере азота, что предотвращает нежелательные окислительные процессы и обеспечивает чистоту конечного продукта. Реакционной средой является азот, что также способствует стабильности высоких температур. Полученная реакционная смесь разбавлялась N,N-диметилацетамидом, высаждение проводили из горячего раствора в подогретую до 90^0C дистиллированную воду, а осадок многочисленно промывали до отрицательного содержания хлор-анионов. Полученный ПЭСК сушили под вакуумом 24 часа, при температуре 80-90^0C. Выход целевого продукта составил 95-97%.

Сополимеры, полученные по данной методике, обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Магнитные флокулянты на основе магнетита и природных полисахаридов

Алексеева А.А., Дюкина Л.Р., Цатурян Э.Б., Проскурина В.Е.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: gavrilovaanastasia09@yandex.ru

Магнитные флокулянты представляют собой инновационный материал, обладающий магнитными свойствами и способностью управляемого магнитного наведения, что определяет его области применения в гипертермии, магнитной сепарации клеток и в качестве адсорбентов для очистки природных и сточных вод. Природные полисахариды характеризуются набором функционально активных групп, связывающих частицы магнетита и обеспечивающих их высокую седиментационную устойчивость с сохранением высокой площади поверхности [1]. Пектин представляет собой гетерогенный полисахарид, формирующийся в клеточных стенках и межклеточных слоях растений. Подбор полимерной составляющей играет определяющую роль в свойствах получаемого магнитного нанокомпозита, поэтому актуальны исследования по разработке новых высокоэффективных магнитных флокулянтов.

По методике Рене Массарта был получен образец магнетита Fe_3O_4 наиболее простым и доступным методом - соосаждением солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$ в присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ при мольном соотношении Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2:1 при 80 °С при постоянном перемешивании в атмосфере N_2 в течение 30 мин. После выделения наночастицы промывали водой, распределяли в 100 мл воды и подвергали обработке в течение 20 мин на ультразвуковом диспергаторе УЗДН–2Т при рабочей частоте 40 кГц и получили размер частиц d = 50,8 нм [2]. Затем в водный раствор полисахарида: цитрусовый пектин с $M = 2{,}3 \cdot 10^4$ и концентрацией ионогенных звеньев β =10 мол% и яблочный пектин с $M = 4 \cdot 10^4$ и β =10 мол% добавляли заданную массу наночастиц Fe_3O_4 и перемешивали в течение 6ч. Различные дозы магнетита и полисахарида смешивали в оптимальных соотношениях и вводили в суспензию диоксида титана для оценки их флокулирующего действия. Отмечено влияние концентрации магнитных флокулянтов, pH среды и силы магнитного поля на адсорбционные параметры системы. Установлено комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт.

Список литературы

[1] Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2024. Т.66, №1. С. 125-133.
[2] Проскурина В.Е., Алексеева А.А., Туганов С.С., Дюкина Л.Р., Жданова Е.И., Цатурян Э.Б., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №8. С. 34–39.

Синтез и свойства высокомолекулярных алкоксиаминов в присутствии источников нитроксильных радикалов

Аль-Карави Ф.Х., Фролов К.Д., Ласкова Е.А., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Развиваемые в последние десятилетия методы контролируемой радикальной полимеризации открыли широкие перспективы для получения полимерных продуктов с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками и архитектурой, а также для функционализации макромолекул путем проведения различных превращений.

На примере полимеризации и постполимеризационных превращений полистирола в присутствии акцепторов свободных радикалов (нитронов различного строения) нами изучены процессы формирования высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) как в вакууме, так и в присутствии кислорода воздуха. Первый подход заключался в *in situ* формировании ВАА по технологии Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMP) в вакууме. Данный подход позволяет синтезировать не только полистиролсодержащие ВАА, но и ВАА на основе статистических сополимеров, содержащих звенья стирола.

Второй способ формирования ВАА состоит в сочетании полимеров (полистирола и полиметилакрилата) с ω-концевым атомом галогена радикалов по методу Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC). Активация макромолекул осуществлялась в присутствии систем CuBr : Cu(0), либо $CuBr_2$: аскорбиновая кислота в широком температурном интервале 30-80 °C. Установлено, что каталитическая система на основе $CuBr_2$ и аскорбиновой кислоты позволяет реализовывать RTA-ATRC не только в вакууме, но и в присутствии кислорода воздуха.

Доказательством образования ВАА и наличия нитроксильного фрагмента в цепи полимеров, синтезированных различными способами, является снижение молекулярной массы исходного продукта в результате распада связи >C–ON< при температуре 130 °C в присутствии кислорода воздуха. Возможность распада ВАА исследовалась также под действием ультразвука и ультрафиолетового света широкого диапазона (100 – 400 нм). В целом показано, что предложенные методы позволяют получать ВАА, содержащие в цепи лабильные связи >C–ON<, способные к дальнейшей функционализации. На основе синтезированных ВАА в температурных режимах 90-130 °C был получен широкий спектр блок-сополимеров с акрилонитрилом, N-изопропилакриламидом, а также блок-сополимеров с блоками, состоящими из статистических сополимеров на основе N-винилпирролидона и стирола, малеинового ангидрида и стирола.

Исследование гидролиза диальдегидцеллюлозы с различной степенью окисления

Ахмедов О.Р.
Институт Биоорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: akhmedov.oliy@gmail.com

Интересным и довольно часто применяемым методом химической модификации целлюлозы считается периодатное окисление. В результате периодатного окисления целлюлозы образуется продукт, называемый диальдегидцеллюлозой (ДАЦ), который способен вступать в реакцию с широким классом низкомолекулярных соединений посредством образования лабильных ковалентных связей. В настоящее время ДАЦ широко применяется в качестве носителя биологически активных веществ при создании новых полимерных материалов медико-биологического назначения. Поскольку окисленная целлюлоза обладает повышенной реакционно-способностью и может быть использована для различных практических целей, несомненный интерес вызывает исследование ее устойчивости в определенных условиях физиологической среды. Поэтому нами была изучена стабильность ДАЦ с различной степенью окисления в модельной среде.

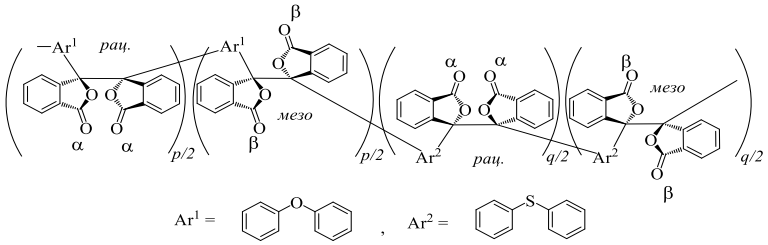
Периодатное окисление хлопковой целлюлозы (ХЦ) проводили в буферной среде с pH 4,25 в течение 1-7 суток при молярном соотношении ХЦ:IO_4^-=1:1,5. Степень окисления образцов диальдегидцеллюлозы, вычисленная методом йодометрического титрования, составила 16-82 моль% Степень гидролиза образцов модифицированной целлюлозы в условиях *in vitro* вычисляли по потере массы в фосфатном буферном растворе с pH 7,4 в течение 7-28 суток при температуре 36±1°C. Сравнительные экспериментальные исследования в условиях *in vitro* показали, что ХЦ практически не подвергается гидролизу при pH 7,4 в течение 28 суток, и ее предельная степень деструкции составляет всего 1,9%. Вместе с тем, образец ДАЦ со степенью окисления 16 моль% оказался менее устойчив по сравнению с немодифицированной целлюлозой и начинал постепенно деструктировать уже в течение первых 7 суток. На 28-е сутки потеря массы образца ДАЦ со степенью окисления 16 моль% оказалась гораздо больше и составила 30%. Нами было установлено, что повышение количественного содержания альдегидных групп в составе ДАЦ приводит к уменьшению ее стабильности в слабощелочной среде. Так, степень гидролиза образца ДАЦ со степенью окисления 50 моль% на 28-е сутки составила уже 76%. Среди исследованных образцов наиболее сильная деструкция была характерна ДАЦ со степенью окисления 82 моль%. На 7, 14, 21 и 28-е сутки потеря массы для образца диальдегидцеллюлозы составила 65, 81, 90 и 92%. Эти данные могут стать предпосылкой для создания новых биодеградируемых медицинских полимерных материалов на основе диальедегидцеллюлозы, способных разлагаться в организме в заданный период времени.

Термополимеризация виниловых мономеров в присутствии (со)полиарилендифталидов

Аюпова А.Р.[1], Юмагулова Р.Х.[1], Янгиров Т.А.[1], Захарова Е.М.[1;2], Крайкин В.А.[1]
[1]*Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*
E-mail: kutusheva96@mail.ru

Ранее нами были получены и охарактеризованы алифатически-ароматические сополимеры, синтезированные радикальной термополимеризацией стирола в присутствии ариленфталид-дифталидных сополимеров дифенилоксидного ряда [1]. В настоящей работе в рамках данного подхода изучены (со)полиарилендифталиды (ПАДФ) с заданным соотношением дифенилоксидных и дифенилсульфидных фрагментов в основной цепи (макроинициаторы полимеризации стирола и метилметакрилата):

ПАДФ1-ПАДФ5
p:q = (0 ÷ 3) : (0 ÷ 3)



и полученные на их основе блочные арилендифталид-стирольные (**СП**) и арилендифталид-метилметакрилатные (**СМ**) сополимеры.

Выход **СП** достигал 60-70% при M_w = (30 ÷ 44) × 10^3, а **СМ** – 70-80 % при M_w = (70 ÷ 90) × 10^3, что в ~2 раза больше, чем у **СП** и у исходных **ПАДФ** ((15 ÷ 50) × 10^3). Согласно данным ИК-, УФ- и ЯМР- спектроскопии на 1 арилендифталидное звено в **СП** приходится 15-25 звеньев **ПС**, а в **СМ** – 20-40 звеньев **ПММА**. По данным спектрофотометрического анализа сернокислотных растворов изученных сополимеров отношение дифениленоксифталидных фрагментов к дифенилентиодифталидным в **СП** и в **СМ** ниже, чем в исходных **ПАДФ**, на основании чего был сделан вывод о меньшей стабильности последних. Определить прочностные характеристики пленок **СП** и **ПАДФ** из-за их хрупкости не удалось, а в ряду сополимеров **СМ** наибольшую прочность на разрыв и относительное удлинение имеют сополимеры, в составе которых преобладают дифенилоксифталидные фрагменты. Методами ДСК и ТГА показано, что тепло- и термостойкость **СП** и **СМ** снижается по мере увеличения в их макроцепях содержания полидифениленсульфидных фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-20024.

Список литературы

[1] Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Крайкин В.А. // Известия АН. Серия химическая. 2021. Т. 70. № 9. С. 1804-1815.

УФ-отверждаемые плёнкообразующие полимерные композиции на основе серусодержащих олигоорганосилоксанов

Баранова К.С., Голубев А.А., Солдатов М.А.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: KsRomanova2014@yandex.ru

В настоящее время одним из наиболее популярных способов создания полимерных композиций, содержащих олигоорганосилоксановые соединения, наряду с реакцией гидросилилирования, является реакция гидротиолирования, заключающаяся в присоединении меркаптогруппы к ненасыщенным связям по радикальному механизму. В подавляющем большинстве инициатором такой реакции выступает фотохимическое излучение, что объясняется рядом преимуществ данного способа инициирования.

Данная работа посвящена получению новых гибридных пленкообразующих композиций на основе различных полимерных материалов и серусодержащих олигоорганосилоксанов, способных отверждаться под действием УФ-излучения в присутствии соответствующего фотоинициатора по реакции гидротиолирования, а также исследованию свойств полученных композиций и покрытий на их основе [1].

В результате были получены и исследованы закономерности изменения технологических свойств композиций и покрытий, показано влияние различных режимов отверждения, соотношения исходных олигомеров и их структуры на характеристики получаемых покрытий. Было показано, что введение олигоорганосилоксанов во все исследуемые пленкообразующие композиции позволяет значительно сократить время отверждения и достичь высоких физико-механических характеристик отвержденных систем, в некоторых случаях превосходящих характеристики покрытий, получаемых традиционным образом для данного вида плёнкообразующих систем.

Наличие коммерчески доступных тиолсодержащих кремнийорганических производных, сокращение содержания летучих органических соединений, а также повышение эксплуатационных характеристик открывает перспективы для дальнейшего применения таких композиций в промышленности.

Список литературы

[1] Golubev A. A., Baranova K.S. et al. //Journal of Applied Polymer Science. 2024. Т. 141. №. 33С. e55838.

Особенности гидролитического разложения полилактида различной молекулярной массы на границе раздела вода-воздух

Блинов О.В.[1], Шамардина А.Д.[2], Малахова Ю.Н.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]
[1]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2]*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: oleg.blinoff@mail.ru

Биоразлагаемые полиэфиры содержат полярную сложноэфирную группу, которая легко вступает в химическую реакцию с водой. Исследование в ленгмюровских монослоях обеспечивает количественный анализ скорости гидролитического разложения полиэфиров *in situ*: по мере гидролиза сложноэфирных связей низкомолекулярные и олигомерные продукты реакции растворяются в субфазе, при этом поддержание заданного значения поверхностного давления обеспечивается сжатием барьеров, и уменьшение площади межфазной поверхности записывается как функция от времени.

Целью работы является изучение процесса гидролитического разложения полилактида (PLA) в ленгмюровских слоях на границе раздела вода-воздух. В данной работе был исследован PLA различной молекулярной массы (ММ) и изомерии: поли-L-лактид (ММ $1.7\cdot10^5$, $1.6\cdot10^5$, $1.0\cdot10^5$, $6.1\cdot10^4$ г/моль), поли-DL-лактид (ММ $2.3\cdot10^4$ г/моль) в ленгмюровских слоях на поверхности воды при 20 °C на комплексе для формирования и осаждения монослоев и тонких пленок Minitrough Extended с датчиками поверхностного давления и потенциала, оптическим микроскопом под углом Брюстера. Был обнаружен переход ленгмюровских слоев PLA из жидкорасширенной в жидкоконденсированную фазу при сжатии, что проявляется как плато на изотермах поверхностного давления и поверхностного потенциала, но не приводит к изменению морфологии на микрофотографиях под углом Брюстера. Было установлено, что значительное уменьшение молекулярной массы PLA и изменение изомерии с поли-L- на поли-DL-лактид приводит к изменению формы изотермы поверхностного давления. На изотерме более высокомолекулярных образцов поли-L-лактида наблюдается горизонтальный участок плато при поверхностном давлении 9.5±0.5 мН/м. В то время как для более низкомолекулярного поли-DL-лактида наблюдается выход на наклонное псевдоплато при 14.0±0.5 мН/м.

Была исследована кинетика гидролитического разложения ленгмюровских слоев PLA при поверхностных давлениях, соответствующих максимальному значению статического модуля упругости, на границе раздела вода-воздух. Расчет констант гидролиза производился по изобарам, построенным в координатах изменения площади от времени. Например, константа гидролиза поли-L-лактида ММ $1.7\cdot10^5$ г/моль составила 4.6 10^{-6} 1/с.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования ресурсных центров.

Физико-механические свойства материалов на основе олигоуретанакрилата, модифицированного оксидами циркония или титана

Богоносцева О.А. [1], Ивашкина Л.Н. [1], Чистякова М.А. [1], Саломатина Е.В. [1], Мочалова А.Е.[1]

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

E-mail: oksanochka2001@yandex.ru

В настоящее время 3D-печать все чаще используется во многих биомедицинских направлениях, включая стоматологию, травматологию и ортопедию, нейрохирургию, челюстно-лицевую хирургию, урологию, кардиологию и др. [1]. 3D-принтеры, имеющие жидкокристаллический дисплей (LCD технология), позволяют изготавливать медицинские объекты уникальной геометрии из разных фотополимеризующихся композиций (ФПК) во время одного производственного цикла. Создание новых ФПК, обеспечивающих формирование функциональных материалов с заданным комплексом физико-химических и механических свойств, является актуальной задачей в этой области. Целью работы явилась модификация рецептуры ФПК на основе олигоуретанакрилатов, путем введения в их состав армирующих биосовместимых неорганических наполнителей – ZrO_2 и TiO_2, исследование физико-механических свойств материалов на их основе. Образцы толщиной 1 мм были получены методом фотополимеризации из ФПК на основе олигоуретанакрилатов, содержащих ZrO_2 или TiO_2 в концентрации от 1 – 70 масс. %. Для этого проводили УФ-облучение ФПК светом с длинами волн 365 и 405 нм в течение различного времени с использованием лампы UV/LED с 90 светодиодами (мощность 380 Вт). Установлено, что время полного отверждения композиции возрастает с 20 с до 20 мин при увеличении содержания неорганического компонента в ФПК с 1 до 70 масс. %. Материалы были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Физико-механические свойства образцов исследованы на универсальной разрывной машине «Субра-МАХ» при скорости растяжения 10 мм/мин. Выявлено, что прочность материалов на основе олигоуретанакрилатов, модифицированных ZrO_2 или TiO_2, существенно зависит от природы модификатора и увеличивается в 1,5 – 2 раза по сравнению с исходным полиакрилатом. Методом динамического-механического анализа при частоте воздействия 1 Гц и скорости нагрева 2 град/мин были определены температуры релаксационных переходов материалов различного состава (DMA 242 E Artemis, Netzsch, Германия). Твердость пленочных образцов была определена на дюрометре Шора типа А (ТВР-АМ, “Восток-7”), при силе воздействия 8,064 Н и глубине вдавливания 2,5 мм.

Список литературы

[1] Liaw C.Y., Guvendiren M. // Biofabrication. 2017. Vol. 9. N 2. Article ID 0254102.

Системы доставки дексаметазон фосфата на основе сшитого Zn^{2+} полиэлектролитного комплекса для офтальмологического применения

Бокатый А.Н.[1], Дубашинская Н.В.[1], Скорик Ю.А.[1]
[1]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» -ПИЯФ -ИВС, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: antoniobokatyi@gmail.com

Разработка пролонгированных глазных лекарственных форм с противовоспалительной активностью в настоящее время является актуальной. Встраивание лекарственных средств в наночастицы различных типов является одним из способов улучшения фармацевтических свойств препаратов. Гибридные нано- и микрочастицы на основе сшитых ионами металлов биополимеров являются перспективными носителями для разработки систем доставки лекарств с улучшенными биофармацевтическими свойствами. В этой работе были получены частицы, содержащие дексаметазона фосфат (DexP), на основе поликатионов – хитозана (CS) и диэтиламиноэтилхитозна (DEAECS) и полианионов – натриевых солей хондроитинсульфата (CHS), гиалуроната (HA) и декстрансульфата (DS), дополнительно сшитых Zn^{2+}. Это наиболее перспективные биополимеры для применения в медицине благодаря их высокой биоразлагаемости и отличной биосовместимости. Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе HA и DEAECS имели гидродинамический диаметр 244 нм и ζ-потенциал +24,4 мВ; эффективность инкапсулированияи содержание DexP составляли 75,6% и 45,4 мкг/мг соответственно [1]. У ПЭК на основе CHS и CS/DEAECS были получены анионные и катионные полиэлектролитные комплексы. Анионные ПЭК, содержащие Zn^{2+}, и ПЭК, не содержащие Zn^{2+}, имели размеры 154 и 180 нм и ζ-потенциал −22,4 и −27,5 мВ соответственно. Катионные ПЭК, содержащие и не содержащие Zn^{2+}, имели размеры 242 и 362 нм и ζ-потенциал 22,4 и 24,7 мВ соответственно [2]. У ПЭК на основе DS и CS/DEAECS были получены анионные и катионные полиэлектролитные комплексы. Анионные ПЭК, содержащие и не содержащие Zn^{2+}, имели размеры 90 и 141 нм и ζ-потенциал −19,5 и −23,5 мВ соответственно. Катионные ПЭК, содержащие и не содержащие Zn^{2+}, имели размеры 164 и 223 нм и ζ-потенциал 23,4 и 25,6 мВ соответственно.Присутствие Zn^{2+} в системах значительно продлевает высвобождение DexP из гибридной полиэлектролитной частицы. Полученные профили высвобождения DexP соответствовали кинетической модели Пеппаса-Сахлина, которая учитывает совместное влияние диффузии Фика и релаксации полимерных цепей на скорость высвобождения препарата. Было показано, что замедление высвобождения DexP в основном связано с набуханием и релаксацией полимеров, сшитых Zn^{2+}. Полученные частицы обладали хорошими мукоадгезивными свойствами и выраженной противовоспалительной активностью, что делает их привлекательными для применения в биомедицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00148).

Список литературы

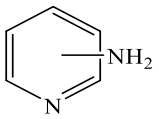
[1] Dubashynskaya, N.V.; Bokatyi, A.N.; Trulioff, A.S.; Rubinstein, A.A.; Kudryavtsev, I.V.; Skorik, Y.A. // Pharmaceutics 2023, 15(10), 2396.
[2] Dubashynskaya, N.V.; Bokatyi, A.N.;et.al // Carbohydrate Polymers 2025, 348, 122899.

Синтез бензоксазиновых мономеров на основе аминопиридинов различной структуры

Боярчук А.Б.[1], Соболева Л.А.[1], Петракова В.В.[1], Сиротин И.С.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: 3057430@mail.ru

Бензоксазиновые мономеры привлекают простотой синтеза и большой гибкостью молекулярного дизайна, что позволяет получать широкий диапазон веществ, обладающих превосходными химическими и физическими свойствами, подходящими для машиностроения и электронной промышленности.

В рамках данной работы были получены бензоксазины на основе моно- и диаминопиридинов (I), которые могут быть использованы в качестве активных разбавителей при полимеризации других бензоксазиновых мономеров.



I

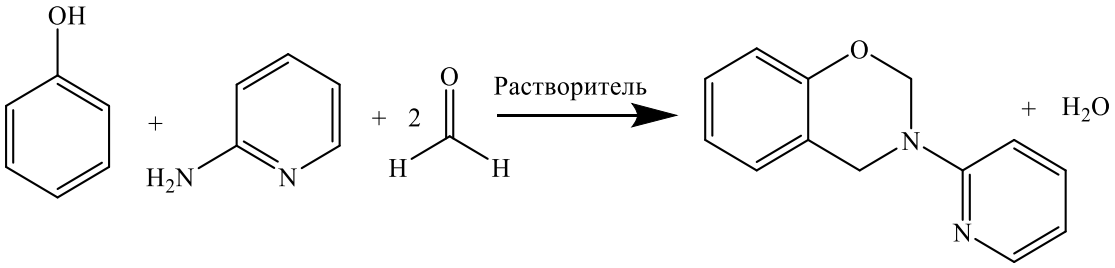


Рис. 1. Предполагаемая схема получения бензоксазина на основе фенола, аминопиридина и параформальдегида.

На основании полученных результатов можно предположить, что реакция образования бензоксазинового мономера на основе аминопиридинов способна протекать не только по трехстадийному методу, как указано в литературе, но и по одностадийному (Рис.1). Плюсом данной методики является простота контроля температуры, хорошее смешивание реагентов с низким значением вязкости реакционной среды, а также высокий выход продукта. Несмотря на многие преимущества, у данного подхода есть свои недостатки, такие как необходимость правильного выбора растворителя и условий проведения синтеза [1].

Список литературы

[1] Ding H. et al. Recent Advances in Flame Retardant Bio-Based Benzoxazine Resins // Journal of Renewable Materials. 2022. Vol. 10, № 4. P. 871–895.:

Синтез окисленной гиалуроновой кислоты по реакции Малапрада

Будушина Е.М., Костандян Е.С., Тимофеева А.М., Давыдов Р.Э., Дятлов В.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: budushina.elizaveta@gmail.com

В настоящее время особо актуальной темой является создание полимерных систем для целевой доставки лекарственных средств. Таргетная доставка позволяет повысить эффективность терапии многих заболеваний, в которых применение классических методов лечения может быть малоэффективным. Она способствует улучшению биодоступности и биораспределения действующего вещества [1]. Особое место в синтезе полимерных носителей лекартвенных средств занимают полисахариды, например: декстраны, хитозан, гиалуроновая кислота и прочие. Они обладают рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и способность к образованию гелей.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению структуры диальдегидгиалуроновой кислоты. Наличие большого числа гидроксильных и карбоксильных групп в структуре гиалуроновой кислоты позволяют легко модифицировать полимерные цепи разными способами для получения различных гелей. Наиболее безопасным методом химической модификации нативной гиалуроновой кислоты является окисление вицинальных гидроксильных групп, находящихся у С2 и С3 углеродных атомов в остатке глюкуроновой кислоты периодатом натрия по реакции Малапрада [2,3]. Окисление по реакции Малапрада проводили в течение суток в темноте при 20°С в колбе с продувкой аргоном и непрерывном перемешивании. Синтезированный полимер очищали с помощью диализа против дистилированной воды в темноте в течение 4-ех суток. Диализованный продукт сушили лиофильно. Количество окисленных звеньев определяли методом обратного йодометрического титрования. Методами ^{13}С ЯМР-, ИК- спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии была исследована структура синтезированных продуктов.

Синтезированный полимер на основе окисленной гиалуроновой кислоты является перспективным для разработки на его основе различных систем доставки физиологически активных веществ.

Список литературы

[1] Tan, H., Marra, K. G. // Materials. 2010. V. 3. P. 1746–1767.
[2] Костандян Е.С., Сатаева А.Р., Цырульников С.А., Шпорта Е.Ю., Дятлов В.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. С. 48-50.
[3] Nypelo T., Berke B., Spirk S., Sirvio J.A. // Journal of Carbohydrate Polymers. 2020. V.252. P. 117105.

Получение координационно способных соединений на основе кремнийорганических полимеров

Буркиева В.Д., Тупиков А.С., Лисицына Е.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: kot21lol21@mail.ru

Полисилоксаны представляют собой одни из наиболее широко используемых полимерных материалов, применяемых в качестве клеевых составов, водоотталкивающих герметиков, электрических изоляторов. Кроме того, они находят применение в качестве носителей катализаторов, биоматериалов, а также используются в хроматографии, экстракции и для поглощения ионов металлов из водных растворов и в других областях. Многие области применения полисилоксанов были обусловлены необычайной гибкостью силоксановой основы. Связь Si-O значительно длиннее связи C-C, атомы кислорода не обременены боковыми группами, а угол связи более открыт. Эти объединённые структурные особенности повышают динамическую и равновесную гибкость цепи.

В настоящее время большой научный и практический интерес проявляется к smart-полимерам, обладающим рядом уникальных характеристик. К таким можно отнести наличие у полимера функциональных хелатирующих групп, благодаря которым полимер способен образовывать высокомолекулярные комплексы с металлами.

Данная работа посвящена изучению процесса синтеза полисилоксана, содержащего функциональные группы на основе β-дикетона. Этот лиганд позволяет получать полимерные материалы с повышенной стабильностью, перестраиваемой растворимостью в водных и органических средах, а также флюоресцентными свойствами. Строение синтезированного промежуточного соединения доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si.

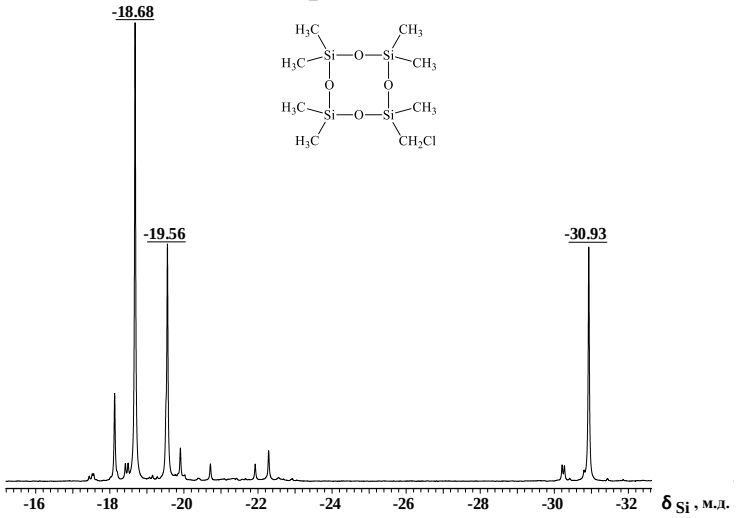


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{29}Si .

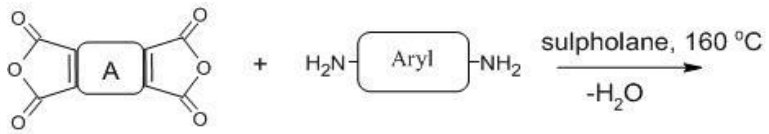
Синтез полиимидов и полиэфиримидов с эффектом памяти формы в сульфолане

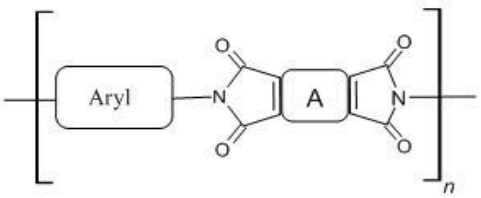
Бурко А.А.[1], Азрапкин Я.И.-[1], Ильясова Л.К. [1], Рогожкина М.А. [1], Зуйкова К.А. [1]
[1]*Волгоградский государственный технический университет,*
Волгоград, Россия
E-mail: aburko34@gmail.com

Благодаря своим отличным термическим, электрическим и физико-механическим свойствам полиимиды и полиэфиримиды нашли применение в различных областях техники. В то же время, варьируя структуру мономера можно получать материалы, обладающие не только указанным комплексом высоких эксплуатационных характеристик, но и памятью формы и/или оптической прозрачностью [1]. Полиэфиримиды относятся к классу новых умных материалов, которые могут запоминать временную форму и возвращать исходную под воздействием внешних раздражителей.

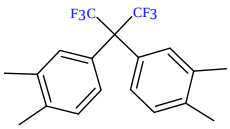
В работе исследованы особенности синтеза и физико-химические свойства ряда полиимидов и полиэфиримидов в сульфолане.

Полиимиды и полиэфиримиды были синтезированы методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе по следующей схеме:

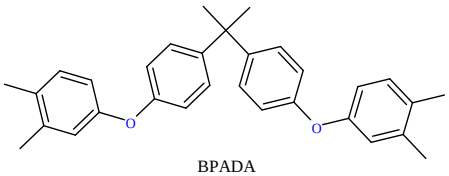




Где A:

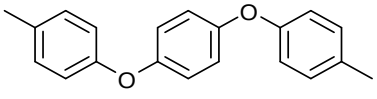


6FDA

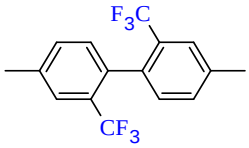


BPADA

Aryl:



TPE-R



TFMB

Синтезированные полимеры обладают высокой термостойкостью ($T_{5\%}$ до 550 ^{0}C), хорошими физико-механическими свойствами (σ до 120 МПа), прозрачностью (светопропускание до 89% в диапазоне 450-800 нм) и восстановление формы (до 97%).

Список литературы

[1] Huang X. // Smart Mater. Struct., 2019. Vol. 28. P. 055031.

Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров в присутствии ионов цинка и фосфат ионов

Варгасова С.В.[1], Терешко А.Е.[1]
[1]*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*
E-mail: svetvargasova@yandex.ru

Водно-дисперсионные краски являются многокомпонентными, а следовательно, более сложными и менее стабильными системами. Поэтому сочетание водных дисперсий полимеров с другими компонентами может влиять на их агрегативную и седиментационную устойчивость. [1]

Фосфат цинка применяется в водно-дисперсионных красках как нетоксичный противокоррозионный пигмент, поэтому целью работы было исследование влияния ионов цинка и фосфат ионов на стабильность полимерных дисперсий.

Объектами исследования были водная дисперсия поливинилацетата (ПВА ДТ 45/10 В, СТО 12174656-003-2014), образцы фосфата цинка.

Чтобы оценить влияние ионов фосфата цинка на агрегативную устойчивость и свойства покрытий, сформированных из дисперсии ПВА, проводились исследования поверхностной энергии полученных покрытий. [2] Дисперсию ПВА совмещали с водной вытяжкой фосфата цинка. Покрытия получали при различном времени экспозиции полученных систем. Показано, что происходит изменение поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей в течении 10 суток экспозиции, что свидетельствует о перераспределении в системе поверхностно-активных веществ (ПАВ), стабилизирующих дисперсию. Микроскопические исследования подтверждают наличие более крупных агрегатов в системе при данном времени экспозиции.

Таким образом, показано влияние ионов фосфата цинка на свойства получаемых водно-дисперсионных материалов, что необходимо учитывать при их разработке. Установлено, что водорастворимые соли, присутствующие в составе фосфата цинка, могут оказывать негативное влияние на агрегативную стабильность водной дисперсии поливинилацетата, приводить к накоплению коагулята в процессе хранения материала. Однако эти изменения не приводят к полной потере агрегативной и седиментационной стабильности дисперсии ПВА, и дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния фосфата цинка на эксплуатационные свойства пленок, сформированных из дисперсии ПВА.

Список литературы

[1] Верхоланцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров.// М.: Химия, 1968. 200 с.
[2] Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. //М.: Химия, 1974. 416 с.

Синтез сополимеров акриламида с гидрохлоридом диаллиламина для сохранения прочностных характеристик макулатурной бумаги

Вихирева А.Д.[1,2], Ширшин К.В.[1,2], Вдовина О.С.[2]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
[2] *ООО «Компания Хома», Дзержинск, Россия*
E-mail: vihireva2000@gmail.com

Использование вторичного сырья на целлюлозно-бумажных комбинатах при изготовлении бумаги приводит к заметному снижению ее прочностных показателей. Наиболее эффективным способом решения этой проблемы является применение специальных полимерных материалов. Поэтому разработка и исследование свойств таких полимеров является актуальной задачей.

В этой области широко применяются полиакриламиды, содержащие в своем составе положительно заряженные мономерные звенья. Одним из используемых в промышленности катионных мономеров является гидрохлорид диаллиламина. Особенностью аллиловых мономеров является наличие лабильной С–Н связи в метиленовой группе в α-положении к двойной связи, что делает их активными агентами передачи цепи при радикальной полимеризации.

Целью данной работы является разработка технологии получения сополимеров акриламида с гидрохлоридом диаллиламина для использования в целлюлозно-бумажной промышленности.

Методом радикальной полимеризации в водном растворе были синтезированы лабораторные образцы сополимеров акриламида с гидрохлоридом диаллиламина различного состава. Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии, а состав сополимеров был подтвержден методом ИК-спектроскопии. Особое место в проведённых исследованиях занимал анализ эффективности синтезированных растворов полимеров по показателям упрочнение, обезвоживание и удержание бумажной массы. Изучено влияние молекулярной массы и заряда полимера на прочностные характеристики бумаги, а также на показатели отлива бумаги. Было определено, что в исследуемом диапазоне мономерных составов, наибольшей эффективностью обладают образцы с содержанием гидрохлорида диаллиламина в исходной мономерной смеси около 22,0 мол.%. Также отмечено существование диапазона оптимальной молекулярной массы полимера, обеспечивающего лучшие условия отлива и технологичность применения данного полимера.

Исследование физико-химических свойств поликарбосилана и SiC-волокон на его основе

Вихляева В.А.[1], Смирнова В.С. [1], Семенов А.Г. [1], Лукашов Н.И. [1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: vikava69v@gmail.com

В настоящее время широкое применение в аэрокосмической, автомобильной и оборонной промышленности находят карбидокремниевые волокна на основе поликарбосилана. Такие волокна получают путем высокотемпературной обработки сшитых поликарбосилановых волокон.

Характеристики прекерамического полимера, такие как молекулярная масса и разветвленность полимерной цепи определяют механические свойства конечного волокна. Молекулярная масса поликарбосилана влияет на его температуру текучести и реологические свойства, а значит и на процесс формования в целом. Конфигурация полимерных цепей может способствовать лучшей укладке во время процесса формирования волокна. Это, в свою очередь, может привести к более высокому уровню ориентации волокон, что увеличивает прочность и модуль упругости SiC-волокна. Реологические параметры, в частности вязкоупругие свойства, оказывают значительное влияние на процессы формирования и обработки поликарбосилана. Оптимальная вязкость обеспечивает равномерное распределение материала, что критически важно для стабильности процесса формования и достижения высоких механических характеристик SiC-волокон.

Данная работа посвящена исследованию влияния свойств поликарбосиланов на процесс формования волокон. Особое внимание уделено анализу структурных особенностей полимера и их влиянию на реологическое поведение полимера и механические свойства готовых SiC-волокон.

Установлено, что с увеличением средневесовой молекулярной массы поликарбосилана отношение оптических плотностей связей Si-CH_2-Si/Si-H (деф.) уменьшается, при этом средняя вязкость увеличивается. Таким образом, с ростом молекулярной массы от 3032 до 4153 средняя вязкость увеличилась от 88,7 Па*с до 663 Па*с, в то время как отношение оптических плотностей связей Si-CH_2-Si/Si-H (деф.) уменьшилось от 0,59 до 0,49.

Поликарбосилан охарактеризован с помощью методов ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, гель-проникающей хроматографии и ротационного реометра с измерительной геометрией плоскость-плоскость. Механические свойства SiC-волокон исследованы с помощью универсальной испытательной машины Tinius Olson 50ST. Испытания проводились на ИК-спектрометре SpecrionFT, жидкостном хроматографе Shimadzu, ротационном реометре Netzsch Kinexus Ultra +.

Получение кристаллических комплексов короткоцепочечной амилозы с жирными кислотами

Ворошнина А.А.[1]
[1]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: voroshnina@solid.nsc.ru

Амилоза представляет собой линейный полимер α-D-глюкозы, связанный с помощью α(1→4) гликозидных связей. Одним из важнейших свойств этого полисахарида является возможность образования комплексов включения и дальнейшей кристаллизации в присутствии различных органических и неорганических комплексообразователей. Такие кристаллические комплексы амилозы (V-амилоза) потенциально могут быть использованы в фармацевтике для инкапсуляции биологически активных молекул, а также в качестве пребиотиков.

Существует несколько способов получения амилозы: из природных источников и путем биосинтеза in vitro с использованием различных ферментов. Поскольку нативный крахмал содержит около 20-30% амилозы, самым дешевым и масштабируемым способом получения этого полисахарида является растворение коротких цепочек амилозы в водной суспензии при температурах, близких к желатинизации (выщелачивание). Однако, методы выщелачивания имеют ряд недостатков, таких как низкий выход и загрязнение продукта амилопектином. Более чистым и эффективным методом получения амилозы из природного сырья является ферментативный гидролиз с помощью деветвящих ферментов, гидролизующих α(1→6) гликозидные связи.

В данной работе будет представлено сравнение методик получения амилозы с помощью ферментативного гидролиза пуллуланазой и классическим методом выщелачивания. Чистота амилозы оценивалась с помощью гель проникающей хроматографии и йодкрахмальной пробы. Также, методом динамического светорассеяния были получены кинетические кривые кристаллизации амилозы с различными комплексообразователями (бутанол, жирные кислоты). Полученные кристаллические комплексы амилозы охарактеризованы методами РФА, ИК, ДСК и СЭМ.

Исследование было профинансировано в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №122011700261-3)

Сравнительные исследования кинетики сорбции влаги цеолитсодержащими адсорбентами в статических условиях

Гафарова Э.Б.[1]
[1]РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: gafarovaeliza@mail.ru

В работе представлены результаты проведенных сравнительных экспериментальных исследований кинетики сорбции влаги цеолитами в статических условиях. В качестве адсорбентов были использованы отечественный (NaX-БС) и зарубежный (13X BASF) цеолиты.

Исследования кинетики сорбции влаги цеолитами проводили эксикаторным методом. Сущность этого метода заключается в насыщении адсорбента влагой и гравиметрическом определении величины сорбции. Для создания необходимой (постоянной) температуры процесса адсорбции эксикаторы помещали в термостат. Статическую емкость рассчитывали по разнице влажного и сухого адсорбента отнесенной к массе сухого адсорбента (% масс.).

На основании полученных экспериментальных данных строили кинетические кривые поглощения влаги образцами адсорбентов при различных температурах (рис. 1).

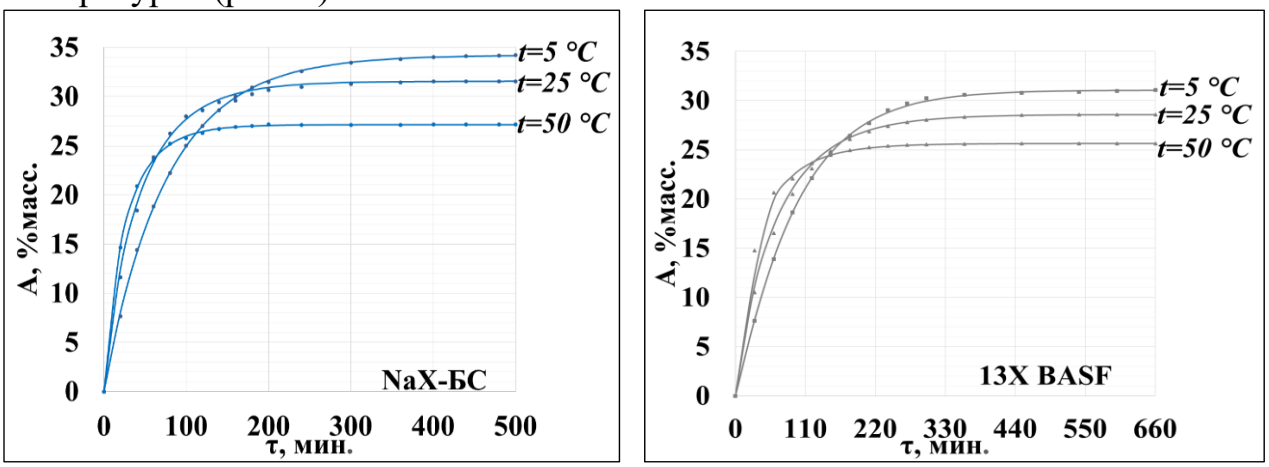


Рис.1. Кинетические кривые адсорбции влаги из влажного воздуха при различных температурах на промышленных адсорбентах

Из представленных кинетических кривых видно, что общий характер изменения кривых как отечественного, так и зарубежного цеолитов имеет подобный вид. С увеличением температуры процесса адсорбционной осушки скорость достижения состояния термодинамического равновесия возрастает, а предельная величина адсорбционной активности уменьшается. Анализ экспериментальных данных показывает, что минимальное время достижения равновесия отмечается у цеолита NaX-БС при 50 °C и составляет 360 минут, тогда как у 13X равно 450 минутам. Предельная адсорбционная емкость при 5 °C молекулярного сита 13X BASF ~ на 32 %, при 25 °C ~ на 35 %, а при 50 °C ~ на 25 % больше, чем значения аналогичного параметра NaX-БС.

Разработка эффективных высокопористых ионных полимеров на основе 4-винилпиридина для каталитической конверсии CO_2 в циклические карбонаты

Головкина А.И.[1], Головачёва А.А.[1], Маркин З.А.[1], Казарина О.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: golovkina.anastasiya.2003@mail.ru

Углекислый газ (CO_2) является дешевым и возобновляемым источником углерода, поэтому в настоящее время активно разрабатываются технологии его улавливая и переработки в ценные химические соединения. Одним из перспективных направлений переработки CO_2 является синтез циклических карбонатов (ЦК), имеющих широкий спектр применения. Однако высокая стабильность CO_2 предполагает использование катализаторов для его конверсии.

Среди разработанных катализаторов конверсии CO_2 ионные сверхсшитые полимеры (ИССП) являются перспективным классом. Благодаря своей пористой структуре они способны улавливать и концентрировать углекислый газ, а ионные фрагменты выступают в качестве катализаторов процесса циклоприсоединения. Эффективные ИССП характеризуются высокой удельной площадью поверхности и большим содержанием ионных центров, однако при сополимеризации ионных мономеров достичь высоких значений обоих показателей невозможно из-за стерических и электростатических факторов.

Нами предложен трехступенчатый синтез (рис.1.), в результате которого были получены ИССП с высоким содержанием ионных центров и большой удельной площадью поверхности.

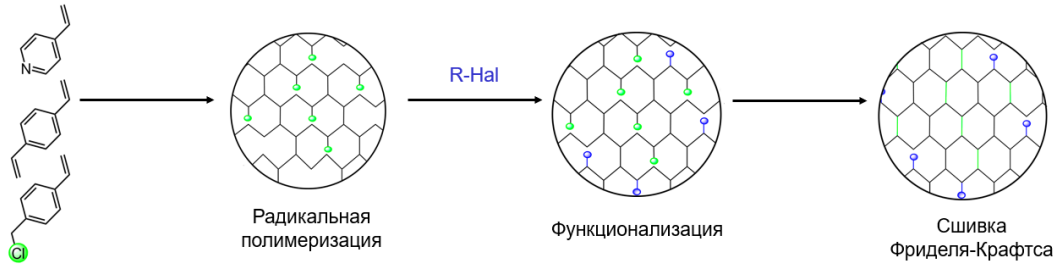


Рис.1. Схема трехступенчатого синтеза ИССП

Вначале осуществлялась радикальная полимеризация 4-винилпиридина (VPy) с использованием сшивающего агента дивинилбензола (DVB). Далее полимеры функционализировали различными галогенпроизводными, в результате чего происходила генерация ионных центров. После этого полимеры дополнительно сшивались по реакции Фриделя-Крафтса. Полученные ИССП характеризуются удельной площадью поверхности более 100 $м^2/г$, содержат более 2 ммоль/г ионных компонентов в полимерной структуре, а также показали высокую каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к оксидам олефинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 24-79-10144.

Коллоидно-химические свойства биоразлагаемых полилактонов и их использование в качестве экологически безопасных ПАВ

Гомзяк В.И.[1,2], Акшенцев Д.Ю.[2], Кузнецов П.М.[2], Ярускин И.Д.[2], Фомин А.С.[2]
[1]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: gomzyak@mirea.ru

Дисперсии полимерных частиц широко востребованы для решения большого числа диагностических и биотехнологических задач, создания новых эффективных катализаторов и сорбентов, решения вопросов охраны окружающей среды. В настоящее время монодисперсные полимерные микросферы активно применяются в качестве калибровочных эталонов, сорбентов в хроматографии, носителей при адресной доставке лекарств и добавок для ряда композиционных материалов. Для многих биомедицинских приложений полимерные микросферы должны обладать заданными размерами, пористостью, определенными магнитными и оптическими характеристиками. Методы получения полимерных частиц с заданными свойствами продолжают бурно развиваться, а дизайн частиц с заданной формой и размером остается актуальной научной и практической задачей.

В работе представлены коллоидно-химические свойства биоразлагаемых полимеров и сополимеров на основе лактонов. Показано, что данные соединения образуют прямые эмульсии типа «масло в воде» и формируют прочные межфазные адсорбционные слои на поверхности капель мономера и на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающие устойчивость в процессе синтеза и узкое распределение частиц по размерам. Показана возможность получения прямым синтезом полимерных суспензий субмикронного размера с узким распределением по диаметрам в присутствии полиэфирполиола *Boltorn* и его сополимеров с лактидом и этиленоксидом (микрофотографии полистирольных микросфер приведены на рисунке 1).

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030» с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (договор № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).

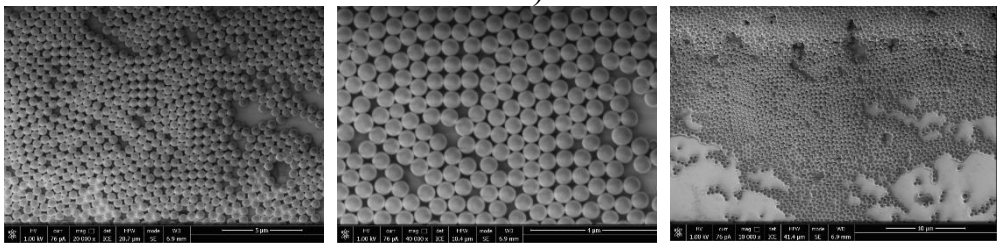


Рис. 1. СЭМ полистирольных микросфер.

Синтез импринтированного полианилина, основанный на моделировании поверхностей отклика

Горло В.Д., Пиденко П.С., Бурмистрова Н.А.
Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия
E-mail: victoriya.gorlo@yandex.ru

Создание синтетических полимеров, способных имитировать процессы распознавания, характерные для природы, является важной и активно развивающейся областью исследований. Одной из стратегий, используемых для создания материалов с распознаванием, сравнимым с антителами и биологическими рецепторами, является молекулярный импринтинг. Основные преимущества молекулярно импринтированных полимеров (МИП) включают их высокую специфичность по отношению к анализируемому веществу, которое используется в процессе импринтинга, химическую и физическую стабильность, а также низкую стоимость синтеза. Кроме того, срок хранения полимеров может быть длительным, при этом они сохраняют свою способность к распознаванию. Целью нашей работы является оптимизация условий синтеза импринтированного полианилина (ПАНИ), обладающего селективностью к кверцетину, с применением метода моделирования поверхностей отклика.

Анилин и его производные являются распространенными мономерами, используемыми для формирования полимерной сети МИП. Самосборка анилина в водной среде приводит к образованию ПАНИ, который характеризуется экологической безопасностью, низкой стоимостью и долговременной стабильностью [2]. Во время синтеза МИП мономеры анилина связываются с молекулой шаблоном, образуя комплекс, который в дальнейшем можно легко разрушить, удалив введенную молекулу. Для оптимизации синтеза МИП могут быть эффективно использованы методы планирования эксперимента, а в частности моделирование поверхностей отклика. Методика позволяет учесть влияние одних параметров на другие, благодаря чему можно точнее определить, какие значения параметров дают наилучший результат [3]. В ходе работы импринтированный слой ПАНИ специфичного к кверцетину был получен на поверхности микротитрационного планшета и использован для твердофазной экстракции аналита. Показано, что использование пероксидазы хрена (ПХ) при синтезе импринтированного ПАНИ повышает эффективность и специфичность экстракции кверцетина. Полученный материал обладает специфичностью одновременно к низко- и высокомолекулярным соединениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22–16–00102).

Список литературы

[1] BelBruno J. J. //Chemical reviews. 2018. Т. 119. С. 94-119.
[2] Bi X., Liu Z. //Analytical chemistry. 2014. Т. 86. С. 959-966.
[3] Tamandani M., Hashemi S. H. //Analytical Letters. 2022. Т. 55. С. 2394-2408.

Мицелярные структуры гидрофобизированной гиалуроновой кислоты, нагруженные производными *клозо*-боратных анионов

Грачева А.С.[1,2], Кубасов А.С.[1], Ермоленко Ю.В., Жижин К.Ю.
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия*
E-mail: anastasia.grach2016@yandex.ru

Разработка лекарств и методов лечения злокачественных опухолей на сегодняшний день является одной из самых актуальных задач мировой медицины. Перспективной методикой лечения злокачественных опухолей является борнейтронозахватная терапия (^{10}B-НЗТ) [1] – избирательное уничтожение клеток опухоли путем накопления в них стабильного изотопа бор-10 и последующего облучения эпитепловыми нейтронами. Селективность накопления изотопа ^{10}B определяется эффективностью его доставки в клетки опухоли и его внутриклеточным удержанием. Доставить борный фрагмент в опухоль способны молекулы-транспортеры. Молекула транспортер — это жизненно необходимый компонент для деятельности любой клетки организма и, в особенности, для постоянно растущей и делящейся раковой. Отличительной особенностью гиалуроновой кислоты является ее способность взаимодействовать с рецептором CD44 – интегральным клеточным гликопротеином, содержащимся в стволовых клетках раковых опухолей.

В данной работе предложен метод получения мицеллярных форм гиалуроновой кислоты, гидрофобизированной олеиновой кислотой (ГК-С18), нагруженных производными *клозо*-боратных анионов с липофильными *экзо*-полиэдрическими заместителями. Мицеллярные структуры ГК-С18/КДБ получали методом ультразвуковой гомогенизации с последующим упариванием растворителя до образования тонкой пленки (метод тонкой пленки)

Наибольшая загрузка производных клозо-декаборатного аниона была достигнута для мицелл BMIM[$B_{10}H_9S(C_8H_{17})_2$]/ГК-С18 (87,4%) и BMIM[$B_{10}H_9S(C_4H_9)_2$]/ГК-С18 (77,1%). Данные мицеллярные структуры по результатам динамического светорассеяния имеют размер от 180 до 250 нм, мономодальное распределение по объёму и узкий диапазон полидисперсности (<0,2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00082

Список литературы

[1] Sauerwein W., Wittig A., Moss R., Nakagawa Y. (editors). Neutron Capture Therapy: Principles and Applications. Springer, 2012. 553 p.

Окислительная полимеризация анилина в присутствии водорастворимых стабилизаторов на основе разветвленного ПВС

Гривин А.В.[1], Хуань Жэнь[1], Кабанов Д.А.[1], Федько И.С.[1], Крайник И.И.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: a.angr@ya.ru

Полианилин представляет большой интерес в качестве токопроводящего полимера. Особый интерес представляет окислительная полимеризация анилина в суспензии. Для стабилизации суспензии используют различные ПАВ. Также для стабилизации суспензии часто используются ПВС. Ранее была исследована окислительная полимеризация анилина в суспензии в присутствии стандартного ПВС [1]. Целью данной работы является изучение влияния разветвленных ПВС на кинетику окислительной полимеризации анилина.

Нами были получены разветвленные ПВС при взаимодействии типового ПВС молекулярной массы 70 кДа с эпихлоргидрином в щелочной среде.

Разветвление ПВС фиксировали качественно и количественно. Через равные промежутки времени отбирали пробы ПВС и реакцию ингибировали избытком кислоты. Глубина протекания процесса определялась вискозиметрически по изменению динамической вязкости путем измерения времен истечения растворов разветвленных ПВС на капиллярном вискозиметре. Были рассчитаны характеристические вязкости растворов разветвленных ПВС по уравнению Крэмера. На основе характеристических вязкостей рассчитаны средневязкостные молекулярные массы разветвленных ПВС по уравнению Марка-Куна-Хаувинка.

Растворы разветвленных ПВС очищали диализом относительно дистиллированной воды и лиофильно сушили. Определяли поверхностную активность разветвленных ПВС методом отрыва кольца на тензиометре Дю Нуи.

На следующем этапе работы изучали кинетику окислительной полимеризации анилина в суспензии в присутствии разветвленных ПВС в качестве стабилизаторов при различной температуре. Были рассчитаны константы скоростей этого процесса при различных температурах и определены активационные параметры полимеризации.

Полученные результаты позволяют расширить понимание кинетики окислительной полимеризации анилина в суспензии, что представляет интерес для создания материалов с заданным комплексом свойств.

Список литературы

[1] Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, И.В. Соловьева, М.А. Салоп // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. С. 39-44.

Синтез терполимеров коллаген-пектин-метилметакрилат в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон

Губарева К.С., Гущина К.С., Вавилова А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: krisztina.gubareva@yandex.ru

Материалы на основе биополимеров представляют интерес как основа для получения скаффолдов с биомиметическими характеристиками, обеспечивающими необходимые условия для роста клеток и восстановления поврежденных тканей [1]. Однако природные полимеры не обладают достаточной прочностью и эластичностью, поэтому на основе биополимеров формируют гибридные продукты.

Синтез терполимеров, включающих фрагменты коллагена, пектина и полиметилметакрилата, основан на последовательном добавлении к смеси природных полимеров алкилборана, а затем *n*-хинона в метилметакрилате. В работе были использованы *n*-бензохинон, дурохинон, 2,5-ди-трет-бутил-*n*-бензохинон, 2,6-диметокси-*n*-бензохинон и метил-*n*-бензохинон, различающиеся строением и реакционной способностью относительно полиметилметакрилатных радикалов. Полученные терполимеры обладают сшитой структурой за счет сочетания двух механизмов образования привитых сополимеров “grafting from” и “grafting to” [1].

Молекулярно-массовые характеристики привитого полимерилметакрилата, выделенного из полимеров ферментативным гидролизом, зависят от строения и реакционной способности *n*-хинона. Сканирующей электронной микроскопией изучена морфология терполимеров, установлено наличие пористой структуры, требуемой в скаффолд-технологиях.

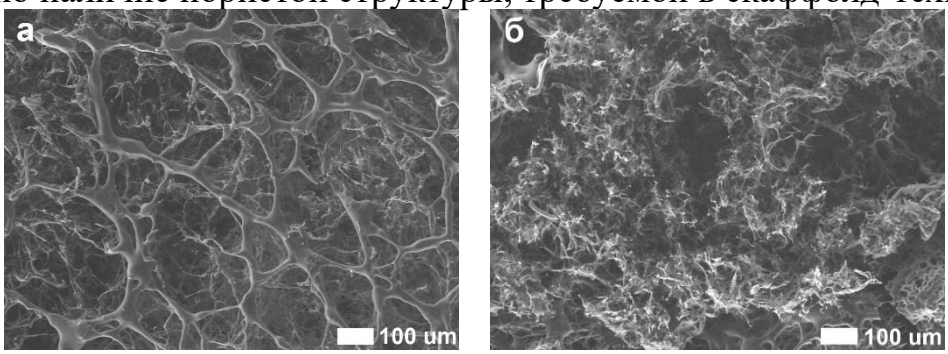


Рис. 1. СЭМ-изображения терполимеров, синтезированных в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон: *n*-бензохинон (а), дурохинон (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-01055).

Список литературы

[1] Kuznetsova, Y.; Gushchina, K.; Sustaeva, K.; Mitin, A.; Egorikhina, M.; Chasova, V.; Semenycheva, L. // Polymers. V. 14. 2022. P. 3290.

Гидрогели на основе гиалуроновой кислоты для применения в стоматологии

Давыдов Р.Э., Костандян Е.С., Будушина Е.М., Тимофеева А.М., Дятлов В.А.
Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: davydov.r.23@mail.ru

Пародонтит является распространенным заболеванием, приводящим к повреждению зубов и окружающих тканей. Для успешной терапии лечения пародонтита необходимо обеспечить пролонгированную локальную подачу антибактериальных средств и поддерживать терапевтическую концентрацию препарата в месте поражения тканей. Кроме того, заболевания носит выраженный аутоиммунный характер, при этом повреждение тканей вызывает в месте воспаления большое количество радикальных соединений, выделяемых клетками иммунной системы. Существующие методы лечения не могут обеспечить системное введение антибиотика. Использование полимерных материалов с антимикробными и антиоксидантными свойствами позволяет достичь лучших результатов в сравнении с обычной терапией и способствует контролю за дозировкой антибиотика и антиоксиданта [1]. Полимерные гидрогели могут обеспечить длительное выделение антибиотиков и поддерживать эффективную терапевтическую концентрацию лекарства в месте действия бактерий, вызывающих пародонтит. Гидрогели могут быть получены путем сшивания гидрофильных полимеров различными физическими или химическими методами. Они могут выступать в роли депо лекарств, позволяющих резко повысить локальную концентрацию антибиотика. Помимо этого, они обладают хорошей биосовместимостью и с их помощью можно увеличить время удерживания лекарства в полости в сравнении с другими лекарственными формами, при которых происходит вымывание препарата слюной [2]. Гидрогели, содержащие антимикробные и антиоксидантные компоненты, позволяют обеспечить устойчивое выделение препарата в месте действия бактерий с локальным развитием терапевтических концентраций. В настоящей работе была получена серия гидрогелей в результате сшивания низкомолекулярной гиалуроновой кислоты 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Методами ИК-спектроскопии, MALDY-ToF масс-спектрометрии была исследована структура синтезированных гелей. Морфологию поверхности полученных гидрогелей исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для всей серии образцов была исследована степень набухания в воде.

Список литературы

[1] Li Q., Wang D., Xiao C., Wang H., Dong S. // ACS Biomaterial Science and Engineering. 2024. V. 10(5). P. 2742-2761.
[2] Lee Y., Gou Y., Pan X., Gu Z., Xie H. // Smart Materials in Medicine. 2023. V. 4. P. 460-467.

Влияние предварительной сухой термической обработки кукурузного крахмала на функциональные свойства цитратов крахмала

Догадина А.А.[1,2], Масленников Д.В.[1,2]
[1]*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: anna.dogadina16@gmail.com

Цитрат крахмала, получаемый в результате реакции этерификации между гидроксильными группами крахмала и лимонной кислотой, относится к классу химически модифицированных крахмалов. Зачастую, такие крахмалы обладают более высокой устойчивостью к действию пищеварительных амилолитических ферментов, по сравнению с нативным крахмалом, и их относят к резистентным крахмалам 4 типа. Резистентные крахмалы, в свою очередь, относят к пищевым волокнам, обладающим пребиотическим действием и благотворно влияющим на микробиоту толстой кишки человека [1]. С точки зрения нутрициологии, одним из основных свойств пищевых волокон является водоудерживающая способность.

Данная работа посвящена исследованию влияния пред-синтетической сухой термической обработки (СТО) кукурузного крахмала на устойчивость получаемых цитратов к ферментативному гидролизу и на их водоудерживающую способность. СТО проводилась на крахмалах с низким содержанием воды при температурах 170 ℃, 180 ℃ и 200 ℃. Синтез цитратов из полученных образцов крахмала проводился твердофазным методом, описанным в литературе [2].

Исследования показали, что пред-синтетическая СТО положительно влияет на исследуемые функциональные свойства: при повышении температуры СТО повышается способность цитратов к сорбции воды и снижается содержание перевариваемого крахмала в образцах. Наиболее вероятно, что наблюдаемое изменение свойств связано со структурными эффектами СТО – при повышении температуры обработки распределение по длинам полимерных цепей смещается в более низкомолекулярную область, как было ранее показано в работе [3].

Список литературы

[1] Fuentes-Zaragoza E. et al. Resistant starch as prebiotic: A review //Starch/Staerke. 2011. Vol. 63, № 7. P. 406–415.
[2] Wepner B. et al. // Starch/Staerke. Wiley-VCH Verlag, 1999. Vol. 51, № 10. P. 354–361.
[3] Lei N. et al. // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., 2020. Vol. 147. P. 109–116.

Исследование УФ-воздействия на комплекс свойств пленок хитозана, содержащих наночастицы TiO_2

Думина И.С., Сундарева Ю.А., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ev2367@gmail.com

Экологическая нагрузка, связанная с ненадлежащим хранением и утилизацией упаковочных пластиков, диктует необходимость разработки биоразлагаемых материалов. Полисахарид природного происхождения хитозан (ХТЗ) может стать достойной альтернативой пленкам из нефтяного сырья благодаря его биосовместимости, пленкообразующей способности, антибактериальным и противогрибковым свойствам. Однако механические характеристики ХТЗ, его отношение к влаге являются неудовлетворительными для применения в пищевой упаковке, а антимикробная и противогрибковая активность его пленок значительно зависит от степени диацетилирования.

Цель работы - создание биоразлагаемых материалов с высокими прочностными и антибактериальными свойствами путем модификации ХТЗ наночастицами (НЧ) TiO_2 и исследование влияния УФ-света на комплекс свойств композиционных пленок. Выбор TiO_2 обусловлен его структурообразующей функцией, высокой фотокаталитической активностью и его способностью при световом воздействии генерировать активные формы кислорода (АФК), подавляющие развитие патогенных бактерий. НЧ TiO_2 с контролируемым размером от 20 до 500 нм получали золь – гель методом из $Ti(OPr^i)_4$. Далее их диспергировали в водно-кислотных растворах ХТЗ, из которых отливали пленки, содержащие от 0,5 до 10 масс.% TiO_2. Методом СЭМ установлено равномерное распределение НЧ TiO_2 в матрице ХТЗ. Модификация ХТЗ наночастицами TiO_2 приводит к существенному увеличению прочности пленок и их способности к деформации при растяжении, достигающих максимальных значений 120 МПа и 12 % при концентрации TiO_2 - 3 масс.% против 26 МПа и 5,3 % для ХТЗ. Паропроницаемость образцов за 24 часа не превышает 0,3 г/м^2, что ниже, чем у современных пищевых упаковочных пленок (0,5 г/м^2). Выявлено, что УФ-воздействие на образцы в течение 3 часов не оказывает существенного влияния на их физико-механические характеристики. Более того, пленки демонстрируют высокие светозащитные свойства, поглощая УФ-излучение и генерируя при этом АФК в титаноксидном компоненте. АФК усиливают бактерицидные свойства ХТЗ по отношению к поатогенным бактериям *S.Aureus* и *E.Coli*. Пленки являются биоразлагаемыми, что доказано при воздействии на них микромицетов *Aspergillus niger*. Совокупность результатов свидетельствует по высоком потенциале композиционных материалов в качестве альтернативы современной пищевой упаковке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ- 23-74-10069.

Стоматологический гель на основе ксантановой камеди с ванкомицином для лечения пародонтита

Ершова М.Д.[1], Коростелева Д.А.[1], Малышев А.М.[1], Сульповар М.Л.[1], Ванюшенкова А.А.[1]

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

E-mail: ershovaMD@yandex.ru

Пародонтит представляет собой серьезное воспалительное заболевание, в терапии которого существенное значение имеют лекарственные формы пролонгированного действия, а также гелевые препараты для наружного применения. Эти методы могут эффективно сочетаться с традиционными терапевтическими подходами, включающими инъекционные антибактериальные и противовоспалительные средства.

Настоящая работа посвящена химической функционализации ксантановой камеди посредством периодатного окисления по реакции Малапрада, с образованием диальдегидполисахарида [1]. В исследовании использовалась ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье и твердотельная CP MAS ^{13}C ЯМР спектроскопия для определения химического строения исходного и окисленного полисахарида. Присоединение амин-содержащих препаратов на полимерные носители происходит с образованием циклических Шиффовых оснований, при этом одна молекула амина может взаимодействовать только с одним окисленным звеном диальдегидксантановой камеди. Для полученного гелевого препарата, ковалентно связанного с антибиотиком узкого спектра действия ванкомицином, была определена цитотоксичность и антибактериальная активность.

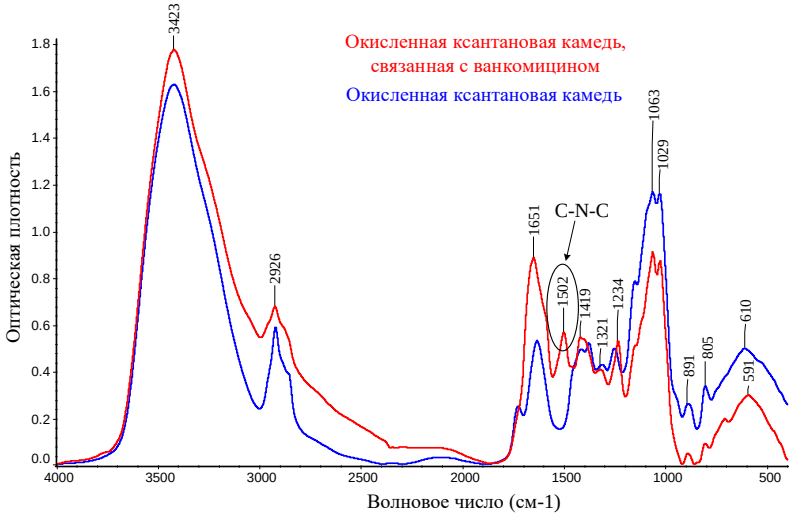


Рисунок 1. ИК-спектры окисленной ксантановой камеди и продукта ее взаимодействия с ванкомицином.

Список литературы

[1] Dyatlov V.A., Gumnikova V.I., Kruppa I.S. et al. // International Polymer Science and Technology 2015. Т. 42. № 4. С. 19-26.

Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием неодеканоата неодима и неодеканоата дидима

Зарганаев А.З.[1,2], Биличенко Ю.В.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*ООО «Лаборатория инновационных технологий», Королев, Россия*
E-mail: zarganaev1994@gmail.com

Сравнительное исследование неодеканоата неодима и неодеканоата дидима (смеси неодима и празеодима) обусловлено высокой каталитической активностью празеодима и меньшей стоимостью по сравнению с неодимом. Сравнение проводилось между образцом неодеканоата неодима и образцами неодеканоата дидима с содержанием неодима и празеодима в отношении 90-10% и 75-25%. Данные соотношения выбраны исходя из сертифицируемых торговых марок оксида дидима, получаемых на производственной площадке ООО «ЛИТ» ГК Скайград.

Помимо неодеканоатов неодима и дидима в составе каталитической системы использовались сокатализаторы диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ) и триизобутилалюминий (ТИБА), хлорирующий агент этилалюминий сесквихлорид (ЭАСХ), пиперилен (ПП) в качестве диенового углеводорода.
Исследованы три каталитические системы состава:
1 – Неодеканоат неодима/ПП/ТИБА/ДИБАГ/ЭАСХ.
2 – Неодеканоат дидима 90-10%/ПП/ТИБА/ДИБАГ/ЭАСХ.
3 – Неодеканоат дидима 75-25%/ПП/ТИБА/ДИБАГ/ЭАСХ.

Активность каталитической системы на основе неодеканоата дидима 90-10% и неодеканоата дидима 75-25% за 30 мин полимеризации 1,3-бутадиена выше по сравнению с активностью каталитической системы на основе неодеканоата неодима. По прошествии 60 мин полимеризации активность всех систем становится одного порядка – конверсия 1,3-бутадиена выше 90%.

Каждый полученный образец цис-1,4-полибутадиена характеризуются оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками. Содержание цис-1,4 звеньев составляет 98,05% для неодеканоата неодима, 97,6% для неодеканоата дидима 90-10% и 97,3% для неодеканоата дидима 75-25%. Во всех случаях содержание цис-1,4 звеньев выше, чем в контрольном образце, в котором содержание цис-1,4 звеньев составляет 96,3%.

Проведенное сравнение неодимовой и дидимовой каталитических систем показывает, что системы на основе солей дидима на начальном этапе имеют активность выше при полимеризации 1,3-бутадиена, микроструктура и молекулярные характеристики полученных на их основе образцов 1,4-полибутадиена находятся на уровне промышленного образца синтетического диенового каучука, а также образца, полученного с использованием неодеканоата неодима.

Влияние антисептических наполнителей на свойства композитов на основе полилактида

Зеленов В.А.[1], Хайдаров Т.Б.[2], Тюрин И.А.[3], Бурмистров И.Н.[1]
[1] *ФГБОУ ВО «РЭУ им Г.В. Плеханова», Москва, Россия*
[2] *ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
[3] *ФГБОУ ВО «СГТУ им Ю.А. Гагарина», Саратов, Россия*
E-mail: zelenov88@yandex.ru

Разработка материалов для медицинского оборудования требует учета безопасности, устойчивости к микробам и особенностей эксплуатации, таких как невозможность стандартной дезинфекции корпусов приборов с электронными компонентами. В качестве основы для создания бактерицидных композитов выбран полилактид, который биосовместим, биоразлагаем и экологически безопасен. Для придания антимикробных свойств используются антисептические добавки, обладающие высокой каталитической активностью и способностью разрушать органические структуры патогенной флоры [1].

В данной работе в качестве антисептических наполнителей для композитов на основе полилактида выбраны оксид цинка и полититанат калия, известные своими бактерицидными свойствами и применяемые в медицинских материалах. Оксид цинка подавляет рост бактерий и грибков. Полититанат калия благодаря своей способности разрушать бактериальные клетки, а также высокой химической стойкости и термической стабильности, подходит для применения в композитах медицинских приборов, устойчивых к агрессивным средам и высоким температурам.

Введение оксида цинка и полититаната калия в композиты на основе полилактида требует учета их влияния на антисептические и физико-механические свойства материала, что обусловливает необходимость оптимизации степени наполнения и контроля размера частиц. Мелкие частицы увеличивают антимикробный эффект за счет большей удельной площади, а крупные — повышают механическую жесткость композита. Для анализа распределения частиц использовали метод лазерной дифракции, выявив значительные различия в размерах и диапазонах распределения частиц.

По результатам СЭМ-анализа размер частиц находится в диапазоне от 1 мкм для отдельных частиц до примерно 50 мкм для агломератов, форма частиц осколочная, нерегулярная.

Механические испытания показали, что при содержании 5% полититаната калия достигается оптимальный баланс прочности и относительного удлинения. Результаты демонстрируют перспективность использования PLA с добавками для создания бактерицидных материалов, применимых в медицинском оборудовании.

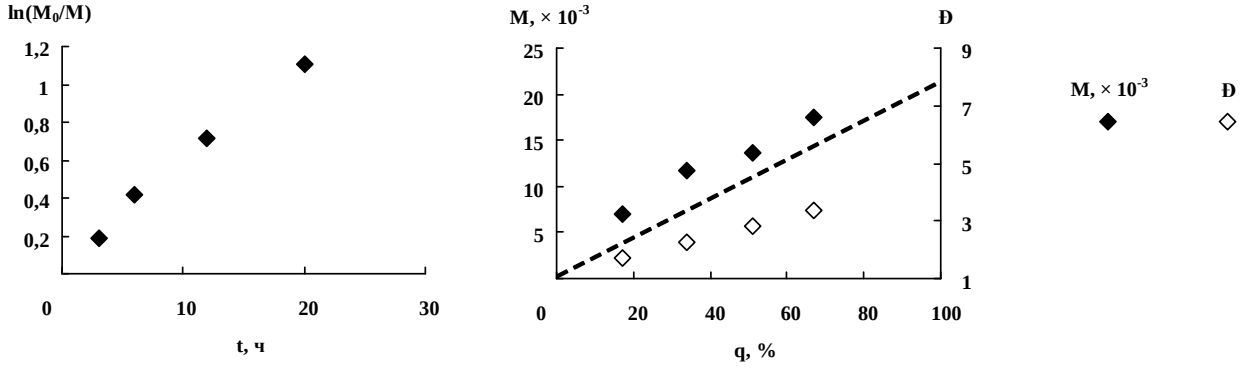
Список литературы

[1] Мисин В.М., Зезин А.А., Климов Д.И., Сыбачин А.В., Ярославов А.А. // Высокомолекулярные соединения. 2021. Т. 63, № 5. С. 295–306.

Фотоконтролируемая радикальная полимеризация акрилонитрила под действием 10-фенилфенотиазина как органического катализатора

Иванова А.А., Князева Н.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ivanova_alla31@mail.ru

Применение фотоконтролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, катализируемой органическими соединениями, не содержащими в своем составе металлов, – Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP) – направлено на решение проблемы загрязнения полимерных образцов остатками металлсодержащего катализатора. Это позволяет использовать полимеры в областях, чувствительных к присутствию следовых количеств металлов. Кроме того, данная методология является эффективным направлением получения макромолекул с заданным молекулярно-массовым распределением и топологией. Одними из перспективных катализаторов процессов O-ATRP являются арильные производные фенотиазина [1]. В данной работе была исследована возможность полимеризации акрилонитрила (АН) по механизму O-ATRP в присутствии 10-фенилфенотиазина (PTH) и различных инициаторов. Показано, что все предложенные системы способны осуществлять полимеризацию АН в контролируемом режиме. Наиболее эффективным инициатором оказался этилен-*бис*(2-бромоизобутират) (2F-BiB). Среднечисловые молекулярные массы линейно возрастают с увеличением степени превращения мономера и хорошо согласуются с теоретически рассчитанными (рис. 1). Реализация механизма O-ATRP подтверждается экспериментами по постполимеризации.



а б

Рис. 1. Кинетические зависимости (а) и зависимости среднечисленной молекулярной массы (M) и дисперсности (Đ) от конверсии (б) при полимеризации АН при 365 нм. [АН] : [2F-BiB] : [PTH] = 400 : 1 : 0.4. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Список литературы

[1] Князева Н.А., Гришин И.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б., 2022, Т. 64, №. 5, С. 590 – 597.

Рентгеноконтрастные полимеры для биомедицинских применений

Исаенкова Е.А., Морозова М.Д., Кедик С.А., Жаворонок Е.С.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: isaenkova.zhenia@mail.ru

В настоящее время рентгеноконтрастные полимеры получили широкое распространение в медицине (стоматология, общая хирургия и пр.). Растворы рентгеноконтрастных полимеров востребованы в эндоваскулярной хирургии – при эмболизации кровеносных сосудов для остановки или замедления кровоснабжения новообразований, лечения кровотечений и сосудистых аномалий. Преимуществами таких растворов, по сравнению с другими жидкими эмболизирующими агентами, являются меньшая токсичность и возможность сделать введение более управляемым [1].

Анализ научной и патентной литературы показывает, что в качестве основы жидких рентгеноконтрастных составов используют такие полимеры, как сополимер этилена и винилового спирта, ацетат целлюлозы, модифицированный поливиниловый спирт, терполимеры молочной и гликолевой кислот с полигидроксиэтилметакрилатом, и др. На данный момент они активно применяются в таких известных препаратах, как Onyx, Squid, PHIL и т.д. [2]. Саму процедуру эмболизации проводят под ангиографическим контролем, для чего препарат должен содержать ренгеноконтрастный агент. Чаще всего этот агент представляет собой отдельное химическое вещество – тяжелый металл (например, микронизированный порошок тантала, который быстро оседает), либо йод и его соединения (липиодол, производные 2,4,6-трийодфенола и др., которые быстро мигрируют из зоны эмболизации в ткани, в результате чего контрастность эмбола теряется). В то же время рядом преимуществ обладает ковалентное введение рентгеноконтрастного фрагмента в структуру полимера [3], что обеспечивает фазовую однородность жидкого эмболизирующего состава при сохранении постоянной контрастности готового эмбола.

В рамках работы проанализированы возможные пути ковалентного введения рентгеноконтрастных фрагментов в структуру наиболее часто используемых полимеров для эмболизации и выбрана стратегия синтеза и очистки йодированного полимера, не изменяющая его молекулярно-массовые характеристики и способность к эмболизации.

Список литературы

[1] Pal A., Blanzy J., Gomez K.J.R., Preul M.C., Vernon B.L. // Gels. 2023. V.9, №5, P.378.
[2] Vollherbst D.F., Chapot R., Bendszus M., Möhlenbruch M.A. Glue // Clinical Neuroradiology. 2021. V.32, №1. P.25-38.
[3] Mottu F., Rüfenacht D.A., Laurent A., Doelker E. // Biomaterials. 2002. V.23, №1, P.121-131.

Получение метакриловых полиаммониевых макромономеров методом ступенчатой полимеризации

Кавтрова В.Д.[1], Жукова А.Р.[1], Каморина Н.С.[1]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: lerakavtrova@yandex.ru

Амфифильные аммонийсодержащие полимеры с архитектурой молекулярных щеток могут найти применение в качестве наноконтейнеров для мицеллярной доставки лекарственных средств, за счет эффективной стабилизации в водных растворах наноэнзимов или антибактериальных препаратов; также четвертичные аммониевые группы придают получаемым продуктам самостоятельные антибактериальные свойства. Одним из распространенных способов получения гребнеобразных полимеров является «прививка через», что ставит задачу создания полиаммониевых (ионеновых) макромономеров радикальной полимеризации.

Ионеновые макромономеры были получены ступенчатой полимеризацией 1,4-дибромбутана (ДББ), 1,3-бис(диметиламино)-2-пропанола (БА) и N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА) при их содержании ($\Sigma[M]_0$) 40-100 % (мас) в диметилсульфоксиде при температурах 25-80 °С. Мольные соотношения ДББ:БА:ДМАПМА составляли 11:10:2; также в целях оптимизации условий исследовался синтез ионенов на основе ДББ и БА (1:1).

Молекулярная масса получаемых продуктов контролировалась методом эксклюзионной хроматографии. Было установлено, что максимально достигаемая средневесовая молекулярная масса повышается с увеличением доли реагентов в смеси (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость средневесовой молекулярной массы (M_w) от содержания реагентов в реакционной смеси

Состав смеси	**M_w**		
	$\Sigma[M]_0$ = 40 %	$\Sigma[M]_0$ = 60 %	$\Sigma[M]_0$ = 80 %
ДББ:БА, 25 °С	12000	14400	17500
ДББ:БА:ДМАПМА, 50 °С	7900	8000	9400

Также было установлено, что начиная с 60 °С повышение температуры приводит к снижению достигаемой в синтезе молекулярной массы; при меньших температурах молекулярная масса продукта от данного параметра не зависит. Таким образом, получены полиаммониевые метакриловые макромономеры, молекулярная масса которых может эффективно контролироваться варьированием условий синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10220).

Синтез и свойства композиций на основе коллагена и хитозана

Качалова А.И.[1], Бобрынина Е.А.[1], Апрятина К.В.[1], Семенычева Л.Л.[1], Смирнова Л.А.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: an2888@mail.ru

В настоящее время широко изучаются регенеративные материалы на основе композиций хитозана и коллагена. Хитозан - биосовместимый, биоразлагаемый полимер, обладающий регенерирующими свойствами. Коллаген широко применяют, благодаря его уникальному сродству к тканям и отсутствием токсичности. Хитозан - коллагеновые композиты перспективны в качестве материалов для тканевой инженерии кожи: повязок, пористых губок, гелей. Целью данной работы является получение композитов на основе хитозана и коллагена с высокими прочностными характеристиками, сшитыми альдегидами, исследование их физико-химических свойств. Использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) - 330 кДа, и коллаген с ММ 210 кДа, полученный из рыбьих шкур методом, описанным в патенте RU 2567171. Композиции на основе хитозана и коллагена получали смешиванием их растворов в различных соотношениях компонентов, а также синтез блок-сополимеров методом ультразвукового (УЗ) диспергирования смеси исходных гомополимеров при различном времени УЗ обработки, приведенным в исследовании [1]. В соответствующие растворы вводили сшивающий агент и формовали пленки методом полива. Пористые губки получали методом лиофилизации исходных растворов. Было показано влияние содержания коллагена на прочность пленок: с увеличением коллагена в составе на 50% напряжение на разрыв уменьшается почти вдвое. Пленки на основе блок-сополимеров имеют значительно более высокую прочность на разрыв по сравнению с пленками, полученными из смеси гомополимеров. Присутствие сшивки в виде формальдегида увеличивает прочностные характеристики композиций на 10%. Введение такого пластификатора, как глицерин, положительно влияет на эластичность пленок. Методом газовой хроматографии доказана газопроницаемость пленок и исследовано влияние содержания компонентов и сшивки на нее. Теплофизические свойства образцов были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Топография поверхностей пленок была исследована методом атомно-силовой микроскопией, сканирующей электронной микроскопией, изучена пористость губок методом ртутной порометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00342).

Список литературы

[1] Apryatina K.V., Bobrynina E.A., Monin, A.P., Semenycheva L.L., Zaitsev S D., Cherkasova E.I., Smirnova L.A. // Journal of Polymer Research. 2024. V. 31. №. 5. P. 1-14.

Синтез арилоксифосфазенов и бензоксазиновых мономеров на их основе с регулируемой функциональностью

Кирьянова Ю.Д.[1], Тарасов И.В.[1], Рожков Д.Е.[1], Воронина Е.И.[1], Сиротин И.С.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: kirianova.i.d@mail.ru

Современные тенденции в области применения полимерных композиционных материалов способствовали разработке нового класса соединений – полибензоксазинов. Заинтересованность ученых, так и предпринимателей в бензоксазиновых связующих обусловлена характеристиками, которыми они обладают, а именно высокой тепло- и химической стойкостью, отличными механическими свойствами, минимальной усадкой при отверждении и значительной негорючестью.

Для достижения максимального уровня огнестойкости по стандарту UL-94 требуется модификация бензоксазиновых мономеров. В качестве эффективных модификаторов по снижению горючести, вследствие синергии атома азота и фосфора в кольце и образованию вспученного слоя при горении, применяются фосфазены. Введение функциональных групп в структуру исходного фосфазена позволяет подстраивать их свойства под конкретные задачи.

В данной работе гидроксиарилоксифеноксифосфазены (ГАрФФ) получены взаимодействием феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) соответствующей функциональности с избытком бисфенола А с добавлением K_2CO_3 в среде ацетонитрила. С помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии установлена динамика протекания реакций ФХФ и ГАрФФ и степени замещения для полученных систем ФХФ, расчетные данные сопоставлены с экспериментальными. На завершающей стадии получены целевые фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры (ФзБ) с заданной функциональностью (три-, ди-, моно-) в смеси с базовым бензоксазином на основе бисфенола А и анилина. Состав и химическое строение финальных продуктов охарактеризовано ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией, MALDI-TOF масс-спектрометрией и рентгенофлуоресцентной спектрометрией.

Супрамолекулярные системы на основе терпиридинсодержащего полифениленового дендримера

Китова К.Е., Чамкина Е.С., Чамкин А.А., Шифрина З.Б.
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: katakotova06@gmail.com

Функциональные высокомолекулярные соединения различной топологической архитектуры являются удобной платформой для формирования на их основе материалов с заданными свойствами [1]. В качестве таких материалов наиболее часто используются металлосодержащие высокомолекулярные соединения, сочетающие преимущества полимерной составляющей с каталитическими, оптическими, магнитными и проводящими свойствами металлов. Настоящее исследование направлено на разработку новых супрамолекулярных систем на основе терпиридинсодержащего полифениленового дендримера (рис.1).

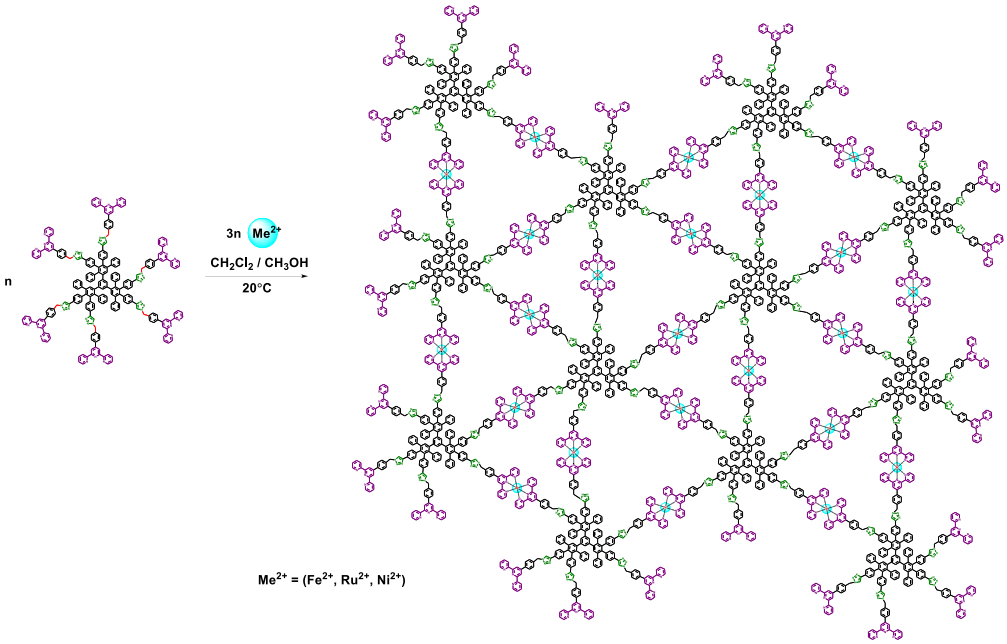


Рис. 1. Схема синтеза координационного полимера.

Использование дендримера для формирования супрамолекулярных соединений позволило решить проблему плохой растворимости данного класса соединений, что значительно упростит в дальнейшем процесс нанесения равномерного электропроводящего слоя при создании электрохромных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00262).

Список литературы

[1] Liu F. et al. // Coordination Chemistry Reviews. 2024. V. 500. 215544.

Влияние компонентов суспензии на кинетику полимеризации 1,4-бутандиол ди(мет)акрилатов для получения керамики методом dlp стериолитографии

Киянкин П.А.[1], Котельникова А.А.[2], Ковылин Р.С.[2]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pavel.kiyankin@inbox.ru

Керамические изделия сложной формы перспективны для применения в качестве теплонагруженных элементов и конструкций. Основными преимуществами керамики на основе Al_2O_3 перед изделиями из других материалов являются огнестойкость, коррозионная стойкость и химическая инертность получаемых объектов. Один из перспективных способов изготовления керамики сложной формы является DLP стереолитография. В данном методе на конечные свойства объекта значительное влияние оказывает скорость процесса полимеризации наполненных суспензий. Настоящее исследование направлено на изучение влияния компонентов УФ-отверждаемой суспензии на кинетику полимеризации 1,4-бутандиол диметакрилата (БДДМА) и 1,4-бутандиол диакрилата (БДДА) в присутствии 50 об.% Al_2O_3. Установлено, что введение частиц Al_2O_3 в композицию на основе БДДА снижает максимальную скорость ($W_{макс}$) процесса полимеризации в 1.17 раза с 0.055 до 0.047 $с^{-1}$ по сравнению с чистым мономером. Для БДДМА $W_{макс}$ УФ-полимеризации увеличивается в 1.56 раза с 0.018 до 0.028 $с^{-1}$. Наименьшее значение $W_{макс}$=0.040 $с^{-1}$ зафиксировано для БДДА с добавкой 5 масс.% 3-аминопропил триэтоксисилана (KH550) без частиц Al_2O_3 в сравнении с чистым БДДА. При введении в композицию диспергатора RH180 (алкиламмониевая соль сополимера с кислотными группами) $W_{макс}$ снизилась в 1.22 раза с 0.055 $с^{-1}$ до 0.045 $с^{-1}$ относительно БДДА. Введение диспергаторов KH550 и RH180 в БДДМА по-разному влияет на максимальную скорость процесса полимеризации. Значения $W_{макс}$ составили 0.020 и 0.017 $с^{-1}$, соответственно. Конверсия БДДА при добавлении RH180 и KH550 в качестве диспергатора достигала за 30 с значений 51% и 47%, соответственно. Установлено, что оптимальная массовая концентрация фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (ДМФА) для обоих диспергаторов составила 3 масс.% при одинаковой конверсии за 30 с. Оптимальными свойствами с позиции кинетики полимеризации для БДДМА обладает композиция с 5 масс.% фотоинициатора достигающая конверсии 76% за 100 с. Таким образом показано что с кинетической точки зрения наиболее оптимальной для процесса 3D печати методом DLP является высоконаполненная композиция, состоящая из 50 об.% Al_2O_3 и 50 об.% БДДА с добавкой 5 масс.% RH180, в качестве диспергатора и 3 масс.% ДМФА, в качестве фотоинициатора, соответственно.

Пористые полифениленпиридины и пирополимеры на их основе

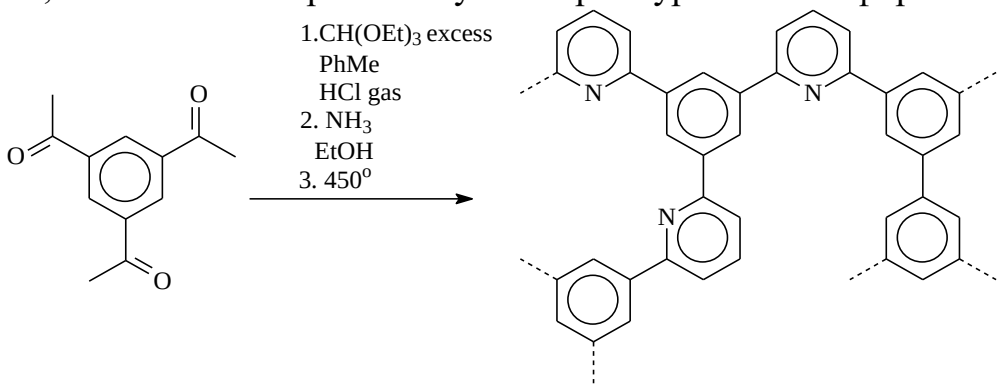
Ковалева М.А.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail:mari-a119@yandex.ru

В последнее время большое внимание уделяется микропористым π-сопряженным полимерам, в частности азотсодержащим, которые могут обладать широким спектром применения: катализ, поглощение и разделение газов, а так же в качестве компонентов электрохимических источников тока.

Ранее такие азотсодержащие полимеры получали в основном металло-комплексным катализом: реакции Сузуки, Ямамото, Хека, Соногашира, Бухвальда-Хартвига, что требует проведения реакций в сверхчистых условиях и использования дорогостоящих катализаторов.

В настоящей работе для синтеза таких полимеров был использован простой и технологичный метод лишенный этих недостатков, в основе которого лежит реакция ацетилароматических соединений и ортомуравьиного эфира в присутствии кислотного катализатора с одновременным образованием двух полимеробразующих фрагментов: фентрильного и дизамещенной пирилиевой соли, которая под действием аммиака превращается в производное пиридина.

В качестве мономера полимеробразующей реакции был использован 1,3,5-триацетилбензол. Реакцию проводили при различных соотношения растворителей, в качестве которых выступали ортомуравьиный эфир и толуол.



Синтезированные полимеры прогревали в инертной атмосфере при температурах 450, 800 и 1000 °С. Полученные образцы обладали микропористой структурой, с содержанием азота до 4.25 % и удельной поверхностью по БЭТ до 950 $м^2/г$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (контракт № 075-00277-24-00).

Получение методом эмульгирования альгинатных микросфер для их использования в качестве биополимерных аналогов клеточных сфероидов

Лагунов В.С., Зайкова Д.М., Пешкина Е.А., Кольцова Д.М., Захарова В.А.
НИТУ МИСИС, Москва, Россия
E-mail: lagunov.vs@misis.ru

Сфероид - это тип организации клеток в трехмерном пространстве, форма которого способствует лучшей имитации условий окружающей среды для живой клетки. Сфероиды широко используются в медицине и биоинженерии для изучения клеточных взаимодействий, тестирования лекарственных препаратов и пр. [1]. Однако, подготовка и использование сфероидов в качестве тест моделей является дорогостоящим, трудо- и времязатратным процессом. Поэтому актуальной задачей является формирование биомиметика сфероида, имитирующего его физико-механические и морфометрические параметры.

Целью работы является формирование биополимерных аналогов сфероида на основе альгината натрия, полученных методом эмульгирования.

Для фабрикации модельных сфероидов была выбрана клеточная линия HEK283, культивированная на протяжении 48 часов в агарозных молдах в соотношении 1000 кл/сфероид при 37 ºС во влажной атмосфере с 5% CO_2. В качестве объектов сравнения были использованы стабилизированные ПАВ альгинатные микросферы (АМ) аналогичного сфероидам размера 130-170 мкм, полученные методом эмульгирования в присутствии низкомолекулярного сшивающего агента ($CaCl_2$), с последующим осаждением.

В ходе выполнения работы была подобрана рецептура и условия процесса эмульгирования. Влияние компонентов системы на структуру альгината натрия было изучено методом ИК-спектроскопии. Поверхностные свойства АМ были изучены методом СЭМ (Tescan, Чешская Республика). С использованием инвертированного микроскопа Nexcope NIB610 (Ningbo Yongxin Optics Co., Ltd., Китай) проведено сравнение морфометрии модельных сфероидов и АМ (Рис. 1).

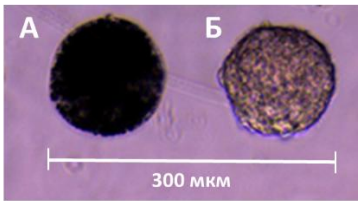


Рисунок 1. Сравнительное изображение АМ (А) и сфероида HEK283 (Б).

На основании комплекса проведенных исследований было установлено, что полученные методом эмульгирования сшитые альгинатные микросферы могут быть использованы в качестве морфометрических тест-аналогов клеточных сфероидов HEK283.

Список литературы

[1] Kim S. et al. //Advanced Healthcare Materials.2020. Т. 9. С. 2000608.

Реакция Пирса-Рубинштайна как перспективный метод получения материалов с низкой поверхностной энергией

Консурова С.А., Агеенков А.Д., Солдатов М.А.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: svetlana.konsurova@yandex.ru

Получение материалов с низкой поверхностной энергией является одной из перспективных ветвей развития науки и техники. Гидрофобные свойства поверхности могут быть достигнуты формированием мономолекулярного слоя на поверхности субстрата. Однако, для повышения стабильности, такие монослои должны были ковалентно-привиты к материалу.

В данной работе рассмотрена возможность получения ковалентно-привитых гидрофобных монослоёв олигоорганосилоксана на поверхности отвержденных полимерных покрытий, а также влияние данной поверхностной модификации на их технологические характеристики. Модифицирующими агентами являлись олигоорганосилоксаны с терминальными SiH-группами, а сама модификация проводилась по реакции Пирса-Рубинштайна в среде абсолютированных органических растворителей.

В качестве основ полимерных покрытий были выбраны фенолформальдегидный резольного типа, эпоксидный и модифицированный полиэфирный олигомеры, как наиболее часто используемые плёнкообразующие материалы в лакокрасочной промышленности.

Мы показали перспективы использования данной реакции для придания новых поверхностных свойств материалам без изменения их объёмных характеристик, таких как твёрдость, прочность к удару и адгезия покрытия к металлической подложке.

Эффективность модификации была исследована при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также расчётом свободной поверхностной энергии по методу Ву и методу ОВРК.

Были изучены изменения защитных свойств покрытий на примере испытаний в камере соляного тумана, а также при статическом воздействии воды, кислот и щелочей.

Получение гидрофобных монослоёв на поверхности материалов по реакции Пирса-Рубинштайна позволяет сократить расход модифицирующего агента в сравнении с объёмным введением модификатора в матрицу материала.

Также было исследовано применение данной поверхностной модификации при гидрофобизации высокопористых керамических материалов различной природы. Было показано преимущество данного метода придания водоотталкивающих свойств перед классической пропиткой кремнийорганическими соединениями.

Изучение анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата, инициированной спиртами

Кордюкова А.П.[1], Артамонов Г.В.[1], Костандян Е.С.[1], Колесникова И.С.[1], Дятлов В.А.[1]

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

E-mail: annakordukova2002@gmail.com

В последнее время цианоакрилаты активно рассматриваются как основа для полимеров биомедицинского назначения. Они получили широкое распространение в качестве биоразлагаемых тканевых адгезивов в хирургии, эмболизирующих материалов, а также наноносителей лекарственных средств при лечении и диагностике различных заболеваний.

Связь углерод-углерод в молекуле этил-2-цианоакрилата сильно поляризована за счет комбинации двух электроноакцепторных групп, именно поэтому алкилцианоакрилатные мономеры обладают высокой реакционной способностью. Инициировать полимеризацию при этом могут даже слабые нуклеофилы (рис. 1).

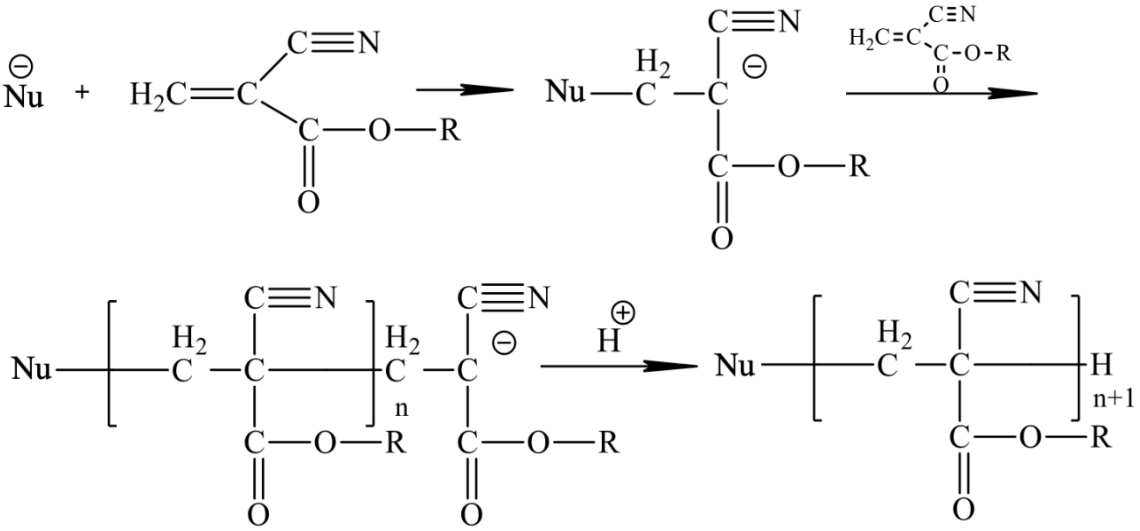


Рис. 1. Анионная полимеризация алкилцианоакрилатов под действием слабых нуклеофилов

Настоящая работа посвящена изучению анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата, инициированной первичными и вторичными спиртами. Разработано два способа синтеза – двухстадийный, включающий промежуточную стадию получения аддукта этил-2-цианоакрилата и жирного спирта с дальнейшей полимеризацией, а также одностадийный с образованием сополимера этил-2-цианоакрилата с гиалуроновой кислотой.

Полученные продукты охарактеризованы с помощью методов ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, ЯМР C^{13}, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Полисахаридные микро- и наночастицы – носители лекарств для применения в гелевых композициях

Коростелева Д.А.[1], Малышев А.М.[1], Ершова М.Д.[1], Ванюшенкова А.А.[1], Дятлов В.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: sept1makor@mail.ru

Актуальной задачей является создание противовоспалительных и антибактериальных депо-препаратов для локального применения в качестве покрытий протезов, находящихся в контакте с кровью, в которые введены нанокорпускулярные носители, способные взаимодействовать с широким спектром клеток иммунной системы, способных к фагоцитозу. Полисахаридные носители лекарственных средств имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с аналогичными системами на основе небиодеградируемых синтетических полимеров главным, из которых является отсутствие осложнений, связанных риска блокады клубочковой фильтрации в почках [1].

Гелевые частицы декстрана представляют значительный интерес в качестве амфифильных систем для внутривенного, подкожного и внутримышечного введения высокоактивных лекарственных средств в составе биокомпозитных тканезамещающих материалов. Однако до сих пор не разработаны методы получения наноносителей на основе декстрана, которые бы позволяли избегать использование масляных или органических дисперсионных сред в технологии получения. Большинство имеющихся технологий диспергирования раствора декстрана предусматривает стадии очистки полученных гелей от органических растворителей, несмешивающихся с водой, таких как хлороформ и углеводороды, что сильно осложняет технологию.

В настоящей работе предпринята попытка получения микро- и нанокорпускулярных носителей гелевого типа на основе декстрана, сшитого 1,4-бутандиол диглицидиловым эфиром, с использованием в качестве дисперсионной среды водного раствора поливинилпирролидона. Такая система не содержит ни органических растворителей, ни масел, несмешивающихся с водным раствором декстрана. Микрофазное разделение основано на известном факте несовместимости водных растворов полимеров друг с другом. Образующиеся сшитые частицы набухают, но не растворяются в воде и содержат остаток эпоксидных групп, способных связываться с широким кругом биологически активных соединений. В качестве которых в настоящей работе использовали антибиотики ванкомицин и амикацин.

Сформированная суспензия гелевых микро- и нанокорпускулярных носителей имеет бимодальное распределение по размерам и содержит по данным динамического рассеивания света частицы размеров 60-100 нм и 100-250 нм.

Список литературы

[1] T.S. Seregina, I.V.Shelomentsev, E.G.Krivoborodov et al. // Biomacromol. 2024, 25(7).

PET-RAFT полимеризация метилметакрилата в присутствии диоксида титана и полимерных композиционных материалов на его основе

Краснова В.В., Власова А.О., Саломатина Е.В., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: krasnoovavera.q@mail.ru

В фотоиндуцированной полимеризации с переносом электрона/энергии с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (PET-RAFT) агент обратимой передачи цепи (RAFT-агент) выступает как в роли агента передачи цепи, так и в роли инициатора, вступая во взаимодействие с фотокатализатором. В данной работе фотокатализатором является порошкообразный диоксид титана, а также композиционные материалы различного состава, содержащие наноразмерные частицы диоксида титана, легированные диоксидом циркония, в полимерной матрице, сформированной гидроксиэтиметакрилатом (ГЭМ) и гидроксипропилметакрилатом (ГПМ). Введение в состав композита диоксида циркония позволяет снизить ширину запрещенной зоны (ШЗЗ), присущей TiO_2, с 3,35 до 1,8 эВ. В качестве RAFT-агента выбрана 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА).

Целью данной работы является исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии диоксида титана и полимерных композиционных материалов на его основе. Полимеризация проводилась, как в УФ-области (315-400 нм), так и в видимой области спектра (510-530 нм). Зависимость конверсии в полулогарифмических координатах от времени имеет линейный характер в обоих случаях, что свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации, однако вид зависимостей практически не отличается для композитов различного состава (Рис. 1). Скорость же процесса остается неизменной по мере смещения в видимую область спектра, что позволяет не ограничиваться УФ-областью и проводить полимеризацию в более мягких условиях.

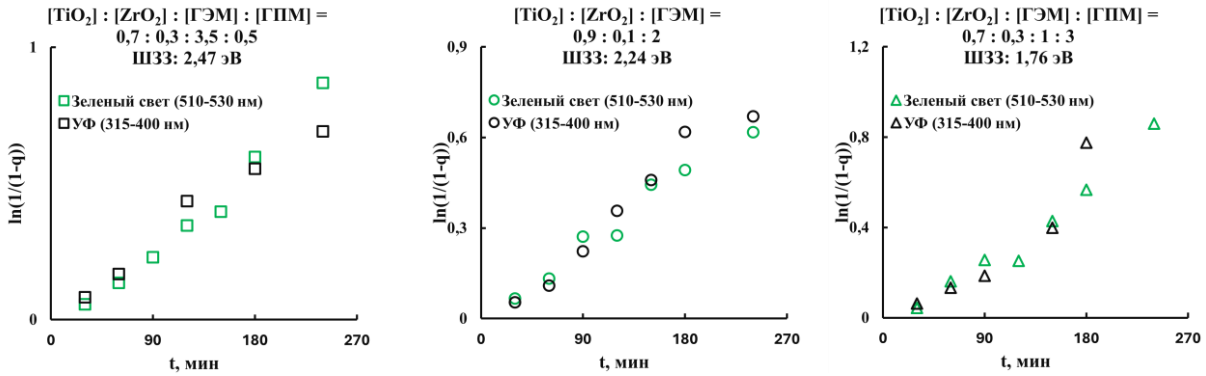


Рис. 1. Кинетические зависимости в полулогарифмических координатах

Фотополимеризация метилметакрилата с участием феназиновых красителей: роль природы растворителя

Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

В настоящее время проявляется огромный интерес к методам полимеризации с обратимой дезактивацией растущей цепи, которые связаны с использованием облучения [1]. Особое внимание уделяется способам регулирования характеристик полимеров с применением органических катализаторов.

Целью работы стало сравнение влияния природы растворителя на кинетические закономерности фотополимеризации метилметакрилата (ММА) и молекулярно-массовые характеристики полиММА с использованием 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина (НК-0). Данный краситель является продуктом превращений нейтрального красного (НК) в условиях Metal Free ATRP [2]. В роли инициатора использовался *трет*-бутилбромид (ТББ). Синтез проводили в диоксане (ДО), ацетонитриле (АЦН) и диметилсульфоксиде (ДМСО) без удаления кислорода из реакционной среды.

ПолиММА, образующийся при облучении только в присутствии ТББ, отличается невысокими выходами и полимодальным молекулярно-массовым распределением. При использовании ТББ в сочетании с НК и в ДО, и в ДМСО полимеризация проходит до предельных конверсий. Полимодальность образцов при этом сохраняется. Облучение ММА в присутствии НК с ТББ и Bu_3N вне зависимости от природы растворителя позволяет получать полиММА с линейно возрастающей среднечисленной молекулярной массой (M_n). В случае ДМСО при этом наблюдается снижение коэффициентов полидисперсности (Đ) до ~ 1.5.

Установлено, что сочетание НК-0 с ТББ позволяет получить полиММА в каждом из растворителей. При синтезе в ДО значения M_n образцов по ходу процесса не изменялись. В ДМСО наблюдался линейный рост M_n с конверсией мономера, однако полидисперсность образцов также увеличивалась. Использование НК-0 с ТББ и Bu_3N способствует линейному росту M_n с увеличением конверсии вне зависимости от полярности растворителя.

Характеристики полиММА, получаемого при облучении в присутствии ТББ с НК-0 / Bu_3N и НК / Bu_3N в АЦ, совпадают.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №25-13-00029).

Список литературы

[1]. Corbin D.A., Miyake G.M. // Chemical Reviews. 2022. V. 122. P. 1830-1874.
[2]. Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F. // Polymer Science. 2023. V. 65B. P. 398-408.

Разработка тест-системы для оценки антимикробной активности нейтрофильных внеклеточных ловушек на основе полимерных микросфер

Липатникова А.А.[1,2], Филатова Е.С.[1], Басырева Л.Ю.[2], Грицкова И.А.[1], Гусев С.А.[2]
[1]*РТУ МИРЭА, Москва, Россия*
[2] *«Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. академика Ю.М. Лопухина Федерального медико-биологического агентства России», Москва, Россия*
E-mail: nastya_lip_2002@mail.ru

Одним из ключевых направлений в медицине является использование полимерных микросфер для создания диагностических тест-систем [1].

В данном исследовании полимерные микросферы (ПМС) использовали для изучения бактерицидной активности нейтрофильных внеклеточных ловушек (НВЛ) цельной крови, которые образуются нейтрофилами, представляющими собой клеточное звено врожденного иммунитета [2].

Цель работы: разработка тест-системы для оценки бактерицидной активности НВЛ цельной крови здоровых добровольцев на основе функциональных полимерных микросфер с диаметром 140 мкм.

Многостадийной затравочной полимеризацией были синтезированы полимерные микросферы с диаметром 140 мкм. Затем ПМС модифицировали для получения аминогрупп и карбоксильных групп на поверхности. Эти два типа функциональных ПМС использовали для разработки тест–системы.

После предварительной обработки образцов крови НВЛ сорбировали на поверхность каждого типа ПМС и оценивали влияние на скорость роста бактерий E.coli, полученных из материала, взятого у пациента с болезнью Крона. Скорость роста бактерий контролировали по увеличению количества ДНК. Контролем служили ПМС без предварительной сорбции НВЛ и суспензия E.coli без добавления ПМС.

Результаты. Оказалось, ПМС без сорбированных НВЛ не влияют на скорость роста бактерий. Оба типа НВЛ здоровых добровольцев тормозят рост E.coli на 50% по сравнению к контролем.

В ходе работы можно сделать вывод, что предложенная тест-система может быть использована для оценки антимикробной активности НВЛ цельной крови у пациентов с различными заболеваниями, в патогенезе которых существенную роль играет бактериальная инфекция.

Список литературы

[1] И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов, Я.М. Станишевский. // Вестник МИТХТ. – Москва, 2006.
[2] Е. В. Войнова, Л. Ю. Басырева, А. А. Сиваев, С. А. Гусев, И. А. Грицкова, С. Н. Чвалун. // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т.16, № 1, - С. 118-124.

Изучение физико-механических свойств модифицированных полимеров на основе трифункционального эпоксидного олигомера

Любимов П.И., Лукашов Н.И., Корохин Р.А., Горбунова И.Ю.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: petya.lyubimov01@mail.ru

Эпоксидные полимеры широко распространены в промышленности в качестве матриц для полимерных композиционных материалов. Наиболее широким температурным диапазоном эксплуатации характеризуются композиционные материалы с матрицами на основе полифункциональных эпоксидных олигомеров. Однако такие матрицы характеризуются низкими значениями трещиностойкости и ударной вязкости. С целью повышения физико-механических характеристик такие матрицы модифицируют активными разбавителями и жесткоцепными термопластами.

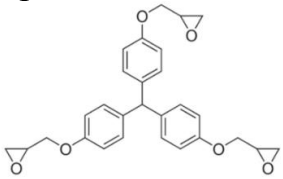


Рис. 1. Структурная формула исследуемого трёхфункционального эпоксидного олигомерамарки Tactix-742 (Hunstman)

В работе был изучен ряд свойств модифицированных эпоксидных полимеров, таких как прочность при изгибе, трещинностойкость и температура стеклования по ДМА. Так же для стеклопластиков на основе таких матриц были определены трещиностойкость и прочность при изгибе.

Увеличение термопластичного модификатора в смесевом эпоксидном олигомере приводит к монотонному росту большинства физико-механических свойст. Наибольший прирост наблюдается для трещиностойкости.

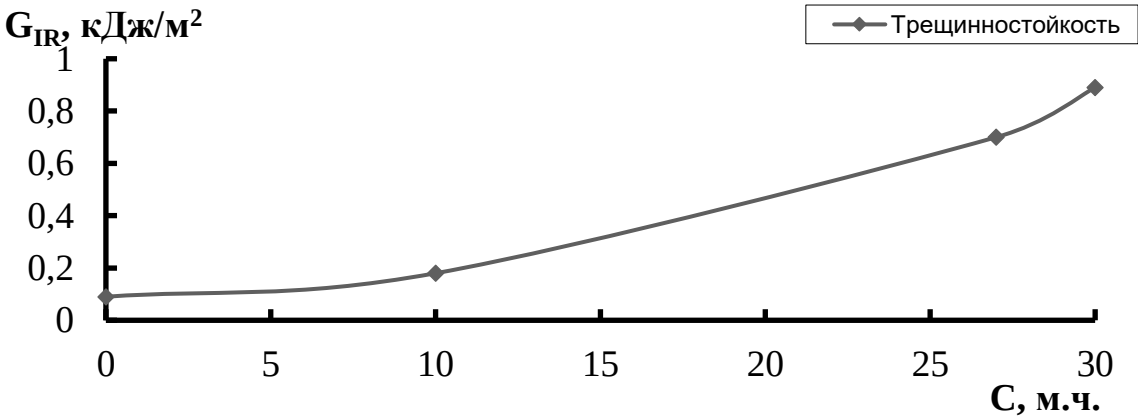


Рис. 2. График зависимости трещинностойкости полимерной матрицы состава Tactix - 75 м.ч. ЭД-20 - 25 м.ч. от содержания ПСК-1

Трехкомпонентные йодофоры на основе биосовместимых полимеров

Малык Б.В.[1,2], Хавпачев М.А.[2]
[1]*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
E-mail: bogdanamalyk@yandex.ru

Среди биоразлагаемых полимеров полилактид – термопластичный сложный полиэфир алифатического ряда – занимает особое место. Привлекательность полилактида заключается в том, что сырьем для его производства являются ежегодно возобновляемые биоресурсы. Однако полиэфир обладает некоторыми недостатками, ограничивающими его применение в различных областях, в частности, в медицине – это низкая ударная вязкость, отсутствие биоактивных свойств и длительный срок разложения. В этой связи, разработка подходов к созданию функциональных материалов на основе полилактида с необходимым уровнем механических свойств и прогнозируемыми сроками разложения является актуальной задачей.

В данной работе для получения материалов с биологической активностью и прогнозируемыми сроками разложения предложено использовать йодофоры (комплексы различных полимеров с йодом) в качестве функциональных добавок для полилактида. Трехкомпонентные йодофоры состава полилактид/поливиниловый спирт/йод (ПЛ/ПВС/йод) или полилактид/поли-N-винилпирролидон/йод (ПЛ/ПВП/йод) готовили в виде пленок и волокон методом классического крейзинга без применения веществ-компатибилизаторов. Установлено, что полученные материалы обладают высокой прочностью. Результаты микробиологических испытаний показали, что все йодсодержащие образцы проявляют антимикробную активность в отношении культур *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* – диаметр зоны задержки роста микроорганизмов составил 3-7 мм. Обнаружено, что в процессе выдерживания йодофоров в модельной среде PBS (10 мМ Na_2HPO_4 + 0.15 М NaCl, pH 7.4±0.1, температура 37 °C) в течение 8 недель происходит постепенное вымывание из них слабо связанного йода (ПЛ/йод) к концу 3 недели с сохранением в объеме изделий зон с комплексом (ПВС/йод или ПВП/йод).

Ранее в работе [1] авторы установили, что молекулярный йод ускоряет разложение полилактида. Таким образом, создание трехкомпонентных йодофоров ПЛ/ПВС/йод или ПЛ/ПВП/йод методом крейзинга может выступать в качестве эффективного подхода к регулированию скорости разложения полилактида за счет возможности изменения в них количественного соотношения «слабо связанный йод/прочно связанный йод».

Список литературы

[1] Khavpachev M., Trofimchuk E., et al. // Macromol. Mater. Eng. 2020. V. 305. P. 2000163

Привитые амфифильные гребнеобразные сополимеры на основе карбоксиметилцеллюлозы и этил-2-цианоакрилата

Малышев А.М.[1], Серегина Т.С.[1], Коростелева Д.А.[1], Сульповар М.Л.[1], Ванюшенкова А.А.[1].

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

E-mail: et-spr@yandex.ru

Амфифильные полимеры – класс полимеров, имеющих в своём составе как гидрофобные, так и гидрофильные части, что определяет их способность к самоорганизации в растворе и взаимодействию с мембранами клеток. Подобные полимеры могут быть использованы, например, в качестве агентов трансфекции, обеспечивающих доставку м-РНК и ДНК внутрь эукариотических клеток.

В недавнем прошлом получены и описаны первые представители амфифильных сополимеров цианоакрилатного типа на основе клинического кровезаменителя – Полиглюкина [1]. Целью настоящего исследования является синтез сополимеров на основе других полисахаридов, что позволит расширить возможности выбора агентов трансфекции, обладающих самой разнообразной устойчивостью к ферментативному гидролизу внутри организма и возможностями взаимодействия с целевыми рецепторами на поверхности клеток. Исследование посвящено синтезу привитых сополимеров карбоксиметилцеллюлозы (Blanose 7MF) и этил-2-цианоакрилата (Циакрин-ЭО).

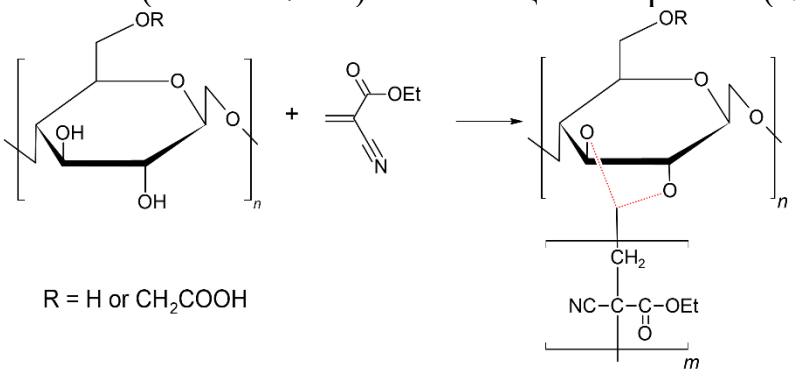


Рис. 1. Схема реакции получения привитого сополимера КМЦ и этил-2-цианоакрилата.

Полученные полимеры были охарактеризованы с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Строение образующихся гребнеобразных макромолекул охарактеризовано с использованием MALDI-ToF масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] V. Dyatlov, T. Seregina, I. Derevnin et al. // Mendeleev Communications. 2024. Т. 34, № 6. С. 881–883.

Биосовместимые термопластичные композиции на основе блок-сополимера хитозана и поликапролактона

Мальцева Е.А.[1], Леднев И.Р., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: katringwerty2002@gmail.com

Актуальность темы исследования связана с необходимостью разработки и создания полимерных материалов пригодных для использования в качестве матриксов для регенеративной медицины.

Известно значительное количество работ, посвященных материалам на основе полилактида и/или поликапролактона и хитозана. Данные полимеры являются перспективным сочетанием для создания биодеградируемых материалов, удачно совмещая свойства синтетического и природного полимеров. Базовая идея заключается в том, что полилактид и/или поликапролактон удобны с технологической точки зрения, поскольку материалы на его основе имеют высокие механические характеристики и являются термопластичными, но высокая гидрофобность и низкая клеточная адгезия ограничивают применение для решения ряда медицинских задач, что может решить введение хитозана при комбинировании в одном материале.

В качестве синтетического полимера был взят поликапролактон, поскольку его температура экструзии (T_m = 60 °C) значительно ниже, чем у полилактида (T_m = 170-180 °C), как следствие хитозан в составе композиции не будет подвергаться термической деструкции. Нами была проведена сополимеризация в объеме с использованием ультразвукового воздействия. Для совмещения хитозана с поликапролактоном их растворяли в диметилсульфоксиде и подвергали ультразвуковой обработке на частоте 22 кГц, при мощности излучения 2000 Вт в течение 30 мин при T = 25°C. Из приготовленного раствора получали пленки методом полива на тефлоновую подложку и сушили до постоянной массы при T = 65°C. Блок-сополимеры поликапролактона и хитозана были получены в растворе смеси гомополимеров с использованием ультразвука. Для того, чтобы совместить хитозан с поликапролактоном, их растворяли в диметилсульфоксиде и хлороформе соответственно. Затем оба раствора смешивали и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут при температуре 25 °C. Из полученного раствора методом полива были получены плёнки, которые затем высушивали до постоянной массы при температуре 70 °C. После этого были исследованы их механические, структурные, теплофизические и биологические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (соглашение № 23-74-10069)

Гидролитическое разложение линейных и разветвленных блок-сополимеров этиленоксида и лактида на межфазных границах при варьировании состава субфазы

Микушева А.Д.[1], Пучкова Ю.А.[2], Пучков А.А.[2], Малахова Ю.Н.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: nastasia-98@yandex.ru

Одними из наиболее перспективных биоассимилирующих полимеров, на основе которых разрабатывают умные материалы, являются полиэфиры, включающие гомо- и сополимеры гликолида, лактида и ε-капролактона. Молекулярная масса и топология имеют решающее значение для разложения полиэфиров, что создает возможности для получения материалов с определенным сроком службы. Биодеградация полиэфиров происходит вследствие химического или ферментативного гидролиза сложноэфирной связи, что приводит к снижению молекулярной массы и, в конечном итоге, к образованию низкомолекулярных продуктов. При изучении гидролитического разложения полиэфиров в ленгмюровских слоях на границе раздела жидкость-воздух обеспечивается быстрый доступ воды и катализирующих гидролиз протонов, гидроксил-ионов, ферментов непосредственно к макромолекулам.

Цель работы: изучение формирования и гидролитического разложения ленгмюровских монослоев линейных и разветвленных блок-сополимеров этиленоксида и L-лактида на поверхности жидкой субфазы при варьировании её состава: вода, водные растворы кислот, щелочей.

Ленгмюровские монослои были сформированы и исследованы на термостатируемых при 20 °C установках MinitroughExtended и Minitrough с датчиками для измерения поверхностного давления и потенциала, микроскопом под углом Брюстера. Были выполнены изотермические (сжатие-расширение с постоянной скоростью) и изобарические (поддержание во времени заданного поверхностного давления в сжатом монослое) эксперименты.

Было обнаружено, что увеличение длины лактидного блока приводит к смещению изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала в сторону увеличения площадей на молекулу и повышению поверхностного давления на плато в области фазового перехода из жидкорасширенного в жидкоконденсированное состояние. Было установлено, что сдвиг pH водных растворов в сильнокислотную или в сильнощелочную области увеличивает скорость гидролитического разложения линейных и разветвленных блок-сополимеров этиленоксида с лактидом в ленгмюровских слоях.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования ресурсных центров.

Полимер-носители лекарств гребнеобразного типа на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы

Мясникова М.Е.[1], Костандян Е.С.[1], Серегина Т.С.[1], Колесникова И.С.[1], Дятлов В.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: marymyasnikova2002@mail.ru

Современные представления о полимере-носителе лекарств для таргетной внутриклеточной доставки предусматривает наличие двух основных функций: во-первых, он должен иметь в своём составе реакционный сайт для связывания физиологически активного вещества, а кроме того функциональные группы, обеспечивающие селективное взаимодействие с клеткой-мишенью. [1]

Предметом настоящего исследования был синтез диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, имеющей в основной цепи оксиленные звенья, способные связываться с лекарственными веществами, содержащими реакционноспособные аминогруппы. Кроме этого, в структуру носителя вводили привитые полимерные цепи полиэтил-2-цианоакрилата, обеспечивающие взаимодействие гребнеобразного полимера с плазмолеммой эукариотических клеток. [2]

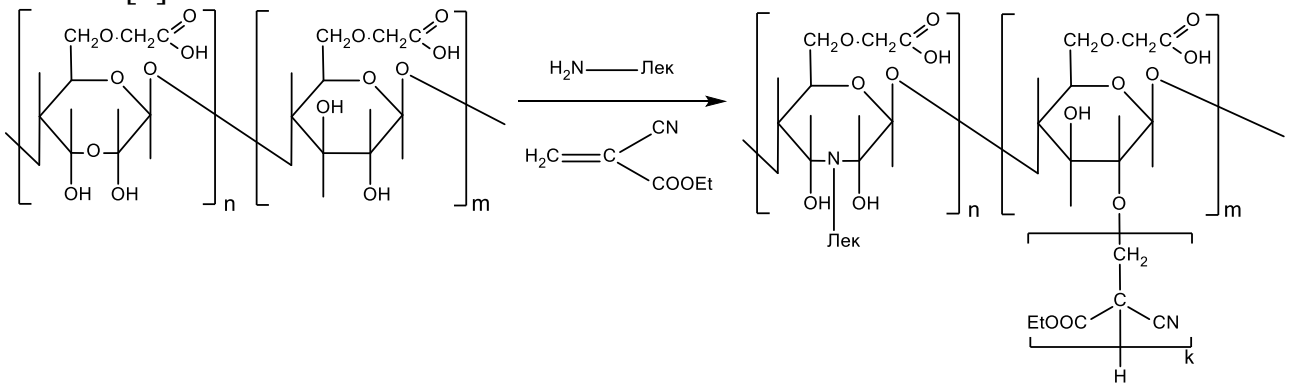


Рис. 1. Связывание диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы с лекарственными веществами и полиэтил-2-цианоакрилатом.

Химическое строение полимера-носителя изучали с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЯМР ^{13}C спектроскопии и химических методов исследования. Имеющийся сайт связывания позволяет присоединять к полимеру-носителю и обеспечивать внутриклеточный транспорт широкого спектра физиологически активных соединений, включая плазмиды и мРНК, используемые при создании вакцины.

Список литературы

[1] Luss A. // Biomacromolecules, 2023, vol. 24, no. 12, pp. 5666-5677.
[2] Dyatlov V. // Mendeleev Communications, 2024, vol. 34, no. 6, pp. 881-883.

Сравнительная характеристика вещественного состава продуктов термолиза смол в различных условиях

Нальгиева Х.В., Копытов М.А.
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН), Томск, Россия
E-mail: nalgieva.1997@gmail.com

Наличие в тяжелом углеводородном сырье высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) усложняет переработку традиционными методами за счет повышенного содержания в них гетероатомов (S, N, O), большой молекулярной массы и высокой степени конденсации. Одним из подходов по переработке такого сырья является использование сверхкритической воды (СКВ) [1].

В данной работе были проведены термолизы смол. При термическом крекинге смол наблюдаем высокий выход твердых продуктов (рис. 1) [2]. Проведение термолиза в СКВ замедляет коксообразование. Это обусловлено замедлением конверсии исходных смол, содержание которых в 4 раза больше по сравнению с термическим крекингом. Вследствие этого, также снижается выход масел и газа. В присутствии каталитической добавки (трис-ацетилацетонат железа (III)) в среде СКВ ($СКВ+Fe_xO_y$) наблюдается увеличение выхода кокса (12,7 % мас.) по сравнению с экспериментом в СКВ. Возможно это связано с вовлечением большего количества смол в реакции крекинга, на что указывает снижение содержания смол 34,1 до 22,1% мас. Выход масел увеличивается с 51,1 до 54,7% мас.

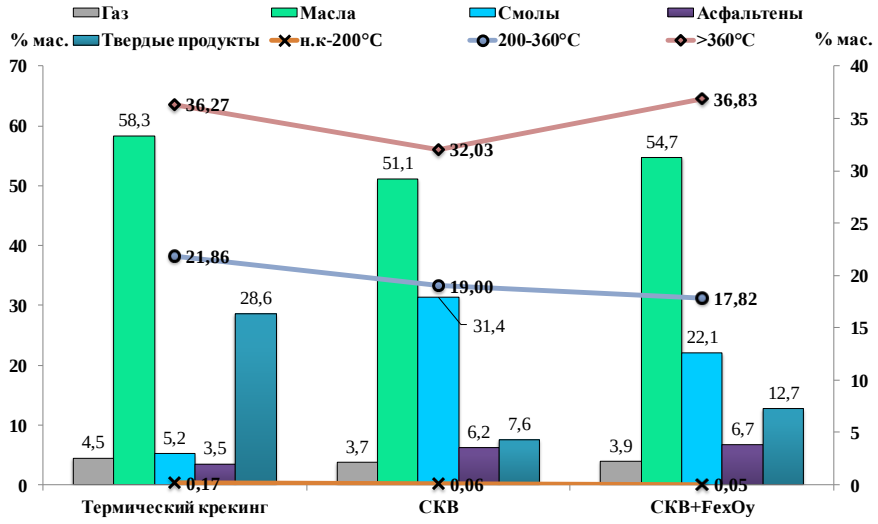


Рис. 1. Состав продуктов крекинга смол.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWRN-2021-0005).

Список литературы

[1] Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. // Химия твердого топлива. 2023. № 2-3. С. 99-106.
[2] Нальгиева Х.В., Копытов М.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023.Т.66. С. 25-31.

Оптимизация технологии производства полидиметилсилана на твёрдом носителе

Паращенко Н.М.[1], Лыженков З.А.[2], Головко Д.С.[3], Матвеев В.С.[4], Тупиков А.С.[5]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: nikita.parashchenko1@mail.ru

В настоящее время полидиметилсилан (ПДМС) представляет особый интерес, поскольку находит применение в производстве термостойких композиционных материалов. Наиболее известным методом получения полидиметилсилана является взаимодействие металлического натрия с диметилдихлорсиланом по реакции Вюрца в среде органического растворителя при температуре 90-200 °С. [1] Однако данный метод несёт повышенную пожароопасность ввиду использования легковоспламеняющихся жидкостей.

Альтернативная технология производства ПДМС подразумевает предварительное нанесение расплавленного металлического натрия на водорастворимый твёрдый носитель и подвержена влиянию большого количества факторов. Она обеспечивает повышенную безопасность синтеза и имеет практическое значение для внедрения в промышленность.

Данная работа посвящена изучению влияния температуры и соотношения реагентов на синтез полидиметилсилана с использованием твёрдого носителя (хлорид натрия). Реакции проводились в формате однофакторного эксперимента при давлении 3 атм и варьировании температуры и соотношения реагентов.

В результате данной работы с целью оптимизации синтеза были найдены оптимальные значения температуры и соотношения металлического натрия к диметилдихлорсилана, при которых достигается наибольший выход полидиметилсилана (табл. 1).

Таблица 1. Результаты экспериментов

№	Температура, °С	Мольный избыток натрия к мономеру	Масса смеси до реакции, г	Масса смеси после реакции, г	Выход полидиметилсилана, г (%)
1	40	1	168,3	166,2	2,1 (57,8)
2	60	2	168,9	167,4	2,8 (84,7)
3	70	3	178,8	178,1	3,5 (93,6)
4	80	4	165,4	165,0	3,8 (90,1)
5	100	5	170,8	170,5	3,9 (76,4)

Список литературы

[1] Семенов В. В. Получение, свойства и применение олигомерных и полимерных органосиланов //Успехи химии. 2011. Т. 80. №. 4. С. 335-361.

Гидрогели сульфатированной наноцеллюлозы морских водорослей

Паршина А.Э.[1,2], Красиков В.Д.[1], Боголицын К.Г.[2], Еремин А.В.[1]
[1]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*
E-mail: a.parshina@narfu.ru

Гидрогели являются группой материалов, широко используемых во многих областях: от медицины и косметологии до сельского хозяйства, электротехники и мн. др. Как правило, их основу составляют гидрофильные полимеры природного и синтетического происхождения, среди которых особенно интересны биосовместимые материалы на основе полисахаридов, в частности, наноцеллюлоз. В рамках данной работы предложена методология получения нанокристаллической α-целлюлозы из альтернативного сырья – морских бурых водорослей, которая после сульфатирования приобретает высокую стабильность гидрогеля. Помимо этого, внедрение сульфатных групп придает гепариноподобные свойства исследуемым материалам, что может быть использовано для создания медицинских противоспаечных препаратов. В рамках данного исследования были модифицированы нанокристаллическая β-целлюлоза из хлопка (НКЦ-Х) и морских водорослей (НКЦ-В) системой сульфаминовая кислота/мочевина. Полученные образцы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, капиллярного электрофореза, элементного анализа и динамического светорассеяния. Отмечено, что с ростом содержания кислоты в системе (от 1 до 3 моль на 1 моль НКЦ) возрастает степень сульфатирования с максимальным содержанием серы до 3.2 % (НКЦ-В) и 2.7 % (НКЦ-Х). Присутствие сульфатных групп в структуре целлюлозы определяет отрицательный заряд поверхности частиц, который возрастает по мере роста степени сульфатирования. Высокий отрицательный заряд (до -60 мВ) определяет хорошую агрегативную устойчивость суспензий и гелей модифицированной нанокристаллической целлюлозы. НКЦ-В способна формировать практически прозрачные малоподвижные гели при концентрации 2%масс. При концентрации 5%масс НКЦ-В обладает морфологией твердых гелей. При этом сульфатированные образцы НКЦ-Х не демонстрируют подобных качеств, что, вероятно, определяется различиями в системе внутри- и межмолекулярных водородных связей.

По предварительным данным, образцы сульфатированных НКЦ-В и НКЦ-Х демонстрируют хорошую антикоагулянтную активность, что перспективно для создания гидрогелевых биосовместимых и биоразлагаемых матриц широкого спектра фармпрепаратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 124013000730-3 «Полимеры для биомедицины»).

Прочные и термостойкие композиционные материалы на основе пенополиимидов

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Юдин В.Е.
Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: konstantin.polotn@gmail.com

Получение легких материалов, обладающих при этом высокой прочностью и термостойкостью, является одной из наиболее актуальных проблем в таких областях, как авиа- и судостроение. Одним таких классов материалов являются полимерные композиционные материалы. Лидирующее место среди них занимают полимерные композиты на основе непрерывных углеродных или органических волокон и термостойких полимерных связующих.

В данной работе получены композиционные материалы с применением полиимидных связующих на основе ароматических диаминов: 4,4’-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и 4,4’-диаминодфенилметана (ДАДФМ) ацилированных диангидридами 3,3’,4,4’-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) и 3,3’,4,4’-бензофенонтетракарбоновой кислот (БЗФ). Форполимерные продукты взаимодействия диаминов и диангидридов в виде тонкодисперсных порошков наносили на нетканое полиимидное волокно «Аримид-Т» и каландрировали при температуре 100-120°С. Полученные препреги в металлической форме помещали между пластинами нагретого до 220°С пресса для проведения имидизации связующего. Выделяющиеся при этом газообразные продукты реакции (вода и этанол) приводят к образованию пористой структуры композита.

Плотность полученных пенокомпозитов составляет 200-300 кг/м^3, разрушающее напряжение при изгибе составляет 7,6-12,6 МПа, модуль упругости при изгибе составляет 147-298 МПа. Индекс термостойкости τ_5 (соответствующий 5% потере массы образца и началу термодеструкции) для полученных образцов составляет 550-586°С. Таким образом, полученные пенокомпозиты обрадуют высокими механическими характеристиками и термостойкостью при низкой плотности, и являются перспективными для применения в авиа- и судостроении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-20001) и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

Получение частиц диблок-сополимера метилметакрилата и N,N-диметиламиноэтилметакрилата эмульсионной полимеризацией

Пономарева Д.А.[1], Каманцева А.С.[1], Серхачева Н.С.[1], Прокопов Н.И.[1], Черникова Е.В.[2]

[1] *МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: d89169750510@yandex.ru

Во многих областях техники и технологии востребованы полимерные частицы с положительным зарядом на поверхности. Получить такие частицы можно гетерофазной полимеризацией, где в качестве стабилизатора используют полимер или сополимер катионной природы. Поли(N,N-диметиламиноэтилметакрилат) (ПДМАЭМА) – катионный полимер широкого спектра применения, который часто используют как стабилизатор. ПДМАЭМА относят к pH-чувствительным полимерам, которым свойственны конформационные переходы с изменением pH.

Настоящая работа посвящена получению частиц эмульсионной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии сополимера N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и метилакрилата (МА) (5 % мольн.) с тритиокарбонатной группой на конце цепи (M_n ~ 15300, M_w/M_n ~ 1.39), полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи [1]. Полимеризацию инициировали динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) (1 % масс.), 70 °C. Объемное соотношение фаз ММА:вода составило 1:10. Существенное влияние на скорость полимеризации оказало pH, т.е. конформация ДМАЭМА (рис. 1).

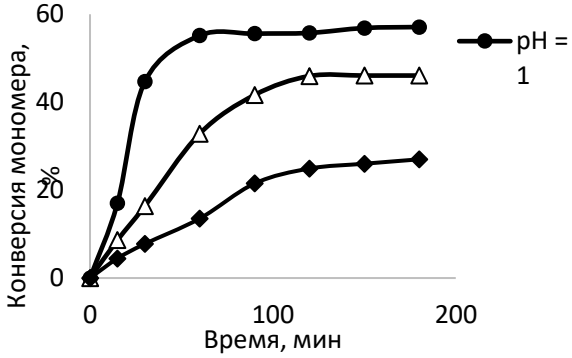


Рис. 1. График зависимости конверсии ММА от времени при различном pH.

При более низких pH звенья ДМАЭМА более развернуты, что обеспечивает более легкое попадание радикалов в частицу. Средний диаметр полученных частиц составил 280-310 нм.

Список литературы

[1] Plutalova A.V., Serkhacheva N.S., Toms R.V., Prokopov N.I., Bogdanova Yu. G., Lysenko E.A., Chernikova E.V. // Polymer Science, Series A. 2024.

Трехмерные матрицы на основе привитых сополимеров коллаген-пектин-полиакрилат с использованием фотокатализатора RbTe1.5W0.5O6

Продаевич В.В., Семенычева Л.Л., Сулейманов Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

Гидрогель представляет собой трехмерную сетку, образованную путем сшивания полимерных цепей. Эта трехмерная структура может удерживать большое количество жидкости благодаря гибкости цепи и совместимости между твердой сетью и жидкостью [1]. Такие материалы перспективны в медицине и фармакологии. Сочетание в трехмерных структурах уникальных свойств природных полимеров и синтетических фрагментов структурирующих макромолекулы природных полимеров, перспективно для создания гибридных гидрогелиевых материалов. В данной работе гидрогели привитых полимеров метилметакрилата/бутилакрилата на смесь трескового коллагена (ТК) и пектина были получены в ходе фотокатализа в присутствии сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ при облучении видимым светом. Характеристики продуктов синтеза были получены с помощью гель-проникающей хроматографии, элементного анализа, электронной микроскопии и биологических тестов на биоцидность.

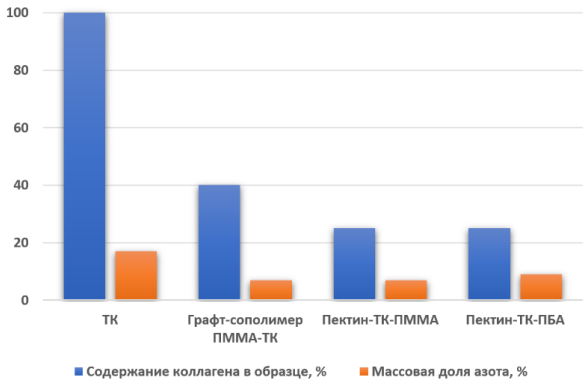


Рис. 1. Содержание азота и коллагена в пробах по данным элементного анализа.

Было установлено, что содержание коллагена в образцах составляет менее 40% (рис. 1). Высушенные полимерные продукты содержат коллаген в количестве меньшем, чем в образце сополимера ПММА-тресковый коллаген. Это свидетельствует о содержании в нем пектина.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0024) на оборудовании Центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии»

Список литературы

[1] Slavutsky A.M., Bertuzzi M.A. // Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 123. P. 784-791.

Влияние поверхностно-активных веществ на динамические поверхностные свойства растворов фиброина шелка

Рафикова А.Р., Ротанова К.Ю., Миляева О.Ю.
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: st068232@student.spbu.ru

Смеси на основе белков и поверхностно-активных веществ (ПАВ) находят свое широкое применение для пищевой промышленности и медицинских целей. Во многих таких системах важную роль играет образование протяженных поверхностных слоев. Однако большинство работ основано на исследовании глобулярных белков, для которых показано, что основное действие ПАВ выражается в денатурации макромолекулы. Данная работа посвящена исследованию динамических свойств адсорбционных слоев смешанных систем фибриллярного белка фиброина шелка с додецилсульфатом натрия (SDS) и цетилтриметиламмоний бромидом (CTAB) на границе жидкость-газ и сравнению со смесью фиброина с денатурирующим агентом гидрохлоридом гуанидина (ГХГ). Применение методов дилатационной поверхностной реологии показало, что для смешанных систем фиброин-ГХГ влияние денатуранта проявляется при концентрациях свыше 0.5 М и выражается в уменьшении значений динамической поверхностной упругости относительно растворов чистого фиброина. Такой эффект может быть связан с частичным разрушением связанной структуры фиброина за счет уменьшения количества упорядоченных участков, в первую очередь β-слоев, придававших исходную высокую механическую прочность адсорбционному слою. В случае смешанных систем с SDS и CTAB эффект снижения динамической поверхностной упругости наблюдается уже при концентрациях $1*10^{-6}$ М. Можно предположить, что добавление ПАВ оказывает более комплексное, чем просто денатурирующее, действие на состояние белка в поверхностном слое. С одной стороны, конкурентная адсорбция может привести к включению молекул ПАВ в межфазный слой, что нарушает связанность поверхностной сети молекул фиброина. С другой стороны, наличие углеводородных цепочек в составе ПАВ способствует образованию комплексов с фиброином посредством гидрофобных взаимодействий. Повышенная гидрофильность таких агрегатов по сравнению с исходными молекулами фиброина снижает их поверхностную активность. В области домицеллярных концентраций добавление CTAB оказывает более сильное влияние, чем добавление SDS, вероятно из-за дополнительных электростатических взаимодействий. При концентрациях ПАВ свыше критической концентрации мицеллообразования свойства адсорбционных слоев смешанных систем оказываются близки к свойствам чистых растворов SDS и CTAB.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10021).

Ионная проводимость смесевых полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида

Ревенков А.Р., Климов В.В., Навроцкий А.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: Ar-rev1@mail.ru

В современном мире активно развивается отрасль электротранспорта, в котором вместо привычных двигателей внутреннего сгорания используются электрические двигатели. В таких типах транспорта длительность поездки зависит не от количества углеводородного топлива, а от емкости установленного в автомобиль химического источника тока – литий-ионного аккумулятора (ЛИА). Современные ЛИА обладают высокой ёмкостью, однако вопрос их безопасности остаётся открытым, так как при первом запуске на электродах формируются интерфейсные слои, склонные в дальнейшем к деградации, а также на аноде со временем образуются дендриты (комплексные соединения лития), способные при соприкосновении с катодом вызвать короткое замыкание. Перспективным решением данной проблемы является замена жидкого растворителя на полимерный, выступающий одновременно сепаратором и обеспечивающий транспорт ионов. Полимеры для таких электролитов должны содержать электроотрицательные группы, способные сольватировать соли лития и координировать его ионы. Кроме того, полимеры должны также быть аморфными и иметь низкую температуру стеклования (например, у ПЭО – 60℃). Однако недостатком твёрдых полимерных электролитов является их низкая ионная проводимость (10^{-6} См*см$^{-1}$) по сравнению с жидкими (10^{-2} См*см$^{-1}$). Решением данной проблемы является использование смесевых полимерных матриц, по предположению, обеспечивающих формирование сложных структур с межфазными границами, которые могут обеспечивать каналы для транспорта ионов лития. В данной работе нами исследованы полимерные смеси поливинилиденфторид-полиглицидилметакрилат (ПВДФ-ПГМА) и поливинилиденфторид-поли-2-гидроксиэтилметакрилат (ПВДФ-ПГЭМА). Опытным путём было установлено, что наилучшее массовое соотношение для пар ПВДФ-метакриловый полимер составило 75:25 масс. % Для каждой из данных смесей проведено исследование ионной проводимости в зависимости от содержания растворителя в процессе сушки пленок. Растворитель, выступающий в роли пластификатора, оказывает положительное воздействие на сольватацию солей лития и приводит к повышению ионной проводимости. На начальном этапе сушки образцов наблюдается линейное снижение ионной проводимости, но при содержании остаточного растворителя 20 масс. % значения ионной проводимости практически выходят на плато. В результате ионная проводимости твёрдых электролитов (ТПЭ, без растворителя или с незначительным его содержанием) составила до 10^{-4} См*см$^{-1}$, а для квази-твердых электролитов (содержание растворителя до 20 масс. %) до 10^{-3} См*см$^{-1}$.

Разработка модели процесса сополимеризации пропилена/этилена

Рожков Д.Е.[1], Кирьянова Ю.Д.[1], Каясова У.О.[1], Тарасов И.В.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: rozhkov.d.e@mail.ru

Снижение себестоимости и повышение упруго-прочностных характеристик полимерных материалов на производстве напрямую зависит от скорости и качества обработки постоянно поступающих технологических данных. Для повышения качества обработки данных и оптимизации технологических процессов все чаще используются методы математического моделирования.

Цифровое моделирования технологических процессов производства полипропилена предполагает создание строгих математических моделей, основанных как на физико-химических принципах технологических процессов, так и на эмпирических закономерностях.

В качестве основы для получения цифровой модели была выбрана технология Spheripol. Наилучшее согласование теплофизических свойств и фазовых равновесий было достигнуто с использованием уравнения состояния PC-SAFT. В результате работы были определены ключевые реакции, участвующие в системе, подобраны кинетические константы, описывающие основные технологические параметры: производительность установки, среднечисловая молекулярная масса, индекс полидисперсности и доля атактики. [1]

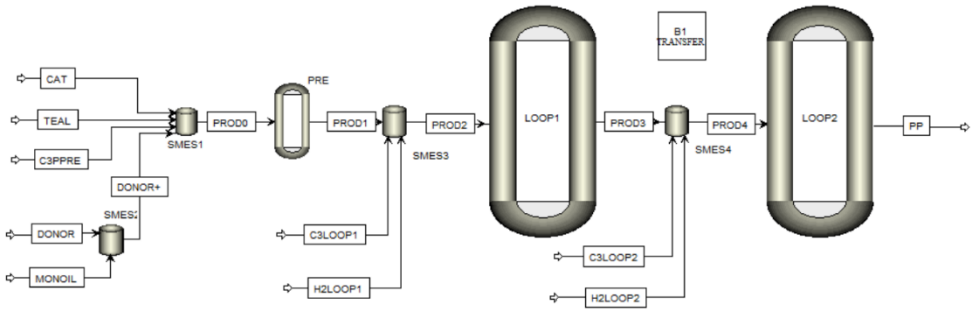


Рис. 1. Компьютерная модель технологии Spheripol.

Таблица 1. Результаты измерений.

Технологический параметр	Подбираемые данные	Расчетные данные
Производительность, кг/ч	72250	72273
MWN	40173	40169
MWW	320780	320583
PDI	7,98	7,97
Доля атактики	0,0460	0,0459

Список литературы

[1] Niket Sharma and Y.A.Liu // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019, 58, 31, 14209-14226.

Гетероцен катализируемая полимеризация/олигомеризация α-олефинов с полярными виниловыми мономерами

Садртдинова Г.И.[1,2], Овчинникова В.И.[1,3], Ивченко П.В.[1,3]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия*
[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: sadrtdinova2001@bk.ru

Полиолефины, и другие поли-α-олефиновые продукты, несмотря на широкий спектр физико-механических характеристик обладают рядом недостатков: плохой совместимости с инженерными пластиками, неорганическими наполнителями и высокой устойчивости к биоразложению. Использование полярных виниловых мономеров в сополимеризации с α-олефинами способно устранить данные недостатки и позволит получать сополимеры с улучшенной функциональностью. Поиск эффективных каталитических решений для сополимеризации α-олефинов с полярными мономерами – актуальная и нетривиальная научная проблема. Нам удалось решить эту проблему, используя гетероценовые катализаторы (рис. 1).

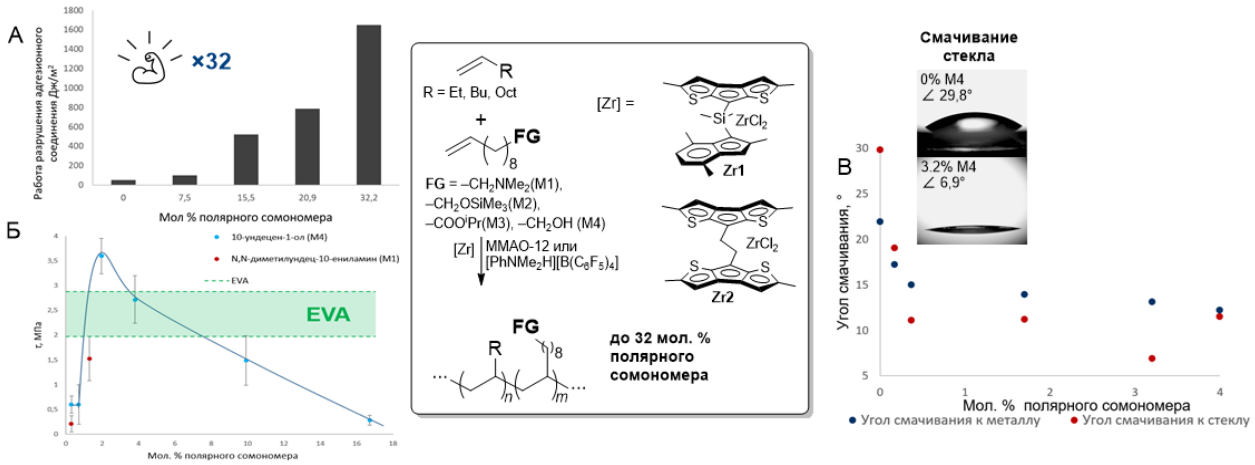


Рис. 1.А. Значения работы разрушения адгезионного соединения для сополимеров гексена-1 с **M4** Б. График зависимости напряжения разрушения адгезионного соединения для сополимеров бутена-1 с **M1** и **M4**. В. Углы смачивания для соолигомеров децена-1 с **M4**

Были получены сополимеры гексена-1, бутена-1, соолигомеры децена-1 с полярными виниловыми мономерами и охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР, ГПХ и ДСК [1]. Впервые изучены смачиваемость, реологические и адгезионные свойства данных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-43-20016).

Список литературы

[1] Sadrtdinova G. I., Ovchinnikova V. I., Komarov P. D., Ilyin S. O., Vinogradov A. A., Vinogradov A. A., Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. // Pet. Chem. 2024.

Получение и свойства композитов на основе полисахаридов, наполненных биоактивными добавками

Труш Е.Н., Крюк Т.В., Сиверский А.В., Романенко Н.А., Хавпачев М.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, Донецк, Россия
E-mail: trush.chem@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры с заданными свойствами привлекают внимание ученых по всему миру в связи с уменьшением потребления материалов, полученных из нефти и газа. Введение в полисахаридные композиции наночастиц (НЧ) диоксида титана позволит создавать полимерные пленочные материалы, обладающие улучшенными механическими, барьерными свойствами и антимикробной способностью. Цель работы – разработка методики получения пленок на основе крахмала и карбоксиметилцеллюлозы с НЧ TiO_2. Равномерное распределение наноразмерных частиц TiO_2 в полимерной композиции было достигнуто при использовании золь-гель технологии с последующей стабилизацией продукта гидролиза тетраизопропоксида титана (прекурсор) в матрице растворимого крахмала [1]. Введение сополимера (карбоксиметилцеллюлозы), а также дополнительных компонентов, обеспечивающих прочность и эластичность пленок (поливинилового спирта, глицерина, лимонной кислоты), не вызвало агрегацию НЧ. Установлено, что фазовый состав синтезированных НЧ соответствует кристаллической фазе анатаза (рис.1); размер НЧ составляет от ~30–40 до ~150–200 нм (рис.2).

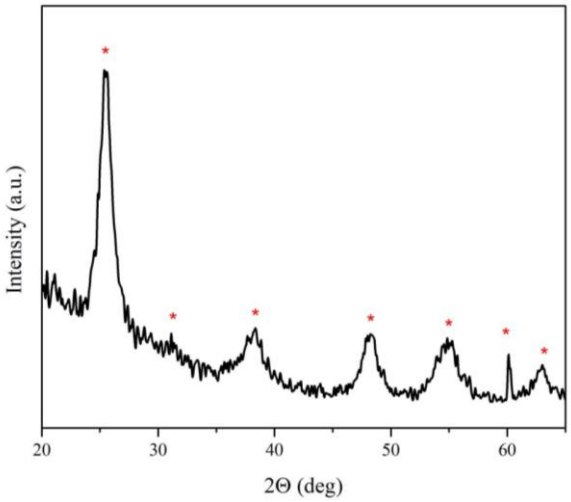


Рис. 1. Дифрактограмма НЧ

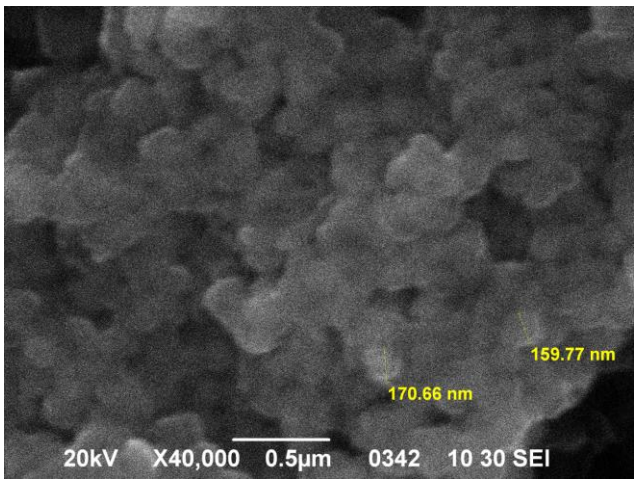


Рис. 2. Микрофотография (СЭМ) НЧ

Дальнейшая работа будет направлена на изучение свойств полученных пленочных материалов и расширение состава полимерной композиции за счет наполнения ее природными антиоксидантами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2024-0001).

Список литературы

[1] Muniandy S.S., et al. // RSC Advances. 2017. Vol. 7(76). P. 48083-48094.

Частицы триблок-сополимера акриловой кислоты и N-изопропилакриламида в качестве средств хранения гидрофобных веществ

Силантьева Е.В., Реут Е.А., Серхачева Н.С., Лобанова Н.А., Погорелый А.М.
МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: sil.liza02@mail.ru

В настоящее время термин «наноконтейнер» уже не является предметом будущего. Сегодня наноконтейнеры, сформированные полимерными макромолекулами, активно используют в качестве средств хранения и доставки в биомедицине [1]. Для их создания часто отдают предпочтение амфифильным блок-сополимерам, содержащим звенья стимулчувствительных полимеров, например, полиакриловой кислоты (ПАК) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ).

В настоящей работе мы изучали частицы триблок-сополимера ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ, полученного в две стадии полимеризацией с обратимой передачей цепи в присутствии симметричного тритиокарбоната. Нами было показано, что в водной среде при комнатной температуре с добавлением NaCl (0.01 моль/л) макромолекулы формируют устойчивые частицы со средним диаметром 20-30 нм, поведением которых можно управлять, изменяя pH или температуру. При введении гидрофобного вещества на примере облепихового масла при постоянном перемешивании наблюдали постепенный рост частиц до 110 нм (рис. 1).

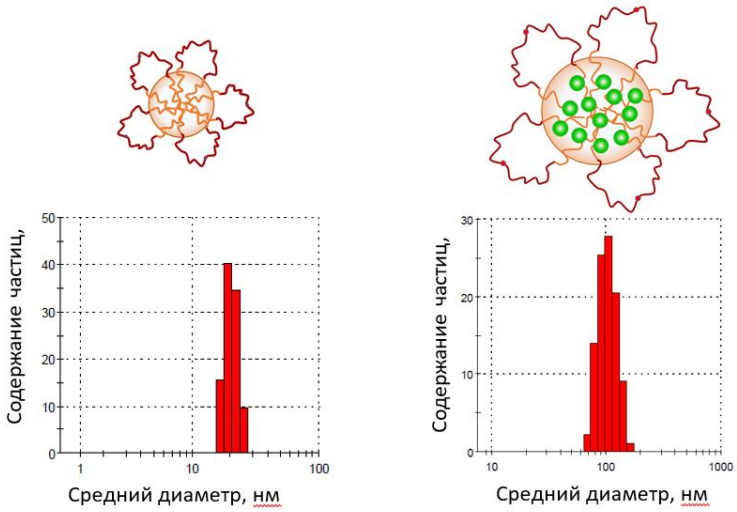


Рис. 1. Распределение по размерам ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ (0.04 ммоль/л) до и после добавления облепихового масла (масло : дисперсия = 1 : 20). 25 °C.

Причем при хранении на протяжении нескольких месяцев частицы с облепиховым маслом сохраняли свой первоначальный размер.

Список литературы

[1] Willner L., Poppe A., Allgaier J., Monkenbusch M., Lindner P., Richter D. // Europhys. Lett. 2000. V. 51 (6). P. 628–634.

Бактерицидные композиции на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, крахмала и наночастиц оксида цинка

Синицына Т.М., Апрятина К.В., Смирнова О.Н.
Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ts9307040006@gmail.com

Инфекционные микроорганизмы несут серьезную угрозу жизнедеятельности человека и животных. Одна из распространенных проблем в птицеводстве и животноводстве – пододерматит, развивающийся зачастую из-за нарушения состояния подстилки. Подстилка с высоким содержанием влаги и аммиака будет прилипать к конечностям птиц и животных, размягчать кожу и впоследствии нарушать ее целостность. Кроме того, поскольку подстилку не меняют во время цикла выращивания, импортные бактерицидные препараты для ее обработки не поставляются, а отечественные – отсутствуют, то высока вероятность заражения влажной подстилки кокцидиями, эшерихиями или другими патогенными бактериями. В связи с частым использованием антибиотиков при лечении появились штаммы бактерий с лекарственной резистентностью. Поэтому, несмотря на обилие бактерицидных препаратов продолжается поиск эффективных альтернативных средств. Перспективным вариантом является использование наночастиц таких металлов, которые с одной стороны являются эссенциальными элементами, участвующими в обменных процессах организма, с другой - обладают высокими бактерицидными свойствами, например наночастицы оксида цинка. Цель исследования – синтез композиций на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ-гх), крахмала и наночастиц оксида цинка, исследование размерных характеристик наночастиц, стабильности дисперсий, изучение их бактерицидных свойств. ПГМГ-гх обладает антибактериальным свойствами и имеет способность к плёнкообразованию [1]. Крахмал – доступный биосовместимый биоразлагаемый полимер, способный выступить в качестве стабилизатора наночастиц [2]. Наночастицы оксида цинка получали в растворах полимера-стабилизатора золь-гель методом из прекурсора – ацетата цинка. Размеры наночастиц исследованы методом динамического светорассеяния. Стабильность дисперсий изучена электрофоретическим методом. Показаны высокие противомикробные свойства композиций на таких патогенных бактериях как стафилококк золотистый и синегнойная палочка. Поскольку в подстилках животных щелочная среда, была показана стабильность композиции в этих условиях.

Список литературы

[1] Babaahmadi M., Yeganeh H. // Polymers for Advanced Technologies. 2023. V. 34. № 10. P. 3236-3246.
[2] Barman A., De A., Das M. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. V. 30. № 6. P. 2248-2257.

Исследование контролируемой радикальной полимеризации, инициируемой фоточувствительными соединениями в видимой области спектра

Сорокин А.Е., Власова А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alexandrsor2003@gmail.com

PET-RAFT полимеризация - метод контролируемой радикальной полимеризации, в которой совместно с агентом обратимой передачи цепи используется фотокатализатор. Процесс протекает с переносом электрона/энергии с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. При действии света фотокатализатор вступает во взаимодействие с RAFT-агентом, что приводит к формированию радикалов и инициированию процесса полимеризации. Таким образом, RAFT-агент выступает и в качестве инициатора, и участвует в повторяющихся актах обратимой передачи цепи, обеспечивающих линейный рост молекулярной массы с увеличением конверсии. Поскольку большинство RAFT-агентов подвергаются фотолизу при действии УФ-излучения, интерес представляет проведение процесса полимеризации в видимой области спектра. В качестве фотоинициатора в видимой области спектра применим тетрафенилпорфирин цинк (ZnTPP).

Целью данной работы является исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии RAFT-агентов различного строения и тетрафенилпорфирин цинка (ZnTPP) в качестве фотокатализатора.

Процесс полимеризации проводился в растворе диметилсульфоксида (DMSO), использовалась мономерная смесь следующего состава: V(MMA):V(DMSO)=1:1; [MMA]:[CDTPA]:[ZnTPP]=200:1:0.01.

Инициирование проводилось с использованием синего (450-470 нм), зеленого (500-520 нм) и желтого (580-600 нм) света. Полимеризация была исследована в инертной атмосфере и на воздухе.

Полученные полимерные образцы очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в хлороформе. Остатки осадителя были удалены сушкой под вакуумом, Конверсию определяли гравиметрически. Молекулярно-массовые характеристики были определены методом гель-проникающей хроматографии.

Биосовместимые антибактериальные гели на основе окисленных конжаковой и ксантановой камедей

Степанова Т.С.[1], Храмова С.А.[1], Ершова М.Д.[1], Полунин С.В.[1], Дятлов В.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: toma.stepanova.01@inbox.ru

Требования, предъявляемые к биомедицинским препаратам для лечения пародонтита сходны по критериям оценки безопасности с препаратами, находящимися в контакте с кровью. У них много общего с гелевыми субстанциями, используемыми в качестве компонентов тканезамещающих материалов [1]. При этом особенно важным является сходство механических свойств гелей с окружающими тканями, обеспечивающее отсутствие риска развития фибросаркомы.

Целью настоящей работы являлся синтез антибактериальных гелевых препаратов на основе природных камедей конжака и ксантана, содержащих два ковалентно связанных антибиотика широкого спектра действия ванкомицина и амикацина:

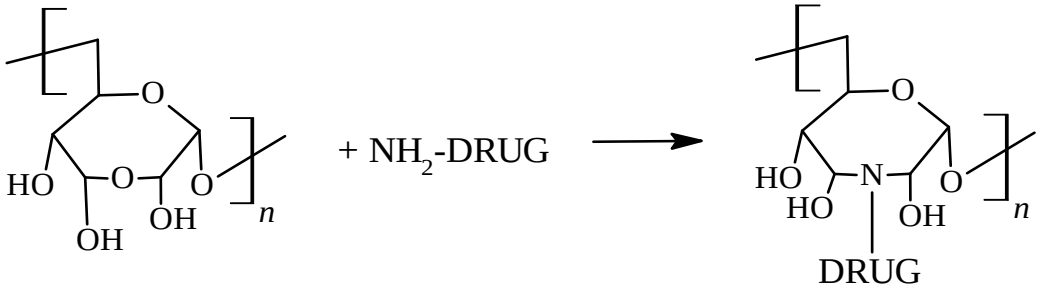


Рис. 1. Схема реакции.

Необходимость одновременного присутствия двух антибиотиков в гелевом препарате для местного применения обусловлена снижением риска развития потенциальной мультирезистентности бактериальной флоры в месте применения при медленном контролируемом выделении антибиотиков под действием ферментов бактерий.

Реологические свойства камеди изменяются в процессе их окисления перйодной кислотой по реакции Малапрада [2]. Конечные свойства камеди контролировали, изменяя время реакции. Модули потерь, полученные по мере протекания процесса окисления гелей, позволяют предположить высокую механическую совместимость с мягкими тканями десен.

Список литературы

[1] T.S. Seregina, I.V.Shelomentsev, E.G.Krivoborodov et al. // Biomacromol. 2024, 25(7).
[2] Dyatlov V.A., Gumnikova V.I., Kruppa I.S. et al. // International Polymer Science and Technology. 2015, 42(4).

Строение гребнеобразных сополимеров на основе хитозана и этил-2-цианоакрилата

Сульповар М.Л.[1], Коростелева Д.А.[1], Серегина Т.С.[1], Колесникова И.С.[1], Дятлов В.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail:sulpovar.misha@mail.ru

Бурное развитие масс-спектрометрических методов анализа открыло новые возможности для изучения химического строения тяжелых молекул, включая природные и синтетические полимеры. Новые данные, полученные с использованием MALDI-TOF масс-спектрометрии, привели к переосмыслению представлений о строении основной цепи известных и новых полимеров. Это особенно важно для полимеров медико-биологического назначения, свойства которых зависят от их структуры.

В данной работе с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии изучено строение привитых гребнеобразных сополимеров хитозана и полиэтил-2-цианакрилата. Как и ожидалось, аминогруппа хитозана инициирует анионную полимеризацию этил-2-цианакрилата, образуя в водных растворах привитый сополимер.

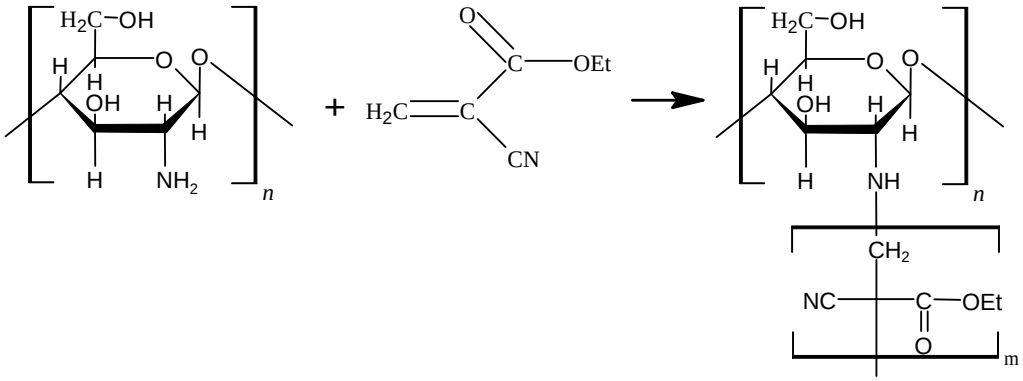


Рис. 1. Схема реакции.

Количество привитых звеньев оценивали методом элементного анализа. Проблемы растворимости затруднили применение гель-проникающей хроматографии и ЯМР, но эксперименты показали, что длина поли-2-цианакрилатных фрагментов варьируется от 2 до 6 повторяющихся звеньев. Изменение структуры основной цепи вызвало изменение биологических свойств полисахарида: полученный продукт оказался цитотоксичным, вероятно, из-за изменений взаимодействия с мембранами клеток

Список литературы

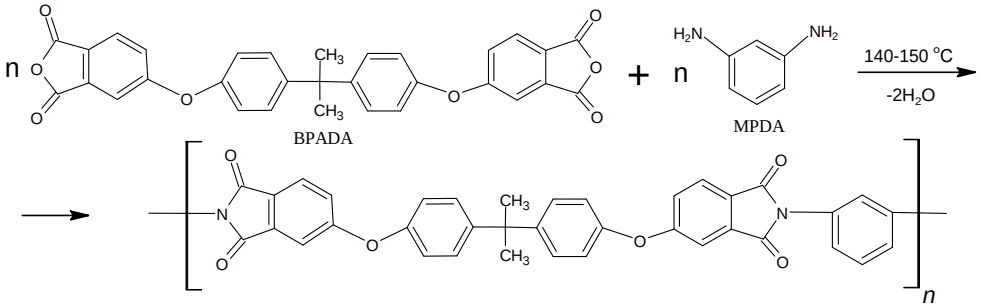
[1] V. Dyatlov, T. Seregina, I. Derevnin et al.// Mendeleev Communications. — 2024. — Т. 34, № 6. — С. 881–883.

Разработка технологии получения полиэфиримида с низким значением показателя текучести расплава для 3D-печати

Сухарева Е.М.[1], Назарова И.С.[1], Попов К.Р.[1], Алыкова Е.А.[1], Ваниев М.А.[1]
[1]*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*
E-mail: esuhareva2001@gmail.com

Стремительное развитие областей промышленности обуславливает потребность в термостойких полимерах, одними из которых являются полиэфиримиды, обладающие высокой термостойкостью, превосходной ударной вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью [1]. Широкая востребованность в данном материале обуславливает актуальность проведения работ по созданию отечественной технологии получения полиэфиримида.

Предложенный нами способ [2] получения полиэфиримида на основе диангидрида BPADA и диамина MPDA в смеси растворителей сульфолан:толуол:



Разработанный метод синтеза в условиях азеотропной отгонки позволяет сократить время процесса с 12 часов (в 1,2-дихлорбензоле) до 2 часов, снизить температуру синтеза с 210 до 150 градусов и получать полиэфиримид с требуемыми технологическими параметрами: приведенная вязкость от 0,8 до 1,2 $см^3/г$, ПТР 7,4-9,7 г/10 мин, что говорит о возможности использования данного полимера в 3D-печати.

Исследование кинетических закономерностей в условиях одностадийной высокотемпературной циклизации в смеси растворителей сульфолан-толуол позволяет установить, что константы реакции циклодегидратации при температурах 130, 135, 140 градусов составили 53,8; 62,0; 66,0 $с^{-1}\cdot10^{-5}$ соответственно, энергия активации равна 28,24 кДж/моль.

Синтезированный по новой технологии полиэфиримид имеет высокую оптическую прозрачность – светопропускание при длине волны 400 нм составило 70 % при индексе желтизны равном 2, сравнительно высокую термостойкость – температура 5% потери массы равна 554 °С. Прочность на разрыв – 96,7 МПа.

Список литературы

[1] Jiang H., Jiang H., Chen G., Fang X. // Journal of Polymer Science. 2021. V. 59. P. 1434-1445.

[2] Патент RU 2826011C1, МПК C08G 73/10 / Новаков И.А., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Наход М.А., Пичугин А.М., Дубинина А.Д., Сухарева Е.М., Шаляпина В.С. ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2024.

Разработка рецептуры полимерного костного цемента

Сухошкина А.Ю.[1], Власова А.О.[1], Зайцев С.Д.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail:Sukoshkinanastya@gmail.com

Полимерный костный цемент (КЦ) – это материал, используемый в ортопедии для фиксации и поддержки костных фрагментов. Он обладает способностью быстро затвердевать и становиться прочным, что позволяет укреплять кости и восстанавливать их целостность. Основу КЦ составляет полиметилметакрилат (ПММА), который обладает отличной прочностью и устойчивостью к разрушению. Процесс получения КЦ включает в себя смешивание жидкого компонента (ЖК) с порошковым компонентом (ПК). После чего состав наносится на кость, затем происходит отверждение материала, обеспечивающее прочную фиксацию. Процесс полимеризации запускается за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между пероксидом бензоила (ПБ) и диметиланилином (ДМА).

На сегодняшний день производство костного цемента в России не реализовано, поэтому целью данной работы является разработка рецептуры костного цемента на основе ПММА. ПММА получали методом эмульсионной полимеризации ($C_{(ММА)}$ = 0.81 моль/л; $C_{(персульфат\ аммония)}$ = 0.0109 моль/л; $V_{(вода)}$: $V_{(ацетон)}$ = 9 : 1). Синтез проводили в течение 3 ч при 75°С на водяной бане при магнитном перемешивании в инертной атмосфере. Молекулярно-массовые характеристики полученного ПММА были изучены методом гель-проникающей хроматографии: M_n = 84800, Đ = 2.22. Затем были исследованы рецептуры КЦ с разным соотношением метилметакрилата (ММА) и гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в ЖК. Увеличение содержания ММА привело к росту температуры и скорости полимеризации.

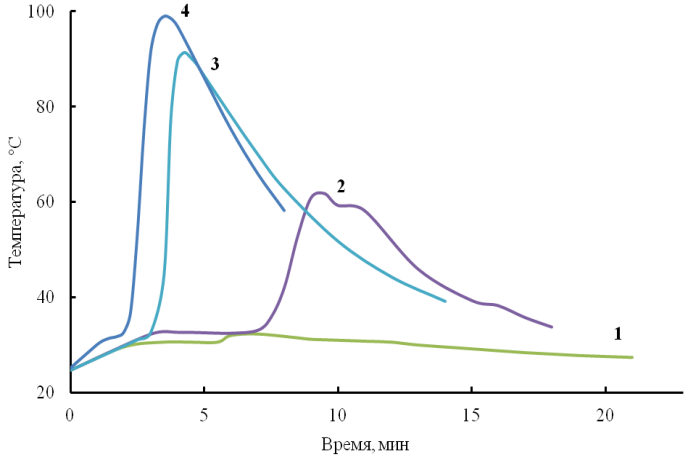


Рисунок 1. Температурно-временная характеристика процесса отверждения образцов КЦ с разным соотношением ММА и ГЭМА
(1) f_1(ММА) = 0.3; (2) f_1(ММА) = 0.5; (3) f_1(ММА) = 0.7; (4) f_1(ММА) = 0.85

Исследование тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента цинка методом ИК-спектроскопии

Татов А.В., Пирогов М.А., Костенко К.В., Рехман З.А., Алтунин А.С.
Северо-Кавказский Федеральный университет, Ставрополь, Россия
E-mail: kih-vul@mail.ru

Микроэлементы играют жизненно важную роль в нормальном развитие человека, физиологическом функционировании и поддержании здоровья [1]. Одним из важнейших микроэлементов является цинк, он оказывает влияние на многие процессы в организме [2]. Необходимые микроэлементы не синтезируются нашим организмом, поэтому поддерживать их баланс необходимо через продукты питания и различные добавки. Наиболее усваиваемыми формами добавок являются хелатные комплексы.

Таким образом, целью данной работы является исследование ИК-спектра хелатного комплекса лейцина, витамина B_3 и цинка (рис. 1).

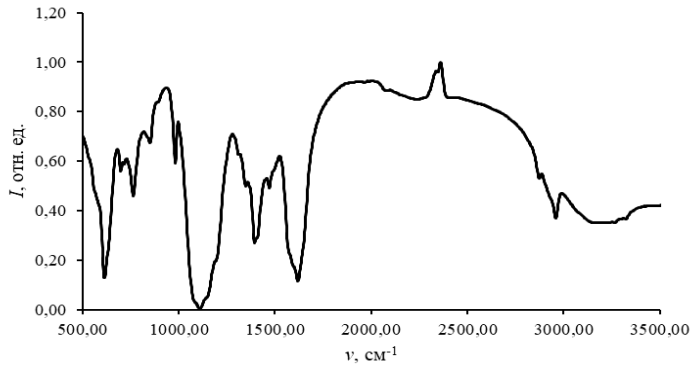


Рис. 1. ИК-спектр комплекса лейцина, витамина B_3 и цинка

Анализ ИК-спектра показал, что в области от 2900 до 3000 $см^{-1}$ присутствуют валентные колебания метиновой группы *C-H* (2959 $см^{-1}$). В области от 1000 до 1700 $см^{-1}$ присутствуют деформационные плоскостные колебания метиновой группы *C-H* (1024–1111 $см^{-1}$), колебания гидроксильной группы *OH* (1394 $см^{-1}$) и валентные колебания углерод-углеродного кольца (1471–1620 $см^{-1}$).

В области от 500 до 900 $см^{-1}$ присутствуют колебания цинк-оксидной группы *Zn-O* (613 $см^{-1}$), колебания карбоксильной группы *COO* (700 $см^{-1}$) и деформационные внеплоскостные колебания метиновой группы *C-H* (765–848 $см^{-1}$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-26-00167, https://rscf.ru/project/24-26-00167/

Список литературы

[1] Shergill-Bonner R. Micronutrients //Paediatrics and Child Health. 2017. Т. 27. №. 8. С. 357-362.

[2] Jeejeebhoy K. Zinc: an essential trace element for parenteral nutrition //Gastroenterology. 2009. Т. 137. №. 5. С. S7-S12.

Сшитая гиалуроновая кислота для трансдермальной доставки биоактивных молекул

Тимофеева А.М., Костандян Е.С., Будушина Е.М., Давыдов Р.Э., Евтеева С.А.
Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: anastas4tim@yandex.ru

Гиалуроновая кислота занимает лидирующее место среди косметических ингредиентов и широко используется для создания разнообразных косметических продуктов в виде кремов, аэрозолей и гелей. Гиалуроновая кислота является наиболее эффективным и безопасным компонентом, который часто встречается в составе косметических препаратов. Свойства гиалуроновой кислоты могут быть значительно улучшены путем включения в ее состав различных биоактивных соединений, таких как витамины, растительные экстракты, аминокислоты, гормоны и т.д. [1]. Так как сама гиалуроновая кислота обладает регенеративным потенциалом на клеточном уровне, актуальным направлением в современной биомедицине и косметологии является разработка внутриклеточных систем на основе гиалуроновой кислоты для трансдермальной доставки различных физиологически активных молекул.

Наночастицы на основе гиалуроновой кислоты представляют особый интерес для использования в качестве наноносителей благодаря их биосовместимости и биоразлагаемости. Наличие в структуре гиалуроновой кислоты трех типов функциональных групп, которые могут быть модифицированы химически, позволяет синтезировать наноносители с разнообразной химической структурой, которые способны ковалентно связываться с физиологически активными соединениями [2].

В настоящей работе изучены сшитые 1,4 бутандиолдиглицидиловым эфиром гиалуроновые гелевые частицы. Синтез проводили в двухфазной водной системе. Роль непрерывной фазы выполнял раствор полиэтиленгликоля (Mw=4000), который удаляли диализом после получения частиц. Строение полученного полимера исследовали методами ИК-спектроскопии и Малди-Тоф масс-спектрометрии. Размер частиц измеряли методом динамического рассеяния света. Для увеличения разности в показателях преломления частиц и дисперсионной среды частицы окрашивали красителями такими как флуоресцеин и катионный розовый.

Синтезированные гелевые носители могут быть использованы в составе современных систем трансдермальной доставки лекарств.

Список литературы

[1] Juncan AM, Moisă DG, Santini A, Morgovan C, Rus LL, Vonica-Țincu AL, Loghin F. // Molecules. 2021. V. 26. P. 4429-4472.
[2] Vasey C, McBride J, Penta K. // Nutrients. 2021. V. 13. P. 3480-3501.

Функционализация хитозана с помощью агентов обратимой передачи цепи

Титеева М.И., Власова А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: milana.t.2002@yandex.ru

Хитозан, природный биоразлагаемый полимер, имеет такие ограничения, как низкая растворимость и прочность. Чтобы преодолеть их, его можно модифицировать синтетическими полимерами с помощью метода RAFT полимеризации.

Целью данного исследования была функционализация хитозана обратимым агентом передачи цепи 4-циано-(додецилтиокарбонотиоил)-тиопентановой кислотой (CDTPA).

Использовался коммерческий образец хитозана с 80% деацетилирования. Он был дополнительно деацетилирован путем нагревания в концентрированном щелочном растворе в течение 8 часов, что позволило увеличить уровень деацетилирования до 95 %, что было подтверждено потенциометрическим титрованием и анализом CHNS. Это усиленное деацетилирование имеет решающее значение для последующего этапа фталоирования.

Фталоирование проводили с использованием растворителей DMF и DMSO, нагревая при 120°C в течение 8 часов. Реакционную смесь промывали дистиллированной водой и метанолом, а степень фталоирования определяли методом CHNS-анализа. Степень деацетилирования в DMF составила 60%, а степень деацилирования в DMSO - 78%. Полученные образцы были протестированы на растворимость в различных растворителях. Хитозан, фталоизированный в DMSO, растворим как в DMF, так и в DMSO.

Фталоированный хитозан был модифицирован CDTPA в DMF с использованием DCC и 4-DMAP в качестве катализаторов. Реакцию проводили в инертной атмосфере в течение 10 дней, затем осаждали в ледяной воде, промывали ацетоном и сушили. ЯМР-анализ подтвердил встраивание CDTPA в хитозан, показав сигналы при δ м.д. 1,9-1,8 и 1,0-0,8.

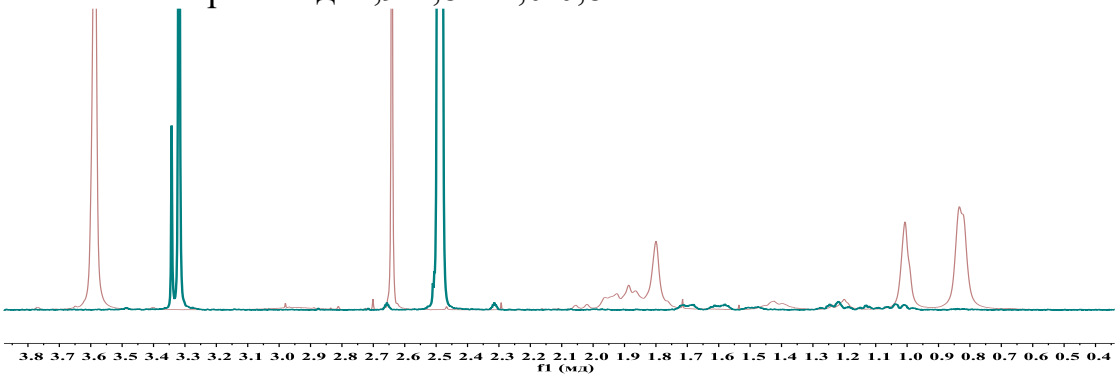


Рис. 1. Спектры ЯМР (а) спектр хитозана, фталоированного в DMSO (синий) и (б) спектр после модификации агентом (красный)

Роль воды в процессе механической обработки нативного крахмала в высокоэнергетической планетарной мельнице

Тряхов Д.Е.[1], Гришкова С.А.[1]
[1]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,Россия*
E-mail: tryakhov@gmail.com

Обработка в шаровой мельнице – это недорогая и экологичная технология модификации крахмала посредствам приложения механических сил (сдвиг, сдавливание и истирание). Данный подход изменяет структуру крахмальных гранул на всех уровнях его строение, так в процессе измельчения происходит дробление гранул, потеря дальнего порядка кристаллической структуры (аморфизация) и уменьшение молекулярной массы полимерных цепей. В результате, механическая обработка влияет на большинство функциональных свойств, включая растворимость, набухаемость, перевариваемость, вязкостные свойства и реакционную способность. Лучшее понимание условий, влияющих на процесс модификации крахмала в шаровых мельницах, позволит более точно контролировать конечные свойства продукта.

Данное исследование посвящено изучению роли воды как естественного пластификатора крахмала на процесс его механической обработки и свойства конечного продукта. Нативный гороховый крахмал с содержанием влаги от 1 до 35% был обработан в высокоэнергетической шаровой мельнице в течении различного времени. Полученные образцы были охарактеризованы методами гельпроникающей хроматографии, СЭМ, ИК-спектроскопии, РФА и ДСК. Так же было исследовано свойство модифицированных крахмалов к ретроградации и образованию резистентного крахмала.

Было обнаружено, что увеличение содержания воды замедляет процессы, связанные с деполимеризацией амилозы и амилопектина. В то же время, образцы с содержанием влаги более 10% в большей степени подвержены аморфизации, что может быть связано с переходом крахмала в вязкопластичное состояние. С точки зрения морфологии, при уменьшении содержания воды характер разрушения гранул менялся с пластичного на хрупкий.

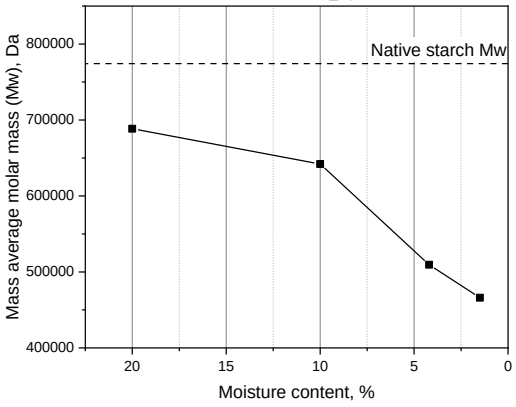


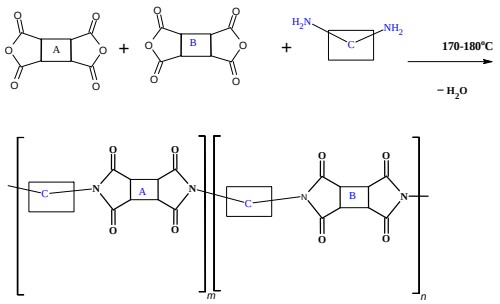
Рис. 1. Средневесовая молекулярная масса крахмалов различной влажности в результате механической обработки в шаровой мельнице в течении 5 минут.

Синтез оптически прозрачных сополиимидов на основе алициклического и фторсодержащего диамина

Фархутдинова Е.И.[1], Корнеев Н.А.[1], Коновалов А.П.[1], Алыкова Е.А.[1], Мохов В.М.[1]
[1] *Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*
E-mail: catherine.farhutdinova@yandex.r и

Полиимиды применяются в различных областях техники, прежде всего как термостойкие диэлектрики. В то же время, современные отрасли промышленности - оптоэлектроника и микроэлектроника- предъявляют все большие требования к полимерам- такие как оптическая прозрачность и хорошие диэлектрические свойства при сохранении на высоком уровне других эксплуатационных характеристик.

Ранее нами были получены оптически прозрачные полиимиды (ПИ) на основе алициклосодержащих диаминов. В то же время, такие ПИ обладали недостаточно высокой термоокислительной устойчивостью. В связи с этим, нами был получен ряд со(ПИ) на основе диангидридов 2,3,3’,4’-бифенилтетракарбоновой кислоты (a-BPDA) и 5,5'-(1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2,2-диил)бис(2-бензофуран-1,3-дион) (6FDA) и алициклического или фторсодержащего ароматического диамина. Синтез сополимидов осуществлялся по следующей схеме:



Сополиимиды на основе адаманатансодержащего диамина и диангидридов 2,3,3’,4’-бифенилтетракарбоновой кислоты (a-BPDA) и 5,5'-(1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2,2-диил)бис(2-бензофуран-1,3-дион) (6FDA), обладают хорошими термоокислительными свойствами (T5%= 465-485 ° C), наряду с высокой оптической прозрачностью (T400 =60- 80 %), в сравнении с сополиимидами на основе тех же диангидридов и диамина 2,2’-бис(трифторметил)бифенил-4,4’-диамин (TFBA), содержащего объемные трифторметильные фрагменты (T400 =38- 67 %).

Финансирование: Министерства науки и высшего образования (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

Получение токопроводящего гидрогелевого мембранного материала на основе желатина

Фомина Е.Д.[1], Рябков Е.Д.[1]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: fomina.ed12@gmail.com

Синтез гидрогеля проводили по механизму химической сшивки желатина фотографического типа В в водном растворе, в качестве сшивающего агента использовали эпихлоргидрин (ЭХГ). Сшивка макромолекул желатина проходит через концевые аминогруппы боковых лизиновых цепей желатина. Механизм реакции сшивки представлен на Рис.1.

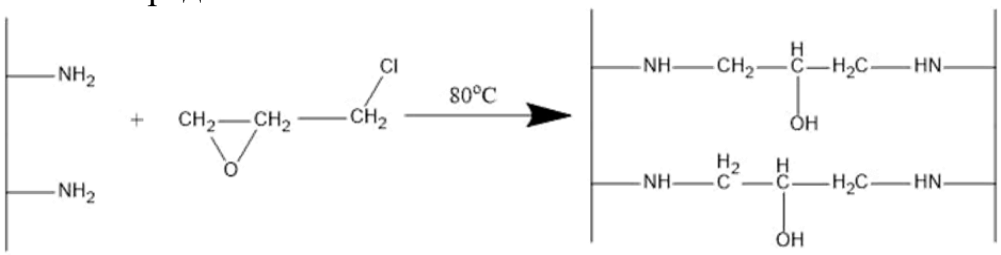


Рис. 1. Механизм реакции образования гидрогеля желатина с использованием ЭХГ в качестве сшивающего агента.

Для получения мембранного материала в качестве модифицирующего наполнителя использовали углеродные нанотрубки (УНТ). Для определения токопроводящих свойств полученных мембран использовали метод вольтамперометрического анализа, мембраны наносили на медный электрод (рис. 2).

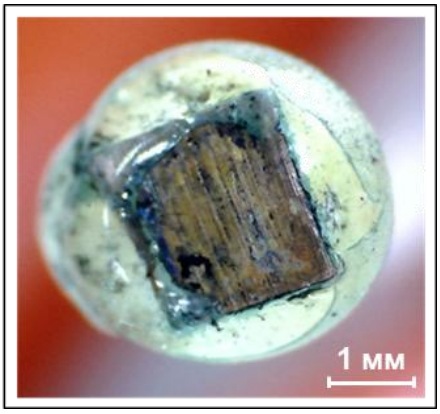


Рис. 2. Медный электрод с гидрогелевой мембраной.

Увеличение содержания УНТ в мембранах приводило к увеличению их проводимости, о чем свидетельствовали увеличение разрешенности и величины пиков на анодной ветви циклической вольтамперограммы, соответствующих переходам $Cu^0 \rightarrow Cu^+$ и $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$, а также увеличение значений разницы значений токов максимума и минимума анодной ветви.

Исследование полимеризации акриловой кислоты в присутствии pH-переключаемых агентов обратимой передачи цепи

Хабарова К.В., Власова А.О., Власов А.М., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ksenia.khabarova@mail.ru

RAFT-полимеризация – эффективный метод получения полимеров с контролируемой молекулярной массой и малой полидисперсностью. Основная идея такой радикальной полимеризации, заключается в том, что радикалы роста при взаимодействии с добавками агента обратимого обрыва или передачи цепи на время переходят в неактивное (“спящее”) состояние, а затем вновь “оживают” и участвуют в реакции роста до следующего акта временного его ограничения [1]. Этот цикл обратимого обрыва/передачи цепи позволяет точно контролировать молекулярную массу и полидисперсность получаемого полимера. Особенность pH-переключаемых агентов заключается в том, что в кислой среде они обеспечивают эффективный контроль над полимеризацией активных мономеров (имеющие π-π сопряжение), а в щелочной – неактивных мономеров.

Цель данной работы заключалась в исследовании полимеризации акриловой кислоты (АК) в присутствии 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил) - карбамодитионат (ЦМПК) в качестве RAFT-агента в нейтральной и кислой средах, сравнение эффективности pH-переключаемого агента ЦМПК с известными RAFT-агентами (тритиокарбонатами, дитиобензоатами).

Полимеризация проводилась в диоксане при объемном соотношении диоксан/АК = 1:1. Концентрация инициатора ДАК составляла 0.001 моль/л. Исследовались различные концентрации RAFT-агента ЦМПК (0.05, 0.01, 0.005 моль/л) и трифторуксусной кислоты (0.05, 0.01, 0.005 моль/л). Полимеризация осуществлялась при температуре 70°C в течение заданных временных интервалов.

По полученным результатам были построены кинетические зависимости в полулогарифмических координатах. Определены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров методом гель-проникающей хроматографии.

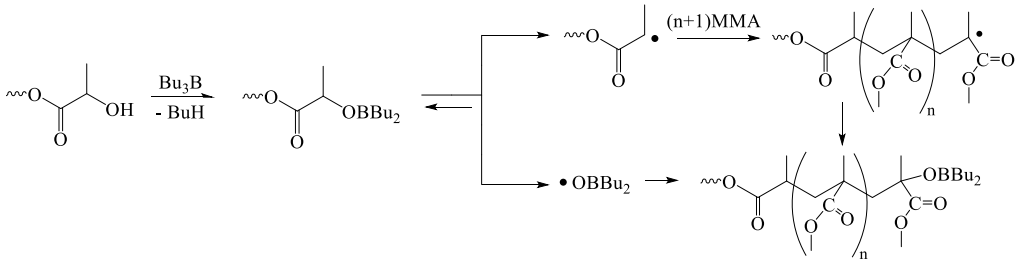
Список литературы

[1] Е.В. Черникова, Е.В. Сивцов // Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения−фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация. 2017 г. С.78

Три-н-бутилбор в синтезе блок-сополимеров полилактида и метилметакрилата

Хмелевский К.П., Гущина К.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: khmelevskij.kirill@yandex.ru

Триалкилбораны - универсальные агенты синтеза гибридных графт- и блок-сополимеров, сочетающие способность инициировать привитую полимеризацию на различные субстраты: природные и синтетические полимеры, также проводить радикально-координационную полимеризацию и контролируемую радикальную полимеризацию. Наша работа фокусируется на применении три-н-бутилборана (ТББ) в синтезе блок-сополимеров полилактида (ПЛА) и метилметакрилата (ММА), а основная цель исследования – изучение полимеризации ММА в присутствии ТББ и ПЛА. Для этого было использовано два подхода. 1) Получение привитого сополимера ПЛА-ММА при инициировании системой ТББ – O_2 [1]. 2) Синтез блок-сополимера за счет обратимой диссоциации диалкилборированного ПЛА (ПЛА-$OBBu_2$), подобно [2]. Максимальный выход блок-сополимера наблюдается при реализации второго подхода по схеме:



Образование ПЛА-$OBBu_2$ и сополимера подтверждено методам МАЛДИ масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Конверсия ММА и молекулярно-массовые характеристики сополимеров зависят от порядка введения и концентрации реагентов, молекулярной массы исходного ПЛА, а также от способа выделения ПЛА-$OBBu_2$ из раствора. Использовании триалкилборанов в синтезе (со)полимеров способствует повышению их термостойкости и улучшению механических характеристик. Эти два фактора позволят в перспективе решить проблему недостаточной термостабильности, низкой пластичности, ударной прочности и жесткости ПЛА за счет образования блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Wilson O.R., Borrelli D.J., Magenau A.J.D. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 28636−28645.
[2] М. Ю. Заремский, Е. С. Гарина, М. Е. Гурский, Ю. Н. Бубнов. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2013, том 55, № 5, с. 601–624

PET-RAFT полимеризация метилметакрилата, инициируемая видимым светом в присутствии модифицированного TiO_2

Чичаров А.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Проведение PET-RAFT полимеризации, инициируемой УФ-видимым излучением привлекает внимание как подход к получению широкого спектра полимеров с хорошим контролем без нагрева реакционной системы. Вместо распространенных радикальных инициаторов в таком случае используются фотокатализаторы. Одним из таких является диоксид титана (TiO_2) – катализаторы на его основе дешевые, безопасные, и могут быть использованы многократно. Однако, TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность только при УФ-облучении. Использовать более безопасное и дешёвое облучение видимым светом позволяет модификация TiO_2 азот-содержащей полимерной матрицей. Нами были получены образцы сополимеров $\{TiO_n\}_m$-*со*-П(ГЭМА-*со*-АН) (мольное соотношение1:5:1), проявляющие фотокаталитическую активность в синем (455 нм) и в зеленом (520 нм) свете.

Целью работы являлось исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии модифицированного полимерной матрицей TiO_2 при облучением видимым светом.

Проведена PET-RAFT полимеризации ММА. Конверсионные зависимости в полулогарифмических координатах имеют линейный вид, что свидетельствует о протекании процесса в контролируемом режиме (рис. 1). Полученные полимеры обладают низкой полидисперсностью, однако после 180 минут облучения этот параметр начинает возрастать – вероятно, из-за фотолиза агента передачи цепи.

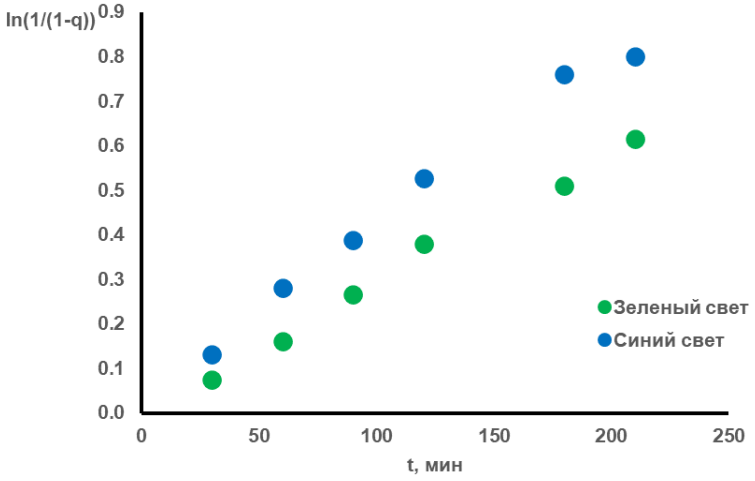


Рис. 1. Конверсионные зависимости полимеризации метилметакрилата в полулогарифмических координатах

Поверхностные характеристики солей этоксилированных гуминовых кислот в низших спиртах

Шелест В.С.[1], Хилько С.Л.[1]
[1]*ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия*
E-mail: valya.any@gmail.com

Принято считать, что гиматомелановые кислоты (ГМК) – это этанольные экстракты из гуминовых кислот (ГК), полученных из органогенного природного субстрата при температуре 100ºС [1]. Представляло интерес выяснить, как влияют разные низшие спирты (метанол, этанол, *н*-пропанол) на поверхностно-активные свойства солей экстрагируемых ГМК из гуминовых кислот и их этоксилированных производных, которые выделены при разных температурах из бурого угля (100 ºС и 20 ºС). Механохимическую твердофазную реакцию этоксилирования ГК проводили в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ. Значения равновесного поверхностного натяжения ($\gamma_р$, мН/м) и дилатационного модуля вязкоупругости (|E|) водных растворов натриевых солей гуминовых соединений измеряли на тензиометре PAT-2P (SINTERFACE Technologies, Германия). В работе показано (таблица), что соли ГМК, выделенные низшими спиртами, проявляют выраженные поверхностно-активные свойства, причем наличие этоксилированных фрагментов оказывает существенное влияние на поверхностно-активные характеристики гуминовых соединений. Поверхностная активность нативных и этоксилированных гиматомелановых кислот, экстрагированных из гуминовых кислот низшими спиртами, увеличивается в ряду метиловый → этиловый → *н*-пропиловый, что может быть связано с экстракцией более поверхностно-активных фракций. Этоксилированные формы ГК и ГМК могут оказаться полезными в качестве замены дорогостоящих синтетических этоксилированных ПАВ в дисперсных системах различного назначения.

Таблица. Значения равновесного поверхностного натяжения ($\gamma_Р$) и дилатационного модуля вязкоупругости (|E|) водных растворов солей гуминовых соединений на границе с воздухом

Na-соли гуминовых соединений	Из метанола		Из этанола		Из *н*-пропанола	
	$\gamma_Р$, мН/м	|E|, мН/м	$\gamma_Р$, мН/м	|E|, мН/м	$\gamma_Р$, мН/м	|E|, мН/м
ГМК из $ГК_{100}$	37.0	84.0	35.2	88.5	33.6	86.4
ГМК из $ГК_{20}$	37.2	68.4	36.5	76.9	33.2	81.1
ГМК+ПЭГ из $ГК_{100}$	34.0	72.6	34.3	71.9	34.8	99.1
ГМК+ПЭГ из $ГК_{20}$	34.1	66.8	33.2	70.7	30.8	83.8

Список литературы

[1] Глебова Г. И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых кислот: автореф. дис… канд. биол. наук: 06.01.03/ [МГУ]. М.:МГУ, 1980. 21 с.

Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) – эффективные катализаторы поликонденсации по Судзуки в аэробных условиях для синтеза фото- и электролюминесцентных сополимеров

Якиманский А.А.[1], Жукова Е.В.[1], Кашина А.В.[1], Чулкова Т.Г.[1], Якиманский А.В.[1]

[1]*Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: antonyyakimanskiy@yandex.ru

Реакция поликонденсации по Судзуки [1] – мощнейший инструмент синтеза π-сопряженных ароматических систем для OLED и хемосенсоров, в том числе поли- и сополифлуоренов [2, 3]. Она протекает в атмосфере инертного газа, а катализатором выступают, в основном, фосфиновые комплексы палладия(0) (1-5 мол.%). Несмотря на разнообразие получаемых этим методом полимеров, можно найти единичные примеры синтеза в аэробных условиях.

Ациклические диаминокарбеновые комплексы (АДК) палладия(II) прекрасно проявляют себя в реакциях получения замещенных бифенилов по Судзуки [4]. Они обладают высокой активностью и устойчивостью в присутствии воды и кислорода воздуха. Мы впервые провели поликонденсацию по Судзуки в присутствии кислорода воздуха с использованием АДК палладия(II) и получили ряд полимеров в этаноле (0.2 мол% [Pd]) и двухфазной системе толуол-вода (0.1 мол% [Pd]), а также изучили фото- и электролюминесцентные свойства синтезированных поли- и сополифлуоренов.

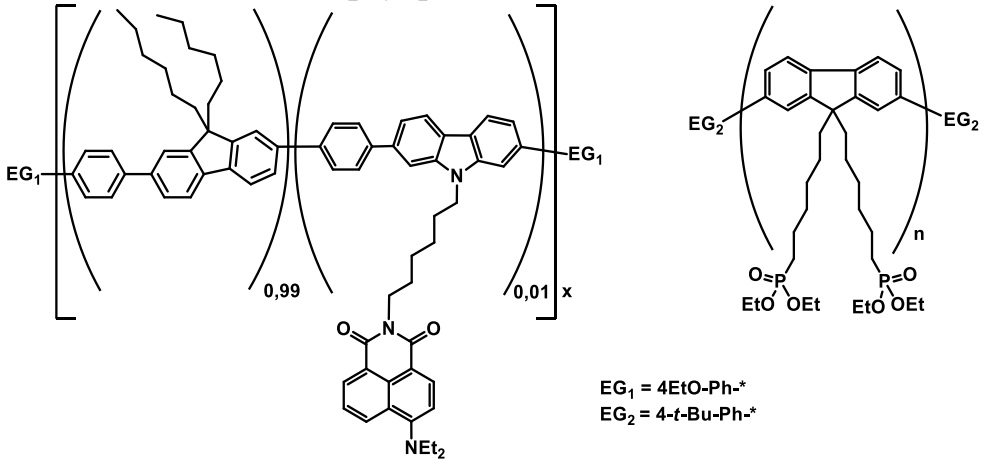


Рис. 1. Избранные полимеры, полученные авторами в аэробных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00060).

Список литературы

[1] A.-D. Schlüter *et al*. // Polymer 30. 1989. 1060.
[2] J. Sakamoto *et al*. // Macromol. Rapid Commun. 30. 2009. 653.
[3] A.A. Yakimanskiy *et al.* // Focus Article, Mendeleev Commun. 34. 2024. 609.
[4] V.P. Boyarskiy *et al*. // Adv. in Org.-metallic Chem. and Cat. 2014. Ch. 11.

СЕКЦИЯ 3.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DES-DLLME-GC/MS determination of PAHs in waters and soils using binary mixture solvents as a dispersive agent

Chervonnaya T.A.[1], Kudryavceva A.N.[1], Makhmutova A.A.[1], Burova E.B.[1], Sotnikov D.V.[1]
[1]*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*
E-mail: arttat718@gmail.com

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) belong to the class of super ecotoxicants, carcinogenic and genotoxic substances that enter the body through food products, as well as directly from the environment. The development of new original methods for determining these pollutants is currently relevant, taking into account the possibility of their co-occurrence using modern effective sample preparation options combined with reliable methods of detection and analyte identification. A effective sample preparation option for determining PAHs in environmental objects is dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME). The contact surface area in the extraction system is increased by several times due to the formation of a dispersed solution, which consists of the extractant phase in the dispersing agent. A novel type of solvents, natural deep eutectic solvents, are made this type of extraction more ecological friendly and safety, and acetone, methanol, and acetonitrile are commonly used as dispersing agents.

Using the design of experiment, a model for analyte extraction was developed, and certain features of PAHs extraction were established: the use of individual solvents as dispersing agents showed a high efficiency in extracting specific groups of analytes. For example, methanol was found to extract low molecular weight PAHs (up to 3 aromatic rings) better, while acetonitrile was more effective in extracting high molecular weight PAHs (more than 4 aromatic rings). Interestingly, simultaneous extraction of all analytes with different molecular weights was achieved using a binary solvent mixture (acetonitrile + acetone) as a dispersing agent. The natural deep eutectic solvents were used as extraction solvents.

The model's findings were supported by experimental studies, with extraction efficiencies exceeding 90% under optimized conditions. This suggests a new approach to microextraction using a solvent mixture as a dispersing agent, as well as a model for extraction procedures to predict the behavior of similar analytes, for example PCBs, in the proposed systems.

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FSRN-2023-0005.

Evaluation of the applicability of molecularly imprinted polymers for the extraction of organic pollutants from baby food products

Kudryavceva A.N.[1], Chervonnaya T.A.[1], Butko P.R.[1], Kondratenko G.N.[1], Fedotova A.V.[1]
[1]*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*
E-mail: antoninajob@rambler.ru

One of the main and most common food pollutants are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Possessing carcinogenic, mutagenic, and teratogenic properties, these compounds, when entering the human body, can cause various disorders. The presence of these compounds in food products is associated with environmental pollution, packaging materials, animal feed, etc. These pollutants have been detected in a variety of food products, however, the amount of research dedicated to detecting these compounds in infant formula is limited. It can be assumed that this fact is related to the complex composition of infant nutrition samples, rich in carbohydrates, lipids, various microelements, and vitamins. Therefore, the selection of sample preparation conditions for infant formula for the determination of PAHs in food products by GC-MS is a relevant direction.

Recently, microextraction using molecularly imprinted polymers has gained popularity. This technique allows for the creation of polymers with specific properties for the selective extraction of analytes. In this study, a three-level experiment design (Box-Behnken design) was used to model the extraction of analytes by the investigated polymer based on calculated theoretical data. When calculating theoretical extraction parameters, various factors such as analyte solubility, octanol/water partition coefficient, molecular weight, literature, and preliminary experimental data on the extraction of analytes in the material of this composition, as well as matrix effects were taken into account.

Thus, the application of experimental design methods considering literature data may be an interesting approach to reduce the number of experimental studies needed to optimize extraction conditions of analytes using various sorbents from complex matrices.

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FSRN-2023-0005.

Evaluation of the applicability of novel composite materials based on cavitated materials for extracting organic pollutants from water

Krutogolov N.M., Peshikova A.V.[1], Pisarenko Y.V.[1], Tokmakova U.D.[1], Chervonnaya T.A.[1]

[1]*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

E-mail: n.kikka@yandex.ru

The widespread distribution of organic pollutants of various classes dictates the need for the development of methodologies that allow for their separate determination. Thus, researchers are faced with the task of finding extraction systems that enable selective extraction of pollutants. Often, liquid extraction methods do not meet this requirement. On the other hand, solid-phase extraction methods are very promising, as they allow for the modification of sorbents to achieve the necessary characteristics for extracting individual classes of pollutants. The use of sorbent materials such as cavities is poorly studied for the purpose of selectively extracting such organic pollutants, making this area highly attractive for research.

This work provides theoretical justification for the application of cavitands, synthesized based on triphenylene, for the extraction of polyaromatic hydrocarbons from water. By using literature data on the interaction between cavitand molecules and analytes of different molecular weights and solubilities of PAHs, as well as the size and structure of the sorbent, modeling of the extraction process was conducted and theoretical calculations were obtained to achieve maximum extraction efficiency of the analytes. According to the predicted model, the sorbent is most selective towards PAHs with low and medium molecular weights, with less selectivity towards other organic pollutants such as polychlorinated biphenyls and pesticides. Expected extraction efficiencies for PAHs with low and medium molecular weights are 75 –90%, and for high molecular weight ones up to 80%. However, improvements in extraction can be achieved by optimizing parameters such as the sorbent equilibration time in the sample, and the presence of physical treatments (heating, ultrasonic treatment, etc.).

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FSRN-2023-0005.

Литийсодержащие фосфаты со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP)

Алексеева А.А.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: alekseevaalina45@yandex.ru

Сложные фосфаты структурного типа натрий–дицирконий фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) привлекают интерес в связи с потенциально полезными свойствами: химическая устойчивость, способность выдерживать действие высоких температур и ионная проводимость за счет легкой миграции ионов в полостях каркаса

В данной работе проведено исследование фазообразования в рядах $Li_{1+2x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Ni, Co). Образцы синтезированы золь-гель методом. В качестве исходных реагентов применяли реактивы: Li_2CO_3, $NH_4H_2PO_4$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.Полученные поликристаллические порошки изучены методами рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Согласно результатам исследования (рис.), в обоих изученных рядах при 500-700°C кристаллизуются ограниченные твердые растворы со структурой, родственной вольфрамату скандия, которые при повышении температуры до 700-900°C переходят в фосфаты типа NZP. По рентгенографическим данным рассчитаны кристаллографические характеристики изученных фосфатов. Изученные образцы представляют интерес в качестве перспективных твердых электролитов с литий-ионной проводимостью.

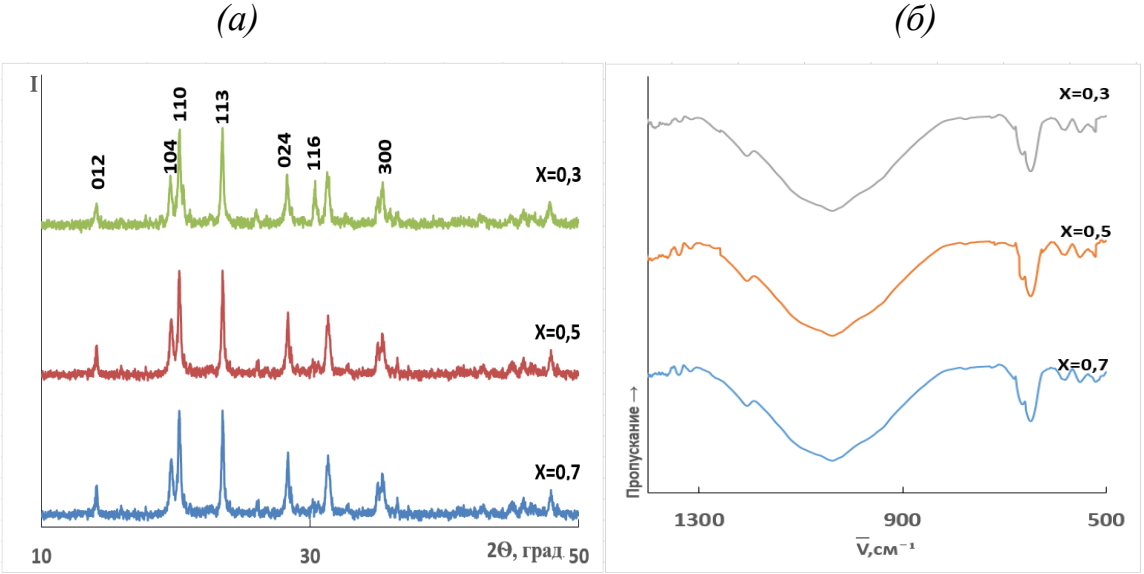


Рис. 1. Экспериментально полученные рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Li_{1+2x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Синтез и исследование кристаллических соединений лантаноидов с аминокислотами

Аль-Карави А.М., Князев А.В., Диаалдаин Х.М., Корокин В.Ж.
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
E-mail: muvafak@bk.ru

Лантаноиды довольно широко применяются в различных областях медицинской терапии и диагностике, поскольку являются одними из лучших агентов, усиливающих контраст в магнитно–резонансной томографии, которая позволяет визуализировать мягкие ткани с 3D–разрешением. Наиболее используемыми в этих целях являются комплексы на основе Gd (III). В радионуклидной терапии в качестве радиофармпрепаратов нашли применение радиолантаноиды, благодаря которым удается *in vivo* визуализировать, а затем системно и селективно оказывать воздействие на патологические обменные процессы. Также в области терапии потенциально вызывают интерес аминокислотные комплексы на основе Sm (III). Известно, что ^{153}Sm координационные соединения уже успешно используются в качестве радиотерапевтических агентов благодаря отличным ядерным свойствам этого нуклида. ^{153}Sm (β–излучатель) имеет достаточно короткий период полураспада, чтобы доставить соответствующую дозу радиации за относительно короткий период. Важным моментом в разработке новых радиотерапевтических агентов все же является получение стабильных комплексов, способных достигать опухолевых клеток. Аминокислоты (в их цвиттерионной форме) участвуют в транспорте ионов металлов в живых организмах, образуя комплексы металлов с аминокислотами. Тогда комплексы Sm (III)–аминокислота могут подойти для транспорта этого нуклида к мишени.

Аминокислотные лиганды связывают ионы лантаноидов, образуя димерные, полимерные или кластерные соединения. Синтез этих комплексов зависит от молярных соотношений реагентов и pH реакционных растворов. До сих пор были структурно охарактеризованы различные координационные комплексы лантаноидов и следующих аминокислот: Ala, Pro, Gly, Val и Glu, Ile, Leu, Phe, Tyr, Cys, Asp и His. Нами получен ряд новых стабильных координационных комплексов редкоземельных элементов с аминокислотами. В частности, синтезированы и структурно-исследованы координационные комплексы Gd (III), Sm (III), Ho (III), Er (III), Yb (III) и La (III) с Gly, Pro, Glu, Ala, которые потенциально могут применяться в качестве агентов в медицине. Структуры полученных кристаллов подтверждены рентгеноструктурным анализом и ИК-спектроскопией. Стабильность комплексных соединений оценена методом термического анализа (термогравиметрией) и дифференциальной сканирующей калориметрией.

Микроэкстракционное выделение тиабендазола природными терпеноидами

Афзалетдинов Р.Д.[1,2], Почивалов А.С.[1], Гармонов С.Ю.[2], Булатов А.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: boss.afzaletdinov@mail.ru

Тиабендазол – один из представителей биологически активных веществ класса бензимидазолов. Широкий спектр проявляемой активности обуславливает их значительное применение как фунгицидов, консервантов, антигельминтных средств и требует необходимости контроля содержания этих аналитов в пищевых продуктах, фармацевтических и биологических объектах.

Эвтектические растворители отвечают главным принципам современной зеленой химии – экономичности и безопасности. Приведенные факты делают преимущественным их использование в составе перспективных экстракционных систем. В данной работе впервые изучалась возможность жидкостной микроэкстракции тиабендазола системами на основе алкилполиглюкозидов (выступают в качестве амфифилов) и терпеноидов (или эвтектических растворителей из двух различных терпеноидов).

Установлено, что эффективное извлечение тиабендазола из водных растворов достигается как при использовании индивидуальных терпеноидов, так и эвтектических растворителей на их основе в качестве агентов коацервации. При этом требуется сравнительно небольшой объем данного агента (до 60 мкл), а степень извлечения тиабендазола достигает 98%. Показана возможность последующего селективного и чувствительного определения тиабендазола в экстрактах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием, при этом не наблюдается мешающего влияния экстрагентов – терпеноидов и алкилполиглюкозидов, а также других компонентов анализируемых смесей.

На дальнейшем этапе работы будут оптимизированы условия экстракции тиабендазола путем изучения влияния природы амфифила и агента коацервации, их количеств, а также кислотности среды на степень извлечения целевого аналита. Полученные результаты будут использованы для разработки методик микроэкстракционного выделения тиабендазола с последующим ВЭЖХ определением при анализе пищевых продуктов, фармацевтических и биологических объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00118).

Определение маркёра *Pseudomonas aeruginosa* методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния с использованием чернил на основе наночастиц золота

Афонюшкина Е.Ю.[1], Капитанова О.О. [1,2], Завидовский И.А. [1,2], Веселова И.А. [1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия*
E-mail: afonyushkina@yandex.ru

Pseudomonas aeruginosa — это распространённый повсеместно грамотрицательный палочковидный микроорганизм, который способен вызывать опасные для жизни заболевания у людей с ослабленным иммунитетом (например, сепсис) или страдающих муковисцидозом (вызывает хроническую легочную инфекцию). Существующие на данный момент подходы к диагностике заражения данным патогеном требуют длительного времени проведения анализа и не являются количественными (метод селективного культивирования), либо требуют тщательной пробоподготовки и достаточно дорогостоящих реагентов как в случае метода полимеразной цепной реакции. В связи с этим на данный момент актуальна разработка систем экспресс диагностики заражения окружающей среды и живых организмов патогенным микроорганизмом *Pseudomonas aeruginosa.* Метод рамановский спектроскопии демонстрирует уникальные преимущества среди других оптических методов благодаря высокой чувствительности и селективности, минимальной пробоподготовке и простоте проведения анализа. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) позволяет обнаруживать низкие концентрации соединений вплоть до одиночных молекул. Коэффициент усиления ГКР сильно зависит от различных параметров, включая природу плазмонной поверхности и форм-фактор наночастиц. Наночастицы золота широко используются в качестве ГКР-субстрата благодаря хорошим плазмонным свойствам, инертности, возможности регулирования форм-фактора молекул, что позволяет смещать максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР). В рамках данной работы была предложена методика определения пиоцианина – вторичного метаболита *Pseudomonas aeruginosa,* который вырабатывается в процессе ее жизнедеятельности. В качестве субстрата использованы ГКР-чернила на основе наночастиц золота звездоподобной морфологии, полученные по затравочному подходу с последующим концентрированием. Положение максимума полосы ППР при 710 нм позволило использовать лазеры 633 и 785 нм для детектирования исследуемого аналита методом ГКР. Такой подход позволил достичь пределов обнаружения 40 нМ и 100нМ для 638 и 785 нм лазеров, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-13-00276).

Муллитообразующее связующее для огнеупоров

Баданов М.А., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: m.badanov90@gmail.com

Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – одно из наиболее важных сложных оксидных веществ, которое имеет отличные термические и механические свойства и находит широкое применение в керамической промышленности [1].

Классический способ получения муллита - керамический, проводимый при высокой температуре и длительном обжиге. Однако, современные методы синтеза, такие как золь-гель метод и совместное осаждение дисперсий, позволяют получить более однородный и чистый продукт, который способен спекаться при более низких температурах.

Совместное осаждение (соосаждение) из раствора осадков и дальнейшая их промывка для удаления нежелательных ионов, сушка и обжиг – перспективный способ получения керамических материалов. Данный метод позволяет получать осадки с дисперсностью до 0,05 мкм, которые впоследствии активно участвуют в реакциях и спекаются. В то же время достигаются повышенная чистота и высокая степень гомогенности смесей. Все это обеспечивает изделиям улучшенные и воспроизводимые свойства при более низких температурах.

Нами изучено образование муллитообразующего связующего (МОС) способом соосаждения, исходя из растворов метасиликата натрия и хлорида алюминия. В качестве осадителя использовали раствор карбамида $CO(NH_2)_2$.

Компоненты, содержащие Al и Si, брали в соотношении, характерном муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, т.е. А : S = 3:2.

Преимущественный размер частиц синтезированной МОС находится в диапазоне 10–100 нм.

По уравнению Аврами, определена энергия активации. Рассчитанное значение эффективной энергии активации составило 740 ± 40 кДж/моль. Эта величина находится в хорошем соответствии с энергией активации диффузии ионов Si^{4+} в слое муллита, оцененной в диапазоне от 730 до 780 кДж/моль.

Отчетливо видно, что основной процесс спекания, сопровождающийся усадкой, протекает в диапазоне температур 900–1400°С, причем максимальная скорость достигается при ~1375°С. Уменьшение усадки при более высоких температурах может соответствовать нуклеации и росту кристаллов муллита [2].

Список литературы

[1] Schneider H., Fisher R.X., Schreuer J. // // Journal of the American Ceramic Society. 2015. Т. 98. № 10. С. 2948-2967.
[2] Burgos-Montes O., Nieto M.I., Moreno R. // Ceramics International. 2007. Т. 33. С. 327-332.

Влияние структуры пористых кремнеземов на устойчивость V- и Ti-оксихлоридных центров по отношению к парам $TiCl_4$ и $VOCl_3$

Балыш З.С., Дроздов Е.О.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия
E-mail: balyshzoe@gmail.com

V-Ti-оксидные структуры, наносимые на поверхность кремнеземных матриц, являются перспективными гетерогенными катализаторами для ряда промышленных процессов окисления органических соединений. Известно, что при получении подобных систем методом молекулярного наслаивания (МН, ALD) с использованием $TiCl_4$ и $VOCl_3$ возможно взаимное вытеснение элементов-модификаторов с поверхности подложки [1], управляющими факторами которого является последовательность и продолжительность обработки, а также соотношение мольной доли паров хлоридов в газовой фазе. Ввиду того, что кремнеземные матрицы характеризуются развитой поверхностью и сочетанием пор различного размера, интерес представляет изучение влияния их структуры на результат химического модифицирования.

Ванадий-титаноксидные структуры получали на поверхности кремнеземов марок КСК-2, КСМГ и Merck путем их обработки парами $VOCl_3$, $TiCl_4$ и H_2O в заданной последовательности в установке проточного типа при 200 °C.

Результаты химического анализа однокомпонентных образцов показали, что после 1ого цикла МН на поверхности кремнезема КСК-2 происходит образование преимущественно монофункциональных групп V и Ti, в то время как для КСМГ и Merck наиболее характерно образование тридентантных центров. Степень использования исходных ОН-групп варьировалась в пределах (65-75) % и (80-90) % для V- и Ti-содержащих образцов соответственно.

Изменение состава в ходе циклической обработки представлено в таблице 1.

Таблица 1. Изменение состава модифицированных образцов относительно первого цикла.

Образец	[Ti], ммоль/г	[V], ммоль/г	[V]/[Ti]	[V+Ti], ммоль/г	[V+Ti], ат/нм^2	[Cl], ммоль/г	[Cl]/[V+Ti]
КСК-2 ($S_{уд}$ = 350 м^2/г, $d_{пор}$ = 15 нм, [OH] = 2,22 ммоль/г)							
SiO_2-VTi	1,44	1,16 → 0,08	0,06	1,52	2,61	2,08	1,37
SiO_2-TiV	1,28 → 1,20	0,09	0,10	1,20	2,21	3,51	2,73
КСМГ ($S_{уд}$ = 707 м^2/г, $d_{пор}$ = 2,6 нм, [OH] = 6,08 ммоль/г)							
SiO_2-VTi	1,21	1,70 → 0,71	0,59	1,92	1,64	1,66	0,86
SiO_2-TiV	1,92 → 1,09	0,56	0,51	1,65	1,41	1,54	0,93
Merck ($S_{уд}$ = 330 м^2/г, $d_{пор}$ = 12 нм, [OH] = 3,43 ммоль/г)							
SiO_2-VTi	0,89	0,78 → 0,13	0,15	1,02	1,83	1,20	1,17
SiO_2-TiV	0,95 → 0,64	0,31	0,48	0,95	1,74	0,73	0,76

Список литературы

[1] Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1551-1561.

Структурные особенности и фотокаталитические свойства фаз Диона-Якобсона состава A'BiNaNb$_3$O$_{10}$ (A' = Cs, Rb, H)

Барыкин А.В., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: manton97@gmail.com

Фазы Диона–Якобсона представляют собой слоистые перовскиты с общей формулой A'[$A_{n-1}B_nO_{3n+1}$], где A' = (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , H^+ , Ag^+ , NH_4^+ , $CuCl^+$, $FeCl^+$), A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+}) и B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+}). Особый интерес представляет высокая реакционная способность фаз Диона – Якобсона в реакциях ионного обмена для создания новых метастабильных слоистых перовскитов, которые проявляют благоприятные свойства в задачах фотокатализа в УФ и видимом диапазоне. Фазы составов RbBiNaNb$_3$O$_{10}$ и CsBiNaNb$_3$O$_{10}$, а также, их ионообменные аналоги HBiNaNb$_3$O$_{10}$ и KBiNaNb$_3$O$_{10}$ впервые были синтезированы. Фазовая индивидуальность полученных соединений была подтверждена методом рентгенофазового анализа. Кристаллическая структура данных соединений была уточнена методом Ритвельда. Анализ генерации второй гармоники позволил установить, что все полученные структуры являются нецентросимметричными, подтверждая, что RbBiNaNb$_3$O$_{10}$ не может характеризоваться как тетрагональная система с пространственной группой P4/mmm.

Для всех полученных соединений была изучена термическая устойчивость. Кривые ДТА свидетельствуют о том, что протонированные соединения существенно менее устойчивы к воздействию температур. Это объясняется тем, что для них характерна конденсация гидроксогруппы, приводящая к удалению воды и разрушению кристалла уже при температурах 955 К.

Для всех полученных соединений была измерена ширина запрещенной зоны по графикам тауца. Потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости веществ были рассчитаны полуэмпирически из полученных данных ширины запрещенной зоны и электроотрицательности веществ. Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что теоретически, все полученные материалы могут быть использованы в качестве фотокатализаторов. Исходя из полученных значений был проведен фотокаталитический эксперимент по разложению метиленового синего под действием УФ и видимого спектра. Под действием УФ излучения CsBiNaNb$_3$O$_{10}$ показал наилучший результат, тем временем как видимом диапазоне KBiNaNb$_3$O$_{10}$ проявил наивысшую степень разложении метиленового синего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Разработка методики определения единичных сахаров и подсластителей в кормах и кормовых добавках с помощью ВЭЖХ

Бачинская Н.А.[1], Испирян А.З.[1], Мысина Ю.С.[1], Сысуева С.В.[1], Нестеренко И.С.[1]

[1]*Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, Россия*

E-mail: n.bachinskaya@vgnki.ru

Углеводная питательность кормов характеризуется наличием различных сахаров: глюкозы, фруктозы, сахарозы, мальтозы, лактозы. Для придания сладкого привкуса в некоторых кормах для животных наряду с сахарами используют различные комбинации сахаров с сахарозаменителями (сорбит, ксилит) и глицерином, который позволяет быстро обеспечить организм глюкозой. Глицерин также придает стабильность кормовым добавкам и позволяет долго их хранить. Целью данного исследования является разработка быстрого, чувствительного и воспроизводимого аналитического метода для определения различных единичных сахаров, подсластителей и глицерина в кормах и кормовых добавках. Исследования проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором. Глюкозу, сорбит, ксилит и глицерин идентифицировали и количественно определяли на колонке Rezex RHM - Monosaccharide H+ (Рис.1, а), используя в качестве подвижной фазы деионизированную воду; фруктозу, глюкозу, сахарозу, мальтозу, лактозу – на колонке NanoSpher ECO 70 NH2 (Рис.1, б), используя в качестве подвижной фазы смесь ацетонитрил/вода (80/20, об/об.). Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения ChemStation for LC systems Rev.B.04.03-SP1[87]. Пример хроматограммы кормовой добавки, содержащей глюкозу, сорбит и глицерин представлен на рис 2.

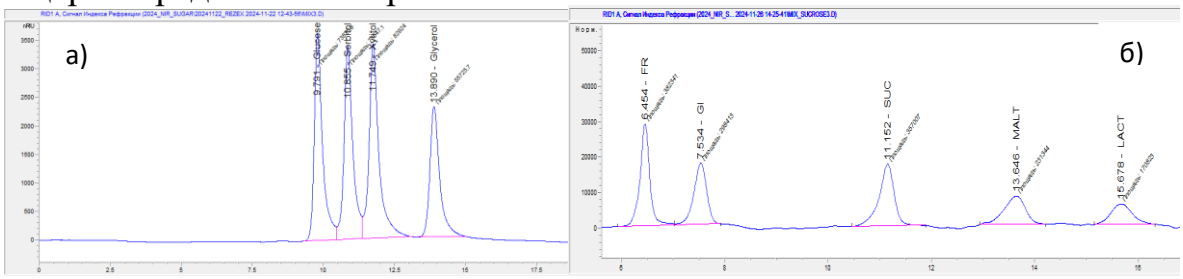


Рис. 1. а) Хроматограмма смеси глюкозы, сорбита, ксилита и глицерина в концентрации 250 мкг/мл; б) Хроматограмма смеси фруктозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы и лактозы в концентрации 1000 мкг/мл.

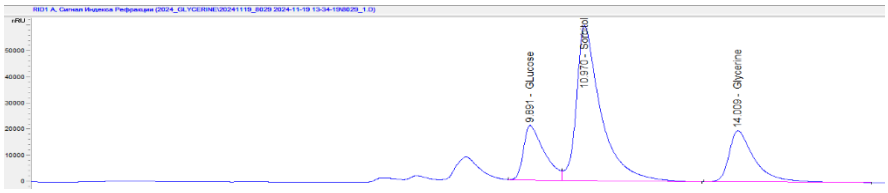


Рис. 2. Пример хроматограммы кормовой добавки, содержащей глюкозу, сорбит и глицерин

Изменение аромасостава эфирного масла листьев Melaleuca при использовании аромаламп методом ПФ-ГХ-МС

Белоносова В.А.[1], Данилов Д.А.[1]
[1]*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
E-mail: bielonosova@gmail.com

Масло, извлекаемое из листьев Melaleuca, известное также как масло чайного дерева, — это эфирное масло, которое находит широкое применение как в традиционной, так и в народной медицине, а также в косметологии. Оно славится своими "очищающими" свойствами, обладая антибактериальными качествами. При наружном использовании эфирное масло чайного дерева способствует улучшению цвета лица и его внешнего вида, очищая и успокаивая кожу. Одно из классических масел ароматерапии для профилактики сезонных заболеваний. Допустимое содержание основных компонентов (ГОСТ ISO 4730-2017) представлены на рисунке 1.

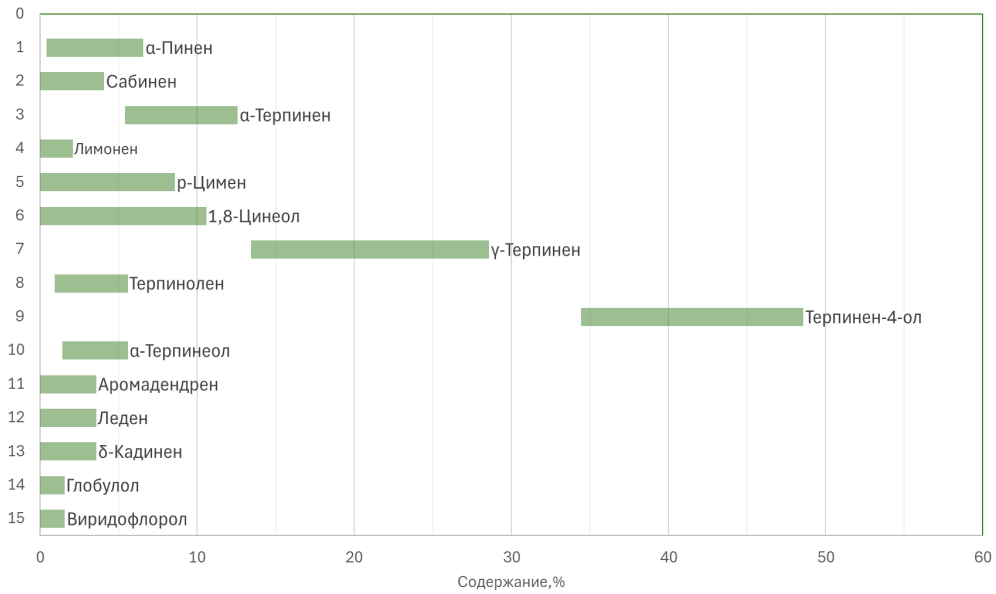


Рисунок 1. Допустимые содержания основных компонентов в эфирном масле

Обычно эфирное масло переводят в газообразное состояние с помощью аромаламп, использующих нагрев или конвекцию. В следствие различной летучести компонентов масла состав газовой фазы над ним непрерывно изменяется, что сказывается на характерных свойствах масла чайного дерева. Для определения изменений состава газовой фазы при использовании аромалам были выбраны температуры: 30 ºС, 60 ºС, 90 ºС и 110 ºС. Виалу с эфирным маслом термостатировали при выбранной температуре и каждые 30 минут производили отбор газовой фазы. Измерения проводили на ГХ-МС Clarus 600 (Perkin Elmer) с приставкой парофазового дозатора HS TurboMatrix 40, на колонке Elite-5MS (L:30 m; ID 0,25; DF 0,25).

Исследование электронного строения и фотокаталитической активности соединений со структурой β-пирохора $CsZn_xW_{2-x}O_6$ (x=0.1, 0.25, 0.5)

Белянский И.С., Ганов А.С., Фукина Д.Г.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: poleshad@mail.ru

Соединения типа β-пирохора (AB_2O_6) вызывают большой интерес благодаря гибкости их состава, позволяющей манипулировать подвижностью свободных носителей заряда путем введения широкого спектра разных элементов в кристаллическую решетку. Их структура описывается как октаэдрический каркас из [BO_6], в полостях которого находятся катионы A. Ранее мы показали, что модификация β-пирохора CsW_2O_6 приводит к изменению его электронного строения и улучшению его фотокаталитических свойств [1].

В данной работе часть атомов вольфрама в CsW_2O_6 была замещена на Zn^{2+} методом золь-гель синтеза. Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что формируется твердый раствор $CsZn_xW_{2-x}O_6$ (x = 0.1, 0.25, 0.5) с кубической сингонией и пр.гр. *Fd-3m*. С увеличением количества Zn^{2+} в структуре увеличивается размер элементарной ячейки, так как $r(W^{6+})<r(Zn^{2+})$.

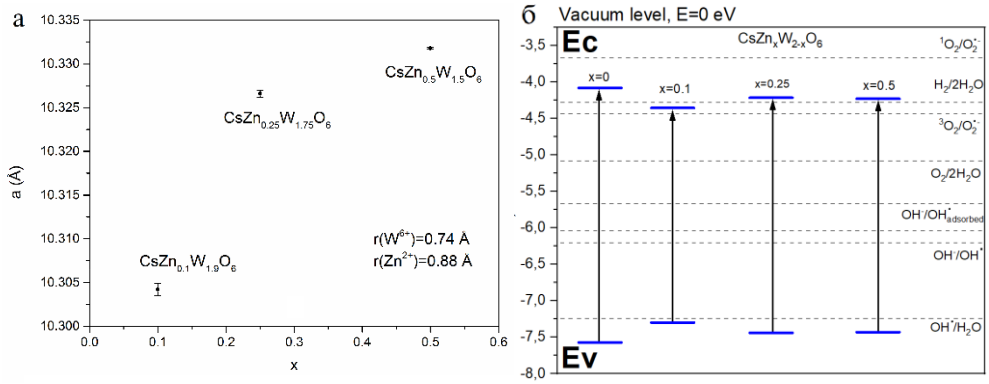


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки соединений $CsZn_xW_{2-x}O_6$ (x=0.1, 0.25, 0.5) (а) и их электронное строение (б).

Несмотря на то, что ширина запрещенной зоны в ряду $CsZn_xW_{2-x}O_6$ (x = 0.1, 0.25, 0.5) находится на границе спектра видимый-УФ свет (рис. 1 б), фотокаталитическая активность проявляется в видимом свете и достигает конверсии метиленового синего ~ 40% для $CsZn_{0.25}W_{1.75}O_6$ за 6 часов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание FSWR -2023-0024).

Список литературы

[1] Fukina D.G., Ganov A.S., Boryakov A.V. // Journal of Solid State Chemistry. 2024. V. 337. P. 124803.

Координационные соединения перхлоратов РЗЭ с некоторыми амидными лигандами как прекурсоры при получении наноразмерных материалов

Беттельс Е.К.[1], Савинкина Е.В.[1], Караваев И.А.[1], Волчкова Е.В.[1], Бузанов Г.А.[2]
[1]*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: elizavetabettels@yandex.ru

В работе выделены и охарактеризованы новые координационные соединения перхлоратов некоторых металлов (РЗЭ, Ln) с различными органическими лигандами (Ur, FA и DMA), которые в дальнейшем применялись как доступные прекурсоры при получении материалов в наноразмерном состоянии (оксихлоридов и оксидов соответствующих металлов)[1].

В ходе работы, совокупностью физико-химических методов анализа охарактеризовано более 20 комплексных соединений, для большинства из которых удалось выделить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы и установить точный состав: $[Ln(Ur)_8](ClO_4)_3 \cdot 2Ur$, где Ln = La - Lu; $[Ln(FA)_8](ClO_4)_3$, где Ln = La – Dy, $[Dy(H_2O)(DMA)_6][Dy(H_2O)_2(DMA)_5](ClO_4)_6$ и $[Yb(DMA)_6](ClO_4)_3$.

Внешнее тепловое воздействие на описанные комплексы-прекурсоры (нагревание со скоростью 10°C/мин в воздушной атмосфере) инициирует их самопроизвольное сгорания с формированием оксихлоридов РЗЭ при температуре около 400°C, стабильных на всем интервале температур (400 - 800°C).

При изменении условий линейного нагрева выделенных прекурсоров в атмосфере воздуха уже при 400°C начинают формироваться оксиды редкоземельных элементов.

Просвечивающей электронной микроскопией подтверждена наноразмерность выделенных оксихлоридов и оксидов редкоземельных элементов.

Список литературы

[1] Bettels E. K. et al. // Russian Journal of Inorg. Chemistry. 2024.

Организующий эффект противоиона в замещенных малонатах тербия(III) с 1,10-фенантролином

Болицкая В.М.[1,2], Шмелев М.А.[1], Гоголева Н.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: veronika.bolitskaya@yandex.ru

Дизайн новых координационных соединений редкоземельных элементов позволяет получать мультифункциональные материалы [1], свойства которых возможно регулировать, изменяя геометрию и природу ближнего и дальнего координационного окружения РЗЭ. Сочетание лабильных карбоксилатов и жесткого 1,10-фенантролина (phen) позволяет блокировать координационные места РЗЭ, препятствуя полимеризации и определяя геометрию координационного полиэдра металла, магнитные и люминесцентные свойства.Продемонстрировано влияние неорганического аниона в синтезе комплексов лантанидов(III) с анионами замещенных аналогов малоновой кислоты. При взаимодействии калиевой соли диметилмалоновой (H_2Me_2mal) или диэтилмалоновой (H_2Et_2mal) кислоты с $Tb(NO_3)_3$ или $TbCl_3$ и phen были синтезированы 1D-полимерные комплексы тербия(III): для нитрата получены $[Tb(Me_2mal)(phen)_2(H_2O)_2]_n \cdot n(NO_3) \cdot 0.5n(H_2O)$ (**1**) и $[Tb_2(Et_2mal)_2(phen)_2(H_2O)_3(NO_3)]_n \cdot n(H_2O) \cdot n(NO_3)$ (**2**) с линейным (**1**) и зигзагообразным (**2**) металлоостовом, в котором металлоцентры связаны μ_2-(**1**) или μ_3-(**2**), а также хелатно-мостиковыми (**2**) малонат-анионами. Для $TbCl_3$ выделены комплексы аналогичного строения $[Tb(L)(phen)(H_2O)_2]_n \cdot nCl \cdot 2n(H_2O)$ (L=Me_2mal (**3**), Et_2mal (**4**)), в которых атомы РЗЭ связаны в зигзагообразную цепь только хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами.

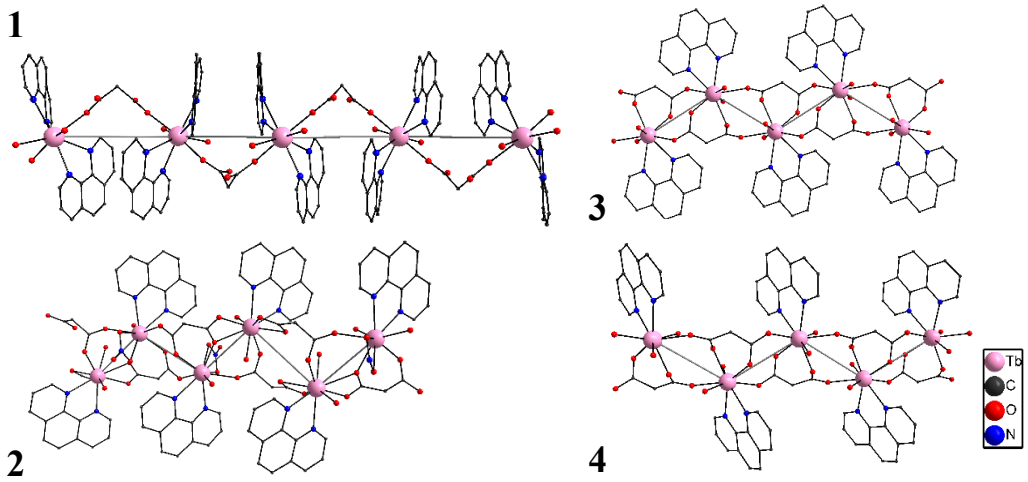


Рис. 1. Строение **1-4** (заместители mal, сольваты и атомы H не показаны).

Список литературы

[1] Jian-Hua Jia, Quan-Wen Li,Yan-Cong Chen, Jun-Liang Liu, Ming-Liang Tong // Coordination Chemistry Reviews. 2019. Т. 378. С. 365-381.

Применение QSPR в прогнозировании сенсорных характеристик наноматериалов для анализа биологических образцов

Бойченко Е.С., Ашина Ю.С., Кирсанов Д.О., Суркова А.А.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ekaterina.boichenko@inbox.ru

QSPR-моделирование (quantitative structure-property relationship, или количественное соотношение структура-свойство) – это вычислительный метод для прогнозирования химических свойств соединений по их молекулярной структуре. Широкое распространение QSPR получил в дизайне лекарственных соединений, поскольку позволяет сократить количество эмпирических экспериментов, заменяя их машинными вычислениями. Кроме того, в этой области исследователям доступны большие объемы выборок известных соединений с описанными лекарственными свойствами. Тем не менее, в последние годы было показано, что QSPR работает и в случае малых выборок, например, для прогнозирования аналитических характеристик (чувствительности и селективности) потенциометрических сенсоров по химической структуре ионофоров в их мембранах [1].

Применение QSPR-моделирования позволяет удешевлять разработку новых аналитических устройств, особенно мультисенсорных систем, для создания которых зачастую требуется синтезировать множество вариантов чувствительных мембран. Разработка таких устройств актуальна для экспресс-анализа биологических проб в газовой и жидкой фазе для диагностики и мониторинга лечения различных заболеваний, в частности, онкологических [2]. Для построения регрессионной модели, связывающей молекулярную структуру материала и его свойства, структура представляется в виде набора дескрипторов: например, наличия тех или иных функциональных групп, диэлектрической проницаемости и т.д. В докладе будут представлены результаты процедуры выбора дескрипторов для набора каликсаренов, потенциально пригодных для создания нанофотонной сенсорной системы для быстрого детектирования летучих органических соединений в газообразных биообразцах. В рамках этого эксперимента этого для различных каликсаренов были теоретически рассчитаны величины ΔG взаимодействия с молекулами пропанола-1 и ацетона в газовой фазе. Была показана удовлетворительная корреляция для регрессионной модели, обученной на оптимизированном наборе дескрипторов и рассчитанных величинах ΔG ($R^2 > 0,6$), достаточная для полуколичественной оценки.

Работа выполнена в рамках проекта НИРСИИ Университета ИТМО (№ 640116).

Список литературы

[1] Vladimirova N. et al. // Chemosensors. 2022. Т. 10. №. 2. С. 43.
[2] Gasparri R. et al. // Journal of Breath Research. 2022. Т. 16. №. 4. С. 046008.

Синтез и структурный анализ галогенидов и сульфат-галогенидов висмута(III) и сурьмы(III) с аминогуанидинием

Бурцев Б.С.[1], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2], Шевельков А.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*
E-mail: sharldegoll.1926@gmail.com

Галегенидвисмутаты и галогенидстибаты интересны в качестве флуоресцентных материалов за счёт стехиометрической активности неподеленной электронной пары висмута и сурьмы и соответственно небольшими величинами запрещённой зоны. С другой стороны, при внедрении сульфата в структуру становится интересна возникающая нецентросимметричность за счёт активности неподеленной пары – появляются мотивы нелинейно-оптической активности. Однако это не является единственным определяющим фактором возникновения нецентросимметричности, к примеру, ряд представителей стехиометрии $MPn(SO_4)X_2$ (M = K, Rb, Cs, NH_4^+; Pn = Sb, Bi; X = Cl, F) не имеют центра инверсии в структуре, но $(CN_3H_6)Bi(SO_4)Cl_2$ [1] является симметричным. Остается открытым вопрос влияния замещения катионов щелочных металлов на органические в галогенидах и сульфат-галогенидах висмута и сурьмы.

В настоящей работе проведен поиск новых соединений в псевдотройных системах $PnX_3 – Pn_2(SO_4)_3 – CN_4H_6·H_2O$ и двойных системах $PnX_3 – CN_4H_6·H_2O$. Были получены не описанные ранее соединения, в том числе $(CN_4H_8)[Bi(SO_4)_2Cl]$, который обладал отличной структурой от описанного $(NH_4)_2Sb(SO_4)_2Cl$ [2]. В структуру двух новых соединений вошли пятичленные гетероциклы, получившиеся, предположительно, в результате циклизации аминогуанидинов. Все полученные нами соединения оказались центросимметричными. Большая часть соединений содержит сложные системы водородных связей, кроме структур с гетероциклическими катионами. Структуры, аналогичные $MPn(SO_4)X_2$, получить не удалось. Одновременное вхождение в состав сульфатных и галогенидных анионов наблюдается только для висмутсодержащих хлоридов. В галогенидах висмут и сурьма находятся в октаэдрическом, и активность неподелённой электронной пары проявлялась в искажении октаэдрических углов и длин связей. В сульфат-хлоридах висмут находился в восьмивершиннике, в котором длины связей Bi–O Bi–Cl были соизмеримы.

Список литературы

[1] Dong X., Zhang Z., Huang L., Zou G. // Inorganic Chemistry Frontiers. 2022. V. 9. I. 21. P. 5572–5578.
[2] He F., Wang Q., Hu C., He W., Luo X., Huang L., Gao D., Bi J., Wang X., Zou G. // Crystal Growth & Design. 2018. V. 18. I. 10. P. 6239-6247.

Структура и фотолюминесценция металл-органических каркасных структур гетерометаллических терефталатов $(Tb_xM_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ (M = La, Gd, Y)

Буторлин О.С.[1], Петрова А.С.[1], Мерещенко А.С.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: olbuse@mail.ru

Благодаря уникальным фотолюминесцентным свойствам металлоорганические каркасные структуры на основе редкоземельных элементов (МОКС-РЗЭ) могут использоваться в светодиодах, люминесцентных датчиках, контрастных агентах, катализаторах и аналитических инструментах. Одно из направлений исследований этих соединений — поиск способов увеличения интенсивности и квантового выхода фотолюминесценции. В частности, поиск оптимального состава гетерометаллических МОКС-РЗЭ, которые обладают максимальной интенсивностью люминесценции и высоким квантовым выходом, является одним из таких способов.

В настоящем исследовании были подробно изучены структурные и люминесцентные свойства гетерометаллических МОКС-РЗЭ состава $(Tb_xM_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ (M = Gd, La, Y; x = 0,001-1), в широком диапазоне концентраций редкоземельного элемента. Было определено, что все исследованные соединения имеют одинаковую кристаллическую фазу, соответствующую структуре $Ln_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ (Ln = Ce–Yb). Их спектры излучения содержат узкие полосы переходов $^5D_4$-^7F_J (J = 3-6) иона Tb^{3+}. Возбуждение происходило в синглетную полосу терефталат-иона 320 нм. Время жизни возбужденного состояния $^5D_4$ (Tb^{3+}) уменьшается с 1,1 до 0,7 мс с ростом концентрации ионов Tb^{3+}. Квантовые выходы фотолюминесценции полученных соединений зависят от концентрации иона-допанта, но не от типа этого иона. Были определены вид зависимости квантового выхода соединенийот концентрации ионов-допантов и получены соединения с максимальным PLQY в сериях. Максимальные значения квантового выхода наблюдаются для гетерометаллических терефталатов состава $(Tb_{0.5}M_{0.5})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ (M = Gd, La, Y). Для ионов Gd^{3+}, La^{3+} и Y^{3+} значения квантового выхода составили 63%, 66% и 60% соответственно, что превышает значение PLQY незамещенного терефталата тербия $Tb_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ (46%). Таким образом, продемонстрировано, что 50%-е замещение иона Tb^{3+} на ионы Y^{3+}, Gd^{3+} или La^{3+} приводит к значительному увеличению квантового выхода фотолюминесценции до 1.6 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-10040).

Циклометаллированные комплексы рутения(II) с замещенными 2–арилбензимидазолами: синтез, оптические и электрохимические свойства

Быцкевич Ю.М.[1], Феоктистова А.В.[1], Верзун С.А.[1], Мишуринский С.А.[1], Лаврова М.А.[1]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
E-mail: julbytskevich@yandex.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют широкую область применения. Большой исследовательский интерес к этим соединениям вызван их рекордной эффективностью в сенсибилизированных красителями солнечных элементах (DSSC). Стандартные рутениевые красители содержат лабильные изотиоцианатные лиганды. Чтобы повысить устойчивость комплексов, можно вводить циклометаллированный антенный лиганд, однако, при этом меняются фотофизические свойства комплексов, что приводит к падению эффективности ячейки, поэтому изучение влияние электронной структуры красителя на его свойства остается актуальной задачей. В качестве объектов исследования в нашей работе выбраны комплексы рутения(II) со стандартными якорными лигандами – дикарбоксибипиридинами – и замещенными бензимидазолами в качестве якорных лигандов. Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы без заместителя и с метилом в бензимидазольном фрагменте [1], [2]. Сравнение оптических и электрохимических свойств показало, что введение метильной группы не оказывает значительное влияние на характеристики комплексов. Поэтому в данной работе в качестве объектов исследования выбраны комплексы с донорной метокси-группой в бензимидазольном фрагменте.

Синтезирована серия комплексов $[Ru(L\text{-}R)(dmdcbp)_2]PF_6$, где dmdcbp = диметиловый эфир 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридина, а L-R = 1-бензил-2-(R-фенил)-5-метоксибензимидазол (R = -H, 4-NMe_2, 3,4-$(OMe)_2$). Для полученных комплексов зарегистрированы спектры поглощения и испускания. Также было проведено сравнение электрохимических и оптических свойств между сериями.

Список литературы

[1] Lavrova M.A. et al. // Molecules. 2023. Vol. 28, № 18. P. 6541.
[2] Lavrova M.A. et al. // Dalton Transactions. 2020. Vol. 49, № 46. P. 16935–16945.

Строение и топологические особенности сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Вайтиева Ю.А.[1], Иванов С.А.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[1]
[1] *Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия,*
[2]*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,*
E-mail: yulia.vaitieva@yandex.ru

Сульфаты редкоземельных элементов представляют большой интерес благодаря широкому структурному разнообразию [1], а различные редкоземельные ионы определяют их потенциальные физические свойства, среди которых, в первую очередь, следует отметить оптические и каталитические [2]. В настоящее время среди простых сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_{2m}(SO_4)_m \cdot nH_2O$ известны одно- (n = 1), трех- (n = 3), четырех- (n = 4), пяти- (n = 5), восьми- (n = 8) и девятиводные (n = 9) представители, (параметры элементарных ячеек a ~ 13.4–13.7, b ~ 6.6–6.9, c ~ 18.0–18.5 Å, β ~ 102.1–103.1°; пр. гр. $C2/c$). В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии нами были изучены представители с Ln = Ce–Nd и Sm–Lu, Y, а также проведен сравнительный кристаллохимический анализ сульфатов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$. Кристаллические структуры изученных соединений с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Ln = Ce–Nd и Sm–Lu, Y) аналогичны опубликованным ранее. Их основу составляют электронейтральные гетерополиэдрические слои $_\infty^2\{Ln_2(H_2O)_8(SO_4)_3\}$, образованные изолированными $Ln\varphi_8$-полиэдрами ($\varphi = O^{2-}$, H_2O^0), которые объединяются $[SO_4]$-тетраэдрами через общие кислородные вершины. Соседние гетерополиэдрические слои параллельны плоскости $(10\bar{1})$ и объединяются друг с другом с помощью сложной системы водородных связей между молекулами воды и «висячими» вершинами $[SO_4]$-тетраэдров. Соединения содержат Ln^{3+}-ион, который координируется четырьмя атомами кислорода $[SO_4]$-тетраэдров и четырьмя молекулами воды. Все молекулы действуют как доноры в водородных связях с некоординирующими атомами кислорода сульфатных групп в качестве акцепторов. Объемы элементарных ячеек изученных соединений уменьшаются с увеличением порядкового номера редкоземельных элементов, что хорошо коррелирует с лантаноидным сжатием, которому соответствует уменьшение объема $Ln\varphi_8$-полиэдров и средних расстояний Ln–φ_8 от 2.401 Å для Ce^{3+} до 2.321 Å для Lu^{3+}.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П.

Список литературы

[1] Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю. // Итоги Науки и Техники. 1989. Т. 23. С. 1–172.

[2] A. de Andrés, Sánchez-Benítez J., Cascales C., Snejko N., Gutiérrez-Puebla E., Monge A. // Physical Chemistry Letters. 2008. V. 451. P. 106–110.

Синтез, оптические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов Os(II) с 2-арилбензимидазолами

Верзун С.А.[1], Лаврова М.А.[1], Мишуринский С.А.[1], Сиротин М.А.[1,2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*
E-mail: stepan.verzun@mail.ru

Полипиридиновые комплексы на основе платиновых металлов используются как сенсибилизаторы в ячейках Гретцеля, и благодаря своим достоинствам (высокие коэффициенты поглощения в видимом диапазоне, подходящие окислительно-восстановительные потенциалы для работы ячейки) показывают наилучшие результаты. Однако стандартные красители на основе комплексов рутения(II), содержащих монодентатные изотиоцианатные лиганды, довольно лабильны, поэтому время функционирования ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения устойчивости можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод).

В литературе фотосенсибилизаторы на основе осмия(II) мало изучены. Однако они являются довольно перспективными, поскольку осмий как 5d-металл по сравнению с рутением (4d-металл) имеет поглощение в большем диапазоне длин волн в видимой области спектра. Недостатком подобных красителей является низкая плотность фототока вследствие более низкого окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с красителями на основе рутения(II). На ранее исследованных нами комплексах нам удалось установить способы изменения окислительно-восстановительных потенциалов комплексов с помощью изменения электронной структуры циклометаллированного лиганда. Поэтому объектами данного исследования являются циклометаллированные комплексы осмия(II), аналогичные исследованным ранее комплексам рутения(II). [1]

Получены комплексы осмия*(II) с 2-арилбензимидазолами и диметиловым эфиром* 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридина (dmdcbp) состава $[Os(dmdcbp)_2L]PF_6$. Полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследовано оптическое поглощение, люминесценция, определены ОВП полученных комплексов.

Список литературы

[1] Lavrova M. A. et al. // Dalton Transactions. 2020. Т. 49. №. 46. С. 16935-16945.

Разработка подхода к определению фенольных соединений в растительном сырье методом спектроскопии ГКР

Вершинина Ю.С. [1], Митин И.В.[1], Афонюшкина Е.Ю.[1], Капитанова О.О.[1,2], Веселова И.А. [1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия*

E-mail: yu.vrshn@gmail.com

Одно из направлений современного развития агротехнологии направлено на извлечение биологически-активных соединений из недорогих источников и продуктов переработки агропромышленного комплекса. Примерами таких источников являются шроты масленичных культур, в частности, – подсолнечный шрот. Он содержит около 40% сырого протеина, сбалансированного по аминокислотному составу и среди альтернативных растительных источников белка подсолнечник представляет особый интерес в связи с широкой распространенностью культуры и ее низкой стоимостью. Однако на сегодняшний день применение подсолнечного шрота в пищевой промышленности все еще ограниченно. Одной из главных причин является наличие в нем фенольных соединений (1-4%), в основном кофейной и хлорогеновой кислот. Даже следовые количества фенольных кислот в условиях высоких значений pH и температуры могут привести к изменению органолептических показателей конечного белкового продукта (темно-зеленое окрашивание, горьковатый вкус). В связи с этим, разработка простых, экспрессных и высокочувствительных подходов к определению фенольных соединений как в исходном сырье, так и продуктах его переработки без или с минимальной подготовкой проб к анализу является актуальной задачей. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на сегодняшний день обладает достаточной точностью и чувствительностью для определения даже следовых количеств веществ, что может обеспечить быстрый контроль качества продуктов растительного происхождения. Для разработки ГКР-активной сенсорной системы в качестве субстрата использовали медную фольгу, модифицированную наночастицами золота, синтезированными в форме звезд. Для регистрации аналитического сигнала был выбран лазер с длиной волны 638 нм, так как положение полосы поверхностного плазмонного резонанса золотых нанозвезд соответствует 710 нм.

На полученных ГКР-спектрах характеристические полосы кофейной и хлорогеновой кислот в области 1160 и 1600 $см^{-1}$ совпадают с модельными спектрами, рассчитанными с помощью DFT (теория функционала плотности), а также литературными данными. Пределы обнаружения кофейной и хлорогеновой кислот составили 5×10^{-6} и 2×10^{-5} мкг/мл соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИЦ ООО «Бирюч-НТ» (№ 16112020-1) и РНФ (№ 23-13-00276).

Влияние степени этерификации пектина на сорбционные свойства шампуней специального назначения

Веселов А.А., Калмыкова Е.Н.
Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
E-mail: VES.LEHA@yandex.ru

В работе рассмотрена влияние содержания о-метильных групп в различных пектинах на эффективность сорбции ими катионов свинца (II) и меди (II) из водных растворов. Исходными объектами исследования выбраны пектины, выделенные из яблок, цитрусовых и тыквы. Методом кислотно-основного титрования определена степень этерификации биополимеров: высокометоксилированных яблочного – 65 %, и цитрусового – 50 %; низкометоксилированных яблочного – 40 %, и тыквенного – 37 %.

Сравнение сорбционной активности проводилось спектрофотометрическим методом по разнице концентраций ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в исходном и конечном растворах солей до и после взаимодействия с пектинами. В опытах были рассмотрены разные параметры кислотности среды, продолжительности взаимодействия и концентрация катионов.

Результаты исследования показали, что эффективность сорбции по отношению к Cu^{2+} (рис. 1) и Pb^{2+} для яблочного пектина с низкой степенью этерификации имеет наивысшие значения.

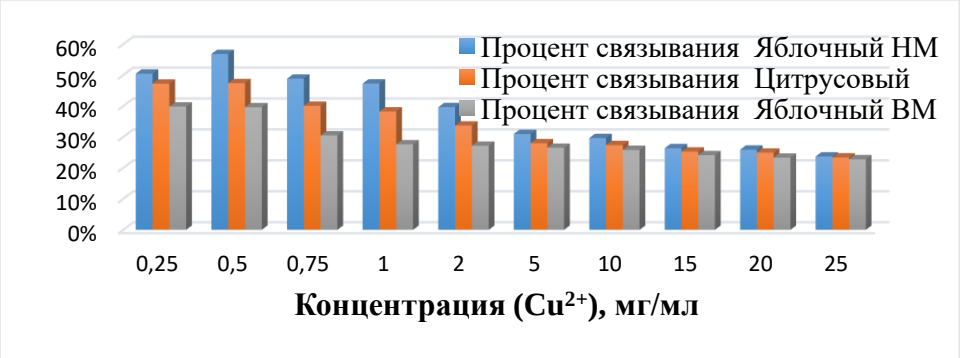


Рис. 1. Эффективность сорбции ионов Cu^{2+} пектинами

Полученные данные предполагают возможность практического использования наиболее активного яблочного низкометоксилированного пектина в качестве компонента в составе шампуней специального назначения для работников с вредными условиями труда для удаления тяжёлых металлов с поверхности кожи и волос.

Список литературы

[1] Koksharov S. A., Aleeva S. V., Lepilova O. V. // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 283. P. 606-616.

Аэрозольное микроэкстракционное концентрирование примесей из воздуха с ультразвуковым диспергированием экстрагента

Мосягин П.В., Виницкий Л.А., Селивёрстов М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vinitskyleonid@inbox.ru

Наиболее распространенные методики анализа воздуха, используемые в экологических лабораториях, обладают рядом существенных недостатков: необходимость в специфическом оборудовании, реактивах и дорогих сорбентах. Подготовка и концентрирование проб занимают значительное время. Возможны потери аналитов на различных этапах десорбции.

В данной работе представлен инновационный подход, исключающий указанные недостатки. Он основан на жидкостной микроэкстракции, позволяет значительно снизить затраты на оборудование, реактивы и исключить сорбенты. Главным преимуществом предлагаемого способа является концентрирование аналитов в едином устройстве, минуя стадии сорбции и десорбции с твердофазных сорбентов. В роли экстрагента использовался аэрозоль додекана, что многократно увеличивает поверхность контакта с примесями и ускоряет диффузионный перенос. Наличие множества мелких капель позволяет использовать турбулентные течения для улучшения массообмена. Для коагуляции экстракта использовался специально разработанной при помощи 3D-проектирования циклонный сепаратор. Турбулентные потоки внутри циклона способствуют коагуляции мелких капель в крупные и их сбор в приемнике, с возможностью отбора микрошприцем аликвоты для анализа при помощи таких высокочувствительных методов, как газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия. В исследовании в роли загрязняющих примесей в воздухе рассматривались моноциклические ароматические углеводороды.

Экспериментально установлены пределы обнаружения аналитов при использовании традиционных методик и разработанного подхода. Для методики РД 52.04.838-2015 предел обнаружения бензола и его гомологов составил $1 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3. Для методики ПНДФ 13.1:2:3.25 предел обнаружения бензола и его гомологов составил по этим веществам $(1\text{-}2) \cdot 10^{-1}$ мг/м^3, а при использовании методики МУК 4.1.598 $(1\text{-}2) \cdot 10^{-1}$ мг/м^3. Применение предложенного аэрозольного микроэкстракционного концентрирования примесей позволило на один-три порядка повысить чувствительность анализа, достигнув предела обнаружения бензола и его гомологов $(1\text{-}2) \cdot 10^{-4}$ мг/м^3. Предложенный подход значительно повысил экспрессность проведения отбора, объединив ранее раздельные процессы, в едином устройстве.

Экспрессное определение танина в винах с использованием реактива Фолина-Чокальтеу

Власова Ю.А.[1], Лаврухина О.И.[1,2], Соколова Д.В.[2], Орлова Ю.С.[2], Нестеренко И.С.[2]
[1]Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
[2]Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов,Москва, Россия
E-mail: hamsster@mail.ru

Танины содержаться во многих видах растений. Они легко извлекаются из кожицы, мякоти и косточек винограда в процессе виноделия. Содержание танина в красном вине достигает 4 г/л [1]. Для его определения используются спектрофотометрические и хроматографические методики, предполагающие применение специализированного оборудования. В анализе растительного сырья предложена цифровая цветометрия [2].

В рамках данной работы разработана экспрессная методика определения танина в красных винах с использованием реактива Фолина-Чокальтеу и метода цифровой цветометрии с применением смартфона и приложения PhotoMetrix®, позволяющая проводить анализ вне лабораторных условий. Для экстракции танина использовали глубокие эвтектические растворители на основе ментола и тимола. Смеси на основе терпеноидов в данном случае предпочтительнее, чем смеси с более высокой вязкостью на основе четвертичного аммония [3]. Кроме того, в ходе работы установлено, что ментол способен маскировать рутин, что позволяет повысить селективность определения танина в винах и других содержащих танин напитках на растительной основе. В пенициллиновые флаконы помещали по 5 мл анализируемых стандартных растворов танина, добавляли 0,1 мл реактива Фолина-Чокальтеу и 0,5 мл 20% Na_2CO_3. Спустя 30 мин при помощи смартфона и приложения PhotoMetrix® строили градуировочный график. Коэффициент корреляции составил 0,911. Диапазон определяемых содержаний танина 0,25–5,0 мг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов не превышает 0,07. Полученные результаты апробированы и подтверждены методом ВЭЖХ-ДМД, погрешность определения менее 0,3%.

Список литературы

[1] Herderich M.J. and Smith P.A. // Grape and Wine Research. 2005. V.11. PP. 205-214.
[2] Grasel F., Ferrao M., Helfer G., Costa A. // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2016. V.27. №12. P.2372–2377.
[3] Huang Q., Liu X., Zhao G., Hu T., Wang Y. // Animal nutrition. 2018. V.4. P.137-150.

Твердый раствор $Ba_3Y_4F_{17}$: NaF

Волчек А.А., Воронов В.В., Федоров П.П.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
E-mail: angelina.vol4ek@yandex.ru

В бинарной системе BaF_2-YF_3 имеется область гомогенности твердого раствора $Ba_4Y_3F_{17}$ с тригонально-искаженной структурой флюорита (пр. группа R-3) ограниченная 41–44 мол. % YF_3 [1]. По ранее проведенным экспериментам в системе NaF-BaF_2-YF_3[2] выявлено расширение области гомогенности фазы $Ba_4Y_3F_{17}$ при введении NaF. Цель работы установить область существования твёрдого раствора R-3 при допировании NaF в температурах 750 °C и 900 °C.

Вещества синтезировали с помощью твердофазного спекание чистых фторидных компонентов при 750 °C и при 900 °C на протяжении двух недель с последующей закалкой в жидком азоте. Порошки запаковывали в никелевые капилляры, и вместе с гидрофторидом бария BaF_2•HF (фторирующий агент) помещали в медные (750 °C) в никелевые (900 °C) контейнеры с последующим завариванием аргонно-дуговой сваркой. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advanced, излучение CuKa. Для обработки дифрактограмм было использовано программное обеспечение TOPAS, DifWin, и Powder 2.0.

Фторид натрия является хорошей спекающей добавкой, введение его уже в количестве 5 мол. % NaF позволило синтезировать спеки с четкими дифрактограммами при более низкой температуре. Обнаружено образование твердого раствора на основе соединения $Ba_4Y_3F_{17}$ с тригонально-искаженной структурой флюорита (пр. группа R-3) с содержанием до~ 15 мол. % NaF.

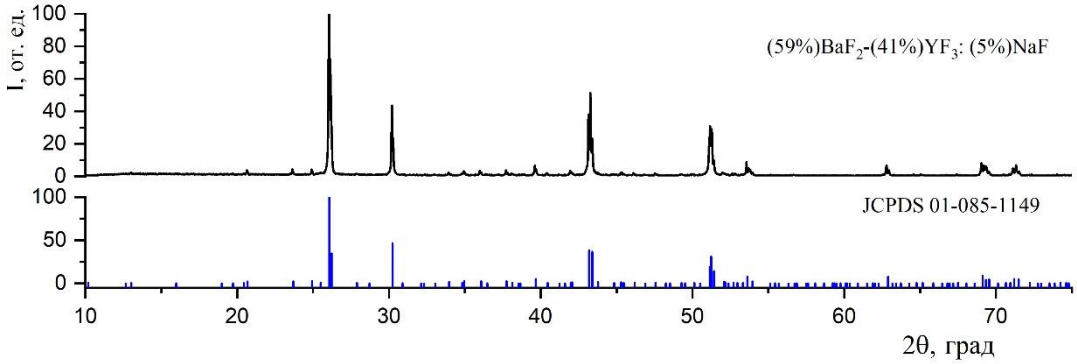


Рис. 1. Дифрактограмма твердого раствора системы $Ba_4Y_3F_{17}$: 5 мол. % NaF

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00167, https://rscf.ru/project/22-13-00167/).

Список литературы

[1] Kieser M., Greis O. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1980. 469. P. 164‑171.

[2] Федоров П.П., Волчек А.А., Воронов В.В., Александров А.А., Кузнецов С.В. // Конденсированные среды и межфазные границ. 2024. 26(2). С. 314-320.

Извлечение следовых количеств 2,4,6-тринитротолуола из водных образцов

Воробьёва В.В.[1,2]
[1]*Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
E-mail: viktoryia.vorobyova@gmail.com

При исследовании объектов, отобранных с места взрыва, отличительной особенностью которых является водная среда в качестве матрицы возникают определенные трудности. В первую очередь, данные объекты, как правило содержат следовые количества энергонасыщенных соединений. Во-вторых, водный образец имеет многокомпонентную матрицу, оказывающую значительное влияние на процесс исследования. Данные проблемы могут быть решены выбором эффективных методов экстракции и концентрирования. Главной целью данного исследования является количественное сравнение метода твердофазной экстракции (ТФЭ) и метода концентрирования водных образцов путем естественного выпаривания, который на сегодняшний день является распространенным в виду своей доступности.

Объектом исследования выступали образцы снега, отобранные с места взрыва взрывного устройства, в составе которого присутствовал 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). Одну часть образца исследовали методом ТФЭ, состоящего из этапов кондиционирования сорбента, внесения пробы, промывки и элюирования. Вторую часть образца такого же объема переносили в чашу и выпаривали в токе воздуха при комнатной температуре досуха, затем осуществляли смыв метанолом. Образцы анализировали методом ВЭЖХ-МС.

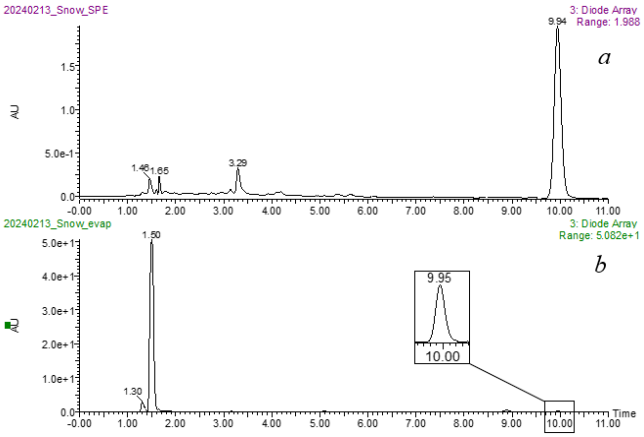


Рис. 1. Хроматограммы, полученные после ТФЭ (*a*) и выпаривания (*b*).

Количественная оценка хроматограмм показала, что содержание ТНТ в образце после ТФЭ превышает количество данного соединения в образце после выпаривания более чем в 8 раз.

Таким образом, при исследовании водных объектов, содержащих следовые количества энергонасыщенных соединений, выбор метода экстракции и концентрирования является важным фактором успешного проведения исследования.

Гетерометаллические октаэдрические кластеры рения

Гайфулина В.К.[1]
[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*
E-mail: muravyeva@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластеры переходных металлов вида $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$ характеризуются схожим строением и геометрией комплексов, которые сохраняются при окислительно-восстановительных превращениях и замещении лигандов L. Это делает их перспективными строительными блоками для дизайна полимерных материалов, покрытий и жидкокристаллических соединений. Замещение металла в составе металлоостова M_6 является мощным инструментом для тонкого контроля функциональных свойств кластерных комплексов благодаря сильному влиянию на спектроскопические характеристики, редокс поведение, наличие неспаренных электронов, заряд, растворимость и другие свойства соединений.

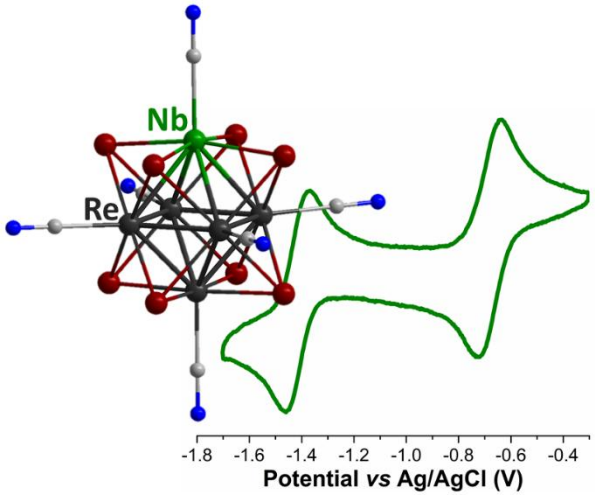


Рисунок 1. Структура аниона и ЦВА для $[Re_5NbSe_8(CN)_6]^n$.

Изменение состава металлоцентра возможно только в жестких условиях высокотемпературных реакций, что усложняет проведение контролируемых реакций и затрудняет получение продуктов с целочисленным составом. В данной работе мы сообщаем о получении и детальном исследовании гетерометаллических октаэдрических кластеров на основе рения и атомов 5, 6 и 8 групп вида $[\{Re_{6-x}M_xQ_8\}(CN)_6]^{n-}$. Исследование включает оценку влияния природы гетероатомов металла и степени замещения на окислительно-восстановительное поведение, спектроскопические характеристики и электронное строение молекулярных кластерных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10181.

Механизм фотокаталитического разложения антибиотиков на соединениях со структурой β-пирохлора $CsM_{0.25}W_{1.75}O_6$ (M=Sn, Mo, V)

Ганов А.С., Молькова А.В., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sasha.ganov@mail.ru

В предыдущих исследованиях были синтезированы образцы золь-гель методом и был проведен эксперимент на фотокаталитическую активность соединений, принадлежащих к структурному типу β-пирохлора AB_2O_6. Наибольшая степень конверсии (54.4%, 47%, 38.5%) наблюдалась для соединений $CsSn_{0.25}W_{1.75}O_6$, $CsMo_{0.25}W_{1.75}O_6$, $CsV_{0.25}W_{1.75}O_6$ в видимом свете за 6 часов. [1]

В данной работе был исследован механизм фотокаталитического разложения метиленового синего с использованием селективных захватчиков гидроксильных, суперкислородных радикалов и дырок. По результатам исследований после добавления захватчика дырок конверсия заметно растет, что говорит о высокой электронно-дырочной рекомбинации у катализаторов. При этом основными активными радикалами для $CsSn_{025}W_{1.75}O_6$, $CsMo_{0.25}W_{1.75}O_6$ и $CsV_{0.25}W_{1.75}O_6$ являются как OH•, так и $•O_2^-$. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.Разложение МС при добавлении захватчиков радикалов под видимым светом

% конверсии (3ч)	CsW_2O_6	$CsSn_{0.25}W_{1.75}O_6$	$CsMo_{0.25}W_{1.75}O_6$	$CsV_{0.25}W_{1.75}O_6$
исходный порошок	11.45	36.19	19.74	19.58
+ изопропанол (OH•)	11.01	17.12	12.07	7.54
+ акриламид ($•O_2^-$)	10.36	12.95	6.75	17.05
+ ЭДТА (h^+)	57.89	45.75	40.94	53.70

Было проведено фотокаталитическое разложение антибиотиков левофлоксацина и изониазида с помощью порошков $CsM_{0.25}W_{1.75}O_6$ (M=Sn, Mo, V). Среди соединений стоит выделить CsW_2O_6 и $CsSn_{0.25}W_{1.75}O_6$, которые в видимом свете дают степень конверсии левофлоксацина 88.7% и 87.32%, и изониазида 23.34 % и 12.84 %, соответственно, за 6 часов.

Список литературы

[1] Fukina D.G., Ganov A.S., Boryakov A.V., Zhizhin E.V., Koroleva A.V., Titaev D.N., Shilova E.V., Suleimanov E.V. // Journal of Solid State Chemistry. V. 337. 2024. P. 124803.

Применение термочувствительных эвтектических растворителей в качестве экстрагентов для автоматизированного определения родамина 6Ж в пищевых продуктах методом спектрофлуориметрии

Герасимова А.А.[1], Шишов А.Ю.[1], Банерджи Т.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Индийский технологический институт Гувахати, Индия*
E-mail: gerasimovaaaaal@gmail.com

Определение запрещенных красителей в пищевых продуктах является важной задачей аналитической химии, так как многие из них токсичны и угрожают здоровью человека. Традиционные методы анализа пищевых продуктов часто сопряжены с использованием летучих и токсичных реагентов и растворителей, что делает их неэкологичными. Среди эффективных и экологически безопасных растворителей в последнее время особый интерес вызывают эвтектические растворители (ЭР), изготавливаемые из доступных, зачастую природных, соединений и проявляющие высокую растворяющую способность по отношению ко многим аналитам. Кроме экологической безопасности, природа ЭР открывает возможность реализации различных вариантов микроэкстракции, например, экстракции из гомогенного раствора за счет изменения температуры при использовании так называемых термо-эвтектических растворителей. Данные растворители образуют истинный раствор с водой при нормальных условиях и формируют отдельную, не смешивающуюся с водой, фазу при нагревании. Другим важным направлением развития в области аналитической химии является автоматизация химического анализа с применением проточных методов, что позволяет существенно сокращать расход пробы и реагентов при выполнении массовых анализов. В данном исследовании термо-эвтектические растворители были впервые использованы для автоматизированного анализа пищевых продуктов для определения запрещенного красителя родамина 6Ж методом спектрофлуориметрии. Согласно процедуре, проба и термо-ЭР на основе лидокаина смешивались в проточной системе и при нагревании смеси происходило формирование фазы ЭР с одновременным извлечением аналита. После разделения фаз экстракт подавался в проточную кювету для регистрации аналитического сигнала. Были изучены и оптимизированы все условия детектирования аналита, такие как объемы пробы и экстрагента, скорости подачи растворов, влияние температуры и времени, а также введение дополнительных высаливающих агентов. В оптимальных условиях предел обнаружения аналита составил 0,005 мг/л, а производительность процедуры составила 8 анализов в час.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-02023). Научные исследования частично выполнены в Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» научного парка СПбГУ.

Влияние донора протонов на стабильность квантовых точек состава CdZnSeS/ZnS

Горячева Е.А.[1], Строкин П.Д.[1], Дрозд Д.Д.[1], Горячева И.Ю.[1]
[1]*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*
E-mail: goryacheva.e.05@mail.ru

Квантовые точки на основе твёрдых растворов CdZnSeS/ZnS (КТТР) – флуоресцентные полупроводниковые наночастицы, которые нашли применение в области клинической диагностики [1]. В процессе модификации КТТР образуется протолитическое равновесие между лигандами и поверхностью КТТР. Что способствует образованию агломератов.

В данной работе изучен процесс подавления гидролиза модификатора КТТР, модифицированных 3-меркаптопропионовой (МПК) и меркаптоуксусной (ТГК), путем варьирования количества добавки агента, подавляющего гидролиз ($NaHCO_3$). Для исследования данного процесса были оценены гидродинамический радиус, концентрация, КТТР и ζ-потенциал на приборе Zetasizer Ultra (MalvernInstruments, Malvern, Великобритания).

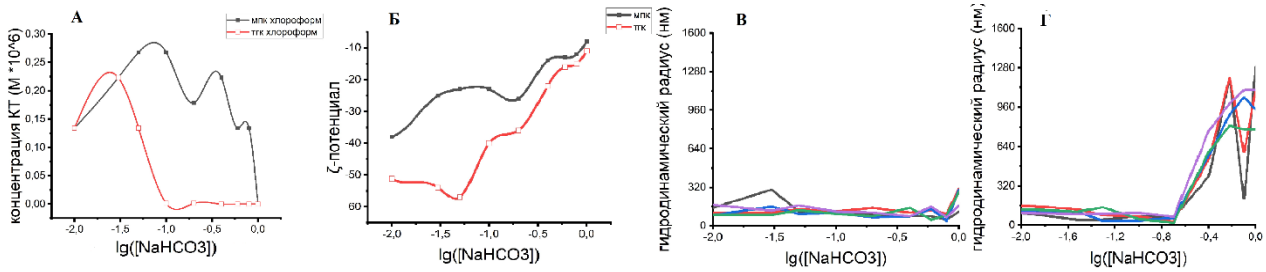


Рис. 1. А) график изменения концентрации при увеличении молярной концентрации $NaHCO_3$ в коллоидах КТТР.

Б) график изменения ζ-потенциала при увеличении молярной концентрации $NaHCO_3$ в коллоидах КТТР.

В) график изменения гидродинамического радиуса при увеличении молярной концентрации $NaHCO_3$ в растворе КТТР, модифицированных МПК.

Г) график изменения гидродинамического радиуса при увеличении молярной концентрации $NaHCO_3$ в растворе КТТР, модифицированных ТГК

В данной работе проанализировано влияние $NaHCO_3$ на устойчивость КТТР, стабилизированных МПК и ТГК. Предположительно, с увеличением ионной силы усиливается процесс протонирования лигандов, что может способствовать образованию агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00380).

Список литературы

[1] Ю. В. Туманов, П. П. Гладышев, Е. Д. Грибова // Сборник трудов Всероссийской конференции. 2021. С. 171-181.

Очистка и анализ высокочистого 1,2 - трансдихлорэтилена масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой

Грачев П.П.[1], Суворов С.С.[1], Марков А.Н. [1], Капинос А.А. [1], Медов В.А. [1], Воротынцев А.В.[1]

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

E-mail: pavel.grachev02@mail.ru

В настоящее время существует потребность в микроэлектронных устройствах, необходимых военной промышленности, солнечным энергетикам, а также обычному потребителю. В связи с этим необходимо развивать производство и внедрение инноваций в микроэлектронную промышленность. Существует метод очистки технического 1,2 – трансдихлорэтилена (1,2 – TDE), являющийся главным прекурсором производства микроэлектронных плат и компонентов. В основе данного процесса лежит пленочная дистилляция, которая позволяет получать на выходе вещество с содержанием примесей до 100 ppt. Отечественные методы очистки показывают отличающие результаты в лучшую сторону, по сравнению с аналогами зарубежных производителей.

Использование в производстве микроэлектронной промышленности 1,2 – трансдихлорэтилена позволило улучшить качество процесса травления и химической полировки плат, с последующими и окончательными процессами изготовления электронной продукции.

В данной работе реализован процесс очистки – пленочная дистилляция в малолитражном масштабе. Анализ, предварительного очищенного пленочной дистилляцией, высокочистого 1,2 – трансдихлорэтилена проводится непосредственно масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), газовой хроматографией (ГХ) и на счетчике частиц (СЧ). Порядок чистоты продукта на выходе по сравнению с исходным отличается на 7 порядков, а анализ на СЧ показал, что количество частиц, находящихся в пробе, близкое к нулю.

В ближайшее время планируется реализация увеличения производительности 1,2 – трансдихлорэтилена, для покрытия потребности отечественной микроэлектроники. Также разрабатывается новый процесс очистки – пленочная ректификация, где по предварительным расчетам прогнозируется выше чистота (до электронной чистоты), выше производительность и объем на выходе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005.

Разделение актиния-227 и дочерних изотопов методом восходящей бумажной хроматографии

Гурбанов М.Э., Семенищев В.С.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: gurb2012@yandex.ru

Одним из наиболее востребованным радионуклидом в терапии рака предстательной железы является радий-223. Он доказал свою эффективность во время клинических испытаний и на данный момент начинает активно использоваться во многих странах. Одной из сложностей, в процессе производства радиофармпрепарата на основе радия-223, является отделение радия от материнского изотопа актиния-227. Актиния-227 является бета-излучателем, из-за чего, при наличии в препарате радия-223, оказывает на окружающие очаг поражения органы дополнительную дозовую нагрузку. Энергия бета-частиц актиния-227 составляет 44,8 кэВ, что не позволяет определить его на фоне дочерних продуктов распада.

В данной работе была изучена возможность применения метода бумажной хроматографии для разделения актиния-227 от его дочерних радионуклидов радия-223 и тория-227. Хроматография проводилась следующим образом. Каплю препарата, содержащую дочерний радионуклид, наносили на полоску хроматографической бумаги. Высушивали, после чего помещали в пробирку с элюентом. В процессе хроматографии, за счёт различной подвижности радионуклидов в жидкой фазе осуществляется их разделение. Хроматография дочерних радия и тория проводилась с 1М NaCl pH>7, 1М $CaCl_2$, 0,1М HCl, 0,025М трилона б, H_2O. Результаты показали, что наилучшей подвижностью радий-223 и торий-227 обладают при проведении хроматографии с раствором 1М NaCl pH>7. При проведении хроматографии с химическим аналогом актиния, иттрием, он проявлял низкую подвижность, в то время как радий и торий имеют заметно большую подвижность, благодаря чему и возможно их разделение. Отсюда следует, что бумажная хроматография является перспективным методом для разделения актиния-227 и его дочерних изотопов.

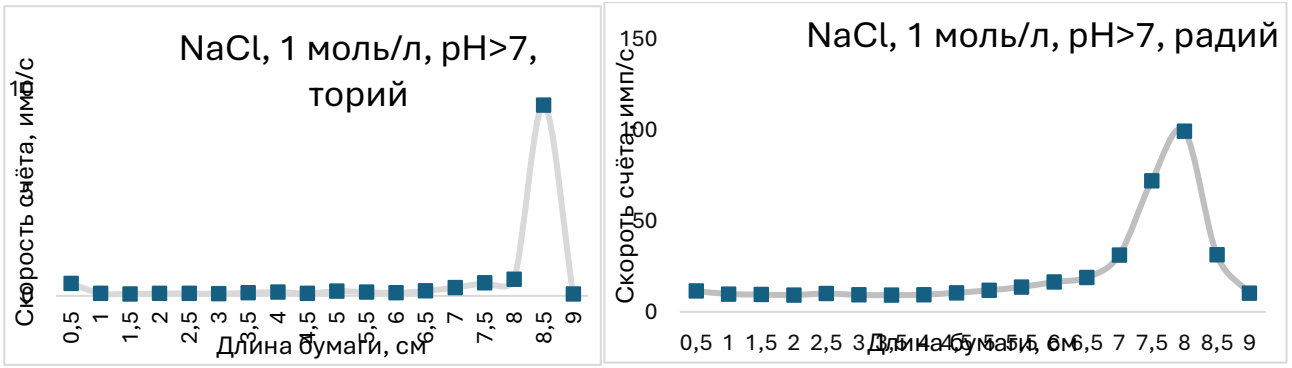


Рис. 1. Результаты хроматографии тория и радия с раствором NaCl pH>7.

Мониторинг множественных реакций при хромато-масс-спектрометрическом определении энергонасыщенных соединений

Данилова Д.А.
Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, Минск, Беларусь
E-mail: danilovad11@gmail.com

В современной аналитической химии особое внимание уделяется разработке методов, позволяющих анализировать вещества, содержащиеся в следовых количествах. Одной из задач, решаемых химиками в сфере судебно-экспертной деятельности, является обнаружение энергонасыщенных соединений в почве, воде, а также на объектах-носителях. В литературе приводится большой массив данных по определению энергонасыщенных соединений в различных матрицах методами газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, однако практически отсутствует информация о применении тандемного хромато-масс-спектрометрического метода для идентификации энергонасыщенных веществ, относящихся по своему химическому строению к нитраминам и нитроэфирам.

В настоящей работе предложен способ хромато-масс-спектрометрического определения представителя нитраминов (гексогена), а также нитроэфиров (пентаэритриттетранитрата, тринитрата глицерина, этиленгликольдинитрата, диэтиленгликольдинитрата) с использованием режима мониторинга множественных реакций (MRM). Создание тандемного МС/МС метода требует тщательного выбора ионов и энергии в ячейке соударения, обеспечивающих максимальное повышение чувствительности методики.

Для определения характеристических ионов и оптимальных пар ион-предшественник/ион-продукт был применен следующий подход: приготовлены растворы интересующих соединений, с использованием газового хроматографа Agilent 7890B в комплекте с масс-селективным детектором Xevo TQ-GC типа «тройной квадруполь» получены хроматограммы, из которых извлечены масс-спектры. После чего, для наиболее интенсивных ионов были сняты спектры их фрагментации (режим daughters) при различных энергиях в ячейке соударения. Для каждого из ионов-предшественников выбирали энергию в ячейке соударения, позволяющую получить максимальный ионный ток, и определяли наиболее интенсивные ионы-продукты. Так, для гексогена могут быть использованы пары ионов *m/z* 56→55, 75→46, 120→46, 128→71 при энергии соударения 7 эВ, для пентаэритриттетранитрата – *m/z* 56→55 и 118→46, для диэтиленгликольдинитрата – *m/z* 73→72 и 90→46 при энергии 5 эВ. Тринитрат глицерина и этиленгликольдинитрат определяются по *m/z* 76→46 при энергии 7 и 5 эВ соответственно. Полученные MRM-переходы (пары ион-предшественник/ион-продукт) с учётом их селективности предлагаются авторами для использования в процессе детектирования следовых количеств обсуждаемых соединений.

Применение сверточных нейронных сетей для классификации мочевых камней по спектрам в ближней инфракрасной области

Деев В.А.[1], Бойченко Е.С. [1], Кирсанов Д.О.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: hitcherv@mail.ru

Мочекаменная болезнь является распространенным заболеванием [1]. Так во всем мире в период с 1990 по 2019 год число людей, страдающих данным заболеванием, увеличилось на 48% и составило 115 миллионов человек [2]. Определение состава мочевых камней позволяет выявить причины заболевания и подобрать оптимальный курс лечения и профилактики их появления, что делает задачу классификация данных объектов важной медицинской задачей. Традиционным способом определения состава камней является рентгенофазовый анализ, однако этот метод позволяет получать информацию только для извлеченных из организма камней. Перспективным подходом для переноса измерений in vivo может стать спектрометрия в ближней ИК области с хемометрической обработкой данных. Высокий потенциал в обработке спектральных данных демонстрируют в последнее время сверточные нейронные сети, несмотря на то что такие сети предназначены для обработки изображений, исследователи обычно рассматривают спектры, как одномерные вектора [3]. Целью данной работы является применение сверточных нейронных сетей для классификации образцов мочевых камней на основании изображений их спектров в БИК области. Проведен анализ 175 образцов мочевых камней различного химического состава. Образцы предоставлены ВМА им. С.М. Кирова. Состав образцов установлен методом рентгенофазового анализа. При получении БИК спектров каждый образец анализировался трижды. Изучено влияние среды получения спектральных данных (на воздухе, в физиологическом растворе), предварительной подготовки данных (получение первой производной, SNV) и архитектуры сверточной нейронной сети на точность классификационной модели. Полученные результаты сравнивались с моделями, полученными при использовании классических хемомтерических методов (ПЛС-ДА). Удалось добиться высокой точности классификации мочевых камней, состоящих преимущественно из мочевой кислоты (0,982), вевелита (0,808), струвита (0,958), цистина (1,000) и брушита (0,988).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-73-01139).

Список литературы

[1] Shastri S., Patel J., Sambandam K.K., Lederer E.D. // American Journal of Kidney Diseases. 2023. Vol. 82 (5). P. 617-634.
[2] Qian X., Wan J., Xu J., Liu C., Zhong M., Zhang J., Zhang Y., Wang S. // International Journal of Clinical Practice. 2022. 6807203.
[3] Shang H., Shang L., Wu J., Xu J., Zhou S., Wang Z., Wang H., Yin J. // Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2023. Vol. 284. 121990.

Синтез и исследование уранилгидроксигидрата свинца

Денисова А.А., Смирнова Я.М., Нипрук О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: denisova.anastasi98@mail.ru

В данной работе синтезирован и исследован уранилгидроксигидрат свинца. Соединение является синтетическим аналогом минерала фурмарьерита и может выступать как форма связывания урана и свинца техногенного происхождения в окружающей среде.

Синтез проводился путем взаимодействия $UO_3 \cdot 2{,}25H_2O$ и водного раствора $Pb(NO_3)_2$ (0,5:1.) По результатам рентгенофлуоресцентной спекрометрии и гравиметрии полученное соединение имеет формулу $PbU_4O_{13} \cdot 8H_2O$. Рентгенографические исследования показали, что уранилгидроксигидрат свинца является хорошо сформированной кристаллической фазой. Присутствие на дифрактограмме интенсивных максимумов отражения в области малых углов 2θ свидетельствует о слоистой структуре соединения, характерной для соединений урана (VI). В ИК-спектре соединения представлены три группы независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента ($UO_2^{\delta+}$), молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп UOH. Колебания группы ($UO_2^{\delta+}$) представлены в спектрах полосами $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$ при 887 $см^{-1}$ и $\nu_s(UO_2^{\delta+})$ при 773 $см^{-1}$. Такое разделение полос указывает на нелинейность и неравноплечность уранильного фрагмента. $\delta(H_2O)$ смещены относительно 1595 $см^{-1}$ к 1604 $см^{-1}$, что обусловлено участием молекул воды в образовании сети водородных связей. По этой же причине ν(HO–H) не разделены на ν_{as} и ν_s и представлены в спектрах широкой интегральной полосой с максимумом при 3547 $см^{-1}$. Наряду с колебаниями молекулярной воды в спектре присутствует полоса ν(UOH) при 3282 $см^{-1}$. К соответствующим δ(UOH) можно отнести полосу при 1021 $см^{-1}$.

Для получения детальной информации о состоянии воды и ее роли в структуре соединения было проведено термогравиметрическое исследование в сочетании с рентгенографией и ИК-спектроскопией. В соответствии с полученными данными в составе соединения присутствует два вида молекул воды. Шесть из восьми молекул H_2O в формульной единице координационно связаны с ионами свинца и покидают соединение в два этапа при 125°C и 275°C. Оставшиеся две молекулы H_2O деформированы до гидроксидных групп и удаляются при температуре 400°C. Таким образом, с учетом функциональных групп синтезированное соединение имеет формулу $Pb(UO_2)_4O_3(OH)_4(H_2O)_6$.

На основании рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований установлено, что полученный уранилгидроксигидрат свинца характеризуется слоистой структурой. Катионы Pb^{2+} и молекулы H_2O расположены между слоями, образованными уран-кислородными полиэдрами, и совместно с уран-гидроксидными группами обеспечивают связывание слоев.

Жидкостная экстракция при спектрофотометрическом определении малых количеств витамина В12

Джек Д.В.Р., Попова К.Р.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: laylakinvy02@gmail.com

Витамин В12, также известный как кобаламин, уникальный витамин, содержащий кобальт, участвующий в размножении клеток нашей крови. Суточные дозы витамина В12 составляют 1-3 мкг в день. Витамин В12 в основном содержится в субпродуктах, мясе, яйцах и других продуктах животного происхождения. Поливитаминные комплексы и пищевые добавки все чаще используются для компенсации недостаточного поступления витаминов с пищей. Содержание витамина В12 в них находится на уровне десятых или сотых долей миллиграмма. Определение витаминов в водных растворах и фармацевтических препаратах на уровне микроколличеств известными инструментальными методами, как правило, включает стадию предварительного концентрирования. Предложено гомогенное экстракционное концентрирование витамина В12. В качестве гидрофильного экстрагента использованы изопропанол и этанол. Соотношение водного раствора витамина и экстрагента 10:1. Для отделения экстрагента использованы высаливатели сульфат аммония и карбонат калия. Определение витамина В12 проводили спектрофотометрически способом градуировочного графика при длине волны максимального поглощения 360 нм и 550 нм. К 10 мл раствора, содержащего от 0.5 до 0.03 мг В12, прибавляли 2 мл экстрагента, перемешивали, прибавляли высаливатель и вновь перемешивали. Выделившийся верхний слой экстрагента отбирали и измеряли оптическую плотность. По уравнению градуировочной зависимости находили содержание витамина в водной пробе. Определены степени извлечения витамина В12: в изопропанол 98%, в этанол 92%. Наиболее полно извлекается витамин в системе изопропанол - сульфат аммония - вода. Погрешность определения В12 в модельных растворах не превышает 5%.

Определено содержание витамина В12 в поливитаминном комплексе Пентовит, содержащем В1(10мг), В3(20 мг), В6(5 мг), В9(0.4 мг) и В12(0.05 мг). 10 таблеток препарата растерли до однородности в фарфоровой ступке, перенесли в мерную колбу и растворили в воде до 50 мл. Содержимое профильтровали сначала через ватный диск, затем через бумажный фильтр. 5 мл фильтрата перенесли в пробирку, добавили 5 мл воды и 2 мл изопропанола. После перемешивания прибавили сульфат аммония до выделения экстрагента. По величине оптической плотности, измеренной при λ=550 нм и соответствующему градуировочному графику, рассчитали содержание витамина В12. Погрешность определения 15%. При λ=360 нм определению В12 мешает витамин В9, который в этих условиях тоже экстрагируется в изопропиловый спирт.

Разработка новой технологии синтеза наноразмерного оксида церия

Докин Е.С.[1], Марков А.Н.[1], Капинос А.А.[1], Грачев П.П.[1], Емельянов А.В.[1]
1Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: e-dokin@yandex.ru

Исследование синтеза наночастиц оксида церия (CeO_2) представляет собой актуальную задачу, обусловленную широким спектром его применений в различных отраслях промышленности и науки. Оксид церия, благодаря своим уникальным свойствам, используется в производстве солнечных элементов и топливных ячеек [1], а также в качестве компонента для производства абразивных материалов и оптических приборов. Одним из важных применений CeO_2 является полировка кремниевых пластин [2], используемых в микроэлектронике, где его наночастицы обеспечивают высокое качество поверхности без повреждений. Наночастицы оксида церия (CeO_2) были синтезированы с использованием кислорода в качестве окислителя. Размеры полученных частиц варьируются от 50 нм до 120 нм и могут быть регулируемы путем изменения параметров синтеза, таких как температура, давление, скорость потока кислорода. Для синтеза использовался чистый церий (99,9%) и порошок церия (99,99%). Морфология наночастиц была исследована с использованием сканирующей (SEM) и трансмиссионной (TEM) электронной микроскопии, что позволило детально изучить их форму и распределение по размеру. Элементный состав и фазовый анализ проводились с применением методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS), рентгеновской дифракции (XRD) и высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (HRTEM). Средний размер частиц был определен с помощью данных SEM, TEM, XRD, динамического рассеяния света (DLS) и метода БЭТ (BET) для измерения удельной поверхности. Результаты показали, что метод синтеза с использованием кислорода позволяет получать наночастицы CeO_2 с высокой степенью чистоты, также выявлен эффект зависимости состава и размера частиц от параметров процесса, включая температуру и состав исходных газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097.

Список литературы

[1] Adnan Y., Dewei C., Sean L. // Functionalized Nanomaterials. 2016. P. 53-68.
[2] Han X., Liu R., Tan B., et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2023. V. 679. P. 1-16.

Влияние ионов железа и молибдата на свойства гидроксиапатита

Донская Н.О.[1], Гольдберг М.А.[1], Фомин А.С. [1], Леонов А.В.[2], Комлев В.С.[1]
[1] *Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: nadyadonskaya89@gmail.com

С обострением проблематики охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, все больше новых «зеленых» химических процессов требуются для удовлетворения строгих требований экологического законодательства, в том числе в промышленном катализе. Окислительные реакции органических субстратов в присутствии гетерогенного катализатора и перекиси водорода являются одними из ключевых «зеленых» процессов, так как характеризуются мягкими условиями – то есть относительно низкой температурой и образованием исключительно воды в процессе реакции [1].

Гидроксиапатит (ГА) – наименее растворимый в воде фосфат кальция, широко применяемый в биомедицине для замещения дефектов костных тканей, в последнее время стал рассматриваться как перспективный катализатор для различных процессов, в том числе для реакций окисления. Благодаря наличию кислотный и основных центров гидроксиапатит можно модифицировать путем катионных и анионных замещений.

Порошки, содержащие 1% Fe, а также 1; 2,5 и 5% Mo были получены методом соосаждения из растворов. В качестве источников анионов и катионов были использованы хлорид железа (III) и парамолибдат аммония соответственно. После синтеза порошки подвергались старению в маточных растворах в течение 21 дня с последующей фильтрацией и сушкой.

Согласно данным РФА, полученные материалы представляют собой как однофазные, так и композиционные материалы, содержащие незначительную долю $CaMoO_4$ (рис. 1). Данные о наличии оксидов железа отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-79-10293).

Список литературы

[1] Balapoor L., Bikas R., Dargahi M. // Inorganica Chimica Acta. Elsevier, 2020. Vol. 510. P. 119734.

Синтез и кристаллическая структура комплекса дихромата аммония с 18-краун-6 эфиром

Дорогов Д.А.[1], Чаркин Д.О.[1,2], Лысенко К.А.[1]
[1] *Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*
[2] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты, Россия*
E-mail: dima-dorogov2005@yandex.ru

Использование краун-эфиров различного состава находит широкое применение не только в аналитической химии как селективный реагент на многие катионы при проведении экстракции, но и в неорганической химии для получения необычных структур. Так широко распространены различные комплексные соединения солей аммония, поскольку они образуют довольно прочный водородный каркас с 18-крауном-6, где три атома водорода ориентированы на атомы кислорода в органическом кольце, а четвертый – на противоион, который также зачастую обладает донорными атомами для образования водородной связи.

Монокристалл $[(NH_4)\cdot 18C6]_2(Cr_2O_7)\cdot 2H_2O$ получен при изотермическим испарении растворов, содержащих хромат аммония и двукратное количество 18-краун-6. Рентгеноструктурные данные получены при 100 K. Параметры элементарной ячейки: a = 20.033(4) Å, b = 8.5829(2) Å, c = 22.471(5) Å, β = 101.12(3)°, пр. гр. $P2_1/c$.

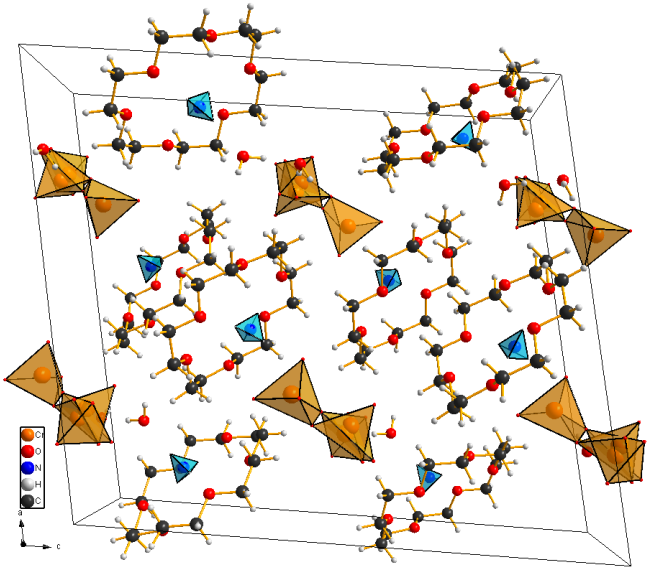


Рис. 1. Структура $[(NH_4)\cdot 18C6]_2(Cr_2O_7)\cdot 2H_2O$

Кристаллическая структура данного соединения разупорядочена: дихромат-анионы разориентированы в пространстве, по всей видимости, за счет сравнительно небольшого количества водородных связей.

Исследование щелочного гидролиза синтетического скупита в присутствии катионов натрия

Дыкина Е.В., Бахметьев М.О., Нипрук О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dykinakaterina@gmail.com

Гидратированный оксид урана (VI) – скупит– является начальным элементом в парагенетическом ряду соединений, образующихся в процессе выветривания уранинита (UO_2), который аналогичен выветриванию отработанного ядерного топлива. Исследование гидролитической устойчивости скупита при контакте с водными растворами катионов распространенных в природе элементов представляет интерес для моделирования превращения ОЯТ при хранении.

В работе рассмотрен гидролиз скупита $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ при контакте с водными растворами гидроксида и нитрата натрия в широком интервале кислотности. Молярное соотношение Na^+: UO_2^{2+} поддерживалось равным 4:1, а соотношение OH^-:UO_2^{2+} изменялось в диапазоне 0.2:1÷4:1. Для идентификации продуктов гидролиза использовались рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и термогравиметрия.

В исследуемой системе было обнаружено три индивидуальных продукта щелочного гидролиза скупита. В интервале молярных соотношений OH^-:UO_2^{2+} 0.2:1÷0.4:1 образуется Na-замещенный компреньясит – $Na_2[(UO_2)_6O_4(OH)_6)] \cdot 8H_2O$[1], который далее гидролизуется с включением большего числа катионов натрия на формульную единицу. Так, в интервале молярных соотношений OH^-:UO_2^{2+} 1.2:1÷2.0:1 образуется $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$[2], а в интервале OH^-:UO_2^{2+} 3.0:1÷4.0:1 – $Na_2U_2O_7$[2]. Уравнения протекающих процессов приведены в таблице 1:

Таблица 1 – уравнения и условия щелочного гидролиза скупита и его продуктов.

Реакция	pH
$3\ [(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12} + 8\ NaOH \rightarrow 4\ Na_2[(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O + 8\ H_2O$	5.3÷8.1
$Na_2[(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O + 4\ NaOH + 5\ H_2O \rightarrow 3\ Na_2[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot 5H_2O$	9.3÷11.4
$Na_2[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot 5H_2O \rightarrow Na_2U_2O_7 + 6H_2O$	11.9÷12.2

Список литературы

[1] Нипрук О. [и др.]. // Неорганические Материалы. 2017. № 8 (53). С. 829–833.
[2] Черноруков Н. Г., Нипрук О. В., Кострова Е. Л. // Радиохимия. 2016. № 2 (58). С. 124–127.

Влияние размера сопряженной системы донорного лиганда на примере замещенных 2-арилимидазолов на свойства циклометаллированных комплексов рутения(II)

Елин А.Д.[1], Мишуринский С.А.[1], Сиротин М.А.[1,2], Лаврова М.А.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*
E-mail: andrei.elin@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) рутения(II) являются перспективными фотосенсибилизаторами для солнечных ячеек Гретцеля, так как они способны выдержать большее число циклов работы до снижения эффективности по сравнению с лабильными стандартными красителями. Но, несмотря на устойчивость, ЦМК рутения обладают пониженными фотофизическими характеристиками, в связи с чем демонстрируют низкую эффективность работы в ячейке. Одним из вариантов повышения эффективности является увеличение коэффициентов поглощения, например, при увеличении размера сопряжённой системы донорного C^N лиганда[1].

В качестве объектов исследования выбраны комплексы рутения(II) состава $Ru(L\text{-}R)(dmdcbp)_2PF_6$, где dmdcbp = 4,4’-дикарбокси-2,2’-бипиридин диметиловый эфир, L-R = замещенные 1-фенил-2-арилбензимидазол (pbi-) и 1-фенил-2-арилфенантроимидазол (ppi-). Комплексы $[Ru(ppi\text{-}\mathbf{(-R)})(dmdcbp)_2]PF_6$, где R = OMe, F, $(OMe)_2$, H, NO_2, были синтезированы и выделены по стандартной методике [2]. Строение и состав полученных комплексов устанавливались методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, фотофизические свойства изучались методами электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии, электрохимические свойства исследовались методом циклической вольтамперометрии.

При увеличении размера сопряжённой системы донорного лиганда наблюдается увеличение потенциала окисления, что мы объясняем увеличением энергии ВЗМО, также наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощение и не происходит увеличения молярных коэффициентов экстинкции. Максимумы испускания комплексов с фенантроимидазолами по сравнению с бензимидазолами батохромно сдвигаются на 35 нм, а время жизни возбуждённого состояния уменьшается в два раза.

Список литературы

[1] Tatarin S. V. et al. // Dalton Transactions. 2023.Т. 52. №. 19.С. 6435-6450.
[2] Lavrova M. A. et al. // Dalton Transactions. 2020. Т. 49. №. 46. С. 16935-16945.

Получение наночастиц оксидов металлов методом индукционной потоковой левитации

Емельянов А.В.[1], Марков А.Н.[1], Капинос А.А. [1], Докин Е.С. [1], Грачев П.П.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: artem.emelyanov36@gmail.com

В последнее время нанотехнологии приобретают все большее значение в различных отраслях науки и техники. Получение наночастиц (НЧ) металлов является одной из ключевых областей исследований в нанотехнологиях. Металлические НЧ обладают особыми физико-химическими свойствами, обусловленными их размером и структурой.

Метод индукционной потоковой левитации (ИПЛ) представляет собой инновационный и перспективный подход к получению НЧ. Он обладает рядом преимуществ, таких как высокая контролируемость размера и формы частиц, высокая чистота продукта, безопасность и экологичность процесса.

Данное исследование посвящено разработке и оценке возможностей синтеза НЧ оксидов металлов Ni, Cu, Ti, Al, Zn методом ИПЛ. Все оксиды были получены в атмосфере газовой смеси $Ar + O_2$. Ввод реакционного газа непосредственно над каплей не всегда возможен из-за образования на поверхности расплавленной капли тугоплавкой оксидной пленки, что меняет геометрию капли и приводит к неуправляемой левитации. В ходе работы были сконструированы новые типы реакторов для реализации возможностей ввода реакционного газа в нижнюю часть капли или в поток наночастиц.

Были проведены анализы и характеризация полученных НЧ с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM), электронной микроскопии (TEM) и проведена их статистическая обработка. Кроме того, была проведена характеризация полученных образцов НЧ с помощью рентгенофазового анализа (XRD) и порометрия образцов для определения удельной поверхности с использованием методов BET и STSA.

Результаты всех измерений были проанализированы на сходимость, чтобы оценить достоверность и точность применяемых методов. Большинство методов показали близкие значения среднего размера НЧ с минимальными отклонениями, что подтвердило воспроизводимость результатов и высокую точность размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097.

Флуоресцентное определение ионов Hg^{2+} с использованием гидразона флуоресцина в растворе

Завалишин М.Н., Никитин Г.А., Мальцева М.А., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zavalishin00@gmail.com

Ртуть занимает особое место среди тяжелых металлов, поскольку ее соединения являются одними из самых токсичных и опасных веществ. При попадании в организм ионы ртути легко перемещаются с кровотоком, что может привести к серьезным повреждениям печени, почек и головного мозга. Соли ртути обычно находятся в виде двухвалентных катионов в водных растворах. Поэтому контроль за содержанием ионов Hg^{2+} в поверхностных водах представляет собой важную задачу для обеспечения экологической безопасности в странах с развитыми экономиками. Цель данной работы заключается в синтезе, определении структуры и сенсорных свойств гидразона флуоресцеина и 2,4-диметоксибензальдегида (хемосенсор **1**) в отношении ионов Hg^{2+} в растворе.

Синтез гидразона был осуществлён в этаноле путём кипячения в течение 5 часов. Идентификация полученного соединения проводилась с использованием методов ^{1}H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Хемосенсор **1** проявляет избирательное усиление флуоресценции в присутствии ионов Hg^{2+} (рис. 1) в растворе H_2O/EtOH (80:20 об. %).

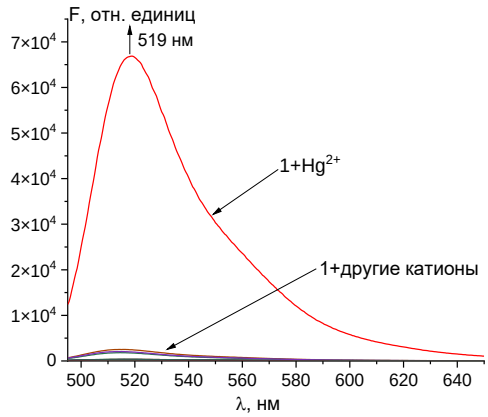


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** (10 μM) с различными катионами металлов (50 μM) в растворе H_2O/EtOH (80:20 об. %).

Предел обнаружения ионов Hg^{2+} в растворе составляет 0.16 μM. Хемосенсор **1** был успешно протестирован для определения ионов ртути(II) в речных водах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01112, https://rscf.ru/project/23-73-01112/

Аммонийные комплексы 18-краун-6 с тетраэдрическими моноанионами: рентгеновский, термический и сравнительный анализ нековалентных взаимодействий

Загидуллин К.А.[1]
[1]*ИФХЭ РАН им. Фрумкина А.Н., Москва, Россия*
E-mail: zagidullink@yandex.ru

Получен ряд комплексных солей аммония-18-краун-6 с тетраэдрическими моноанионами, $[(NH_4)(18C6)]^+[TX_4^-]\times nH_2O$, TX_4^- = BF_4^- (n = 0), TcO_4^- (n = 1), ReO_4^-, OsO_3N^-, CrO_3F^-, CrO_3Cl^- и CrO_3Br^-, а также смешанными анионами $[(NH_4)(18C6)]^+(BF_4)_{1-x}(ReO_4)_x$ (x ≈ 0,3). В соответствии с размером аниона структуры можно разделить на несколько групп: «псевдодимерные безводные» $\{[NH_4(18C6)]_2(TX_4)\}^+[TX_4^-]$ для тетрафторбората, монофторхромата, а также ранее рассмотренного перхлората; „мономерный гидрат“ для пертехната и мононитридоосмата и „мономерный безводный“ для перрената и остальных моногалогенхроматов.

Все структуры содержат комплексы $[(NH_4)(18C6)]^+$, где катион аммония координируется посредством трех водородных связей с атомами кислорода кольца 18C6. Оставшийся атом водорода участвует в образовании связи с одним тетраэдрическим анионом, который, в свою очередь, взаимодействует с двумя комплексными катионами. В большинстве структур молекула краун-эфира взаимодействует с анионами через катион аммония, а не напрямую. Модели взаимодействия комплексного катиона с анионами различаются, в связи с чем можно выделить три типа взаимодействий.

Анализ поверхности Хиршфельда показывает, что при переходе от соединений с CrO_3F^- к CrO_3Br^- для 18C6 наблюдается снижение доли взаимодействий типа H···H и увеличение доли взаимодействий типа O···H/H···O, как и при переходе от соединений с пертехнетатом к соединениям перрената. Это может указывать на усиление связывания краун-эфира с анионом и увеличение стабильности соединения. В анионах при переходе от пертехнетата к перренату наблюдается снижение взаимодействий типа O···H/H···O, что может быть связано с тенденцией атома рения, а также иона перрената участвовать в других нековалентных взаимодействиях, кроме водородных связей. При переходе от CrO_3F^- к CrO_3Br^- доля взаимодействий типа O···H/H···O увеличивается, доля Hal···H/H···Hal максимальна для одного из анионов CrO_3F^-.

Термический анализ продемонстрировал зависимость температуры деструкции от окислительной способности аниона. Также был проведен ИК- и MALDI-анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01068.

Фазовое равновесие жидкость – твердое в системе $Ni(PF_3)_4$ – примеси

Зимина Д.М.[1], Трошин О.Ю. [1,2], Солдатов М.Л. [1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: daria.m.zimina@yandex.ru

Тетракис(трифторфосфин)никеля ($Ni(PF_3)_4$) обладает значительным потенциалом для использования его в качестве прекурсора для получения высокочистого никеля, никелевых пленок и стабильных изотопов никеля (^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni, ^{62}Ni, ^{64}Ni). Основные преимущества $Ni(PF_3)_4$ в качестве исходного сырья – его высокая летучесть, стабильность на воздухе, моноизотопность фтора и фосфора [1].

Для эффективности проведения описанных процессов необходимо использование в качестве прекурсора $Ni(PF_3)_4$ с минимальным содержанием примесей. Ранее был определен примесный состав $Ni(PF_3)_4$ [2], а также исследовано равновесие жидкость-пар систем $Ni(PF_3)_4$-примеси отсутствует. Выяснено, что легколетучие примеси с температурой кипения до 70˚С возможно отделить от вещества-основы методами дистилляции и ректификации [3]. Однако тяжелые комплексы никеля, например, $Ni(PF_3)_3(PF_2OC_2H_5)$ имеют невысокие коэффициенты разделения жидкость-пар. В связи с этим определение коэффициента распределения жидкость-твердое в этих системах является важным шагом в разработке метода глубокой очистки $Ni(PF_3)_4$.

Целью исследования является изучение равновесия жидкость-твердое в системах $Ni(PF_3)_4$ – примеси (углеводороды и их галогениды, фосфин, галогенфосфины никелевые комплексы) расчетными и экспериментальными методами. Расчет коэффициентов распределения жидкость-твердое $\alpha_{\text{ид}}^{\text{тж}}$ проводили по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Выяснено, что для всех исследуемых примесей $\alpha_{\text{ид}}^{\text{тж}}$ имеет порядок $n*10^1$. Экспериментальное изучение равновесия жидкость-твердое проводилось методом нормальной направленной кристаллизации. Полученные расчетные и экспериментальные результаты продемонстрировали хорошую корреляцию.

Список литературы

[1] Изотопы: свойства, получение, применение / ред. В.Ю. Баранова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 600 с. 1 Т.
[2] Созин, А.Ю. и др. // Аналитика и контроль. 2018. Т.22. №3. С.253– 258.
[3] Зимина, Д.М, Трошин О.Ю., Созин А.Ю. //Неорганические материалы. 2024. Т. 60. №5.

Синтез и исследование уранилгидроксиоксигидратов стронция

Иванова О.О., Бахметьев М.О., Нипрук О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: olesya.ivanova.2002@bk.ru

При контакте скупита – $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ – с водными растворами гидроксида и нитрата стронция при молярном соотношении Sr^{2+}: UO_2^{2+} 2:1 и различных соотношениях OH^-: UO_2^{2+} и температурах получены три уранилгидроксиоксигидрата стронция – SrUOH1, SrUOH2 и SrOUH3. Условия синтеза и формулы SrUOH с учётом функционального состава приведены в таблице 1.

Для подтверждения фазовой индивидуальности полученных соединений и идентификации соединения SrUOH2 использовался рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах соединений обнаружены характерные для уранилгидроксиоксигидратов системы максимумов, соответствующих параллельным кристаллографическим плоскостям *00l*. Для установления химического состава SrUOH были использованы рентгенофлуоресцентный анализ и термогравиметрия. По убыли массы при прокаливании образцов при температуре 600°C установлена массовая доля воды в исследуемых соединениях. РФА был выполнен методом множественной линейной регрессии с использованием характеристических линий UL_α (13.614кэВ), UL_β (17.220 кэВ), SrK_α (14.165 кэВ), SrK_β (15.835 кЭВ). ИК-спектроскопия в сочетании с термогравиметрией и высокотемпературной рентгенографией позволила установить роль воды в структуре исследуемых соединений. На ИК спектрах наблюдается три группы полос поглощения. Первая группа принадлежит молекулярной воде: $\nu(H_2O)$ при 3468 $см^{-1}$ и 3568 $см^{-1}$ (пл) (SrUOH1), 3429 $см^{-1}$ и 3569 $см^{-1}$ (пл) $см^{-1}$ (SrUOH2), 3449 $см^{-1}$ (SrUOH3), и $\delta(H_2O)$: 1632 $см^{-1}$ (SrUOH1), 1624 $см^{-1}$ (SrUOH2) и 1616 $см^{-1}$ (SrUOH3). Вторая группа относится к фрагменту UOH и представлена полосами ν(UOH) в диапазоне 3100÷3300 $см^{-1}$ и $\delta(H_2O)$ – 1010÷1050 $см^{-1}$. Третья группа относится к уранильному фрагменту и представлена полосой $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$: 909 $см^{-1}$ (SrUOH1), 880 $см^{-1}$ (SrUOH2), 856 $см^{-1}$(SrUOH3). Дегидратация соединений SrUOH протекает в три этапа и сопровождается последовательным удалением воды и OH^- групп из соединений, что подтверждается соответствующими изменениями в ИК-спектрах. К температуре 600°C наблюдается разрушение кристаллической структуры.

Таблица 1. Условия синтеза и формула исследованных соединений

Соединение	Формула	T, °C	pH	OH^-:UO_2^{2+}
SrUOH1	$Sr[(UO_2)_6O_4(OH)_8]\cdot 8H_2O$	200	6 ÷ 7	0.3:1
SrUOH2	$Sr_{1.27}[(UO_2)_3O_{3.54}(OH)_{1.46}](H_2O)_3$ [1]	100	7 ÷ 8	1.0:1
SrUOH3	$Sr[(UO_2)_2O_{2.5}(OH)]\cdot 2H_2O$	100	11÷12	2.8:1

Список литературы

[1] Burns P. C., Li Y. // American Mineralogist. 2002. № 4 (87). С. 550–557.

Разработка методики определения формальдегида с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором в пищевой продукции

Испирян А.З. [1], Сысуева С.В. [1], Домосканов И.С. [1], Нестеренко И.С. [1]
[1]*Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, Россия*
E-mail: a.ispiryan@vgnki.ru

Формальдегид – одно из наиболее опасных химических соединений. По оценкам экспертов Всемирной организации здравоохранения формальдегид относят к канцерогенам. Раствор формальдегида в воде (формалин), часто используют в качестве дезинфицирующего средства и консерванта в пищевых продуктах. Воздействие данного канцерогена может вызывать неблагоприятные последствия для здоровья человека. Отсутствие в РФ методики определения формальдегида в пищевых продуктах затрудняет обнаружение незаконно добавленного формальдегида. Целью данной научно-исследовательской работы является разработка быстрой, чувствительной и доступной методики определения формальдегида в пищевых продуктах. Формальдегид экстрагировали из пробы деионизированной водой, экстракт дериватизировали 2,4-дифенилнитрогидразином, образовавшееся производное формальдегида определяли методом ВЭЖХ с УФ-детектированием при 355 нм. Условия хроматографического измерения представлены в таблице 1, хроматограммы градуировочного раствора и образца рыбы с добавкой формальдегида – на рисунках 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Условия хроматографического измерения.

Оборудование	Высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent 1260
Аналитическая колонка	Agilent Zorbax SB C18 (150*4,6 мм, 5 мкм)
Температура термостата колонки	30±2 ºС
Скорость потока подвижной фазы	0,6 см^3/мин
Подвижная фаза	Ацетонитрил/Деионизированная вода 50/50 (об/об)
Объем вводимой пробы	20 мм^3
Время анализа	15 мин

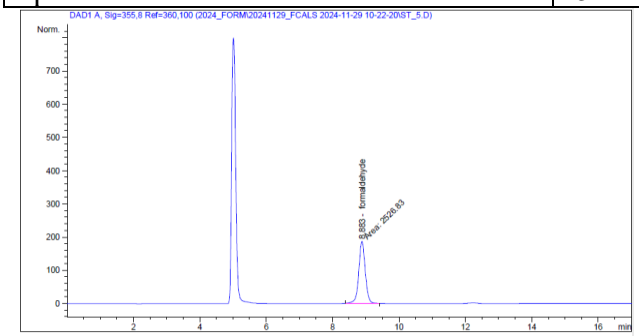


Рис.1. Хроматограмма градуировочного раствора формальдегида с концентрацией 10 мкг/см^3.

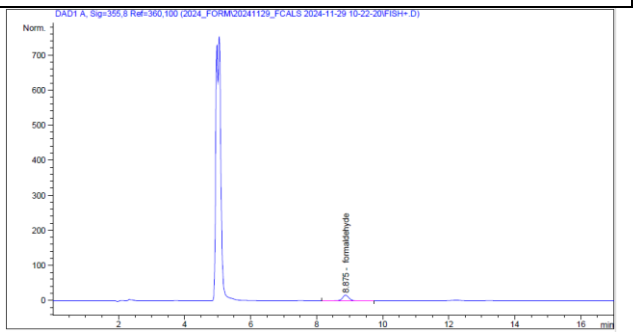


Рис.2. Хроматограмма образца рыбы с добавкой формальдегида 5 мг/кг.

Стереохимиия пниктогенов в структурах пниктогенорганичских соединений

Каддик П.П.[1], Карасев М.О.[1], Пушкин Д.В.[1], Карасева И.Н.[2]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*
[2]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
E-mail: maxkarasev@inbox.ru

Пниктогены – элементы подгруппа группа азота. Пниктогенорганические соединения играют исключительно важную роль в современной органической химии благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применения. В связи с этим выявление основных стереохимических особенностей пниктогенов в структурах, содержащих связи Pn−C (Pn = N, P, As, Sb, Bi) является актуальной задачей кристаллохимии. Кристаллохимический анализ осуществляли в рамках стереоатомной модели строение кристаллов [1].

Согласно результатам кристаллохимического анализа, атомы пниктогенов по отношению к атомам углерода в структурах кристаллов проявляют координационные числа 1–4 (в случае атомов азота и мышьяка), 1–5 (в случае атомов фосфора), 2–5 и 10 (в случае атомов сурьмы), 2–6 и 10 (в случае атомов висмута).

Значения объемов полиэдров Вороного-Дирихле атомов пниктогенов закономерно увеличивается при движении по группе сверху вниз, например, в ряду NC_4 – PC_4 – AsC_4 – SbC_4 – BiC_4 величина объема ПВД центрального атома принимает значения 4.9(2), 8.6(3), 10.2(3), 13.0 (4) и 14.5(5) $Å^3$ соответственно.

Второй момент инерции полиэдров Вороного-Дирихле при переходе от атомов азота к атомам висмута в пределах погрешности не изменяется в рамках одного и того же координационного числа и в случае тетракоординированных атомов пниктогенов равен 0.090(2), что указывает на ярко выраженный ковалентный характер связей Pn–C, где Pn = N, P, As, Sb, Bi.

Величина D_A, характеризующая градиент электронной плотности в области ядер атомов, в случае высоковалентных состояний атомов пниктогенов равна нуля, в то время как в случае низковалентных состояний принимает ненулевые значения, обусловленные наличием у низковалентных атомов пниктогенов стереоактивной неподеленной электронной пары.

Список литературы

[1] Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 2. P. S105-S222.

Влияние концентраций H_2SO_4 и HCl на сорбцию урана винилпиридиновым анионитом

Каёткин В.Е., Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Наливайко К.А., Нечкин М.А.
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: vadim.kaetkin@urfu.ru

Добыча урана в России преимущественно ведется способом сернокислотного скважинного подземного выщелачивания (СПВ) с последующей сорбционной переработкой. Для проведения сорбционной переработки сернокислых растворов СПВ наиболее эффективно применять сильноосновные аниониты ввиду их высокой сорбционной емкости по урану. В настоящее время ведутся работы по освоению уранового месторождения, характеризующегося повышенной минерализацией. Вследствие этого для растворов СПВ прогнозируется повышенное содержание хлорид-ионов: до 6 М. Наличие хлорид-ионов влияет на емкость анионитов по урану: происходит конкурентная сорбция хлорид-ионов и меняется механизм сорбции урана.

Целью работы является исследование влияния концентраций H_2SO_4 и HCl на статическую обменную емкость по урану (COE_U) винилпиридинового анионита АГ-4ВП (ГП «Смолы», г. Москва). Сорбцию проводили в статическом режиме из модельных растворов, содержащих: U 1 г/дм^3, H_2SO_4 0,05 – 2 М, HCl 0 – 6 М. Сорбцию проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании на лабораторном шейкере. По результатам анализа растворов до и после сорбции определяли значение COE_U. На рис. 1 представлены зависимости COE_U от концентраций кислот.

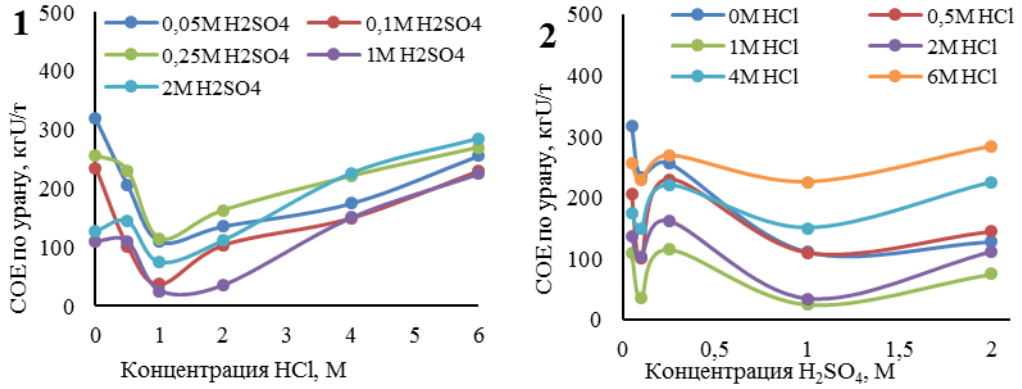


Рис. 1. Зависимость COE_U АГ-4ВП от концентрации HCl (1) и H_2SO_4 (2).

Наличие Cl^--ионов негативно влияет на COE_U только в интервале концентраций HCl 0 – 1 М. Далее COE_U растет с увеличением концентрации HCl, что объясняется изменением механизма сорбции – образуются комплексные соединения U и Cl, сорбирующиеся ионитом. COE_U уменьшается при концентрации H_2SO_4 0,1 М, что можно объяснить конкурентной сорбцией HSO_4^--ионов. При содержании H_2SO_4 0,25 М величина COE_U увеличивается. При более высоких концентрациях H_2SO_4 влияния на COE_U не наблюдается.

Синтез и фазообразование фосфатов со структурой лангбейнита, содержащих цезий и лантаниды

Каракулов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: karackuloff.vladimir@yandex.ru

Фосфаты каркасного строения, являющиеся структурными аналогами минерала лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$, характеризуются высокими показателями устойчивости: химической, радиационной, термической. Эти вещества могут являться основой функциональных керамик для различных областей техники. Интересны возможности их использования в качестве экологически безопасных матричных материалов с высоким содержанием радионуклидов для иммобилизации радиоактивных отходов с целью изоляции их от биосферы. Представители цезиевой фракции являются особенно токсичными из-за достаточно продолжительного времени жизни (период полураспада ~ 30 лет) и серьезной биологической опасности, так как, являясь химическими аналогами калия и кальция, способны за счет изоморфизма замещать стабильные изотопы, присутствующие в живых системах. Цель данной работы – синтез и исследование фосфатов с ожидаемой структурой лангбейнита $Cs_{1+x}E_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (E = Pr, Gd; $0 \le x \le 2$), содержащих одновременно цезий и лантанид в различных соотношениях. Образцы получены методом совместного осаждения солей металлов и фосфорной кислоты из водного раствора. Образцы высушивали при 90−130ºС и далее подвергали термообработке при 600−1000ºС на каждой изотермической стадии в течение 24-48 часов. После каждой стадии термообработки образцы диспергировали. Полученные фосфаты состава $Cs_{1+x}E_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (E = Pr, Gd) представляли собой поликристаллические порошки. Исследование образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XDR-6000 в CuKα (λ = 1.54178 Å) фильтрованном излучении в диапазоне углов 2θ 10−60º с шагом сканирования 0.02º. Съемки для расчета параметров элементарных ячеек проводили со скоростью 0.5°/мин. По данным РФА фосфаты кристаллизуются в структуре лангбейнита (пр. гр. $P2_13$, Z = 4). Рассчитанные параметры их элементарных ячеек монотонно изменяются с увеличением *x*. Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450 в диапазоне температур от –100 до 200°С с шагом 50°С. В соответствии с результатами терморентгенографии образцы фосфатов $Cs_{1+x}E_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (E = Pr, Gd), имея кубическую симметрию, равномерно расширяются по всем направлениям и имеют положительные коэффициенты линейного теплового расширения. Исследования химического состава и однородности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением. Точность определения элементного состава составляла 0.5–2 мол. %.

Термодинамика смешаннолигандного комплексообразования катионов никеля (II) с гистидином и лизином в водном растворе

Карасева Я.Е.[1], Пырэу Д.Ф.[1]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
E-mail:yaroslavnakarasevaaroslavna255@mail.com

Исследование смешанного комплексообразования катиона металла с потенциально тридентатными аминокислотами основного типа (His, Orn, Lys) сталкивается с проблемой определения типа координации анионной и цвиттер-ионной форм аминокислотного остатка в составе тройного комплекса. Анализ констант образования, полученных по данным pH-метрии, не раскрывает в нужной мере структурный аспект и необходимо привлечение данных других методов, чаще всего, спектральных. Сравнительный анализ термодинамических параметров, найденных с привлечением данных прямых калориметрических измерений, оказывается весьма эффективным и повышает надежность выводов по структуре (способам координации лигандов) смешанных комплексов. Ранее было изучено смешаннолигандное комплексообразование никеля (II) и цинка с природными L-гистидином и L-лизином. В ходе работы была проведена серия pH-метрических титрований растворов ($M(NO_3)_2$ + HHis·HCl + HLys·HCl) (M = Ni, Zn) раствором NaOH при 25ºC и ионной силе 0,5 (KNO_3) при соотношениях M : His : Lys = 1:1:1, 1:1:2 и 1:2:1. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений осуществляли по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом при соотношении Ni : His : L = 1:1:1 достигалось при учете образования наряду с комплексом NiHisLys, смешанных комплексов состава MHHisL и MHHisHL (заряды опущены). Также было выявлено образование смешанных комплексов с тремя аминокислотными остатками состава MH_nLys_2His и $MH_nLysHis_2$ (n= 0, 1, 2, 3) (заряды опущены). В данной работе проведено термохимическое изучение тройных систем M(II) – His – Lys. Измерения тепловых эффектов были выполнены на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1]. Были рассчитаны полные термодинамические параметры рассматриваемых процессов. Сравнительный анализ термодинамических параметров образования тройных комплексов с привлечением данных электронной спектроскопии позволил указать на особенности координации аминокислотных остатков. В частности, значительные усиление и коротковолновый сдвиг полосы поглощения при 600 нм наряду с ростом теплового эффекта свидетельствуют о росте числа координированных атомов азота, что во многом обусловлено переходом остатка гистидина от глицинатного к гистаминному типу координации. При этом как анионная, так и цвиттер-ионная формы лизина координированы преимущественно по глицинатному типу.

Синтез и свойства наночастиц кремния, легированных хлоридом галлия (III)

Каринская Э.А.[1], Дорофеев С.Г.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: elinakarinskaya777@yandex.ru

Легирование наночастиц кремния различными примесями позволяет существенно расширить область его применения и управлять электрическими и оптическими свойствами. Легирование хлоридом галлия сопровождается образованием микростержней, которые могут быть использованы в микроэлектронике при изготовлении тонкопленочных транзисторов [1].

Аморфный нанокремний отжигали в парах $GaCl_3$ (5 ч, 600 °C) при соотношении Ga:Si 1:5, 2:5 и 3:5, в результате образовывались микростержни кремния. В первом составе стержни не образуются, а доля кристаллической фазы, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, составляет всего 6 %. При соотношении Ga:Si 2:5 наблюдается предельно возможный выход стержней – практически весь порошок нанокремния превращается в вату из микростержней (средняя длина – 100 мкм, максимальный диаметр стержней – 8 мкм).

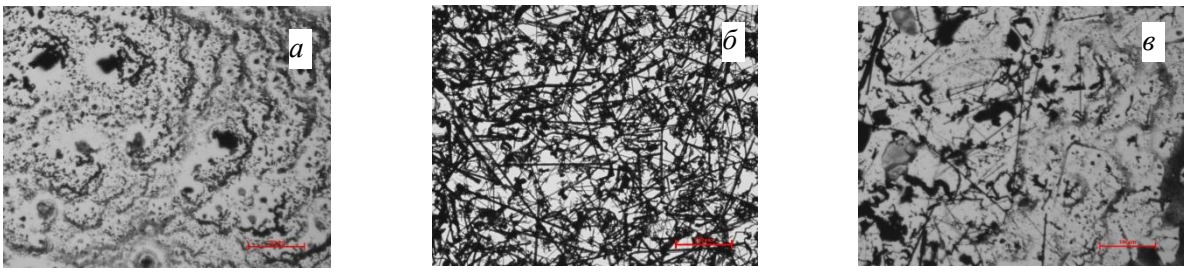


Рис. 1. Микрофотографии образцов Ga:Si а)1:5, б) 2:5, в) 3:5 ширина метки масштаба 100 мкм.

Концентрация галлия в отмытых образцах, по данным РФлА, находится в диапазоне 0,02-0,35 ат.%. Максимальная концентрация найдена при соотношении Ga:Si 2:5, в нём же получена максимальная доля вошедшего галлия (0.9% от заложенного). Кристаллическая структура и параметр ячейки легированных образцов соответствуют объёмному кремнию.

По данным термоэдс все образцы, синтезированные при 600 °C p-типа, то есть наблюдается электрическая активность галлия (т.к. исходный нанокремний был n-типа).

Список литературы

[1] Duan X. et al. //Nature. 2003. V. 425. №. 6955. P. 274-278.

Синтез и исследование цезийсодержащих фосфатов со структурой минерала коснарита

Клюева В.С., Асабина Е.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: zarybina355@rambler.ru

Проблема утилизации радиоактивных отходов с хорошо растворимыми элементами, такими как цезий-137 и стронций-90, представляет собой серьезную экологическую угрозу из-за риска загрязнения грунтовых вод. Эти элементы быстро распространяются в экосистемах, вызывая долгосрочные последствия для окружающей среды. В качестве матриц для иммобилизации таких отходов предлагаются керамики с минералоподобной структурой, среди которых представляют научный интерес сложные безводные ортофосфаты структурного типа коснарита ($KZr_2(PO_4)_3$). Помимо способности к включению щелочных металлов в труднорастворимую устойчивую структуру, они характеризуются высокой термической стабильностью и низким тепловым расширением, что делает их перспективными матричными материалами.

В настоящей работе проведено исследование фосфатов ряда $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3$). Образцы синтезированы методом совместного осаждения из водных растворов с последующей термической обработкой. Для этого использовались растворы реагентов: NaCl, $CsNO_3$ и $NH_4H_2PO_4$. Реакционные смеси высушивались при температуре 90°C, а затем подвергались ступенчатому обжигу при температуре 400, 450 и 500°C на протяжении 96 часов на каждом этапе.

Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки желтого цвета. Их рентгенографическое исследование проведено с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение: λ = 1.54178 Å). Результаты подтвердили образование ограниченного твердого раствора структурного типа коснарита в диапазоне $0 \leq x \leq 0.5$. Температура синтеза фосфатов составила 450-500°C. По полученным рентгенографическим данным рассчитаны кристаллографические характеристики образцов в зависимости от их химического состава. Результаты исследования выщелачивания цезия из полученных керамик (динамический режим, аппарат Сокслетта) подтвердили гидролитическую стабильность фосфатной структуры и перспективы использования изученных материалов в качестве матриц для иммобилизации цезия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00104).

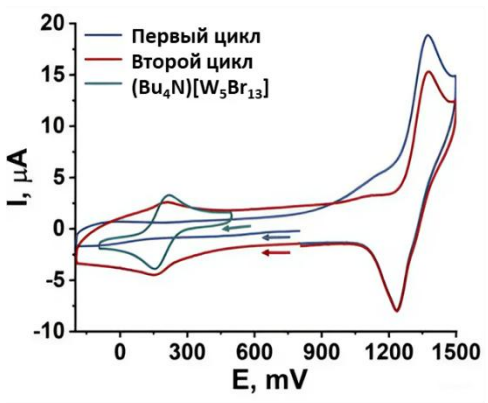
Синтез и свойства гетерометаллического кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[FeW_5Br_{14}]$

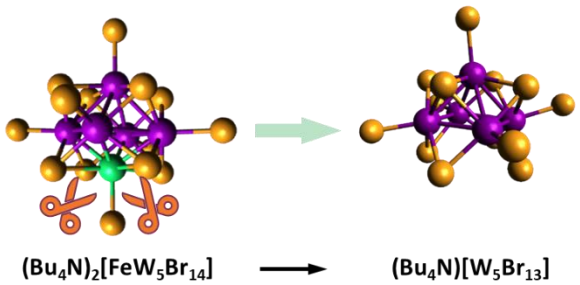
Козырева А.И.[1,2]
[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: a.kozyreva2@g.nsu.ru

Интерес к соединениям с ковалентными связями между атомами металла не угасает с 60-х годов XX в. после исследований К. Броссета. Октаэдрические кластерные комплексы имеют формулу $[\{M_6X_8\}X_6]^{n-}$, где M – металл (например, Mo, W, Re), X – лиганды (S, Se, Cl, Br, I). Они представляют собой октаэдр из 6 атомов металла, окруженного 14 лигандами, 8 из которых образуют внутреннюю сферу (μ_3-лиганды), 6 – внешнюю.

Одно из направлений исследований – получение комплексов с заданными свойствами, чего можно добиться путем изменения состава металлокластера. Внедрение гетерометалла в ядро комплекса приводит к значительному изменению электронной структуры комплексов и, следовательно, к изменению свойств кластерного комплекса. В литературе отсутствует информация об октаэдрических кластерных комплексах с металлами 3d-ряда. Однако ранее предполагалось существование гетрометаллического комплекса $[FeW_5Br_{14}]^{2-}$ [1]. Известно, что соединения иной нуклеарности нестабильны по отношению к воздуху и воде, что затрудняет работу с ними.

В данной работе представлен метод синтез кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[FeW_5Br_{14}]$. Полученное соединение стабильно на воздухе, изучена его реакционная способность по отношению к различным растворителям. Помимо этого, исследованы окислительно-восстановительные свойства. Было показано, что комплекс имеет квази-обратимые переходы с потенциалом $E_{1/2}$= 1,31 В и $E_{1/2}$= -0,77 В.





Список литературы

[1] Evtushok D. V. et al. // Inorganic Chemistry. 2023. Т. 62. №. 12. С. 4934-4946.

Разделение урана и тория в альфа-спектрометрическом анализе изотопного состава урана для решения проблемы спектральных помех

Космычёв А.С., Семенищев В.С.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: a.kosmychev@mail.ru

В альфа-спектрометрическом анализе изотопного состава урана существует проблема взаимного наложения альфа-пиков U-234 и Th-230, что осложняет количественное определение изотопного состава урана. Решение этой задачи требует разработки эффективной методики, учитывающей избирательность разделения указанных изотопов и минимизацию побочных эффектов. В качестве основы предложенного метода использовано электроосаждение урана на стальной диск, совмещенное с сорбцией на ионообменную смолу. Для отделения тория применялась кислотная промывка сорбента, что позволило существенно снизить его содержание. Экспериментально установлены оптимальные параметры: использование 10 мг сорбента и промывка 30 мл H_2SO_4 при pH = 1,6. Кроме того, были рассмотрены подходы, включающие обработку растворов с применением HNO_3 и с использование увеличенного количества сорбента (30 мг) при промывке H_2SO_4. Однако увеличение объема сорбента не улучшает результаты исследования и значительно повышает образование трудноутилизируемых отходов, что снижает экологическую приемлемость метода. Так, на рис. 1 представлены результаты измерения трех растворов подземного выщелачивания. Под 1 обозначена проба «ЦПП», под 2 – «У-У» и под 3 – «ХОХ». Условия для методов 1 и 2 (синяя и красная колонка соответственно на рис. 1): 10мг сорбента + промывка 30 мл H_2SO_4 с pH=1.6. Для метода 3 (зеленая колонка на рис. 1): 10мг сорбента + промывка 30 мл HNO_3 0.01М. Для метода 4 (голубая колонка на рис. 1): 100мг сорбента без промывки. В своих экспериментах мы предполагаем, что U-238 и U-234 находятся в равновесии, а значит их активности примерно равны.

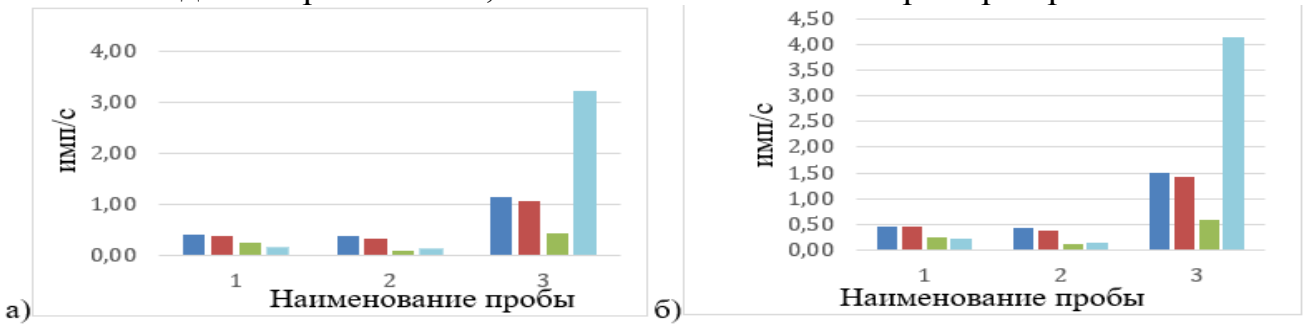


Рисунок 1. а) зависимость количества имп/с для U-238 от различных условий экспериментов; б) зависимость количества имп/с для U-234+Th-230 от различных условий экспериментов.

Проведенные исследования доказывают перспективность предлагаемого метода для промышленного использования. Также планируется дальнейшее изучение влияния комплексонов, таких как Трилон Б, на эффективность разделения урана и тория.

Конверсия $^{11}BF_3$ в важнейшие функциональные изотопно-обогащенные чистые продукты ^{11}B

Трошин О.Ю.[1], Лашков А.Ю. [1], Кошкин В.А.[1], Ермаков А.А.[1]
[1]*Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: koshkin@ihps-nnov.ru

Бор в природе состоит из изотопов ^{10}B, ^{11}B в соотношении 1:4. Материалы на основе ^{10}B ввиду высокого сечения захвата нейтронов применяются для управления нейтронными потоками и лечения онкозаболеваний, соединения ^{11}B - в производстве нейтрон-прозрачных материалов [1], радиоизотопов (^{11}C, ^{13}N). ^{11}B является перспективным материалом для производства постоянных магнитов, термоядерного синтеза.

Разделение изотопов бора проводится методами ультрацентрифугирования, химического обмена в системах на основе трифторида бора. Поэтому актуальной является задача эффективной переработки трифторида бора в целевые изотопно обогащенные вещества, такие как борная кислота, оксид бора, аморфный бор и карбид бора.

Получение борной кислоты при гидролизе BF_3 осложнено образованием побочных продуктов ($H[BF_4]$, $B_3O_3F_3$ [2]), что снижает практический выход продукта. Поэтому разработка способа эффективной конверсии трифторида бора в указанные вещества представляет интерес. Целью работы является изучение и реализация цепочки превращений $BF_3 \rightarrow BCl_3 \rightarrow B(OH)_3 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B/B_4C$ и апробирование методик для получения соединений изотопно обогащенного бора-11.

Трихлорид бора синтезировали по реакции трифторида бора с трихлоридом алюминия в закрытом фланцевом реакторе при температуре 200-250 ºС. Содержание летучих соединений бора в смеси определяли методом ИК спектроскопии. Борную кислоту получали при гидролизе трихлорида бора в смеси с газом-носителем через дистиллированную воду в проточном стеклянном реакторе с мешалкой. Кристаллическую борную кислоту из полученного раствора выделяли при помощи роторно-пленочного испарителя. Оксид бора(III) получали из свежеприготовленной борной кислоты нагреванием в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200 ºС в течение 4-5 часов. Карбид бора и аморфный бор синтезировали из оксида бора(III) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Описанная схема апробирована на соединениях бора-11 с обогащением по ^{11}B на уровне 99.8 %; в работе приводятся сведения о примесном элементном и изотопном составе полученных веществ.

Список литературы

[1] Baumann, Robert C. // IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 2005, 5(3), 305.
[2] Zhang, W., Liu, T., Lang, W. // Transactions of Tianjin University, 2016, 22(5), 486–491.

Координационные соединения Eu(III) И Tb(III) с N-((5-метилпиридин-2-ил)метилен)-3-нитробензгидразидом

Жирнова К.Р.[1,2], Матюхина А.К.[2], Зорина-Тихонова Е.Н.[2], Ерёменко И.Л.[2]
[1]*НИУ ВШЭ, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@gmail.com

Координационные соединения трехвалентных лантанидов проявляют интенсивную люминесценцию и находят свое применение в медицине и создании сенсоров [1]. В качестве лигандов для получения комплексов, обладающих люминесцентными свойствами, широко используются ацилгидразоны. В реакциях комплексообразования ацилгидразоны в большинстве случаев выступают как тридентатные N,O-донорные лиганды, образующие в атомом металла хелатные циклы.

В ходе работы были получены комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с N-((5-метилпиридин-2-ил)метилен)-3-нитробензгидразидом (HL): $[Eu(L)_2(OAc)(MeOH)]\cdot H_2O\cdot MeOH$ (**1**), $[Eu(HL)_2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2$ (**2**), $[Eu(L)_3]$ (**3**) и $[Tb(L)_3]$ (**4**).

При взаимодействии ацетата европия(III) с HL в соотношении 1:1 в метаноле был получен моноядерный комплекс **1**, в котором к атому металла координируются две молекулы ацилгидразона в депротонированной форме, ацетат-анион и молекула метанола. Реакция нитрата европия(III) с HL в соотношении 1:2 в метаноле привела к образованию моноядерного комплекса **2**. Проведение синтеза **2** в присутствии триэтиламина в качестве основания способствует образованию **3**, в котором три молекулы лиганда координировались к атому металла в депротонированной форме. При взаимодействии нитрата тербия(III) с HL в соотношении 1:2 в метаноле был получен моноядерный комплекс **4**, изоструктурный комплексу **3**. Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Для ацилгидразона и комплексов **3** и **4** были изучены люминесцентные свойства.

Список литературы

[1] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello // Coordination Chemistry Reviews. 2010. T. 254. C. 487–505

Химическая устойчивость $Ln[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2]\cdot 5H_2O$ (Ln = La, Ce, Pr и Nd) в водных растворах

Куземко М.В. [1], Тумаева О.Н. [1], Нипрук О.В. [1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: bronepoezdpicard@yandex.ru

Исследована химическая устойчивость соединений урана (VI) состава $Ln[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2]\bullet 5H_2O$ (Ln – La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III)) в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Установлены кислотно-основные интервалы существования соединений, определена растворимость. На основании полученных данных вычислены константы равновесия гетерогенных реакций, функции Гиббса образования $Ln[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2]\bullet 5H_2O$, рассчитаны кривые растворимости исследуемых соединений, построены диаграммы состояния U (VI) и Ln (III) в водных растворах.

Для изучения состояния исследуемых соединений урана(VI) в водных растворах навеску вещества массой 0.1–1 г заливали дистиллированной водой или растворами HClO4/NaOH с концентрацией от 10–4 моль/л до 1 моль/л объемом 0.005–1 л.

После достижения постоянного значения pH осадок отделяли от раствора центрифугированием. Твердую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и исследовали методом рентгенофазового анализа. Концентрацию урана(VI) и РЗЭ определяли спектрофотометрически. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц контролировали методом нефелометрии.

Исследования показали, что $Ln[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2]\bullet 5H_2O$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd) химически устойчивы в водных растворах в интервале pH от 3.5–4 до 14, в котором они сохраняют свою кристаллическую структуру. Растворимость данных соединений существенно изменяется в зависимости от pH водного раствора от 10^{-11} моль/л в слабощелочных растворах до 10^{-4} моль/л в кислых и 10^{-8} моль/л в щелочных растворах. Природа РЗЭ не оказывает существенного влияния на химическую устойчивость растворимости $Ln[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2]\bullet 5H_2O$ в водных растворах, что обусловлено их формульной, кристаллографической и функциональной аналогией, а также близостью свойств Ln.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Получение и характеризация нового гетерометаллического кластерного комплекса с ядром {NiW_5Br_8}

Лабус А.А.[1,2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. Николаева, Новосибирск, Россия*
E-mail: arseniy.labus@gmail.com

Кластерные соединения – это соединения с ковалентной связью между атомами металлов. Выделяющимися представителями таких соединений являются октаэдрические кластерные комплексы с общей формулой $[M_6X_{14}]^q$ (где «M» – атом металла, «X» – лиганд, «q» – заряд). Основой кластера является металлический остов – октаэдр M_6, который стабилизирован 8 мостиковыми и 6 апикальными лигандами. Если остов образован разными металлами, то комплекс называют гетерометаллическим. Например, известны октаэдрические гетерометаллические комплексы на основе молибдена с металлами 4d уровня (Ru, Rh, Nb) и 5d уровня (Re, W).

Гетерометаллические кластеры малоизучены. Однако известно, что их преимущество перед гомометаллическими комплексами в том, что они обладают дополнительными обратимыми окислительно-восстановительными переходами. Также гетерометаллические комплексы способны поглощать излучение в видимом и ИК диапазоне. Эти свойства позволили использовались гетерометаллические комплексы для дизайна фотоэлектродов для солнечных элементов. Кроме того, предполагается наличие каталитических свойств для подобных систем, поскольку кофакторы ферментов с комбинацией Ni-Fe и Fe-Mo катализируют широкий спектр химических реакций.

Данная работа посвящена синтезу, строению и изучению свойств октаэдрического гетерометаллического кластерного комплекса $[NiW_5Br_{14}]^{2-}$. Строение комплекса подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 1), энергодисперсионного анализа, масс-спектрометрии. Также получены электронные спектры, вольтамперограмма, проведены квантовохимические расчёты.

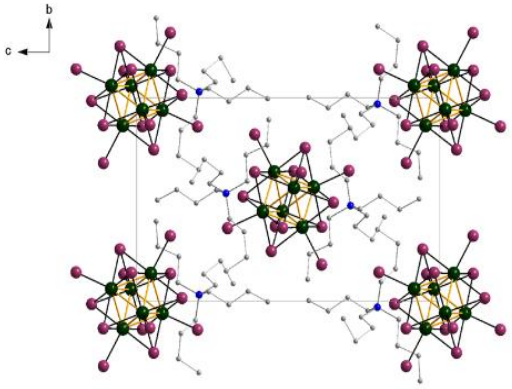


Рис 1. Кристаллическая структура $(TBA)_2[NiW_5Br_{14}]$

Оптимизация метода определения сиаловых кислот с использованием резорцинола для ферментного лекарственного препарата

Лобанова Я.В.[1], Большаков Д.С.[1]
[1]АО «ГЕНЕРИУМ», пос. Вольгинский, Россия
E-mail: ya.lobanova@generium.ru

Гликопротеины с высоким содержанием сиаловых кислот демонстрируют более высокую экспозицию и более длительный период выведения по сравнению с менее сиалированными вариантами белков [1]. Это делает необходимым учет уровня сиаловых кислот при создании ферментных лекарственных средств.

Для определения содержания сиаловых кислот был использован резорциновый метод Свеннерхольма [2]. Метод основан на образовании комплекса сиаловой кислоты с резорцином в присутствии солей меди в кислой среде, который приводит к появлению синей окраски смеси с максимумом поглощения около 600 нм. В качестве объекта исследования была использована тенектеплаза (Нектелиза® АО «ГЕНЕРИУМ») – препарат группы фибринолитических ферментов, представляющий собой модифицированный вариант тканевого активатора плазминогена человека. Состав и соотношение вспомогательных компонентов готовой лекарственной формы стабилизирует тенектеплазу, предотвращая её агрегацию и образование осадка. В связи с этим замена буферного компонента в процессе подготовки образцов становится невозможной. Принимая во внимание особенности объекта исследования и процесса комплексообразования, была проведена модификация аналитического метода путем изменения pH окрашивающего раствора. Оптимизация условий позволила значительно сократить продолжительность анализа за счет исключения этапов дегликозилирования и диализа образца.

Результаты валидационных испытаний аналитической методики подтвердили её соответствие требованиям по таким критериям, как специфичность, линейность (в том числе метод добавок), правильность, внутрилабораторная и межлабораторная прецизионность. Диапазон определяемых концентраций составил от 10 до 100 мкг/мл. Методика обеспечивает достоверное определение содержания сиаловых кислот в препаратах тенектеплазы. Среднее значение содержания сиаловой кислоты для совокупности девяти серий оригинального препарата Метализе® составило 3,5 моль/моль гликопротеина, что согласуется с опубликованными данными [3]. Уровень сиаловых кислот в образцах лекарственного препарата Нектелизы® находится в пределах диапазона качества оригинального препарата Метализе®.

Список литературы

[1] Zhang P., Woen S., Wang T., *et al.* // Drug Discov Today. 2016. V. 21. P. 740-765.
[2] Svennerholm L. // Biochimica et Biophysica Acta. 1957. V. 24. P. 604-611.
[3] Kliche W., Krech I., *et al.* // Front Pharmacol. 2014. V. 5. P. 7.

Устойчивость комплексов уранила(VI) с гидроксибензойными кислотами в водном растворе

Логачева О.И.[1], Яруллин Д.Н.[1], Рощин И.С.[1], Гамов Г.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: o.logachiova@yandex.ru

Информация о взаимодействии уранила(VI) и различных гидроксибензойных кислот имеет большое значение, поскольку эти лиганды входят в состав биомолекул. Литературные данные о константах устойчивости комплексов UO_2^{2+} недостаточны: подробно изучено только комплексообразование с бензойной и салициловой кислотами, в то время как для других карбоновых кислот результаты не обнаружены. В то же время, значения констант устойчивости уранила(VI) с этими двумя лигандами, приведенные разными авторами, зачастую противоречат друг другу. Целью настоящей работы является надежное экспериментальное определение констант устойчивости комплексов UO_2^{2+} с большим рядом ароматических карбоновых кислот и определение общих закономерностей комплексообразования. Процессы протонирования и комплексообразования гидроксикарбоновых кислот были исследованы методом спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования при T = 298.2 K и величине ионной силы 0.05 M ($NaClO_4$). Обнаружена линейная зависимость между константами протонирования лиганда и устойчивости металлокомплекса (Рис. 1). Единственным соединением, не подчиняющимся закономерности (Рис. 1), является галловая кислота. Это может указывать на участие гидроксогрупп в положении 3,4,5 галловой кислоты в комплексообразовании, в то время как другие исследованные гидроксибензойные кислоты координируются к уранил-иону через карбоксильную группу.

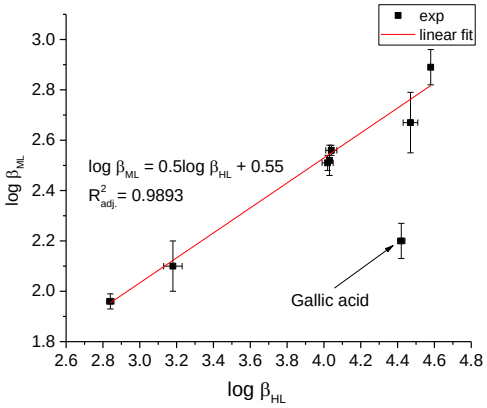


Рис. 1. Зависимость константы устойчивости комплекса уранила(VI) с гидроксибензойными кислотами от константы диссоциации

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZZW-2023-0008).

Структурные и гидролитические исследования фаз Раддлесдена-Поппера $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$

Ломакин М.С., Крашенинникова О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lomakin-michael@mail.ru

На сегодняшний день, перовскит и родственные ему соединения представляют большую ценность как для научного сообщества, так и на энергетическом рынке. Семейство фаз Раддлесдена-Поппера, имеющих слоистую структур, не является исключением. Представители данного ряда соединений имеют широкое применение в качестве фотокатализаторов, при производстве солнечных панелей и магнитных материалов.

Общую формулу можно записать в виде $A_{m+1}B_mX_{3m+1}$ или $AX(A'BX_3)$, где A, A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры (m – количество октаэдрических слоев). С помощью высокотемпературных твердофазных реакций получена фаза состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ (m = 3).

Структуру уточняли методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Результаты показывают, что синтезированный образец представляет собой соединение тетрагональной сингонии с пространственной группой I4/mmm. Перовскитоподобный пакет состоит из 3-х слоев титан-кислородными октаэдров, разделенных катионами калия. Параметр решетки с указывает на смещение смежных перовскитных слоев на ½. Катионы европия находятся в пустотах между октаэдрами и характеризуется 12-координированным окружением. Особенностью структуры данных соединений является локальное искажение в октаэдре, ближайшем к катионам межслойного пространства. Искажение возникает при смещении катиона Ti^{4+} из центра координационной сферы в сторону слоя каменной соли.

Было обнаружено, что слоистые титанаты склонны к ионному обмену и гидратации при взаимодействии с влажной средой. Интеркаляция воды в межслоевое пространство вызывает изменения фотокаталических свойств соединений данного класса, а потому были проведены гидролитические исследования по выдерживанию исследуемого $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ в течении 1, 7 и 14 дней. Полученные образцы исследовались методом дифференциально термического анализа, а следом были использованы для фотокаталитического разложения красителя метиленового синей, с целью выяснения разницы в конверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Газохроматографическое определение ацетилацетоната хрома (III) с предварительным микроэкстракционным концентрированием

Мосягин П.В., Макарова П.В., Чиркунова А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: polinamakarova2002@mail.ru

В настоящее время необходимость контроля содержания в воде тяжелых металлов является важной эколого-аналитической задачей. Несмотря на разнообразие подходов, используемых на сегодняшний день, каждый из них имеет свои недостатки. Например, спектральные методы и метод индуктивно-связанной плазмы требуют дорогостоящего оборудования, а другие могут быть недостаточно чувствительными и специфичными (фотометрия). Кроме того, многие используемые методы требуют значительных временных затрат и сложной пробоподготовки. Газовая хроматография является высокочувствительным и экспрессным методом, прекрасно сочетающимся с таким эффективным вариантом концентрирования аналитов, как жидкофазная микроэкстракция. Однако данный метод невозможно использовать при определении в водных пробах ионных форм металлов. Поэтому весьма перспективным является связывание ионов металлов в летучие термоустойчивые координационные соединения хелатного типа, которые возможно разделять с помощью газовой хроматографии.

В данной работе представлена новая эффективная методика анализа, позволяющая решить описанные выше вопросы при чувствительном определении металлов в воде. В работе был рассмотрен способ получения ацетилацетоната хрома (III) $Cr(acac)_3$ одновременно с его капельной микроэкстракцией. Ацетилацетон в данной случае выполняет двойную функцию, являясь сразу хелатобразователем и экстрагентом. Анализ полученного экстракта проводился газовой хроматографией и хромато-масс-спектрометрией.

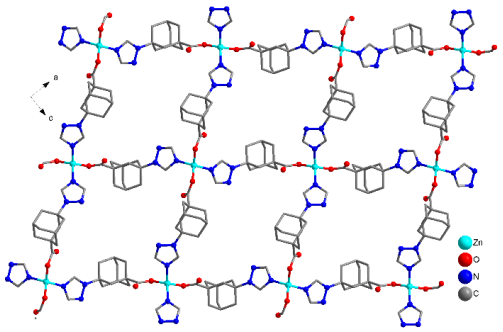
В результате исследования достигнуты высокие коэффициенты концентрирования, изучена возможность микро- и макроэкстракции из воды ионов хрома (III) путем образования ацетилацетонатных комплексов и их последующее газохроматографическое определение, изучена кинетика капельной микроэкстракции и зависимость эффективности хроматографического разделения от условий хроматографирования, проведено сравнение чувствительности к данным комплексам различных детекторов: пламенно-ионизационного, электронозахватного, масс-спектрометрического. Достигнуты значения предела обнаружения ионов хрома (III) в воде хозяйственно-питьевого назначения, находящиеся ниже установленных гигиенических нормативов, что позволяет использовать разработанный подход для решения эколого-аналитических задач.

Синтез и свойства металл-органических координационных полимеров на основе Zn и 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-адамантанкарбоновых кислот

Макогон У.А.[1,2], Павлов Д.И.[1,2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: u.makogon@g.nsu.ru

Металл органические координационные полимеры (МОКП) - кристаллические соединения, состоящие из ионов металлов и политопных органических лигандов, соединённых с помощью координационных связей в полимерную структуру. Координационный полимер может обладать люминесцентными, сорбционными, каталитическими и другими свойствами[1], что объясняет разнообразие предлагаемых для них применений. Например, люминесцентные МОКП применяются для детектирования ионов металлов или органических молекул, создания люминесцентных меток или светодиодов.

В этой работе было проведено систематизированное исследование реакции взаимодействия бифункциональных N,O-донорных лигандов на основе адамантана с солями различных переходных металлов, анионы которых имеют различные координационные свойства и соответствуют кислотам различной силы: $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OAc)_2$, $Zn(ClO_4)_2$. В результате было получено семь новых координационных полимеров на основе Zn^{2+} и лигандов-производных адамантана и замещённых 1,2,4-триазолов. Строение всех соединений было определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их фазовая и химическая чистота и стабильность рентгенофазовым (РФА) и элементным (CHNS) анализами. Полученные соединения имеют различное строение и размерность, зависящие от координационных свойств противоиона цинка и стерической доступности атома азота в лиганде.



Физико-химическая характеризация синтезированных соединений осуществлялась в центре коллективного пользования ИНХ СО РАН при поддержке Минобрнауки РФ, проекты №121031700321-3 и 121031700313-8.

Список литературы

[1] Freund R. et al. The Current Status of MOF and COF Applications // Angewandte Chemie - International Edition. 2021. Vol. 60, No 45. P. 23975–24001

Ацетатная платиновая синь как реагент для синтеза моноядерных соединений платины(II) и кристаллического ацетата платины

Максимова А.Д.[1], Панина М.В.[1], Черкашина Н.В.[1], Якушев И.А.[1]
[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
E-mail: mr.albatroz@yandex.ru

Комплексные соединения платины, особенно карбоксилатные комплексы Pt(II), представляют собой многообещающие объекты для изучения, так как обладают выраженными цитотоксическими свойствами [1], а в составе гетерометаллических комплексов также демонстрируют каталитическую активность [2]. Они могут служить удобным предшественником для создания нанесенных катализаторов гидрирования [3]. Одним из наиболее подходящих платиновых соединений для синтеза карбоксилатных комплексов (рис.1) являются ацетатные платиновые сини (АПС) – нестехиометрические соединения с общей формулой $Pt(OOCMe)_{2.25\text{-}2.75}$ [4]. В процессе изучения методов синтеза и химических свойств кристаллического ацетата платины из АПС с использованием рентгеновской дифракции монокристаллов было выявлено наличие нового полиморфа (пространственная группа *C*2/*c*) и одного нового сольватоморфа ацетата платины (II) $[Pt_4(OCOMe)_8]$. Также были исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллической упаковке этих соединений с помощью анализа поверхностей Хиршфельда.

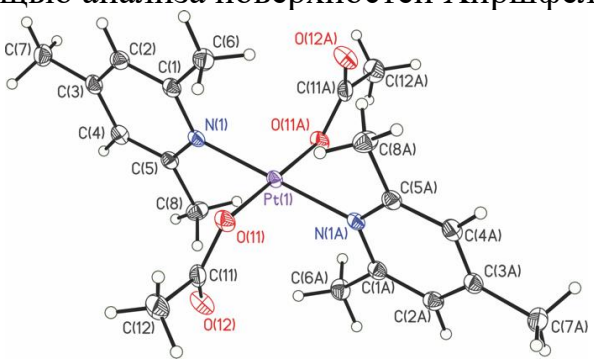


Рис. 1. Молекулярная структура $(2,4,6\text{-trimethylpyridine})_2Pt(OOCMe)_2$

Список литературы

[1] M.N. Dimitrijević Stojanović, A.A. Franich, M.M. Jurišević [et al.]. // J. Inorg. Biochem. (2022), 231: 111773.
[2] I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, P.V. Dorovatovskii [et al.]. // Mend. Commun. (2018), 28: 200.
[3] N.S. Smirnova, E.V. Khramov, I.P. Stolarov [et al.]. // Intermetallics. (2021), 132: 107160.
[4] N.V. Cherkashina, D.I. Kochubey, V.V. Kanazhevskiy [et al.]. // Inorg. Chem. (2014), 53 (16): 8397.

Исследование влияния pH на сигнал электровосстановления преднизона

Мамина М.С., Рубанова Д.С., Воробьева Д.С., Поликанина В.А., Липских М.В.
Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: msm32@tpu.ru

В клинической практике применяются синтетические глюкокортикоидные гормоны, одним из которых является преднизон. Он оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие, обладает противошоковой и иммунодепрессивной активностью. Окислительно-восстановительное поведение преднизона имеет большое значение для понимания активности гормона внутри организма, взаимодействия с системами, имеющими важное биологическое значение.

В данной работе для исследования электрохимического поведения преднизона применяли метод вольтамперометрии в режиме первой производной (ВАМ). Определение гормона проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-Lab (НПП «Томьаналит», г. Томск) в буферном растворе Бриттона-Робинсона с использованием углеродсодержащего электрода (УСЭ), модифицированного 1 мкл углеродной пасты (УП) [1].

Было замечено, что pH оказывает значительное влияние на потенциал и тока пика гормона. При увеличении значения pH происходит смещение потенциала пика в более электроотрицательную область. Кроме того, наблюдается уменьшением интенсивности сигнала (Рис. 1).

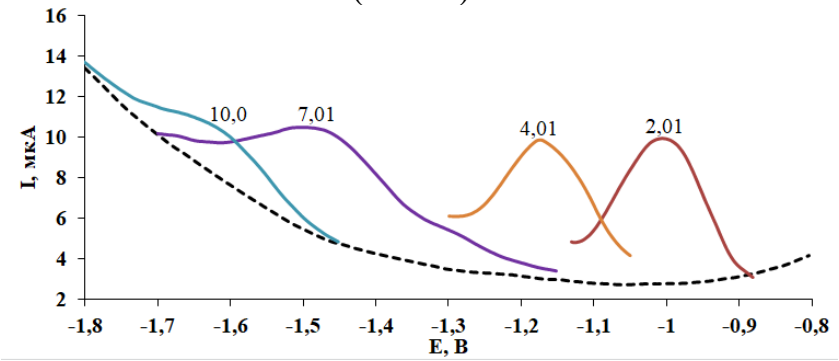


Рис.1. Вольтамперограммы электровосстановления преднизона в буферном растворе Бриттона-Робинсона на УСЭ модифицированном УП, при разных значениях pH

В результате исследования для дальнейшей разработки методики определения преднизона был выбран буферный раствор Бриттона-Робинсона со значением pH 2,01.

Список литературы

[1] Alimohammadi S. et al. //Microchimica Acta. 2021. V. 188. P. 1-11.

Координационные соединения клозо-декаборатного аниона с лантаноидами в присутствии краун-эфиров

Манцирева В.А.[1, 2], Быков А.Ю.[2], Голубев А.В.[2], Жижин К.Ю.[2], Кузнецов Н.Т.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: mantsireva@icloud.com

Координационные соединения лантаноидов, обладающие оптическими, люминесцентными, флуоресцентными и магнитными свойствами, широко применяются в различных областях. В медицине они используются как эффективные контрастные вещества для улучшения МРТ-изображений, визуализации клеток и выявления лекарственных веществ в пищевых продуктах [1]. Особый интерес вызывают комплексы лантаноидов с краун-эфирами, которые являются одномолекулярными магнитами. Эти соединения перспективны для применения в системах хранения данных высокой плотности, квантовых вычислениях и молекулярной электронике.

В настоящей работе осуществлен синтез новых комплексных соединений лантаноидов с краун-эфирами на основе кластерных анионов бора. Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.

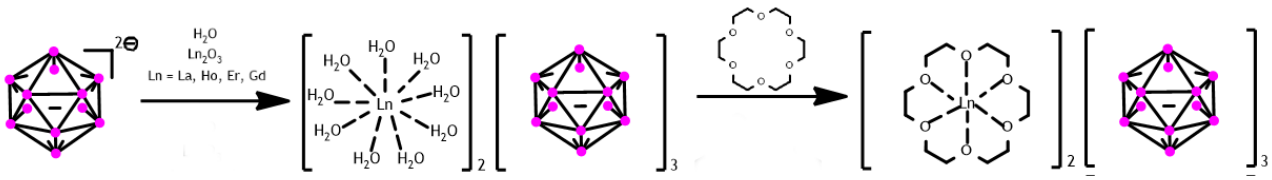


Рис. 1. Схема синтеза.

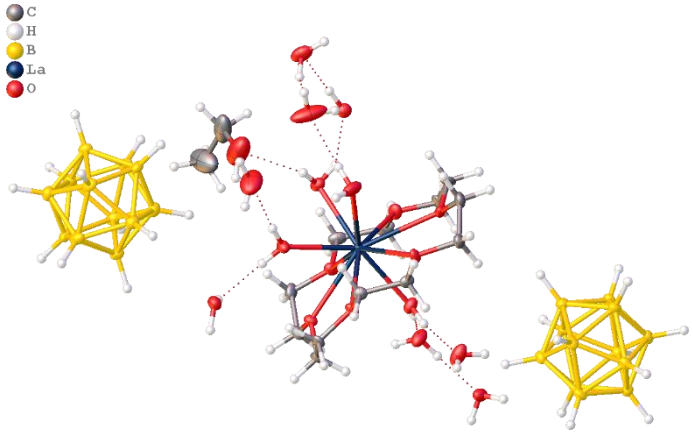


Рис. 2. Комплекс $[La(18\text{-crown-}6)_9(H_2O)_4]_2[B_{12}H_{12}]_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (1021071712874-1-1.4.2).

Список литературы

[1] Tamanna, Vishal Mutreja, Biomedical applications of lanthanide complexes, Materials Today: Proceedings, 2022.

Гетероструктуры на основе фрагментов типа $AuCu_3$ и $CaBe_2Ge_2$ с *d*- и/или *f*-магнитными подрешётками

Маханёва А.Ю.[1], Захарова Е.Ю.[1], Нестеренко С.Н.[1], Лысенко К.А.[1,2], Кузнецов А.Н.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: nastya.makhaneva@mail.ru

Изучение интерметаллидов и их производных является одним из актуальных направлений современной неорганической химии. Особый интерес вызывают соединения, которые содержат квазидвумерные протяжённые фрагменты, основанные на различных структурных мотивах, чередующиеся вдоль одного кристаллографического направления. Так, данная работа посвящена разработке принципов конструирования и направленному синтезу новых соединений на основе интерметаллических фрагментов типа $AuCu_3$.

На сегодняшний день известно, что такие фрагменты могут выступать в качестве строительных блоков в упорядоченных соединениях. Причём существуют целые семейства тройных соединений, в структуре которых блок типа $AuCu_3$ сочетается с другим бинарным блоком, а вот примеров соединений, в которых этот блок срастался бы с более сложным тройным, всего несколько. Среди них четверные фосфид-платиниды структурного типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$. Их структура построена путём чередования вдоль оси *c* бинарных блоков типа $AuCu_3$ с тройными блоками типа $CaBe_2Ge_2$. До недавнего времени было известно всего два представителя: $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ и $Eu_2Pt_{7.3}Mg_{0.7}P_{3.3}$[1]. В данной работе был осуществлен направленный синтез и исследования ряда новых соединений, изоструктурных сложному пниктиду $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, в системах R-Pt-X-P, где R = Ca, Eu; X = Al, Ga, In, 3*d*-металл. Во всех исследованных системах методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов (Pb или Bi) были выращены кристаллы искомых четверных соединений [2]. Помимо этого, прямым синтезом были получены поликристаллические образцы фосфид-платинидов в системах R-Pt-Mn-P (R = Ca, Eu). Магнитные измерения показывают, что оба соединения являются ферромагнетиками, и выявляют наличие взаимодействия между магнитными подрешётками европия и марганца в $Eu_2Pt_7MnP_{2.96}$ [3].

Список литературы

[1] Lux C., Wenski G., Mewis A. // Zeitschrift für Naturforschung B. 1991. V. 46. P. 1035-1038.
[2] Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 18538-18592.
[3] Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Bogach A.V., Kuznetsov A.N. // Journal of Alloys and Compounds. 2025. V. 1010. P. 177448.

Новый подход к созданию MeNPs CU/ZnO/SiO_2 катализаторов для гидрирования CO_2 в метанол методом индукционной потоковой левитации

Медов В.А.[1], Марков А.Н.[1], Головачёва А.А.[1], Капинос А.А.[1], Докин Е.С.[1], Емельянов А.В.[1], Грачев П.П.[1], Воротынцев А.В.[1]

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

E-mail: vitaly.medov@gmail.com

Каталитические процессы приобретают все большее значение для химической промышленности, поскольку более 90% химических веществ являются результатом каталитических процессов. Катализ является важнейшей технологией, которая обеспечивает экономичные и экологически безопасные производственные процессы. Основным применением катализа в нефтехимии является использование каталитических реакций для глубокой очистки нефтяного сырья, а также переработки углекислого газа гидрированием в легкие углеводороды, предельные спирты и т.д. Для производства метанола применяются катализаторы цинк-хромовой и медьсодержащей группы. Ключевыми недостатками существующих методов является загрязнение катализатора примесями, приводящее к снижению эффективности катализаторов, а также может приводить к увеличению выбросов вредных веществ. Перспективными катализаторами выступают наноразмерные катализаторы, обладающие большей активной поверхностью в сравнении с макроскопическими аналогами, что позволяет увеличить скорость реакции и улучшить конверсию реагентов. Также, данные катализаторы помогут уменьшить образование побочных веществ, за счет высокой селективности.

В нашей работе планируется проведение исследования нового метода получения наночастиц – индукционная потоковая левитация с последующим приготовлением катализаторов для процесса гидрирования диоксида углерода, которые снизят стоимость производства метанола. Для выполнения поставленной цели был поставлен ряд задач. Необходимо получить порошки наночастиц меди и оксида цинка, приготовить каталитические системы Cu/ZnO/SiO_2, Cu/SiO_2, провести каталитические тесты на полученных системах.

Результатом работы стали метанольные катализаторы, полученные методом индукционной потоковой левитации. Из полученных наночастиц меди и оксида цинка были приготовлены два типа катализаторов на подложке из SiO_2: Cu/SiO_2, Cu/ZnO/SiO_2. Чистоту полученных наночастиц определили масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, где показано, что чистота полученных наночастиц выше исходных компонентов. В ходе экспериментов по оценке каталитической активности, наилучшую эффективность показал катализатор с добавлением оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097.

Применение легированных квантовых точек для определения доксорубицина в плазме крови

Мещерякова С.А., Коганова Д.Г., Горячева О.А., Дрозд Д.Д., Горячева И.Ю.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: meshcheryakova.s.a@gmail.com

Доксорубицин (Докс) – наиболее широко применяемый противоопухолевый препарат из группы антрациклиновых антибиотиков. Применение Докс имеет существенные ограничения, заключающиеся в разрушении не только раковых, но и здоровых клеток. Докс обладает высокой кардио-, цито- и нейротоксичностью. По этой причине необходимо постоянно отслеживать концентрацию Докс в организме [1].

Распространенными методами определения Докс в биожидкостях являются спектрофотометрия [1] и жидкостная хроматография в сочетании с тандемной масс-спектрометрией [2]. Однако данные методы требуют длительной пробоподготовки образцов, содержащих Докс, что повышает стоимость и время анализа, а также их применение осложнено высокой чувствительностью Докс к изменению внешних условий [3]. По этой причине необходимо разработать более точный и быстрый метод мониторинга противоопухолевых препаратов.

Предложили альтернативный метод определения Докс в плазме крови, основанный на тушении люминесценции квантовых точек (КТ) в ходе электростатического взаимодействия поверхности наночастиц с молекулами Докс. В работе использовали легированные КТ состава CdZnSeS/ZnS, стабилизированные 3-меркаптопропионовой кислотой. В ходе исследования влияния плазмы крови с Докс на люминесценцию КТ выявлены оптимальное разбавление плазмы крови и рабочий диапазон концентраций препарата, составивший 0,5-12,5 мкМ. Рассчитанный предел обнаружения метода составил 0,01 мкМ. Таким образом, применение легированных КТ позволит определить концентрацию препарата при первом курсе химиотерапии и скорректировать последующее лечение [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00380).

Список литературы

[1] Sikora T. // Pharmaceuticals. 2022. Т. 15. №. 2. С. 112.
[2] Shinozawa S., Oda T. // J. Chromatogr. A. 1981. Т. 212. №. 3. С. 323-330.
[3] Eksborg S. // J. Pharm. Pharmacol. 1978. Т. 67. №. 6. С. 782-785.
[4] Mescheryakova S. A. // Biosensors. 2023. Т. 13. №. 6. С. 596.

Широкополосная фоточувствительная матрица на основе восстановленного оксида графена и углеродных наночастиц с множественными резистивными состояниями

Митюшев Н.Д. [1,2]
[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: nikita.mit55@gmail.com

Оксид графена (ОГ) является перспективным 2D материалом, так как его ширина запрещенной зоны зависит от степени восстановления. При восстановлении ОГ возрастает проводимость и появляются возможности создания таких полупроводниковых структур, как мемристоры, где происходят обратимые переключения высокоомных и низкоомных состояний при изменении прикладываемого потенциала [1]. В гетероструктурах ОГ с фоточувствительными слоями появляется возможность контролировать эти состояния не только смещением напряжения, но и светом.

Углеродные наночастицы (УНЧ) схожи по химическому составу с ОГ, но при этом, по данным УФ и ФЛ спектроскопии, поглощают свет в видимом диапазоне, возбуждая электроны и дырки, что может приводить к изменению проводимости.

Целью данной работы было создание полупроводниковой фоточувствительной матрицы на основе модифицированной пленки ОГ [2,3] и УНЧ с множественными резистивными состояниями.

Полученные структуры на основе ОГ и УНЧ обладают фоточувствительным откликом проводимости при облучении светом в диапазоне 405-650 нм. При этом демонстрируют множественные резистивные состояния, которые можно контролировать с помощью смещения напряжения и изменения длины волны света. Такого рода гетероструктуру можно рассматривать как матрицу, которая может быть использована для создания широкополосного фотодетектора и фотомемристора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-49-00159

Список литературы

[1] A.N. Baranov, N. D. Mityushev, A. A.Firsov etal.//Journal of Structural Chemistry. 2024. Vol.65, no.4. P.840–847.
[2] -N.D.Mitiushev, I.I.Khodos, E.N.Kabachkov etal.//Materials Letters. 2024. Vol. 372. P.136989.
[3] N.Mitiushev, E.Kabachkov, K.Laptinskiy etal.//ACS applied materials & interfaces. 2023. Vol.15, no.45. — P.52853–52862.

Биокерамические материалы на основе системы $Ca_3(PO_4)_2$-$Ca_{2.5}Na(PO_4)_2$

Мурашко А.М.[1], Филиппов Я.Ю.[1], Евдокимов П.В.[1], Путляев В.И.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: murashkoam@my.msu.ru

Поиск подходов по созданию биорезорбируемых материалов для реконструкции костной ткани является важной задачей современного материаловедения. Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз трикальциевого фосфата (ТКФ) и смешанного фосфата кальция-натрия перспективна для применения за счет возможности контролировать скорость ее растворения в среде организма путем варьирования содержания компонентов в составе. С целью определения условий получения керамики с заданным соотношением (Ca+Na)/P требуется провести уточнение квазибинарного разреза фазовой диаграммы данной системы в высокотемпературной области. Таким образом, целью данной работы стала разработка материала имплантата на основе бифазной керамики в системе $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaNaPO_4$.

Для исследования квазибинарного разреза фазовой диаграммы системы $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaNaPO_4$ в высокотемпературной области от 1000 до 1400 °C были изготовлены порошки ТКФ и фазы «А» состава $Ca_{2.5}Na(PO_4)_2$ с целью уменьшения влияния диффузионных процессов на достижение равновесия при термообработке. По совокупности данных термического анализа и РФА проведено уточнение высокотемпературных областей фазовых равновесий в данной системе. Определены диапазоны составов и условия для стабилизации и получения высокотемпературной фазы «А». На основе уточненной фазовой диаграммы были выбраны режимы для получения бифазной керамики заданного состава с различным соотношением α-/β-$Ca_3(PO_4)_2$ и фазы «А». Для проведения дальнейшего исследования использовали составы, попадающие в крайние точки существования области β-$Ca_3(PO_4)_2$ /фаза «А»: 30 мол. % фазы «А»/70 мол. % ТКФ и 70 мол. % фазы «А»/30 мол. % ТКФ, спекание которых проводили с использованием многостадийного режима термообработки с последующей закалкой, чтобы попасть в заданную фазовую область. Также был выбран состав на основе смеси высокотемпературных фаз 50 мол. % α-$Ca_3(PO_4)_2$/50 мол. % «А», который, согласно расчетам, должен формировать нейтральный pH в среде организма. Установлено, что повышение содержания фазы «А» в составе материала приводит к увеличению плотности получаемых керамик до 92%. Однако на зависимости предела прочности керамики от состава порошковой смеси наблюдается ярко выраженный максимум, соответствующий составу 50 мол. % α-$Ca_3(PO_4)_2$/50 мол. % «А». Прочность при сжатии данной керамики составила 103 ± 22 МПа. Наблюдаемая тенденция связана с растрескиванием керамики из области составов β-$Ca_3(PO_4)_2$ /фаза «А» вследствие фазового перехода при многостадийной обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10103.

Разработка методики определения подсластителей и ванилина с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором в кормах и кормовых добавках

Мысина Ю.С. [1], Испирян А.З. [1], Бачинская Н.А. [1], Сысуева С.В. [1], Нестеренко И.С. [1]

[1] *Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, Россия*

E-mail: y.mysina@vgnki.ru

Для улучшения вкусо-ароматических характеристик кормов в настоящее время часто применяют кормовые добавки, содержащие различные подсластители и ароматизаторы. Работы проводились на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1260 с диодно-матричным детектором. Разделение проводили на колонке YMC – Pack Pro C18 RS (250*4,6 мм, размером частиц 5 мкм) с использованием градиентного режима подачи подвижной фазы (фосфатный буферный раствор 0,0125 моль/дм^3 (pH 3,5)/ацетонитрил).Спектральные данные регистрировались диодноматричным детектором на длинах волн (210, 220, 230, 265, 282 нм). Сахаринат натрия (SAC-Na), аспартам (ASP), неогесперидин дигидрохалкон (NGDC), неотам (NEOT) имели спектральный максимум на длине волны 210 нм, а ацесульфам калия (ACS-K) и ванилин (VAN) – на длине волны 230 нм (рис. 1). На длине волны 210 нм можно обнаружить все подсластители и ванилин, когда на 230 нм отклик детектора на ASP и NEOT минимальный. Вычислены спектральные отношения для подсластителей и ванилина которые наряду с абсолютным значением времени удерживания можно использовать в качестве критерия идентификации аналитов (таблица 1). Данная методика может быть использована для количественного определения подсластителей и ванилина в кормах и кормовых добавках в диапазоне 0,05-100 %.

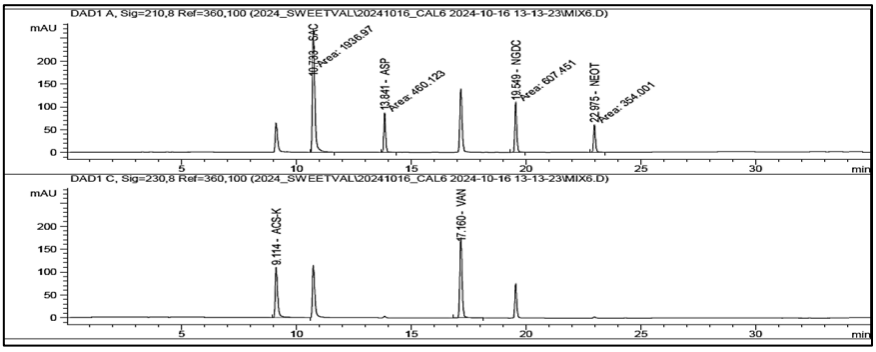


Рис. 1. Хроматограмма смеси подсластителей и ванилина на длинах волн 210 и 230 нм.

Таблица 1. Критерии идентификации анализируемых подсластителей и ванилина.

Определяемый аналит	ACS-K	SAC-Na	ASP	VAN	NGDC	NEOT
Время удерживания,мин	9,1	10,7	13,8	17,2	19,5	23,0
Спектральные отношения	0,58 (230/210)	0,43 (210/230)	0,04 (210/230)	0,79 (230/210)	0,69 (210/230)	0,05 (210/230)

Определение линкомицина на сенсоре с молекулярно импринтированным поли-3,4-этилендиокситиофеном

Назыров М.И.[1], Умутбаев Н.С.[1], Абдуллин И.И.[1], Кутепова П.Р.[1]
[1]*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*
E-mail: mnazyrov@list.ru

Линкомицин – антибиотик группы линкозамидов, широко применяемый в медицине и ветеринарии. Контроль содержания линкомицина в биологических жидкостях и окружающей среде крайне важен для предотвращения его неконтролируемого использования и минимизации риска развития резистентности к антибиотикам. Создание высокочувствительных, селективных и компактных методов определения линкомицина требует разработки новых технологий, среди которых молекулярная импринтация полимеров занимает особое место.

Целью данной работы является создание сенсорной платформы на основе молекулярно-импринтированного поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) для определения линкомицина. Исследование концентрационных зависимостей показало, что отклик разработанного сенсора сохраняет линейную зависимость при снижении концентрации линкомицина. Линейный диапазон измерений составляет от 0,025 мМ до 0,5 мМ (рис. 1). Повторяемость и воспроизводимость результатов были подтверждены серией независимых экспериментов, где относительное стандартное отклонение не превышало 7%. На рис. 1б также представлено сравнение отклика между молекулярно импринтированным (МИП) и неимпринтированным (НИП) сенсорами. Установлено, что МИП-сенсор демонстрирует более высокие пики, что свидетельствует о его большей чувствительности и селективности к молекуле аналита по сравнению с НИП-сенсором.

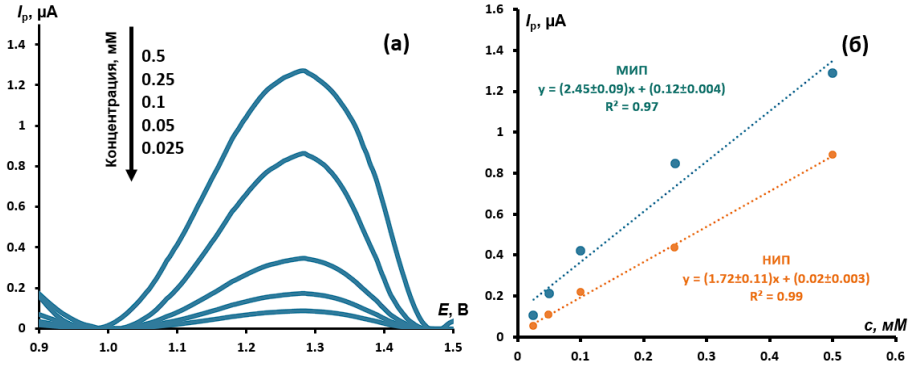


Рис. 1. Концентрационные зависимости определения линкомицина на разработанном сенсоре (а), соответствующие градуировочные графики для МИП и НИП (б).

Список литературы

[1] Yarkaeva Yu.A., Dymova D.A., Nazyrov M.I., Zagitova L.R. [et al.] // Chim. Tecno Acta, 2023. V.10., No. 202310210.

Формы нахождения урана в твердых радиоактивных отходах приповерхностного хранилища конверсионного производства

Наливайко К.А., Колтышев М.Е., Нечкин М.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: k.a.nalivaiko@urfu.ru

Твердые радиоактивные отходы (РАО), размещенные в приповерхностных хранилищах АО «ЧМЗ» (г. Глазов), содержат ряд ценных компонентов, представляющих интерес для атомной отрасли. И в первую очередь это непосредственно сам уран. В последние годы спрос на него неизменно растет, поэтому на фоне истощения богатых месторождений урана, твердые РАО видятся перспективным техногенным источником данного металла. Для разработки эффективной технологии извлечения урана из твердых РАО необходимо обладать полнотой информации относительно их физико-химических характеристик, включая формы нахождения в них целевого металла. Последнее и стало целью данной работы. Объектом исследований являлись твердые радиоактивные отходы хвостохранилища № 1 АО «ЧМЗ».

Согласно результатам проведенных исследований, уран содержится во всем объеме твердых РАО. При этом по глубине залегания шлама он сконцентрирован неравномерно, содержание урана в слоях отходов составляет от 0,01 до 0,65 масс. %. При обработке стоков уранового производства известковым молоком из-за низкого содержания данного металла в растворах он переходил в осадок преимущественно в результате адсорбционного и изоморфного соосаждения с гипсом и кальцитом, являющимися основными компонентами шлама. При этом доминирующим процессом перехода урана в твердую фазу являлась адсорбция. Образовавшиеся в ходе обработки стоков уранового производства известковым молоком пульпы направляли в приповерхностное хранилище, и именно там происходило окончательное формирование и осаждение твердой фазы отходов. В ряде случаев наблюдалось неизоморфное совместное осаждение основных компонентов шлама и соединений урана, что являлось следствием накопления в водах объекта хранения урана и ряда других элементов в результате их выщелачивания из ранее сформированных слоев отходов. Высокое содержание кальцита в сбросных пульпах на фоне роста в водах приповерхностного хранилища концентраций урана и кремния способствовало осаждению кальцийсодержащего уиксита $Ca_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 10H_2O$, уранофана-альфа $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$ и уранкалкарита $Ca(UO_2)_3CO_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$. При анализе проб твердых РАО были установлены и другие соединения урана. В некоторых образцах шлама были обнаружены отдельные мелкие частицы оксидов урана, которые входили в состав рудного материала, переработка которого осуществлялась на предприятии в период 1950-1965 гг., а также аммонийуранилтрикарбоната – промежуточного продукта ряда технологических схем, применявшихся на урановом производстве АО «ЧМЗ».

Экстракционная переработка сернокислых растворов выщелачивания урана из твердых радиоактивных отходов с применением Д2ЭГФК

Нечкин М.А., Колтышев М.Е., Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: mihail00682@mail.ru

За годы работы предприятий урановой промышленности в хвостохранилищах накоплено значительное количество твердых радиоактивных отходов (РАО). По содержанию урана они сопоставимы с бедными рудами, что позволяет рассматривать их как техногенный источник данного металла. Разработка комплексной технологии переработки твердых РАО позволит не только вернуть уран в ядерно-топливный цикл, но и значительно снизить антропогенную нагрузку предприятий на окружающую среду.

Целью работы являлось исследование возможности экстракционной переработки сернокислых продуктивных растворов выщелачивания урана из твердых РАО с применением Д2ЭГФК. Продуктивный раствор, полученный в ходе сернокислотного выщелачивания урана из шлама (г/дм^3: 0,208 U; 2,35 Fe; 3,38 Ca; 0,036 Ti; 0,339 Zr; 0,003 Ce; 1,34 Al; 0,070 Mo; 1,27 Mg; 1,65 Mn; 0,42 Cu; 0,01 РЗЭ; 83,3 H_2SO_4; 0,54 F^-), направляли на экстракцию (1-30)% Д2ЭГФК в керосине Shellsol D60 при соотношении фаз О:В равном 1:1. Увеличение содержания Д2ЭГФК в экстракционной смеси от 1 до 10% способствует резкому росту степени экстракции U, Ti, Zr, Mo, Ce (рис. 1). Дальнейшее повышение доли экстрагента в смеси существенного влияния на их извлечение не оказывает. Степень экстракции Fe возрастает во всем диапазоне содержаний Д2ЭГФК. Значения степеней экстракции ряда примесей оставались постоянными во всем исследуемом диапазоне, %: Al – 35; Ca – 85; Mg – 55; Mn – 52; Cu – 30.

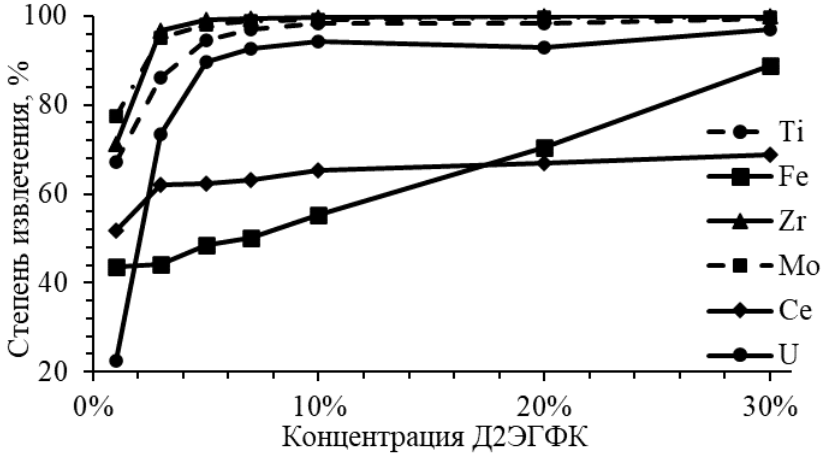


Рисунок 1. Экстракция элементов при различном содержании Д2ЭГФК

Таким образом, наиболее эффективно извлечение урана (73,4-94,3%) осуществляется смесью (3-10)% Д2ЭГФК в керосине Shellsol D60. Дальнейшее увеличение содержания экстрагента в экстракционной смеси нецелесообразно.

Нековалентные взаимодействия в органических перренатах

Новиков А.П.[1,2], Волков М.А.[2], Григорьев М.С.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
E-mail: tony.novickoff@yandex.ru

В данной работе синтезированы десять новых солей рениевой кислоты с катионами: диметилпиразолия (соединение **1**), 3-метилпиразолия (соединение **2**), пиколиния (соединение **3**), пиперидиния (соединение **4**), пирролидиния (соединение **5**), пиразиния (соединение 6), триазолия (соединение **7**), пиримидиния (соединение **8**), пиридазиния (соединение **9**) и пиперазиния (соединение **10**). Для сравнительного термического анализа отобрано восемь новых солей и синтезировано два ранее известных соединения: перренат гуанидиния (соединение **11**) и перренат глициния (соединение **12**). Детально исследована кристаллическая структура этих соединений, а межмолекулярные нековалентные взаимодействия проанализированы методом поверхности Хиршфельда. Показано, что основной вклад во взаимодействие для катионов обусловлен межмолекулярными контактами типов H···H, O···H/H···O и N···H/H···N, тогда как для анионов основной вклад обусловлен взаимодействиями O···H/H···O.

Для 3-метилпиразолия были получены две модификации перренатов в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ (**2a**) и триклинной $P\text{-}1$ (**2b**). Во всех структурах, кроме **10**, соотношение катиона к аниону составляет 1:1.

Анион-π взаимодействия были выявлены в шести из восьми структур, содержащих ароматические фрагменты, тогда как анион-анионные взаимодействия типа Re–O···Re наблюдались в четырех из 11 структур. В солях пиперазиния и триазолия были выявлены ранее неизвестные подтипы 2D-сеток, состоящих из взаимодействующих тетраэдрических перренат-анионов. Было выявлено, что тип нековалентных взаимодействий в полученных структурах связан со степенью протонирования и упаковкой молекул в кристалле. Увеличение соотношения анион/катион приводит к образованию анион···анионных взаимодействий типа двойного замка. Положение атома азота в ароматическом кольце тоже может оказывать влияние: в структуре **6** анион···анионные взаимодействия отсутствуют, а в **8** и **9** присутствуют.

На основе термохимического анализа предполагается, что наличие анион-анионных взаимодействий Re–O···Re оказывает дополнительное стабилизирующее действие на кристаллическую структуру и влияет на протекание фазовых переходов в перренатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01068.

Оптимизация субстратного раствора для иммуноферментного анализа с использованием наночастиц берлинской лазури

Новокшонова А.Д.[1], Храмцов П.В.[1,2]
[1]*Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет Пермь, Россия*
E-mail: ananowbio@yandex.ru

Наночастицы на основе берлинской лазури привлекли значительный интерес в области аналитической химии из-за своей способности проявлять пероксидазоподобную каталитическую активность. Это позволяет использовать данные наночастицы в качестве замены природным ферментам, в частности пероксидазе хрена, в иммуноферментных анализах (ИФА) [1]. В настоящее время активно изучается возможность повышения эффективности использования наночастиц берлинской лазури в ИФА путём оптимизации состава субстратного раствора, используемого в анализе [2]. Так, например, составы коммерческих субстратов и буферов пригодные для использования в ИФА с ферментами, подавляют каталитическую активность наночастиц, что приводит к уменьшению интенсивность аналитического сигнала [2]. Поэтому наша работа направлена на поиск оптимальных составов субстратных растворов при которых каталитическая активность наночастиц будет максимальной. Данное исследование включает в себя подбор состава, молярной концентрации и оптимального pH субстратного буфера.

Было продемонстрировано, что интенсивность аналитического сигнала существенно возрастала в буферных растворах формиата аммония и цитрата аммония по сравнению со стандартным натрий ацетатным буфером. Кроме того, была выявлена зависимость между интенсивностью сигнала анализа и молярной концентрацией буферов, что открывает новые возможности для оптимизации ИФА с наночастицами берлинской лазури.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-75-01093).

Список литературы

[1] Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. // Journal of the American Chemical Society. 2018. V. 140 (36). P. 11302-11307.
[2] Khramtsov P., Minin A., Galaeva Z., Mukhlynina E., Kropaneva M., Rayev M. // Molecules. 2023. V. 28 (22). P. 7622.

Определение оптимального мольного соотношения ионов железа (III) к концентрации 2,2′-дипиридина для установления антиоксидантных свойств веществ

Нужных Т.Е., Блинова И.П., Дейнека В.И.
Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
E-mail: tatyana.nuzhnyh@yandex.ru

Методика FRAP (Ferric ion reducing antioxidant power) основан на способности антиоксидантов восстанавливать соединения железа из Fe^{3+} до Fe^{2+}. Добавление специальных лигандов, таких как 2,2′-дипиридин (bipy), обеспечивает различие электронных спектров поглощения координационных соединений Fe^{3+} и Fe^{2+}, благодаря чему возможен не только спектрофотометрический контроль течения процесса, но и рост электродного потенциала окислителя [1]. В литературных источниках, посвященных определению антиоксидантной активности веществ по методике FRAP, описаны измерения с разными соотношениями концентраций Fe^{3+} и bipy в исходной смеси, однако на практике оказалось, что разные соотношения концентраций компонентов смеси значительно влияют на результаты определения антиоксидантной активности.

В ходе нашей работы было установлено, что для получения надежных результатов антиоксидантных свойств с использованием железо-восстанавливающей методики в образцах для измерения оптической плотности необходимо создание соотношения молярных концентраций ионов железа (III) к концентрации дипиридина в соотношении около 1 : 6.4. Это связано с составом конечного координационного соединения продукта восстановления Fe^{2+} в соответствии с формулой $[Fe(dipy)_3]^{2+}$ при низкой скорости обмена лигандов для внутриорбитальных низкоспиновых октаэдрических комплексов с конфигурациями $(t_{2g})^5$ и $(t_{2g})^6$, для исходного комплекса железа (III) и конечного продукта восстановления. Для оценки глубины превращения (число последовательных стадий окисления) исходного антиоксиданта предложено пересчитывать антиоксидантное свойство на число моль электронов, теряемых одним моль антиоксиданта. При использовании кофейной кислоты в качестве эталона, результаты не зависят от времени выдержки реакционных смесей с кофейным напитком, даже при постоянно изменяющейся оптической плотности.

Список литературы

[1] Темердашев З.А., Храпко Н.В., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Балаба А.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 11. С. 15-19.

Получение и исследование композитов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц родия

Овчинников М.А.[1,2], Иони Ю.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
E-mail: mialovchinnikov@edu.hse.ru

В настоящее время одной из проблем является создание высокоактивных, стабильных и селективных каталитических материалов для нефтепереработки, металлургии, фармацевтики и других областей. Актуальным направлением в катализе является использование наночастиц (НЧ) благородных металлов, которые обладают высокой каталитической активностью. Для создания эффективных катализаторов стоит учитывать сильное влияние материала-носителя для каталитически активных частиц. За последние годы было предложено использовать углеродные наноматериалы, в том числе углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря их высокой площади поверхности, химической и термической стабильности, что способствует минимизации появления дефектов.

Согласно литературным данным, материалы на основе УНТ демонстрируют более высокую каталитическую активность по сравнению с остальными углеродными матрицами. Поэтому исследование процесса допирования УНТ различными солями благородных металлов остается актуальной задачей. В настоящей работе был изучен процесс модификации поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) методом совместного диспергирования с раствором соли Rh^{3+}. Последним этапом синтеза было восстановление композита в сверхкритических условиях.

Полученный композиционный материал был охарактеризован с использованием комплекса методов физико-химического анализа, включая рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

Наличие наночастиц родия подтверждали методом РФА. По микрофотографиям, полученным при использовании ПЭМ и СЭМ, отмечено равномерное распределение НЧ Rh на поверхности МУНТ, средний размер частиц родия составил 10 нм. Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют об успешной модификации поверхности УНТ НЧ металлов с использованием методики восстановления в сверхкритическом изопропаноле.

Оптимизация экстракции полисахаридов из растительного сырья

Панфилова К.А.[1], Бочко Т.Н.[1], Шишов А.Ю.[1]
[1]*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: Panfilova24022005@yandex.ru

Лекарственные растения представляют собой важный источник биологически активных веществ, используемых в медицине для лечения различных заболеваний, поэтому фитохимический скрининг их экстрактов важен для разработки новых терапевтических средств с высокой фармакологической активностью.

В данной работе был проведен фитохимический скрининг полисахаридов в траве овса молочной спелости Avena sativa L. и корне лопуха Arctium lappa L. Для определения содержания полисахаридов была использована цветная реакция экстракта с антроном при длине волны 550 нм. Для оценки параметров экстракции была проведена оптимизация экстракции с использованием двухфакторного трехуровневого экспериментального плана с последующим построением поверхностей отклика. ГЭР на основе холин хлорида с этиленгликолем был использован для оптимизации процесса экстракции полисахаридов из растительного сырья при ультразвуковом излучении. Два основных независимых параметра включали температуру экстракции (T, 50-75-100°C) и время экстракции (t, 10-20-30 мин) на трех различных уровнях (-1, 0, +1) в соответствии с результатами однофакторного исследования. На рисунке 1 представлен трехмерный график поверхности отклика оптической плотности полисахаридов на примере овса.

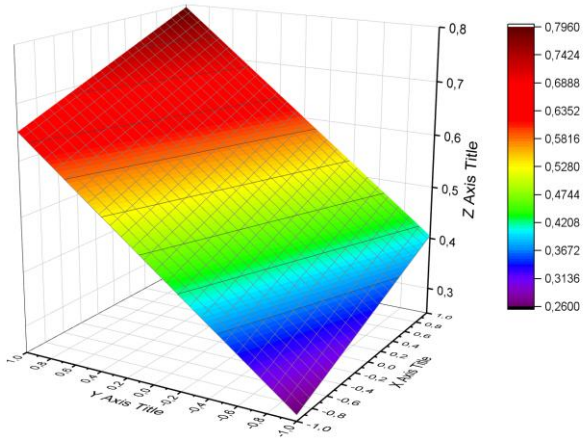


Рис.1 Поверхность отклика экстракции полисахаридов из травы овса, $p<0,05$

По результатам фитохимического скрининга оптимальными условиями экстракции полисахаридов из травы овса Avena sativa L. и корня лопуха являются 90°C в течение 20 мин в случае использования ГЭР на основе холин хлорида с этиленгликолем.

Схемы разделения и определения группового углеводородного состава. Особенности применения в лабораторной практике

Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия
E-mail: daria.paniukova@gmail.com

Групповой углеводородный (УВ) состав – одна из основных химических характеристик нефтяной дисперсной системы (НДС), дающих представление о ее химической природе и определяющих качество получаемых продуктов.

Под групповым УВ-составом понимают разделение НДС на «легкие» и «тяжелые» группы соединений. К первой группе относят: насыщенные УВ (англ. ***S**aturates*), включающие парафины (англ. ***P**araffins*), изопарафины (англ. ***I**so-paraffins*) и нафтены (англ. ***N**aphthenes*); олефиновые УВ (англ. ***O**lefins*) и ароматические УВ (англ. ***A**romatics*). Ко второй – полиароматические компоненты, обогащенные гетероатомами и металлами: смолы (англ. ***R**esins*) и асфальтены (англ. ***A**sphaltenes*). В соответствии с этим предложено две основные схемы разделения и определения группового УВ-состава НДС – *PIONA* и *SARA*.

Схема *PIONA* является узконаправленной и дает представление о количестве «легких» УВ-групп в составе более низкокипящих нефтяных образцов: дистиллятов, нефтепродуктов и топлив ($T_{кип} \leq 300°C$) [1]. *SARA*-схема, напротив, обобщенная и предназначена для анализа более высококипящих образцов НДС ($T_{кип} \geq 260°C$). При этом допустимо проведение *SARA*-анализа низкокипящих образцов НДС с учетом необходимой пробоподготовки [2].

Традиционно групповой УВ-состав НДС независимо от применяемой схемы разделения определяют с применением препаративной хроматографии.

В современной лабораторной практике для проведения *PIONA*- и *SARA*-анализа НДС исследователи все чаще отдают предпочтение инструментальным методам: хроматографическим с разными способами детектирования и более совершенными методиками для изучения детального УВ-состава нефтяных образцов; спектроскопическим, в т.ч. направленным на исследование структуры образца НДС. Отдельное внимание уделяют нетрадиционному способу определения группового УВ-состава НДС – математическому моделированию.

Цель работы заключалась в осуществлении поиска, анализа и обобщения актуальной информации по теме исследования (за последние 5 лет).

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования ГЕОХИ РАН.

Список литературы

[1] Демиденко Э.С., Подлеснова Е.В., Ботин А.А., Овчинников К.А. // НефтеГазоХимия. 2024. № 2. С. 44-52.
[2] Савонина Е.Ю., Панюкова Д.И. // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. № 5. С. 434-458.

Масс-спектрометрия лигносульфонатов: выбор метода ионизации и визуализация получаемых данных

Пиковской И.И.
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия
E-mail: i.pikovskoj@narfu.ru

Лигносульфонаты (ЛС) представляют собой водорастворимые сульфопроизводные лигнина, которые образуются в процессе сульфитной варки целлюлозы на предприятиях ЦБП или в процессе лабораторной химической модификации лигнина. Данные соединения представляют собой сложную полимерную смесь в широком диапазоне молекулярных масс. Наличие в структуре данного полимера сульфогрупп обуславливает возможность его растворения в воде, что способствует его широкому применению в качестве поверхностно-активных веществ, добавок для бетонных смесей и красителей.

Однако, как и в случае с лигнином, структура и химический состав ЛС изучен недостаточно подробно, что несколько снижает его эффективность применения. Обусловлено это в первую очередь особенностью нерегулярной структуры полимера, а также его лабильностью химического состава. Применение современных физико-химических методов анализа сложных объектов, таких как масс-спектрометрия, позволят получить новые данные об особенностях ЛС. В данной работе впервые проведено сравнительное исследование, направленное на установление оптимальных условий ионизации макромолекул ЛС с использованием различных растворителей и способов ионизации. Установлено, что в условиях электрораспылительной ионизации наибольшая интенсивность сигналов характерна для структур лигнина и других компонентов, содержащем в своем составе сульфогруппы. В то время как эффективность ионизации несульфированных компонентов крайне низкая. Методы химической/фотохимической ионизации способствуют ионизации как структурам лигнина, так и сульфопроизводным лигнина. Для каждого подхода были опробованы различные растворители ЛС и предложены оптимальные условия анализа. Получаемые масс-спектры и тандемные масс-спектры чрезвучайно сложны по своему составу и требуют много времени для их интерпретации. Для упрощения восприятия информации предложено несколько способов их графического представления, основанных на полученных масс-спектрометрических данных.

Проведенные исследования будут способствовать развитию масс-спектрометрической методологии анализа ЛС, с целью получения исчерпывающей информации об их составе и прогнозированию их дальнейшего рационального использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фода (проект № 23-73-01019).

Триоксид молибдена, десублимированный из потока кислорода, как исходный компонент для получения теллуритно-молибдатных стёкол с улучшенной оптической прозрачностью

Плеханов С.В., Николашин С.С., Кузнецова О.А., Сибиркин А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: st.plehanov@gmail.com

В работе [1] показано, что значительный вклад в поглощение излучения теллуритно-молибдатными стёклами (ТМС) в видимой и ближней ИК областях спектра вносят атомы Mo^{+5}, появляющиеся в стекле за счет частичного восстановления атомов Mo^{+6}, входящих в состав триоксида молибдена. Этот процесс удается подавить, если использовать в составе шихты окислители [1], способные в ходе её термической обработки и плавки перевести атомы Mo^{+5} в высшее состояние окисления. Использование в составе шихты для получения ТМС товарного триоксида молибдена приводит к получению образцов с низкой оптической прозрачностью, поскольку коммерческий триоксид молибдена обладает высоким содержанием атомов Mo^{+5} и имеет характерную синевато-серую окраску.

Целью работы было изучение возможности применения в составе шихты для получения ТМС, прозрачных в видимой и ближней ИК областях спектра, товарного триоксида молибдена после его предварительной обработки, направленной на снижение содержания примеси атомов Mo^{+5} в нем.

Такая обработка проводилась путем возгонки триоксида молибдена в потоке кислорода. Проведение окисления в газовой фазе оказалось эффективным способом освобождения триоксида молибдена от окрашенной примеси. Полученный продукт существенно отличался от товарного триоксида молибдена своей светло-жёлтой окраской.

Образец стекла состава $(TeO_2)_{0.67}(MoO_3)_{0.33}$ получен охлаждением расплава бинарных оксидов, гомогенизированного при 800 С в течение 25 минут при регулярном перемешивании. Этот образец окрашен в оранжевый цвет, и его спектр не содержит характерных для атомов Mo^{+5} полос поглощения. Содержание этой примеси, найденное из спектра, составляет около 3 ppm, что соответствует лучшим образцам ТМС, полученным из шихты, содержащей окислители. Таким образом, триоксид молибдена, десублимированный из потока кислорода, пригоден для получения ТМС с высокой оптической прозрачностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-10099).

Список литературы

[1] Сибиркин А.А. Теллуритно-молибдатные стёкла // Высокочистые вещества. Под ред. М.Ф. Чурбанова. – М.: Научный мир, 2018. – С. 966-978.

Природа органических матриц в концентрировании редкоземельных элементов в соосаждении с органическими реагентами

Прокопенко Ю.Р.[1], Кузнецов В.В.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: prokopenko.i.r@muctr.ru

Предложено концентрировать редкоземельные элементы в виде хелатов с органическими реагентами [1] с использованием в качестве индифферентного соосадителя клей БФ-2, БФ-4, БФ-6. Поливинилбутираль, входящий в состав каждой исследованной композиции, позволяет достигать практически полного извлечения исследуемых элементов, в то время как фенолформальдегидная смола играет роль цементирующего компонента, что положительно сказывается на механической прочности получаемых концентратов-излучателей. Эффективность каждого из клеев марки БФ исследована на примере системы Y-хлорфосфоназо III – бриллиантовый зеленый при pH 5. Каждый излучатель, полученный в результате проведения процедуры концентрирования соосаждением и последующей фильтрацией через предварительно кондиционированный фильтр «синяя лента», высушивали и анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-3600 (Skyray, США). Оптимальный вариант выбран вследствие анализа полученных данных исходя из критериев прочности получаемого концентрата-излучателя, равномерности распределения осадка по поверхности фильтра, а также по максимальному соотношению сигнал-фон (рис. 1).

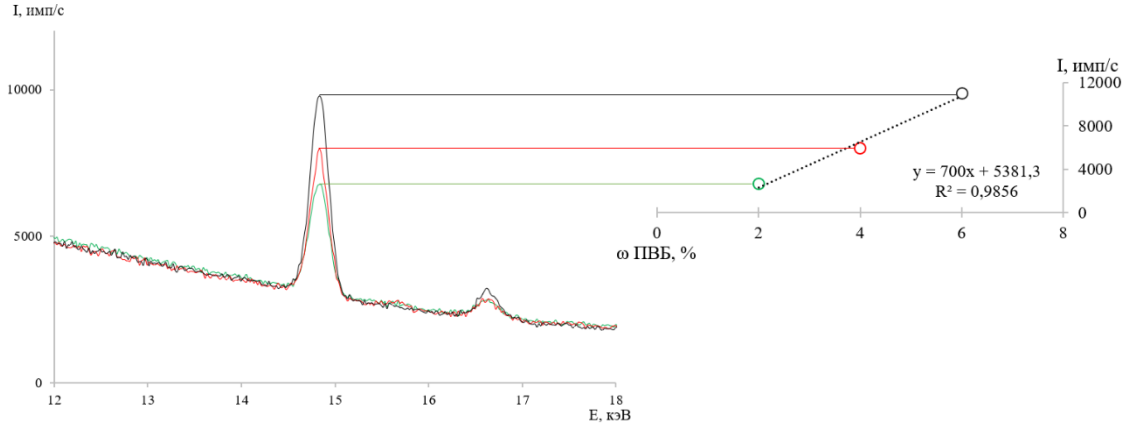


Рис. 1. Интенсивность линии Kα Y при использовании клея БФ-2, БФ-4 и БФ-6. Система Y (0,6 мкг/мл) – хлорфосфоназо III (0,1%, 5 мл) – бриллиантовый зеленый (1%, 1 мл), pH = 5.

Список литературы

[1] Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.- М: РХТУ им. Д,И. Менделеева, 2022.- Т.36.- №8(257).- С. 61-64.

Выделение микроразмерных фракций оксида графена и их анализ

Ратова Д.-М.В.[1], Каплин А.В.[1], Коробов М.В.[1], Смирнова С.В.[1], Михеев И.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: darmarrat@gmail.com

Оксид графена (ОГ), получаемый путем окислительного расслоения графита, представляет собой двумерный материал на основе графена, который благодаря своей структуре и химическому составу обладает уникальными физико-химическими свойствами. Основной особенностью ОГ является наличие кислородсодержащих функциональных групп: карбоксильных (–COOH), гидроксильных (–OH), карбонильных (–CHO) и др. Эти функциональные группы обеспечивают высокую реакционную способность материала, его гидрофильность, а также способность к модификации для создания новых материалов с заданными свойствами.

Ключевой проблемой в изучении ОГ остается гетерогенность его состава. Материал представляет собой сложную смесь фракций с широким распределение частиц по размерам, а также типом и распределением функциональных групп. Эти параметры существенно влияют на его свойства, включая нанозимную активность, адсорбционную емкость, устойчивость как седиментационную, так и агрегативную. Изучение состава и свойств фракций ОГ имеет значение для понимания его поведения в биохимических моделях и механизмов взаимодействия с различными молекулами и материалами.

В докладе будут предложены условия воспроизводимого, масштабируемого фракционирования оксида графена в диапазоне размеров частиц от 70 до 0.2 мкм. Объектами фракционирования являлись, как коммерческие образцы оксиды графена (Хаммерса), так и полученные в лаборатории (10 образцов, 90 фракций).

Проведен качественный анализ молекулярных спектров в различных диапазонах: спектроскопия в УФ-области, ИК-НПВО с преобразованием Фурье, а также КР спектроскопия для подтверждения гипотезы о большей окисленности субмикрометровых фракций. Комбинация информации на основании методов позволили детализировать распределение функциональных групп и их вклад в химические свойства материала. Проведен анализ распределения микропримесных компонентов в фракциях методом ИСП-АЭС, что позволило определить примесный состав и его влияние на структуру и функциональные характеристики ОГ. Полученные данные дают возможность глубже понять закономерности в распределении кислородсодержащих групп, кислотных центров и микропримесей в ОГ, а также их влияние на реакционную способность и свойства материала. Результаты исследования создают основу для дальнейшего совершенствования методов синтеза и применения оксида графена.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10012).

Закономерности в шкале электроотрицательности, разработаной Оллредом и Роховым

Рогов Р.Ю.
[1]*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Россия, г. Москва*
E-mail: acorp2@yandex.ru

По нашему мнению, шкала Оллреда и Рохова создавалась ими на основе термохимических расчетов электроотрицательностей (ЭО) первой и седьмой групп. Эти расчеты и их дальнейшее развитие, возможно, были подобны тем, которые приведены в [1] и изложены в настоящей работе. Полученная нами шкала ЭО в количественном выражении практически совпадает со шкалой Оллреда и Рохова. Более 50% вычислений проводилось нами с помощью геометрических прогрессий, имеющих разные первые члены и знаменатели. ЭО элементов второго периода вычислялись с помощью линейного уравнения. Для расчета ЭО d-элементов использовались сложные уравнения, включающие геометрические прогрессии, линейные зависимости и сигнальные функции.

Расчет ЭО элементов второго периода осуществлен по уравнению:

X(n)=0,9756097561+0,5081300813*(1- n), где n позиция атома в периоде.

Расчет ЭО элементов первой группы (щелочные металлы) производился с использованием геометрической прогрессии со знаменателем (он же и первый член), равным 1,025. Показатели степени знаменателя имели значения для Li k= - 1; для Na k=1; для K k= - 4; для Rb k= - 5 и для Cs k= - 6.

Для расчета ЭО элементов третьего, четвертого, пятого и шестого периодов применялись формулы геометрических прогрессий, в которых в качестве первых членов использовали численные значения ЭО галогенов. Каждая геометрическая прогрессия имела собственный знаменатель. Для третьего периода 1,2, для четвертого 1,10592, для пятого 1,08688 и для шестого 1,08558. Показатели степени у знаменателей p - элементов в каждом из периодов имеют значения от 0 до – 4. Показатель степени знаменателя для Mg равен – 5, для Ca и Sr - 10, а для Ba - 9.

Таблица 1. Результаты расчета электроотрицательностей sp-элементов.

Li=0,9756	Be=1,4837	B=1,9918	C=2,5000	N=3,0081	O=3,5162	F=4,0243
Na=1,025	Mg=1,23	Al=1,476	Si=1,7712	P=2,1254	S=2,5505	**Cl=3,0606336**
K=0,9059	Ca=1,0013	Ga=1,8318	Ge=2,025	As=2,2403	Se=2,4776	Br=2,74
Rb=0,8838	Sr=0,9606	**In=1,5836**	Sn=1,7212	**Sb=1,8708**	Te=2,033	I=2,21
Cs=0,8622	**Ba=0,9360**	Tl=1,4112	Pb=1,5320	Bi=1,6631	**Po=1,8054**	At=1,96

Список литературы

[1] Рогов Р. Ю. // Международный научный журнал «Юный ученый». 2022. № 6 (58). С. 92–101.

Композитные материалы на основе карбонатапатита и биорезорбируемых полиэфиров для тканевой инженерии

Рындык М.П. [1,2]
[1]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
E-mail: mpryndyk@edu.hse.ru

Создание композитных материалов для костной хирургии и ортопедии является актуальной задачей. Широко применяемые для костного протезирования гидроксиапатит (HAp) и α- и β-трикальцийфосфаты (TCP) обладают серьёзным недостатком – неудовлетворительной скоростью биорезорбции, TCP - слишком высокой HAp – слишком низкой. Недавно было показано [1], что высокой биосовместимостью и биорезорбцией обладает карбонизированный апатит (carbonated apatite, CAp). Однако химическая и морфологическая неоднородность CAp ограничивает перспективы их широкого применения в медицине. Также было показано, что поли(этиленфосфорная кислота) $(-OP(O)OCH_2CH_2-)_n$ (PEPA) обладает высокой остеоиндуктивностью [2]. Поэтому мы решили разработать метод синтеза индивидуального, морфологически однородного CAp и приготовить композитные материалы с оптимальными биологическими свойствами на основе CAp и PEPA, а также других биорезорбируемых полимеров. Синтезированы карбонатапатиты двух различных морфологий – пластинчатой (CAp-P) и гексагональной (CAp-H). Исследования *in vitro* и *in vivo* показали скорость растворения и биорезорбции CAp, промежуточную между HAp и TCP, а также наиболее высокую биосовместимость CAp-P (Рис. 1). Проведены эксперименты по регенерации костной ткани на модели дефекта большеберцовой кости крыс с использованием гранул CAp-P, а также CAp-P, содержащего PEPA (CAp-P-PEPA) и других биорезорбируемых полимеров. В ходе экспериментов по исследованию биосовместимости и биорезорбции были получены превосходные результаты, которые будут обсуждены в докладе.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-73-30010)

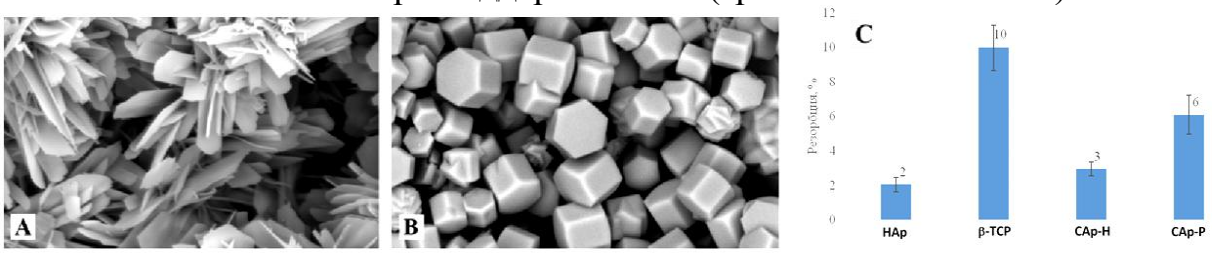


Рис. 1. **A** Карбонатапатит с пластинчатой морфологией, CAp-P; **B** Карбонатапатит с гексагональной морфологией, CAp-H; **C** Сравнительная эффективность резорбции *in vivo* для HAp, β-TCP, CAp-H, CAp-P

Список литературы

[1] Nifant'ev I.E., Ryndyk M.P. // ACS Appl Bio Mater. 2023. V.6. N.11. P. 5067-5077
[2] Nifant'ev I.E., et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 6242-6253.

Использование полупроводниковых металл оксидных сенсоров и методов хемометрики для определения галитоза по анализу выдыхаемого воздуха

Савельев М.Ю.[1,3], Кирсанов Д.О.[2], Джагацпанян И.Э.[3]
[1]*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Акционерное Общество «НПО «Прибор», Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: mishasavelev@list.ru

Галитоз - это заболевание, связанное с наличием неприятного запахом изо рта, основу которого составляют летучие органические соединения (ЛОС), которые накапливаются в полости рта под воздействием различных причин. В настоящее время основным методом определения галитоза является органолептический метод, при котором обученный специалист оценивает выдыхаемый пациентом воздух. Этот метод, хотя и является традиционным, имеет ряд недостатков. Он требует предварительной подготовки специалиста, субъективен и неудобен как для пациента, так и для врача. Эффективной заменой данного метода является использование инструментального анализа. Распространенным решением в этой области стали мультисенсорные системы типа «электронный нос». Эти системы состоят из набора перекрестно-чувствительных газовых сенсоров, как правило, электрохимических или оптических, дающих отклик на органические компоненты анализируемого воздуха. Среди них наибольшее распространение нашли металл оксидные полупроводниковые сенсоры, характеризующиеся высокой скоростью анализа, относительной дешевизной в изготовлении и возможностью автоматизации.

В данной работе рассмотрено использование мультисенсорного газоанализатора ARAMOS-7 на основе 7 полупроводниковых металл оксидных сенсоров, работающих при 3 различных фиксированных температурах. Анализируемые образцы выдыхаемого воздуха были получены в клинических условиях у 70 пациентов с диагностированным галитозом и 30 пациентов без жалоб. Основная идея исследования заключалась в классификации пациентов на группы «больных» и «здоровых» на основе откликов мультисенсорной системы. Для обработки получаемых многомерных данных использовались различные хемометрические инструменты: k ближайших соседей (kNN), логистическая регрессия (LR), дерево решений (DT), метод опорных векторов (SVM) и дискриминантный анализ с помощью метода ПЛС (PLS-DA). Все использованные методы продемонстрировали свою эффективность и обеспечили значения чувствительности, специфичности и точности, превышающие 85 %. Также была продемонстрирована возможность использования комбинированного классификатора, осуществляющего классификацию на основе ответов сразу нескольких алгоритмов, с близкой к 100% точностью. Работа выполнена в рамках проекта НИРСИИ Университета ИТМО (№ 640116).

Исследование нуклеации гидроксида иттрия в зависимости от pH осаждения

Сазонов И.М.[1]
[1]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*
E-mail: sazonovilya15@mail.ru

Исследование нуклеации частиц в зависимости от параметров осаждения может позволить регулировать не только рост частиц, но их форму, количество, удельную поверхность и прочие свойства. Изменение pH раствора имеет сильное влияние на процесс синтеза гидроксида иттрия, что в дальнейшем влияет на итоговый продукт в виде оксида иттрия, следовательно, на его применение. Подобрав необходимые значения pH и зная минимальную концентрацию иттрия в растворе для нуклеации частиц, можно разработать технический способ получения оксида иттрия с использованием оптимальных концентраций иттрия, и объемов растворов при сохранении нужных свойств.

Синтез гидроксида иттрия проводили методом контролируемого двухструйного осаждения (КДО). Метод КДО основан на одновременном дозировании в реакционную смесь растворов прекурсора и осадителя при перемешивании и поддерживании постоянного значения pH.

Мутность раствора в ходе осаждения измеряли с помощью КФК-фотометра методом турбидиметрии. Измерение остаточной концентрации иттрия в растворе в зависимости от длительности осаждения измеряли методом масс-спектрометрии с помощью ICP-MS.

На рисунке 1 представлено изменение коэффициента пропускания (T, %) и логарифма остаточной концентрации иттрия (lg(C) Y) в маточном растворе в ходе осаждения (200 мин) при pH 7 и исходной концентрации раствора нитрата иттрия 0,5 моль/л.

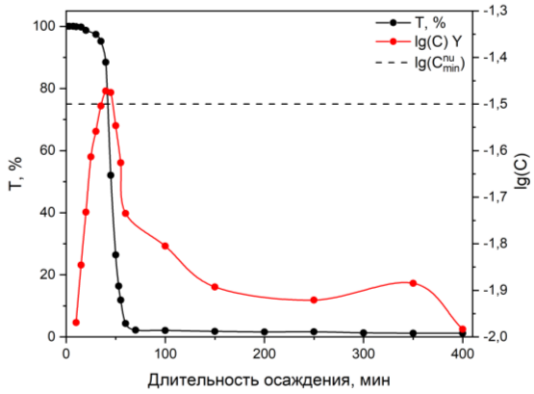


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания и остаточной концентрации по иттрию в растворе от времени осаждения для образца $Y(OH)_3$ при pH 7

Показано, что при уменьшении pH от 7,5 до 6 наблюдается увеличение длительности стадии гомогенной нуклеации.

Мультиплексная хроматография с многократным вводом проб анализируемого образца

Сайфулин М.Ж.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ims@samgtu.ru

Качество результатов хроматографического анализа определяется, в первую очередь, качеством исходной хроматограммы. Поэтому её улучшению, повышению отношения сигнал/шум, необходимо уделять внимание уже в ходе хроматографического эксперимента. Особенно это важно, когда измерения проводятся на пределе обнаружения хроматографа.

Один из путей решения этой проблемы – применение мультиплексной хроматографии с многократным вводом проб анализируемого образца, причем ввод каждой последующей пробы осуществляется, не дожидаясь выхода хроматограммы от предыдущего ввода пробы. Алгоритм оценивания усредненной хроматограммы эквивалентен алгоритму метода наименьших квадратов и сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений. Входной сигнал представляет собой последовательность единиц и нулей, соответствующих вводу или отсутствию ввода пробы в данный момент времени. Предложены новые варианты последовательностей ввода проб в мультиплексной хроматографии, которые позволяют упростить алгоритм вычисления усредненной хроматограммы и обеспечить высокую точность оценок усредненной хроматограммы (достигается десятикратное и более подавление помехи). Для подтверждения теоретических результатов получения усредненных хроматограмм проведено имитационное моделирование работы портативного газового хроматографа с автоматическим пробоотборником. Один из результатов моделирования представлен на рис. 1.

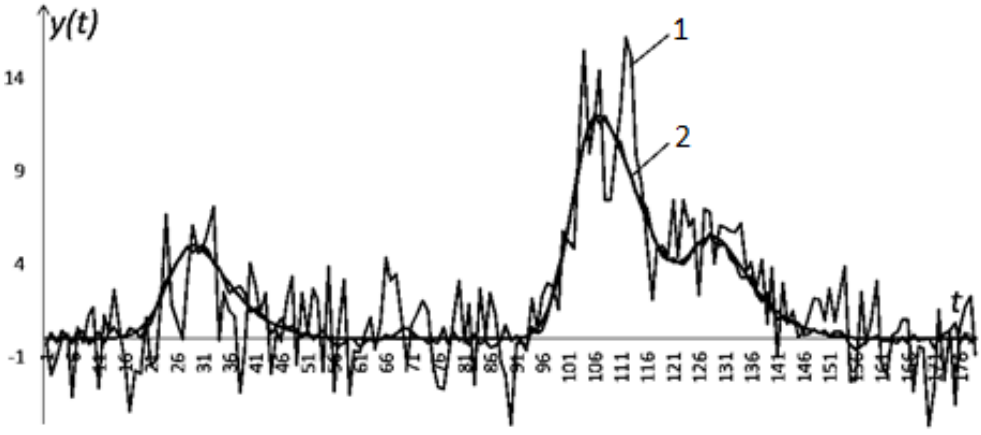


Рис.1. Вычисление усредненной хроматограммы

Здесь кривой 1 представлена хроматограмма от однократного ввода пробы, кривой 2 – результат оценки усредненной хроматограммы (число вводов проб – 90). Результаты моделирования подтвердили эффективность алгоритма оценивания усредненной хроматограммы.

Получение тонких плёнок IGZO методом PECVD

Сафронова С.С., Слаповская Е.А., Телегин С.В., Мочалов Л.А.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ssafnn@mail.ru

Устройства содержащие тонкоплёночные транзисторы (TFT) на основе оксида индия, галлия, цинка (IGZO) применяются в качестве чувствительного элемента и обладают высокой избирательностью и чувствительностью к низким концентрациям диоксида азота (NO_2). Необходимость обнаруживать NO_2 существует в виду токсичности данного газа для окружающей среды. В отличие от существующих газовых датчиков на основе оксидов металлов, которые активны либо при высокой температуре, либо при активации светом, TFT-датчик на основе IGZO работает при комнатной температуре и требует только активации видимым светом для восстановления после воздействия NO_2 [1].

В данной работе мы получили тонкие пленки оксида индия, галлия, цинка методом плазмохимического осаждения из газовой фазы PECVD. Данный метод предполагает эффективное использование исходных веществ, получение чистых материалов с широким диапазоном составов (фазы, стехиометрии), а также использование более низкой температуры процесса по сравнению с традиционными CVD-процессами.

В качестве исходных веществ использовались высокочистые индий (5N), галлий (5N), цинк (4N); плазмообразующим газом являлась смесь аргона, кислорода и водорода. Инициатором химических превращений выступала низкотемпературная плазма ВЧ-разряда (40.68 МГц). Общее давление в системе во время процесса составляло 0.1 Торр.

На рисунке 1 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии и картирования для образца тонкой пленки IGZO. Для плёнки, полученной методом PECVD, наблюдается однородная структура, а также равномерное распределение элементов по образцу.

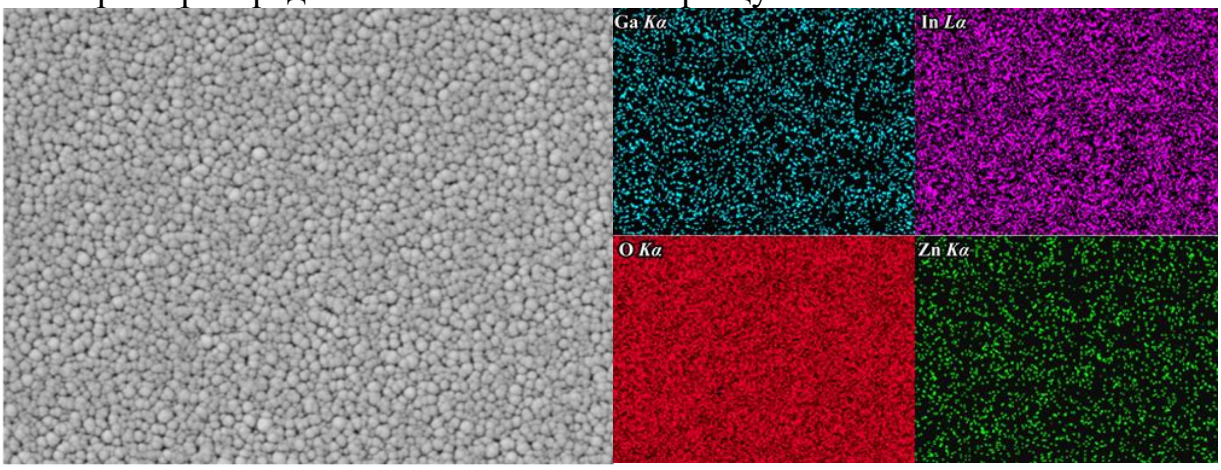


Рис. 1. Результат СЭМ образца тонкой пленки IGZO

Особенности идентификации наркотических соединений пировалеронового ряда методом хромато-масс-спектрометрии

Мосягин П.В.[1], Селивёрстов М.Е.[1], Виницкий Л.А.[1], Ларина О.Н..[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *ГБУ учреждение здравоохранения Нижегородской области «Нижегородский областной наркологический диспансер», Нижний Новгород, Россия*
E-mail: invisiblo@yandex.ru

Современный мир сталкивается с проблемой распространения синтетических наркотиков, включая производные пировалерона, которые обладают высокой психоактивностью и токсичностью. Эти катиноны составляют значительную часть нелегального оборота и угрожают общественному здоровью. Для контроля их распространения требуется точное выявление, включая следовые количества. Газовая хроматография с масс-спектрометрией признана "золотым стандартом" анализа, но структурные аналоги пировалерона и их термическая нестабильность осложняют применение стандартных методик. При проведении газохроматографического анализа биоматериалов с использованием квадрупольного масс-детектора с электронной ионизацией нами были использованы новые методики твердофазной экстракции (SPE) при подготовке проб, а также применены более мягкие температурные режимы при прохождении пробы через испаритель и хроматографическую колонку. Также путем варьирования параметров масс-детектора достигли уменьшения предела обнаружения, но при этом позволяющих избежать термической деструкции соединений. Структурное использование специализированных баз данных, по отдельным группам наркотических веществ, помимо таких стандартных как NIST (Национальный институт стандартов и технологий) и Cayman Spectral Libraries, позволяет обеспечить точное распознавание наркотических соединений. Этот подход дает возможность не только обнаруживать производные пировалерона (например, α-PVP, 4F-PVP, 3,4-MDPV), но и классифицировать их вместе с аналогичными гомологами. В рамках анализа было выявлено увеличение перемещения наркотических веществ, таких как синтетические катиноны, через основные транспортные узлы Нижегородской области. На основе выборочного анализа миграции по данным за 2022-2023 гг., стало очевидно, что использование синтетических наркотиков (например, мефедрона и 3-CMC) возросло в 1,5 раза, в то время как натуральные аналоги, наоборот, уменьшились в употреблении. Кроме того, данный подход позволил выявить специфические тренды: происходит активное смещение интереса потребителей с производных фенилэтиламина, таких как амфетамин и метамфетамин, на более доступные по цене синтетические аналоги катинонов, включая 4-CMC и α-PiHP. Это подтверждается увеличением частоты обнаружения их следов в биоматериалах (моча, кровь) при криминалистических исследованиях. Применяя такой аналитический подход, появляется возможность разработки базового алгоритма что позволит не только создать универсальные коды анализа, но и ускорить процесс их судебной идентификации как минимум вдвое.

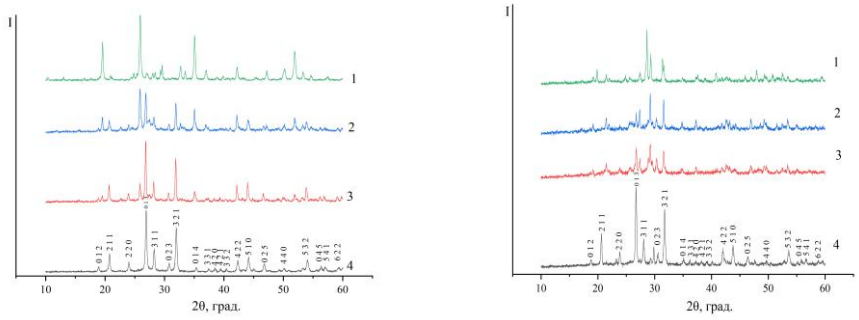
Минералоподобные фосфаты, содержащие компоненты радиоактивных отходов − цезий, стронций, лантаниды: получение, структура, исследование воздействия на них микроскопических грибов

Серебров Е.И.[1,2], Белов Д.В.[2], Беляев С.Н.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: e.serebrov@ipfran.ru

Фосфаты лангбейнитового строения представляют интерес в связи с разработкой керамических материалов для концентрирования и утилизации радиоактивных отходов.

Структура лангбейнита из-за геометрических ограничений диффузии внекаркасных и каркасобразующих катионов может выполнять роль "ловушки", удерживающей опасные радионуклиды от распространения в окружающую среду.

Был проведен синтез сложных фосфатов со структурой лангбейнита состава $Cs_{2-x}Sr_xLn_{x+1}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ (Ln = Sm, Er) по золь–гель технологии. Однофазные образцы получены во всей области составов ($0 \le x \le 1$) (рис. 1), рассчитаны параметры элементарных ячеек, установлена температурная и концентрационная зависимости параметра ячейки от состава.



а) *б*)

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Cs_{2-x}Sr_xEr_{x+1}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ (*а*) и $Cs_{2-x}Sr_xSm_{x+1}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ (*б*).

Для исследования воздействия микроскопических грибов на полученную керамику, на газон трех чистых культур поместили по два образца керамики состава $Cs_2SmZr(PO_4)_3$. Эксперимент длился 6 месяцев в термостате. Образцы изучены с использованием рентгенофазового анализа, СЭМ и оптической микроскопии.

Исследование влияния замещения празеодима на кадмий в структуре $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ на проводимость полученных твёрдых растворов

Сидоренко А.О.[1], Чебышев К.А.[2]
[1]*Донецкий государственный университет, Донецк, Россия*
[2]*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*
E-mail: zhegailoalisa@mail.ru

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию неорганических материалов, в частности молибдатов редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, которые обладают высокой ионной проводимостью по кислороду и представляют интерес для практических применений.

Химический состав, структура и структурная обусловленность физических свойств этих соединений различаются в каждом конкретном случае и требуют детального анализа для выявления закономерностей между структурой и физическими свойствами. В молибдатах редкоземельных элементов могут происходить различные замещения, как изо-, так и гетеровалентные, что приводит к изменению их структуры и свойств.

Цель работы – изучение изоморфного замещения празеодима на кадмий в системе твердых растворов $Pr_{5-x}Cd_xMo_3O_{16+\delta}$ и установление влияния замещения на проводимость. С помощью метода рентгеновской дифракции были определены области гомогенности фазы $Pr_{5-x}Cd_xMo_3O_{16+\delta}$ с кубической флюоритоподобной структурой, которые достигают x = 0.7 и установлены зависимости параметров элементарной ячейки от состава изучаемой системы.

Метод Ритвельда позволил уточнить характеристики кристаллической структуры твёрдых растворов. Атомы замещающего элемента преимущественно располагаются в положении Pr2, вероятно, из-за формирования кислородных вакансий около этого положения для соблюдения принципа электронейтральности кристалла при гетеровалентных замещениях.

Для изучения проводимости были изготовлены керамические таблетки. Твердые растворы, содержащие кадмий, отличаются низкой спекаемостью, однако добавление оксида магния позволяет значительно увеличить плотность керамики. В результате исследования установлено, что замещение празеодима на кадмий в системе $Pr_{5-x}Cd_xMo_3O_{16+\delta}$ приводит к снижению электропроводности. Это связано не только с уменьшением количества носителей заряда, но и с уменьшением параметра решетки, что негативно сказывается на подвижности ионов кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания «Полифункциональные материалы на основе сложнооксидных соединений редких и редкоземельных элементов» (№ госрегистрации 1023031100001-4-1.4.2).

Биокомпозит на основе селенит-замещенного гидроксиапатита и коллагена

Сипягина С.М., Голованова О.А.
[1] *Омский Государственный Университет им. Ф. М. Достоевского, Омск, Россия*
E-mail: sipnati66life@mail.ru

В настоящее время список заболеваний, при которых необходимо применять биокомпозиты растет, но большая часть из них имеет ряд недостатков. В данной работе предлагается рассмотреть альтернативу аналогам, материал, приготовленный из доступных веществ, обладающий остеоиндуктивными свойствами благодаря содержанию селенит-ионов, биосовместимостью за счет добавления коллагена.

Цель работы: получить композиционный материал на основе селенит-замещенного гидроксиапатита и коллагена, изучить физико-химические свойства полученных образцов. Синтезированы биокомпозиты на основе фосфата кальция с добавлением селенит-ионов и коллагена. Изучен состав образцов с помощью метода РФА и ИК-спектроскопии, который показал внедрение селенит-ионов и коллагена в структуру гидроксиапатита. Получен замещенный гидроксиапатит В-типа, который является биогенным и применяется в медицине как костнозамещающий материал.

Морфология образцов, которая исследована с помощью оптической микроскопии, потвердела закономерность увеличения размеров частит при добавлении селенит-ионов и коллагена к гидроксиапатиту.

Оценка пористости и плотности материалов показала, что добавление коллагена уменьшает плотность материала, но при этом увеличивает его пористость. А добавление селенит-ионов увеличивает оба показателя. Плотность человеческой кости составляет 1,0-1,2 г/см^3, значение которой близко к значениям композиционных материалов с большим содержанием селенит-ионов и наименьшим содержанием коллагена.

Анализ резорбции в среде трис-буферного физиологического раствора подтвердил теорию, что добавление селенит-ионов увеличивает растворимость материала, добавление коллагена – понижает растворимость.

При проведении анализа на биологическую активность в среде модельного SBF-раствора (simulated body fluid) установлено, что образцы с добавлением селенит-ионы имели большую биоактивность, а с коллагеном меньшую. При этом, на образцах с добавлением коллагена в большей степени наблюдалось кристаллизация на поверхности фосфатов кальция. Таким образом, синтезированные образцы гидроксиапатита с добавлением селенит-ионов, коллагена и селенит-ионов можно использовать как костно-замещающий материал в разных случаях, каждый из образцов обладает особым свойством.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).

Использование углеродных точек и магнетита, модифицированного хитозаном, для флуориметрического определения *E. coli* в воде

Скоробогатов Е.В., Полякова Е.М., Еремина Е.А., Беклемишев М.К.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: skoregy@gmail.com

Бактериологическое загрязнение воды является серьезной проблемой. Быстрое обнаружение присутствия микроорганизмов в водах имеет решающее значение для предотвращения вспышек инфекций. Существующие подходы к анализу качества воды основаны на обнаружении микроорганизмов методами культивирования, которые медленны (требуют от 24 до 48 часов), а известные методы мониторинга без применения культивирования сложны в аппаратурном оформлении или основаны на использовании трудно синтезируемых структур [1]. Таким образом, актуальна разработка простых, экспрессных и недорогих методов определения бактерий в водах.

В этой работе мы предлагаем подход, основанный на взаимодействии отрицательно заряженной клеточной стенки бактерий с положительно заряженными частицами магнетита, модифицированного кватернизованным хитозаном с привитыми гидрофобными (C_6) группами, и углеродными точками (УТ) на основе *о*-фенилендиамина. Сначала флуорофор (УТ) и модифицированный магнетит сорбируют на поверхности бактерий, после чего извлекают полученный комплекс с помощью магнита, тем самым отделяя его от матричного раствора и избытка флуорофора. Использование магнетита позволяет избежать стадии центрифугирования. Выделенные образцы промывают, помещают во флуориметрический планшет и детектируют интенсивность флуоресценции УТ фотографическим методом при длине волны возбуждения 254 нм. Полученные изображения оцифровывают с помощью ПО ImageJ. В результате удается достичь предела обнаружения *E. coli* порядка 10^3 КОЕ/мл. Такая концентрация микроорганизмов значительно выше допустимой для питьевой воды (микробное число не должно превышать 50 [2]), однако усовершенствование предложенного подхода может обеспечить простой способ обнаружения бактериологического загрязнения вод с необходимой чувствительностью.

Работа подготовлена в рамках проекта «Чистая вода», поддержанного грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-546).

Список литературы

[1] Meays C. L. et al. // Journal of Environmental Management. 2004. V. 73 (1). P. 71–79.
[2] СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода.

Коэффициенты распределения витамина С в системах гидрофобный органический растворитель – водно-солевой раствор

Соколова Т.Д., Кованова М.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: sokolovatatana540@gmail.com

Аскорбиновая кислота (Asc) – водорастворимый витамин, играющий важную роль в жизненно важных биохимических процессах организма. Витамин С необходим для синтеза коллагена, который поддерживает здоровье соединительной ткани, укрепляет иммунную систему, регулирует процессы свертывания крови и оказывает антиоксидантное действие. Кроме того, Asc предотвращает злокачественные изменения клеток и участвует в превращении холестерина в желчные кислоты, способствуя нормализации липидного обмена.

В настоящей работе методом жидкостной экстракции изучено распределение Asc (ч.д.а.) между органическими растворителями представляющими собой алифатические спирты и хлорзамещенные углеводороды, и водными растворами. Экстракцию проводили по методике быстрого перемешивания на вибросмесителе [1]. В качестве высаливателей применяли неорганические соли. Температурный интервал при экстракции витамина С устанавливали на уровне 21 ± 0.5°С. После расслаивания системы измеряли соотношение объемов равновесных фаз ($r = V_в/V_0$), которое изменялось вследствие частичной растворимости экстрагентов в воде. Определение Asc в водной фазе до и после экстракции проводили спектрофотометрически (на спектрофотометре Unico 2800) по собственному поглощению в УФ-области спектра.

Значения коэффициентов распределения (D) и степень извлечения витамина С после экстракции (R, %) рассчитывали по формулам (1) и (2):

$$D = \frac{(A_0 - A)}{A} r, \quad (1)$$

$$R = \frac{D}{D + r} \times 100\%, \quad (2)$$

где A_0 и A – оптические плотности растворов Asc до и после экстракции, соответственно.

Сопоставление полученных результатов с данными литературы [2] позволило определить наиболее эффективный экстрагент для извлечения витамина С из водных растворов.

Список литературы

[1] Коренман Я. И., Мокшина Н. Я., Зыков А. В. //Журнал физической химии. 2010. Т. 84. №. 3. С. 482-485.
[2] Мокшина Н. Я., Савушкин Р. В., Селеменев В. Ф., Ерина О. В., Скопинцева В. Л. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 120-122.

Координационные соединения M(II)-Cr(III) (M(II) = Mn, Cu) с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и фенантролином

Небогина С.И., Шмелев М.А., Бажина Е.С., Ерёменко И.Л.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: si_nebo@mail.ru; bazhina@igic.ras.ru

Интерес к синтезу координационных соединений, сочетающих в своем составе ионы разных по природе 3*d*-металлов, обусловлен многообразием проявляемых ими практически значимых свойств, таких как магнетизм [1] и каталитическая активность [2], а также возможностью их использования в качестве прекурсоров сложных оксидов [3].

Целью данной работы был синтез и исследование строения гетерометаллических соединений M(II)-Cr(III) (M(II) = Mn, Cu) с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc) и 1,10-фенантролином (phen).

Найдено, что взаимодействие сульфатов M(II) (M(II) = Mn, Cu) с гетероядерным комплексом Ba(II)-Cr(II), полученным в реакции нитрата Cr(III) с Ba(cpdc) и phen, приводит к образованию соединений, которые состоят из биядерных катионных «блоков» $\{MCr(cpdc)_2(phen)_3\}^+$ и моноядерных анионов $[Cr(cpdc)_2(phen)]^-$. В реакциях Cr(III) с Na_2(cpdc), phen и нитратом M(II) получены ионное соединение $[Mn(phen)_2(H_2O)_2][Cr(cpdc)_2(phen)](NO_3)\cdot 8H_2O$ и биядерный комплекс $[CuCr(cpdc)_2(phen)_3](NO_3)\cdot 9H_2O$ соответственно (рис. 1).

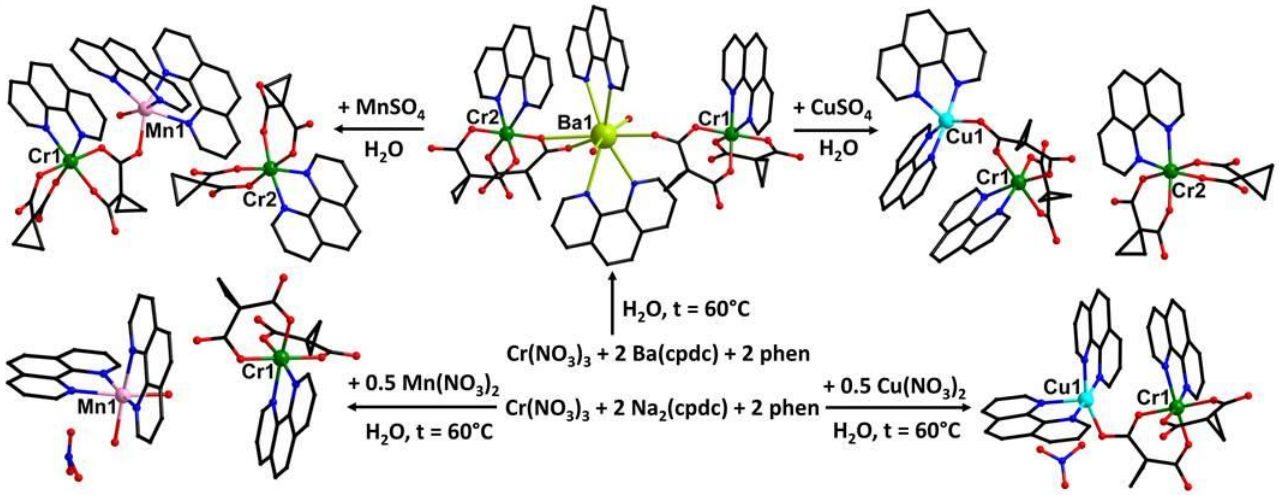


Рис. 1. Схема синтеза полученных соединений (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

Список литературы

[1] Vaza M.G.F., Andruh M. // Coordination Chemistry Reviews. 2021. V. 427. Art. ID 213611.

[2] Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A.J.L. // Coordination Chemistry Reviews. 2018. V. 355. P. 199-222.

[3] Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Гречников Ф.В., Новоторцев В.М. // Российский химический журнал. 2016. Т. 60. С. 17-33.

Разработка методики определения содержания индивидуальных жирных кислот в кормах, кормовом сырье и кормовых добавках методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием

Сысуева С.В. [1], Испирян А.З. [1], Нестеренко И.С. [1]
[1] *«Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, Россия*
E-mail: sysueva@vgnki.ru

Для повышения продуктивности и сохранности сельскохозяйственных животных, птицы, объектов водного промысла, увеличения энергетической ценности кормов, улучшения усвояемости питательных веществ кормовых рационов, оптимизации процессов пищеварения, снижения уровня патогенной микрофлоры в кормах и кормовом сырье применяется широкий спектр кормовых добавок, в состав которых входят различные жирные кислоты.

Целью работы является разработка аналитической методики, позволяющей проводить в кормах и кормовых добавках определение широкого спектра индивидуальных жирных кислот от короткоцепочечных (С3–С10) до длинноцепочечных, в том числе омега-3 и омега-6 жирных кислот. Метод основан на извлечении жира из анализируемой пробы, преобразовании глицеридов жирных кислот в метиловые эфиры переэтерификацией раствором гидроокиси калия в метаноле, свободных жирных кислот - этерификацией раствором соляной кислоты в метаноле (метод KOH/HCI). Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) разделяли методом газовой хроматографии с использованием капиллярной колонки и пламенно-ионизационного детектора. Количественное определение проводили методом абсолютной градуировки или методом внутренней нормализации.

Предложено два способа подготовки проб для получения МЭЖК.

Первый способ для корма, кормовых добавок, кормового сырья предполагает извлечение жира из образцов по ГОСТ 32905 и определение его содержания. Пробу извлеченного жира использовали для получения МЭЖК.

Второй способ для кормовых добавок позволяет получать МЭЖК непосредственно из пробы кормовой добавки.

От 50 до 75 мг пробы помещали в реакционную виалу, добавляли 4 $см^3$ гексана, перемешивали на шейкере 5 мин. Переэтерификацию проводили 0,2 $см^3$ раствора гидроокиси калия в метаноле (2 моль/$дм^3$) на шейкере 5 мин. Затем в той же реакционной виале проводили этерификацию 2 $см^3$ 20%-ного раствора соляной кислоты в метаноле при 85°С 20 мин. Виалу с содержимым охлаждали, центрифугировали. Верхний гексановый слой, содержащий МЭЖХ, использовали для хроматографического анализа. Разделение МЭЖК проводили на колонке DB-23 (60 м х 0,250 мм х 0,15 мкм). Диапазон измерения массовых долей индивидуальных жирных кислот 0,1 – 100,0 %.

Классификация чая по данным масс-спектрометрии с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении

Тимакова С.И., Кравец К.Ю., Гречников А.А.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
E-mail: timackovasvet@yandex.ru

В докладе представлены результаты исследования возможности применения метода APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization) [1] для решения задачи классификации чая по составу летучих соединений без пробоподготовки. В работе изучены приобретенные коммерчески образцы листового чая, относящиеся к трем группам: черный, зеленый и улун. Каждая группа представлена тремя товарным наименованиям.

Разработанный ионный источник APLPI использовали в сочетании с масс-анализатором типа Q-TOF (MX5311, ИАП РАН). Генерация плазмы осуществлялась путем воздействия сфокусированного импульсного излучения Nd:YAG лазера на поверхность металлической мишени, находящейся вблизи заборника пробы масс-спектрометра. Мишень помещена в камеру, находящуюся при атмосферном давлении, заполненную аргоном. Образцы чая помещали в виалу, нагреваемую примерно до 45^0C и расположенную в газовом тракте ионного источника. Каждый образец проанализирован 21 раз.

Полученные масс-спектры (без детальной покомпонентной интерпретации) преобразованы в массив данных и случайным образом разделены на стратифицированные по классам тестовый и обучающий массив (в соотношении 1:2, соответственно).

Хемометрическую обработку данных проводили в среде python 3. Для формирования информационных матриц использовали библиотеку «pandas». Методы классификации, а также рекурсивное устранение признаков с кросс-валидацией (RFECV) осуществляли в реализации пакета «scikit-learn». При отборе признаков с помощью RFECV в качестве оценщика использовали реализацию логистической регрессии из библиотеки «Rapids».

Проведено сравнительное исследование шести методов: метода главных компонент, K-средних и иерархической кластеризации (методы «без учителя») и метода опорных векторов, логистической регрессии и нейронной сети вида многослойный перцептрон (методы с предварительным обучением).

Показано, что наиболее эффективным методом классификации образцов чая по товарным наименованиям является логистическая регрессия в сочетании с рекурсивным устранением признаков с кросс-валидацией. Точность классификации (Classification Accuracy) составляла 0.98.

Список литературы

[1] Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А., Алимпиев С. С. // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. №. 1. С. 55-59.

Синтез и исследование уранидоксидгидроксигидрата лантана

Тумаева О.Н., Мишагина А.Ю., Клиньшова К.А., Нипрук О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: tumaevaolya@yandex.ru

Уранилоксидгидроксигидрат лантана был синтезирован взаимодействием $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ и $La(NO_3)_3$ в водном растворе при 20-25°С в течение 7 дней и дальнейшем повышением температуры до 60°С в течение 7 дней. Соотношение исходных реагентов 2,5:1. Фазовую индивидуальность и рентгенографические характеристики устанавливали методом рентгенографии. Состав полученного соединения определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Количество воды в формульной единице устанавливали термогравиметрически.

Для оценки функционального состава было проведено ИК-спектроскопическое исследование. В ИК-спектре хорошо выражены три группы независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента, уран-гидроксидных групп и молекулярной H_2O. Разделение полос на составляющие $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$ при 895 $см^{-1}$ и $\nu_s(UO_2^{\delta+})$ при 790 $см^{-1}$ свидетельствует о нелинейной или неравноплечной конфигурации уранильного фрагмента $UO^{2\delta+}$. Присутствие валентных колебаний воды в области 3532-3371 $см^{-1}$ и деформационных колебаний при 1646-1606 $см^{-1}$ является характерным признаком участия молекул H_2O в образовании Н-связей при сохранении ими молекулярной индивидуальности. Наличие валентных колебаний гидроксидных групп в составе полиэдров урана ν(U-OH) при 3239 $см^{-1}$ и деформационных колебаний δ(UOH) при 1018-983 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что часть воды входит в состав слоев в виде уран-гидроксидных групп.

Результаты ДТА позволяют сделать вывод о том, что вода в составе уранатов выполняет различную функцию. Часть молекул сохраняет молекулярную индивидуальность и удерживается в структуре соединений либо слабыми водородными связями, либо координирована на атомы металла. Другая часть молекул воды деформирована до гидроксидных групп, которые связаны с атомами урана в экваториальной плоскости полиэдра. Химическую формулу полученных соединений с учетом функционального состава можно представить в виде $La^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. Исследуемое соединение обладает слоистым строением. Слои образованы координационными полиэдрами урана и связаны с катионами, находящимся в координационном окружении атомов кислорода противоположных слоев и атомов кислорода молекулярной воды. Молекулы воды располагаются в межслоевом пространстве и сохраняют свою колебательную индивидуальность.

Добавки модификаторы для повышения эксплуатационных характеристик изделий из бетона

Урбанов А.В.[1], Потапова Е.Н.
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: andreiusurb@gmail.com

На сегодняшний день бетона является основным строительным материалом. Марочная прочность бетона достигается на 28 сут твердения. Но современная тенденция строительства такова, что уже к 7 сут твердения бетона желательно получать марочную прочность изделий на его основе. Одним из решений данной задачи является применение специальных химических добавок, способствующих ускорению процессов гидратации и твердения цемента.

В данной работе использовали комплексную химическую добавку (КХД), которую вводили в бетонную смесь (таблица 1). Количество песка, воды и щебня, было одинаково во всех составах. Было проведено 4 эксперимента, отличающихся составом бетонной смеси: 1 образец – контрольный состав, 2 образец – контрольный образец, в состав которого вводили КХД, 3 образец – бетонная смесь, где количество цемента снижено на 30 кг и добавлена КХД, 4 образец – бетонная смесь, где 50 кг цемента замещено на металлургический шлак (МШ) и также введена КХД. Определяли сохраняемость и плотность бетонных смесей и прочность затвердевшего бетона в 1, 7 и 28 сут.

Таблица 1. Результаты измерений.

№	Цемент, кг	МШ, кг	КХД, %	Сохраняемость, см			$\rho_{см}$, кг/м^3	Прочность, МПа		
				5 мин	60 мин	120 мин		1 сут	7 сут	28 сут
1	330	0	0	25,0	23,0	20,0	2402	15,4	25,1	40,0
2	330	0	0,05	24,5	22,5	21,0	2402	18,5	28,6	45,6
3	300	0	0,03	23,0	22,5	20,5	2391	14,2	24,2	41,1
4	280	50	0,03	24,5	23	21,5	2388	14,8	23,9	46,2

Полученные результаты показывают, что уменьшение количества цемента, а также его замещение на МШ не приводит к изменению реологических свойств бетонной смеси. Введение к контрольному образцу комплексной химической добавки в количестве 0,05% от массы цемента приводит к увеличению прочности на всех этапах твердения в среднем на 10 %. Снижение количества цемента на 30 кг (состав №3) характеризуется небольшим снижением прочности на ранних этапах твердения, но в возрасте 28 сут прочность стала аналогичной контрольному образцу. При замещении цемента на шлак – чуть меньшая прочность на ранних этапах, но увеличение прочности в возрасте 28 сут.

Таким образом, применение КХД позволяет увеличить прочностные характеристики изделий на основе бетона или снизить количество цемента при сохранении базовых характеристик, что помимо снижения стоимости материала приведет и к понижению углеродного следа.

Термодинамика комплексообразования, параметры лабильности и структурные характеристики комплексов оксованадия(IV) с 1,10-фенантролином и аминокислотами

Уразаева К.В., Серов Н.Ю., Бухаров М.С., Гилязетдинов Э.М., Штырлин В.Г.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия
E-mail: kvurazaeva@yandex.ru

Комплексные соединения оксованадия(IV) представляют интерес для медицины, поскольку они могут быть использованы при лечении различных заболеваний. В литературе имеются сведения о том, что соединения данного металла проявляют биологическую активность в отношении опухолевых клеток [1]. Это означает, что они могут стать эффективными средствами в борьбе с онкологическими заболеваниями. Кроме того, исследования показывают, что подобные соединения потенциально пригодны в лечении диабета II типа [2].

Особый потенциал для разработки новых лекарственных препаратов представляют гетеролигандные комплексные соединения оксованадия(IV). В настоящей работе методами спектрофотометрии, ЯМР-релаксации и ЭПР изучены равновесия, протекающие в системах оксованадий(IV) – 1,10-фенантролин – аминокислоты при 25.0ºC на фоне 1.0 M KNO_3. Результаты экспериментов обработаны с помощью программы STALABS [3,4], что позволило определить составы и константы устойчивости всех комплексных форм, присутствующих в данных системах, а также оценить параметры их лигандного обмена. Структуры реагентов, интермедиатов и конечных продуктов реакций были оптимизированы по программе ORCA [5] методом DFT на уровне B3LYP/def2-TZVPP с учетом эффектов среды в модели растворителя C-PCM.

В процессе исследований удалось сделать ряд важных выводов о структуре и свойствах изученных комплексов. Полученные результаты позволят более эффективно использовать соединения оксованадия(IV) в медицинской практике и разрабатывать новые подходы к лечению различных заболеваний.

Список литературы

[1] Bishayee A., Waghray A., Patel M.A., Chatterjee M. // Cancer Letters. 2010. Т. 2 294(1). С. 1-12.
[2] Mehdi M.Z., Vardatsikos G., Pandey S.K., Srivastava A.K. // Biochem. 2006. Т. 45(38). С. 11605-11615.
[3] Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S. // Journal of Physics: Conference Series. 2012. Т. 394(1). С. 012031.
[4] Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.I., Zakharov A.V. // Inorganica Chimica Acta. 2018. Т. 477. С. 135-147.
[5] Neese F. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2012. Т. 2. С. 73-78.

Правило 18 электронов и строение нитробензолкарбоксилатных комплексов 3d-металлов

Устинова П.Ю., Карасев М.О., Пушкин Д.В.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail:polin.ustinova2016@yandex.ru

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного-Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ координационных соединений, содержащих в своем составе атомы 3d-металлов, а также нитробензоаткарбоксилаты.

Выявлено влияние типа координации на характеристики связей M–O в структурах кристаллов. Согласно полученным данным, в структурах кристаллов по отношению к атомам 3d-элементов нитробензоаткарбоксилаты проявляют 4 различных типа координации: M^1, M^2, B^2 и B^{01}. Обозначение типов координации дано в соответствии с методикой [1]. Наиболее распространенным типами координации является M^1 (30%) и B^2 (40%).

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов, количество электронов E_i, которые донорные атомы лиганда предоставляют центральному атому комплексообразователю можно установить по уравнению:

$$E_i = (18–n)\cdot\Omega_i/100,$$

где n – количество электронов, располагающихся на валентном уровне комплексообразователя, а Ω_i – телесный угол грани ПВД, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан, отвечающий связи M–X.

В соответствии с правилом 18 электронов [2] охарактеризована электронодонорная способность нитробензоаткарбоксилатов по отношению к атомам 3d-металлов. Выявлено, что в пределах одного и того же типа координации при движении по периоду слева направо электронодонорная способность рассматриваемых лигандов по отношению к 3d-металлам уменьшается.

Список литературы

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. № 1. P. 45.
[2] Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.

Анализ оптических и коллоидных параметров водных дисперсий оксида графена методами УФ/видимой и фотонно-корреляционной спектроскопии

Филатов Д.М.[1], Михеев И.В.[1], Проскурнин М.А.[1]
[1]*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: dim020202@mail.ru

Оксид графена является квази-двумерным наноматериалом с уникальным сочетанием оптических, коллоидных и химических свойств. Однако структура и свойства этого материала сильно зависят от способа синтеза и постобработки, что требует детального анализа для изучения его поведения в различных средах. Цель работы — исследование возможностей методов спектроскопии в УФ/видимой области и фотонно-корреляционной спектроскопии в изучении и интерпретации свойств водных дисперсий оксида графена (ОГ), фракций после диализной очистки ($ОГ_{диализ}$) и восстановленной формы (вОГ).

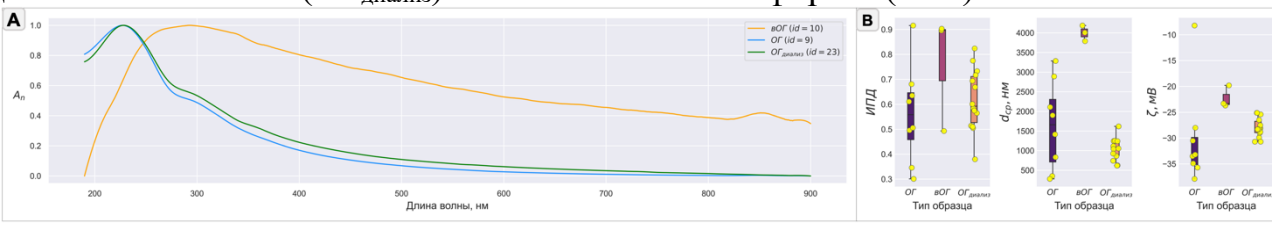


Рис. 1. Нормированные УФ/видимые спектры (**A**); распределение коллоидных параметров (**B**)

Полученные результаты визуально отражены выше (Рис. 1). На основании нормированных УФ/видимых спектров можно сказать, что ОГ и $ОГ_{диализ}$ имеют практически идентичный вид с полосой поглощения при 240 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход связи >*C*=*C*<), а восстановление приводит к смещению максимума в красную область при 270 нм и значительному светорассеянию в области больших длин волн. При этом для вОГ $tg(log(\lambda) = -4$, что говорит об истинном рассеянии, для ОГ и $ОГ_{диализ}$ — –3.1 и –0.9 соответсвеннно, что связано с рассеянием Ми.

Распределение коллоидных параметров показывает, что для всех образцов индекс полидисперсности (*ИПД*) лежит в диапазоне (0.3-0.9), и это связано с полидсперсностью систем, сильным разбросом размеров относительно среднего значения. Средний размер частиц ($d_{ср}$, нм) максимален у вОГ и равен 4000 нм, что говорит о наименьшей агрегативной устойчивости. Для ОГ значения лежат в интервале (350; 3300), а после диализной очистки (мембраны 3.5-14 кДа) диапазон сужается до (620; 1250), что следует из удаления низкомолекулярных примесей и мелких частиц, диспергирования крупных частиц и стабилизации дисперсии. Эти результаты подтверждаются данными об электрокинетическом потенциале (ζ, мВ): медианное значение для вОГ равно –23.3; для ОГ — –33.4, а для $ОГ_{диализ}$ понижается до –28.2 по причине удаления заряженных примесей и окислительного мусора с поверхности, вносящих надбавку к потенциалу.

Таким образом, постобработка существенно влияет на свойства оксида графена: диализная очистка повышает однородность и понижает стабильность, а восстановление увеличивает размер и светорассеяние, снижает устойчивость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10012).

Исследование свойств тройных молибдатов $Ag_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ (R= Yb, Lu, In) методами дифференциально-сканирующей калориметрии, терморентгенографии и импедансной спектроскопии

Филатова А.А. [1], Спиридонова Т.С. [2], Хайкина Е.Г. [1,2]
[1] *Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Россия*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
E-mail: filinkaa1926@gmail.com

В индиевых и ряде лантаноидных натриевых и серебряных молибдатных систем формируется семейство гексагональных тройных молибдатов $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ (M = Na, R = Tm, Yb, Lu, In; M = Ag, R = Yb, Lu, In). Настоящая работа посвящена изучению процессов, протекающих при твердофазном синтезе серебросодержащих представителей этой группы фаз, первичной характеризации полученных соединений и исследованию их некоторых свойств. Рентгенографически установлено, что формирование целевого продукта из стехиометрических смесей Ag_2MoO_4, Cs_2MoO_4 и $R_2(MoO_4)_3$ (R = Yb, Lu, In) начинается с 300–330°C, отжиг при 400°C позволяет получить их в однофазном состоянии. Кристаллографические характеристики $Ag_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ приведены в таблице.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики $Ag_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$

R	Параметры элементарной ячейки		V, Å^3
	a, Å	c, Å	
Yb	10.6345(2)	37.2579(9)	3649.08
Lu	10.6274(3)	37.2271(17)	3641.19
In	10.5486(2)	37.1145(9)	3576.55

Методом импедансной спектроскопии изучены ионопроводящие свойства рассматриваемых тройных молибдатов. Показано, что при 400°C проводимость этих фаз достигает значений $1.3–4.5 \cdot 10^{-3}$ См/см (E_a = 0.7–1.2 эВ). Термическое поведение $Ag_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ исследовано in situ методами ДСК и терморентгенографии. Установлено, что соединения плавятся инконгруэнтно при 444 (Yb), 451 (Lu), 496°C (In) и относятся к группе высокорасширяющихся фаз с низкой анизотропией. Температурные зависимости метрик и объема $Ag_7Cs_{11}Yb_4(MoO_4)_{15}$ в качестве примера иллюстрирует рисунок.

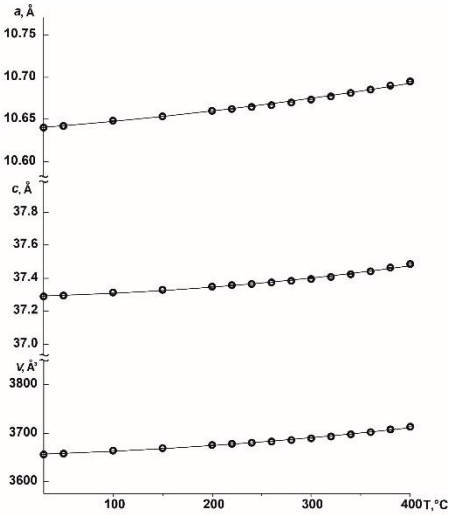


Рис. 1.Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $Ag_7Cs_{11}Yb_4(MoO_4)_{15}$

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (тема АААА-А21-121011890009-6), с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Исследование наноразмерного оксида молибдена (VI), стабилизированного L-лизином, методом ИК-спектроскопии

Филиппов Д.Д.[1], Нагдалян А.А.[1], Серов А.М.[1], Голик Д.Б.[1], Тараванов М.А.[1]
[1]*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*
E-mail: dio_5@mail.ru

В настоящее время одной из важнейших задач научного сообщества стала разработка наноразмерных оксидных материалов ввиду своих уникальных свойств. Одним из таких материалов является наноразмерный оксид молибдена (VI) (MoO_3). Благодаря своим антибактериальным, электрохромным и термохромным свойствам наноразмерный MoO_3 нашел широкое применение в керамике, катализе, медицине и электронике [1]. Для улучшения свойств данного материала в качестве стабилизатора использовали лизин, являющийся незаменимой аминокислотой, жизненно необходимой человеку.

Наноразмерный MoO_3, стабилизированный лизином, получали золь-гель методом. В качестве прекурсора молибдена использовали молибдат аммония, в качестве растворителя – дистиллированную воду, в качестве осадителя – концентрированную азотную кислоту.

Полученные образцы наноразмерного MoO_3, стабилизированного лизином, были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

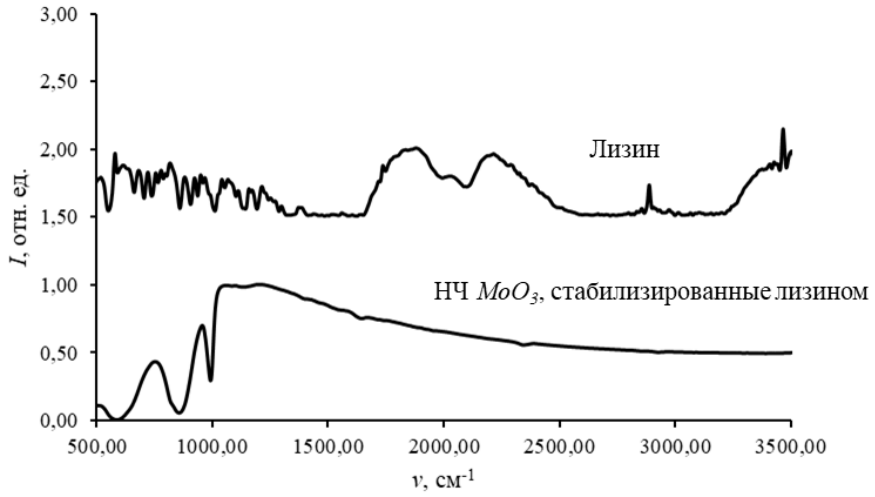


Рис. 1. ИК-спектры лизина и наноразмерного MoO_3, стабилизированного лизином

Анализ полученных ИК-спектров показал, что взаимодействие наноразмерного MoO_3 с лизином происходит на 858 $см^{-1}$ через функциональную аминогруппу NH_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-76-10046).

Список литературы

[1] Tao T. et al. //Materials letters. – 2012. – Т. 66. – №. 1. – С. 102-105.

Исследование щелочного гидролиза синтетического скупита в присутствии катионов цезия

Фомина А.Э., Бахметьев М.О., Нипрук О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nactafomina7@yandex.ru

Отработанное ядерное топливо при хранении может подвергаться окислительно-гидратационному выветриванию, которое сопровождается образованием соединений парагенетического ряда уранинита (UO_2). Среди первых соединений в этом ряду находится гидратированный оксид урана (VI) – скупит. Поэтому для моделирования миграции и парагенезиса соединений урана в составе ОЯТ важно рассмотрение взаимодействия скупита с катионными формами элементов, сопутствующих урану.

В работе рассмотрен гидролиз скупита $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ при контакте с водными растворами гидроксида и нитрата цезия в широком интервале кислотности. Молярное соотношение $Cs^+ : UO_2^{2+}$ поддерживалось равным 4:1, а соотношение $OH^- : UO_2^{2+}$ изменялось в диапазоне 0.2:1÷4:1. Для идентификации продуктов гидролиза использовались рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и термогравиметрия.

В исследуемой системе было обнаружено два индивидуальных продукта щелочного гидролиза скупита. При молярном соотношении $OH^- : UO_2^{2+}$ 0.2:1 образуется уранилгидроксиоксигидрат цезия с молярным соотношением $Cs^+ : UO_2^{2+}$ 1:3 – $Cs_2(H_2O)_3[(UO_2)_6O_4(OH)_6)] \cdot 2H_2O$ [1], который далее гидролизуется с включением большего числа катионов цезия на формульную единицу. При этом в широком интервале соотношений $OH^- : UO_2^{2+}$ 1.0:1 ÷ 4.0:1 образуется ранее не описанный уранилгидроксиоксигидрат цезия с соотношением $Cs^+ : UO_2^{2+}$ 2:3 – $Cs_2[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 3H_2O$. Уравнения протекающих процессов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Уравнения и условия щелочного гидролиза скупита и его продуктов.

Реакция	pH
$3[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12} + 8CsOH \rightarrow 4Cs_2[(UO_2)_6O_3(OH)_8] \cdot 5H_2O + 22H_2O$	7.2 ÷ 8.0
$Cs_2[(UO_2)_6O_3(OH)_8] \cdot 5H_2O + 2CsOH \rightarrow 2Cs_2[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 3H_2O + 2H_2O$	8.6 ÷ 9.7

Полученная информация о продуктах щелочного гидролиза скупита легла в основу разработки методики синтеза ранее неописанного уранилгидроксиоксигидрата цезия.

Список литературы

[1] Нипрук О. В. [и др.]. // Журнал Общей Химии. 2021. № 3 (91). С. 487–492.

$SrBr(ReO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $BaI(ReO_4)_2 \cdot 2H_2O$ – новые структурные аналоги $CaCl(ReO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Хасанов К.А.[1], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2], Сийдра О.И.[3]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: hasanov200533@gmail.com

Смешанно-анионные соединения представляют интерес с точки зрения структурной химии, в том числе направленного синтеза соединений с заданными структурами. Перренат-галогениды свинца и бария обладают слоистыми структурами, при этом структура одного из политипов является нецентросимметричной [1]. К началу работы был описан единственный гидрат перренат-хлорида кальция состава $CaCl(ReO_4)\cdot 2H_2O$ [2]. Нами была предпринята попытка получения его изоструктурных аналогов.

Испарением водных растворов, содержащих эквимолярные количества галогенидов и перренатов ЩЗМ, удалось получить два новых представителя этого структурного типа: $SrBr(ReO_4)\cdot 2H_2O$ и $BaI(ReO_4)\cdot 2H_2O$. Кристаллическая структура последнего представлена на Рис. 1. В остальных случаях наблюдали кристализацию компонентов по отдельности.

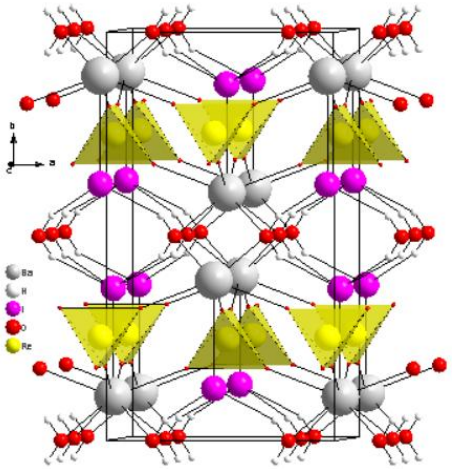


Рис. 1. Кристаллическая структура $BaI(ReO_4)\cdot 2H_2O$.

Примечательно, что соединения искомого типа образуются только при сочетании сопоставимых по размеру катионов ЩЗМ и галогенид-анионов.

Список литературы

[1] Charkin D.O., Siidra O.I., Plokhikh I.V., Borisov A.S., Markovski M.R. // Solid State Sciences 2021. V. 114. No. 506176.
[2] Jarek U., Holyńska M., Ślepokura K., Lis. T .// Acta Crystallographica 2007. V. 63. P. i77-i79.

Синтез и исследование композиционных материалов на основе однослойных углеродных нанотрубок, допированных наночастицами палладия

Ходкина А.С.[1,2], Иони Ю.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: khodkinaan@mail.ru

В последние десятилетия значительно увеличился интерес к разработке и применению наноматериалов в различных каталитических процессах. Одним из самых перспективных направлений является использование наночастиц (НЧ) благородных металлов, в частности палладия (Pd), которые благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение в катализе различных органических реакций [1].

Для повышения активности НЧ Pd часто используют наноуглеродные носители. В данной работе был получен композиционный материал на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в качестве матрицы для нанесения НЧ Pd. ОУНТ обладают большой площадью поверхности и химической устойчивостью, что делает их идеальным материалом для использования в качестве носителя для каталитически активных НЧ.

Для нанесения НЧ Pd на поверхность ОУНТ их пропитывали водно-этанольным раствором $PdCl_2$, далее растворитель изменяли на изопропанол, помещали систему в автоклав и выдерживали при повышенных температуре и давлении. При используемых параметрах (280°C, 2.7 МПа) растворитель переходил в сверхкритическое состояние, что приводило к восстановлению $[PdCl_4]^{2+}$ до Pd^0. Таким образом, был получен композит на основе НЧ Pd и ОУНТ. При использовании сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что НЧ Pd после обработки в сверхкритическом спирте покрывают поверхность ОУНТ без использования дополнительных стабилизаторов, содержание металла в композите достигало 2.5%. Размер НЧ Pd в среднем составляет 15 нм, однако распределение по размерам достаточно широкое. Таким образом, использование методики обработки ОУНТ, пропитанных $PdCl_2$, в сверхкритическом изопропаноле позволяет получить композит, который может в дальнейшем быть использован в качестве катализатора для проведения реакций кросс-сочетания. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию методов синтеза и исследование каталитических свойств полученных материалов в различных реакционных средах.

Список литературы

[1] Fabio Bellina, Adriano Carpita, Renzo Rossi // Thieme Synthesis. 2004. V. 15. P. 2419-2440.

Новые дифосфаты калия и рубидия

Цыганкова Д.И.[1,2], Аксентьева Е.Г. [3], Синельщикова О.Ю.[1], Деркачева Е.С. [1].
[1]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail:daracygankova3@gmail.com

Дифосфаты цинка и щелочных металлов рассматриваются для применения в качестве ионообменных веществ, пьезо- и сегнетоэлектриков, люминофоров и оптических материалов [1]. Такое разнообразие функциональных применений связано с тем, что они характеризуются высокой «гибкостью» структуры, связанной с изменениями в ориентации димеров P_2O_7, что способствует изоморфным замещениям в кристаллической решетке [2]. В данной работе представлены результаты изучения разреза $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ - $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$. Калиевый дифосфат рассматриваемой стехиометрии кристаллизуется в пространственной группе - $P2_12_12_1$, в нем реализуются полиэдры KO_8. Рубидиевый в пространственной группе - $P2_1$. Атомы Rb в нем координированы девятью атомами кислорода. Возможные твердые растворы в данном разрезе интересны в первую очередь как исходные матрицы для синтеза люминофоров и возможные новые нелинейно-оптические материалы.

Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций в несколько этапов. Реагенты KPO_3, $RbNO_3$, ZnO и $NH_4(H_2PO_4)$ измельчали и гомогенизировали в планетарной мельнице, после чего обжигали в две стадии. Для $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – при 550 и 730°C, а для $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – при 400 и 650°C. Полученные таким образом крайние составы изучаемого разреза использовали в качестве исходных для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии $K_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ при x = 0.2 - 1.8 с шагом 0.2. Порошки сложных оксидов, взятых в необходимом стехиометрическом соотношении, смешивали вручную в течение 15 мин, прессовали и обжигали при 650°C. В серии составов $K_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ при содержании рубидия $x \leq 0.2$ формировался твердый раствор на основе структуры $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ - пр. гр. $P2_12_12_1$, а при $0.6 \leq x \leq 2.0$ были получены твердые растворы на основе структуры $Rb_2Zn_3(P_2O_7)$. При содержании рубидия x=0.4 происходит разрыв смесимости с формированием двухфазного образца.

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.

Список литературы

[1] Shvanskaya L., Yakubovich O., Ivanova A. et al. // New Journal of Chemistry. 2013. V. 37. №. 9. P. 2743 - 2750.
[2] Лапшин. А.Е, Петрова М.А. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №. 6 С. 841-847.

Исследование кислотно-основных свойств методом индикаторов Гамета систем SiO_2-Gd_2O_3-Dy_2O_3 ; SiO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3

Нифталиев С.И.[1], Кузнецова И.В.[1], Чан Н.А.[1]
[1]*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия*
E-mail: nhatanh.knrtu2023@yandex.ru

Трехкомпонентные системы SiO_2-Gd_2O_3-Dy_2O_3; SiO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3 могут быть использованы в медицине, катализе, оптике. Для различных применений необходимо охарактеризовать поверхностные свойства синтезированных твердых фаз. Свойства поверхности могут быть исследованы различными методами: ИК-, УФ- и видимой спектроскопией, адсорбционно-химическими, методом адсорбции по индикаторам Гаммета. Для изучения кислотно-основных свойств поверхности порошка системы использовали метод адсорбции индикаторов. Адсорбция индикаторов на поверхности системы позволяет определить качественный состав и концентрацию активных центров на поверхности оксида, а также распределение активных центров по силе. Набор индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне pKa от 0,8 до 12,8 при длине волны максимального поглощения индикатора в ячейках толщиной 5 мм на спектрофотометре UNICO 2100.

Расчет удельной адсорбции g (моль/г) проводили по формуле:

$$g = \frac{c.V}{D_o} \cdot \left| \frac{|D_o - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_o - D_2|}{a_2} \right|$$

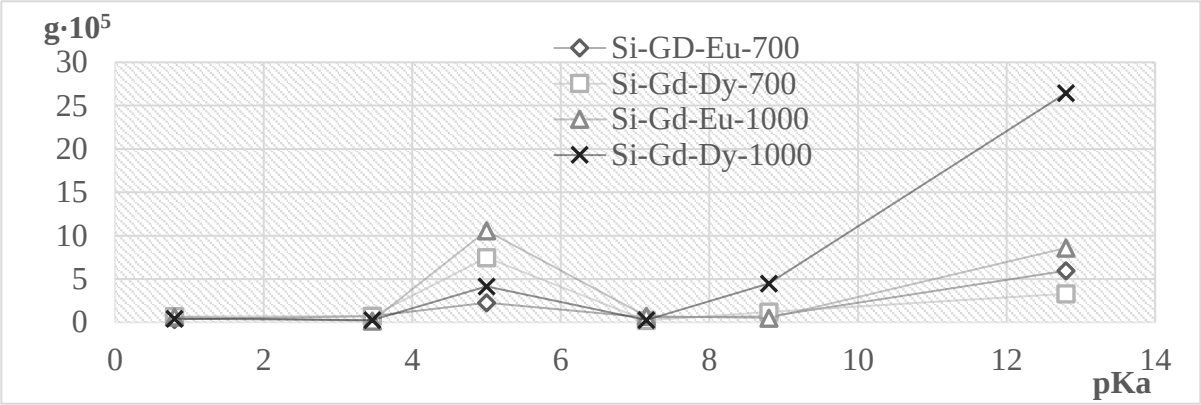


Рисунок 1. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности образцов

Из результатов индикаторного анализа следует, что концентрация центров Бренстеда меняется скачками с ростом pKa. На поверхности присутствуют два типа активных центров: бренстедовские основные (pKa +8,8 и +12,8) и бренстедовские кислотные (pKa +5.50) (рис.). Наблюдаем резкое повышение сорбции при pKa =+12,8 на основном центре для образца SiO_2-Gd_2O_3-Dy_2O_3, прокаленного при 1000 °C. Основные центры с pKa >7 образуются, если энергия связи между кислородом и водородом превышает энергию связи кислород–катион металла, концентрация ионов металла значительна и происходит образование вакансий кислорода.

Сложные слоистые теллурит- и селенит-галогениды редкоземельных элементов: синтез, дизайн, особенности структуры и политипии

Чегодин С.В. [1,2], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М. [2]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*
E-mail: chegodinsv@my.msu.ru

Теллурит-галогениды (и родственные им селенит-галогениды) РЗЭ обладают большим разнообразием составов и структурных, среди которых отдельное семейство образуют слоистые соединения. Большинство таких структур построены чередованием положительно заряженных металл-халькогенитных слоёв с отрицательно заряженными галогенидными или металл-галогенидными слоями [1,2].

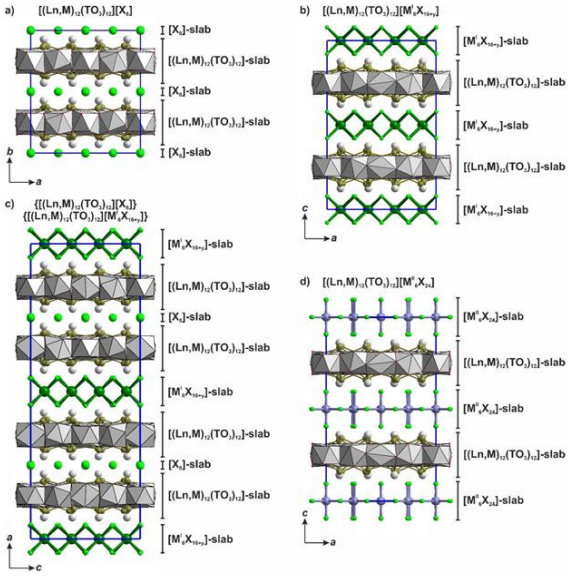


Рис. 1. Различные возможные типы чередования слоёв $[(Ln, M)_{12}(TO_3)_{12}]^{n+}$ со слоями $[X_8]$ (**a**), $[M^IX_{16+y}]$ (**b**), $[X_8]$ и $[M^IX_{16+y}]$ (**c**) и $[M^{II}{}_6X_{24}]$ (**d**) [2].

Основным подходом к синтезу таких соединений является кристаллизация из расплава реакционного металл-галогенидного флюса в вакуумированных кварцевых ампулах [1-3]. В данной работе получена серия слоистых теллурит-галогенидов празеодима, обсуждаются особенности структуры и политипии семейства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (проект № 20-77-10065-П).

Список литературы

[1] Kharitonov I. D. et al. //European Journal of Inorganic Chemistry. 2014. P. 3140-3146.
[2] Charkin D. O. et al. //Symmetry. 2022. –V. 14. No. 2087.
[3] Charkin D. O. et al. //Journal of Solid State Chemistry. – 2023. V. 320. No. 123822.

Возможности вольтамперометрии и хемилюминесцентной спектроскопии для анализа оксида графена

Чермашенцев Г.Р.[1], Саратовский Н.С.[1], Овсеенко С.Т.[1], Проскурнин М.А.[1], Михеев И.В.[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: chermashentsev96@mail.ru

Супероксид анион-радикал (САР) — одна из активных форм кислорода (АФК) генерируемых в организме, играющая важную роль в биологических процессах, а также в патогенезе различных заболеваний. Изучение свойств САР и поиск эффективных антиоксидантов являются важными химико-биологическими задачами. СОД — фермент, защищающий организм от избытка САР. Альтернативой СОД является оксид графена — перспективный углеродный наноматериал, обладающий большой площадью поверхности и модифицированный различными кислородными функциональными группами, который может проявлять потенциальную нанозимную активность.

Высокая реакционная способность САР требует его *in situ* получения. Два наиболее распространенных способа получения: (а) неселективный химический (каталитическое окисление пероксида водорода солями переходных металлов, например, Co(II)) и (б) селективный ферментативный (окисление ксантина до мочевой кислоты ксантиноксидазой). Этот способ высокоселективен, но используемый фермент имеет высокую стоимость и требует ежедневной верификации ферментативной активности. Основной способ определения САР — хемилюминесцентная спектроскопия с используемым зондом люцигенином, селективно реагирующим с САР.

Таким образом, целью работы являются разработка альтернативных подходов для генерации САР и его определение в присутствии оксида графена.

В докладе будут представлены результаты альтернативной, воспроизводимой электрохимической генерации САР, основанной на электровосстановлении кислорода на катоде. Найдены условия получения САР в апротонных средах (ДМСО (3.96 D), ДМФА (3.82 D)). На стеклоуглеродном электроде в ДМСО (0.1 M Bu_4NPF_6) на циклической вольтамперограмме наблюдается обратимый пик восстановления при –1.1 В (скорость развертки 100 мВ/сек), s_r<1.5%, n=5.

Предложены условия прямого и автоматического ввода пробы в хемилюминометр из электрохимической ячейки. Оценены концентрации САР и влияние оксида графена на подавление хемилюминесцентного сигнала от 0.1 до 100 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10012).

Синтез кристаллических висмутгерманатных фаз из нестехиометрической шихты

Чистяков И.С.[1], Серкина К.С.[1], Степанова И.В.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
E-mail: voland101917@yandex.ru

Целью работы является синтез висмутгерманатных фаз, а именно структуры силленита и бенитоита из шихты нестехиометрических составов. Исследования в этой области ведутся давно, например, в работе [1] показано получение шихты из оксидов висмута (III) и германия при 600℃ в кислородной атмосфере с выходом фазы $Bi_{12}GeO_{20}$ около 45 масс. %. Эксперименты проводили в открытых и закрытых тиглях. Исходные порошки Bi_2O_3 и GeO_2, а также металлический Bi смешивали до нестехиометрических составов $86[(1\text{-}x)Bi_2O_3 – 2xBi] – 14GeO_2$ (силленит) и $25[(1\text{-}x)Bi_2O_3 – 2xBi] – 75GeO_2$ (бенитоит), где мольная доля x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Смесь порошков помещали в корундовый тигель и спекали в муфельной печи ПМ-12 в течение 48 часов при температуре 730℃. Анализ полученных образцов был проведён методом Дебая-Шеррера на порошках в интервале углов 2Θ от 10 до 80°.

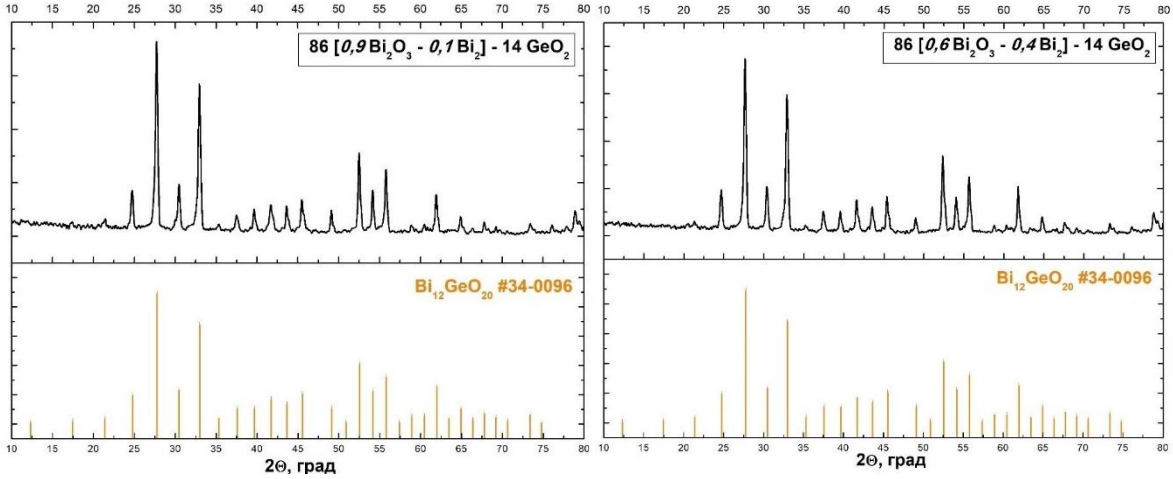


Рис. 1. Дифрактограммы монофазы $Bi_{12}GeO_{20}$

Таблица 1. Содержание фазы $Bi_2Ge_3O_9$ в образцах шихты состава $25[(1\text{-}x)Bi_2O_3 – 2xBi] – 75GeO_2$

Синтез в открытых тиглях		Синтез в закрытых тиглях	
Мольная доля шихты	Выход фазы (масс.%)	Мольная доля шихты	Выход фазы (масс.%)
0 – 0,2; 0,4	~ 7 – 8	0; 0,05; 0,4; 0,5	~ 7 – 8
0,3	5,1	0,1	5,3
0,5	9,2	0,2; 0,3	9,0

Результаты РФА показали образование чистой фазы германосилленита при синтезе в открытых тиглях с мол. долями x = 0,1 и 0,4 (рис. 1). Содержание $Bi_2Ge_3O_9$ в нестехиометрических образцах не превышает 10 % (табл. 1).

Список литературы

[1] Новосёлов И. И., Макаров И. В. // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – С. 429-433

Оптимизация условий определения органических поллютантов в **аэрозольных частицах атмосферного воздуха**

Шаврина И.С.[1]
[1] *Северный (Арктический) университет имени М. В. Ломоносова, ЦКП НО «Арктика», Архангельск, Россия*
E-mail: i.shavrina@narfu.ru

Важным критерием оценки состояния атмосферного воздуха является уровень концентрации аэрозольных частицах. Особая опасность аэрозолей в воздухе заключается в том, что они могут адсорбировать на своей поверхности более токсичные вещества и, проходя через дыхательные пути, оказывать серьезные воздействия на здоровье человека. Органическая составляющая взвешенных частиц воздуха включает тысячи соединений. Изучение состава органической части аэрозолей крайне сложная задача. Важным этапом в определении органических компонентов взвешенных частиц является выбор способа концентрирования аналитов. Самым распространенным методом является экстракция в аппарате Сокслета [1]. Несмотря на преимущества (простота эксплуатации, низкая стоимость), данный метод требует длительной экстракции и большого количества растворителя. В последнее время все более актуальным становится направление работ с использованием метода термической десорбции, в результате которого путем нагрева извлекаются летучие органические соединения без сложной пробоподготовки, а потери целевых компонентов в данном случае минимальны. В ходе выполнения данной работы были оптимизированы условия отбора взвешенных твердых частиц атмосферы и их анализа методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения. Для отбора аэрозольных частиц были выбраны фильтры, изготовленные из стекловолокна, с размером пор 1,6 мкм. Применение в качестве метода идентификации термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии позволило с высокой точностью определить основные поллютанты, находящиеся в атмосфере г. Архангельск. К наиболее распространённых органическим загрязнителям, связанным с аэрозольными частицами, относятся эфиры фталевой кислоты, полиароматические углеводороды и их кислородсодержащие производные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00235).

Список литературы

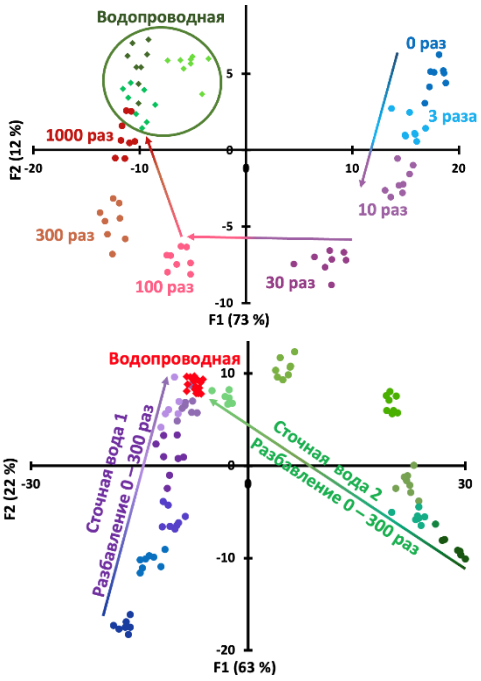
[1] Nowakowski, M., Rykowska, I., Wolski, R., & Andrzejewski, P. // Review. In Environmental Processes 2022. Vol. 9, Iss.1.

Распознавание сброса сточных вод в источники водоснабжения с помощью кинетического метода отпечатков пальцев

Шик А.В., Беклемишев М.К.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: shik.1966@mail.ru

Проблема загрязнения воды становится все более острой с каждым годом. Промышленные стоки существенно ухудшают качество воды в природных водоемах, вода которых становится все более загрязненной. Существует необходимость в простых и экспрессных методах контроля сброса сточных вод в поверхностные источники водоснабжения.

В данной работе использовали водопроводную воду как модель природной воды. Для распознавания сточной воды на фоне водопроводной использовали предложенный нами ранее [1] вариант оптического метода «отпечатков пальцев», основанный на проведении индикаторной реакции в присутствии объекта. Для распознавания реальной сточной воды городской канализации, разбавленной водопроводной в различное число раз (от 3 до 1000), проводили индикаторные реакции окисления карбоцианиновых красителей в присутствии образцов воды. За изменением поглощения и флуоресценции реакционной смеси в 96-луночных планшетах следили фотографическим методом, получая снимки несколько раз по мере протекания реакции. Полученные значения интенсивности обрабатывали с использованием алгоритма линейного дискриминантного анализа (ЛДА) или логистической регрессии (ЛР).



Графики счетов линейного дискриминантного анализа для сточной воды разной степени разбавления (вверху) и для двух сточных вод (визу).

С помощью предложенного подхода удалось распознать образцы нескольких разных сточных вод, разбавленных водопроводной в 300 – 1000 раз (рис.). При замене водопроводной воды на воду природных водоемов подход может быть использован в мониторинге внезапных сбросов сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Чистая вода» поддержанного грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение No 075-15-2024-546).

Список литературы

[1] Skorobogatov E. V., Shik A. V. et al. // Industr. Eng. Chem. Res. 2024. V. 63. P. 12336–12349.

Бесконтактный высокочастотный сенсор для химического анализа

Юськина Е.А.[1], Хайдукова М.М.[1,2], Шишов А.Ю.[1], Панчук В.В.[1], Кирсанов Д.О.[1]

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

[2]Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yuskina.k@yandex.ru

Химические сенсоры являются эффективными аналитическими инструментами благодаря своей простоте, низкой стоимости и портативности. Однако, многие из них предполагают физический контакт между чувствительным элементом сенсора с образцом, что приводит к определенным недостаткам, таким как ограниченный срок службы устройства, необходимость восстановления поверхности сенсора между измерениями и т.д. [1]. В связи с этим, перспективным направлением исследований в области химических сенсоров является разработка устройств, работающих полностью в бесконтактном режиме. Недавно нами был предложен вариант реализации метода бесконтактной кондуктометрии, в котором регистрируется целый спектр отклика на разных частотах переменного тока [2,3]. Сенсор состоит из трех простых компонент: генератора тока (2-112 МГц), катушки индуктивности и приемника. Когда образец в пробирке помещается в катушку индуктивности, он становится ее сердечником и изменяет ток, протекающий через катушку. Для каждого конкретного образца регистрируется спектр отклика, причем сигнал сложным образом зависит от диэлектрической проницаемости, магнитных свойств, емкостных характеристик и проводимости образца. Влияние этих параметров на аналитический сигнал дает дополнительную информацию об образце по сравнению с простыми кондуктометрическими измерениями. Для проведения качественного/количественного анализа спектры обрабатываются методами машинного обучения.

В докладе будут представлены наши последние результаты по исследованию применимости сенсора для различных аналитических задач. Устройство является многофункциональным и может быть использовано для: количественного определения неорганических солей в водных растворах; исследования свойств глубоких эвтектических растворителей; а также распознавания бактериальных/клеточных культур, получения кривых роста таких культур.

Список литературы

[1] Yuskina E., Boichenko E., Makarov N., Panchuk V., Kirsanov D.// Measurement. 2024. V. 232. P. 114716.

[2] Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., Filatenkova T., Shamova O., Semenov V., Panchuk V., Kirsanov D. // Analytical Chemistry. 2022. V. 94 (35). P. 11978-11982.

[3] Yuskina E., Panchuk V., Kirsanov D. // Journal of Analytical Chemistry. 2024. V.79 (6). P. 654–662.

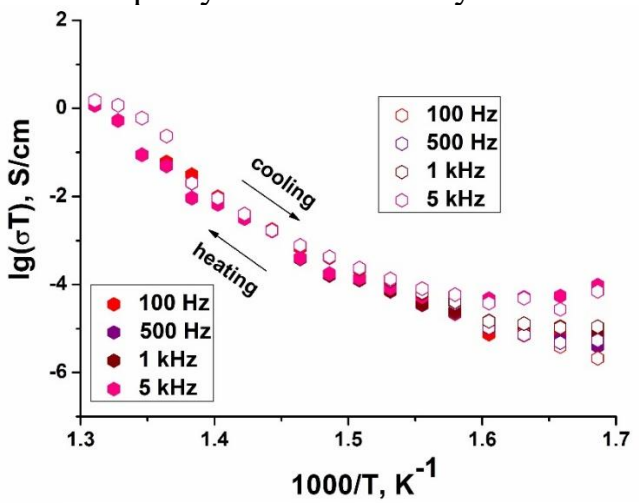
Семейство тройных молибдатов $Na_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ (R= Tm, Yb, Lu, In): синтез и свойства

Яковлева М.С. [1], Спиридонова Т.С. [2], Хайкина Е.Г.[1,2]
[1] *Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Россия*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
E-mail: mashaqqqqq54@gmail.com

Сложные соединения, в катионную часть которых входят трехзарядный и два различных однозарядных катиона, а в анионную – молибдат-ионы, занимают важное место в постоянно растущем классе тройных молибдатов. В их ряду можно выделить группу фаз $M_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ (M = Na, R = Tm, Yb, Lu, In; M = Ag, R = Yb, Lu, In), формирующихся в ряде систем M_2MoO_4–Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$.

Настоящая работа посвящена изучению процессов, протекающих при твердофазном синтезе $Na_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$, характеризации полученных соединений, а также исследованию их термического поведения и ионопроводящих свойств.

По данным РФА, формирование целевых продуктов из стехиометрических смесей простых молибдатов начинается с 300–330°C; отжиг при 470°C позволяет получить их в однофазном состоянии. Соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, параметры и объемы их элементарных ячеек закономерно уменьшаются с уменьшением размера трехзарядного катиона.



Температурная зависимость проводимости $Na_{7+3x}Cs_{11}Tm_{4-x}(MoO_4)_{15}$ (x = 0)

Методом импедансной спектроскопии изучены ионопроводящие свойства тройных молибдатов и показано, что при 500°C значения проводимости достигают $1.5–2.1\cdot10^{-3}$ См/см. На рисунке, в качестве примера, представлена температурная зависимость проводимости $Na_{7+3x}Cs_{11}Tm_{4-x}(MoO_4)_{15}$ (x = 0).

Термические деформации исследованы методом высокотемпературной порошковой рентгенографии в интервале температур 30–500°C. Установлено, что соединения относятся к группе высокорасширяющихся фаз.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (тема АААА-А21-121011890009-6), с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

СЕКЦИЯ 4.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, ФОТОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

In silico studies of cyclohexyl-containing derivatives of *N*-salicylideneaniline

Panova E.V.[1], Safin D.A.[1]
[1]*University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation*
E-mail: elizaveta.v.panova99@gmail.com

In this work, we report in silico studies of new Schiff bases, namely *N*-cyclohexyl-3-methoxysalicylideneimine (**1**) and *N*-cyclohexyl-3-ethoxysalicylideneimine (**2**), which are of particular interest due to a combination of bulky aromatic and aliphatic fragments in a molecule [1–3].

Electronic properties of **1** and **2** were revealed using the DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)-based theoretical calculations for the **enol** and ***cis*-keto** tautomers of both compounds in gas phase as well as in *n*-hexane and DMSO (Table 1). The obtained values of the HOMO and LUMO (Fig. 1) were used to evaluate the reactivity of the studied compounds and to calculate their global descriptors.

Table 1. Energies of the optimized structures of the **enol** and ***cis*-keto** tautomers of **1** and **2** in gas phase, *n*-hexane and DMSO.

	enol$_{gas}$	***cis*-keto**$_{gas}$	**enol**$_{hexane}$	***cis*-keto**$_{hexane}$	**enol**$_{DMSO}$	***cis*-keto**$_{DMSO}$
1	7.23	10.50	5.26	7.10	1.09	0
2	7.04	10.35	5.17	7.09	1.01	0

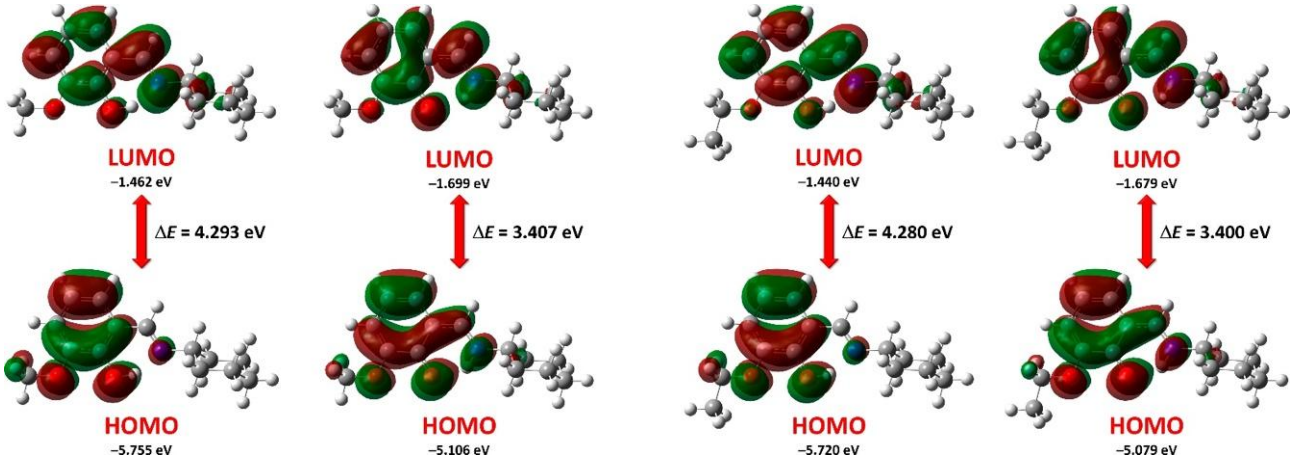


Fig. 1. Energy levels and views of the HOMO and LUMO of the optimized structures of the **enol** and ***cis*-keto** tautomers of **1** (left) and **2** (right) in gas phase.

References

[1] Panova E.V., Voronina J.K., Safin D.A. // Pharmaceuticals. 2023. Vol. 16, № 286.
[2] Panova E.V., Voronina J.K., Safin D. A. // Inorg. Chem. Commun. 2024. Vol. 162, № 134066.
[3] Panova E.V., Voronina J.K., Safin D. A. // Polyhedron. 2024. Vol. 257, № 117014.
[4] Panova E.V., Safin D. A. // J. Mol. Struct. 2024.

QED corrections for alkali hydrides

Saetgaraev A.R.[1], Tupitsyn I.I.[1], Usov D.P.[1], Saveliev I.M.[1], Dulaev N.K.[1,2], Skripnikov L.V.[1,2],
[1]*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*
[2]*Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute", Gatchina, Russia*
E-mail: amir.saetgaraev@yandex.com

In the last two decades the accuracy of quantum chemical calculations has increased significantly. This became possible thanks to the development of relativistic quantum chemistry software such as DIRAC [1]. To achieve next level of accuracy one may need to include quantum electrodynamics effects in their calculations. One of the approaches to account for QED effects is the model-QED-operator [2].

This work presents calculations of QED corrections for alkali metal hydrides potential energy curves. In these calculations we use the relativistic method of multireference configuration-interaction in the basis of Dirac–Fock–Sturm orbitals (MRCI-DFS) to address for electronic structure. In order to account for QED corrections the model operator was incorporated into the Dirac–Coulomb Hamiltonian at three stages: during the construction of the Dirac–Fock–Sturm basis, when solving the Dirac–Fock molecular equations, and when calculating the Dirac–Coulomb Hamiltonian matrix. We also calculated equilibrium distances and dissociation energies of alkali metal hydrides. The calculations are conducted using the four-component relativistic Dirac–Coulomb Hamiltonian and the two-component relativistic Hamiltonian X2Cmmf framework and the DIRAC computational software package, employing the computational software package DIRAC [1] and MRCI-DFS [3]. From the results obtained, we can conclude that relativistic effects associated with the contraction of the valence s-orbital and QED effects are highly significant for large Z.

This work is supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-62-00004)

References

[1] Saue T. et al. The DIRAC code for relativistic molecular calculations // The Journal of Chemical Physics. 2020. V. 152. No. 20.
[2] Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A. // Physical Review A. 2013. V. 88. No. 1. P. 012513.
[3] Tupitsyn I.I., Volotka A.V., Glazov D.A., Shabaev V.M., Plunien G., Crespo López-Urrutia J.R., Lapierre A., Ullrich J. // Physical Review A. 2005. V. 72. No. 6. P. 062503.

Correction for Vibrations to the Molecular Parameter Characterizing Nuclear Spin-Dependent Effects that Parity Violating in the $^{29}Si^{16}O^{+}$ Cation

Turchenko P.D. [1], Skripnikov L.V. [2]
[1] *Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute", Gatchina, Russia*
[2] *St Petersburg University, St Petersburg, Russia*
E-mail: p.d.turchenko@vk.com

In an earlier work [1], the calculation of the molecular parameter W_A, which characterizes nuclear spin-dependent effects parity violating (NSD-PV) in the $^{29}Si^{16}O^{+}$ cation for the ground state, was discussed. One of these effects is the nuclear anapole moment, which dominates in NSD-PV [2]. The work [1] lists various sources of contributions and their uncertainties, to which the vibrational correction of the molecule can also be added.

When taking the vibrational correction into account in the first approximation, it becomes clear that to describe it correctly, non-adiabatic effects must be considered. In the adiabatic approximation, the terms of the ground $\Sigma_{1/2}$ state and the excited $\Pi_{1/2}$ state "repel" each other due to spin-orbit interaction. As a result, the function $W_A(R)$ (where R is the internuclear distance) has a discontinuity at the "pseudo-crossing" point of these terms, which prevents proper averaging over the vibrational frequencies of the ground state. Therefore, to solve the non-adiabatic vibrational problem using scalar-relativistic calculations, it is necessary to include the non-diagonal matrix element of the spin-orbit interaction between these terms.

In this work, using the coupled-channel method [3], a solution to the non-adiabatic vibrational problem is discussed, and a Python program was written to calculate non-adiabatic vibrational wave functions. The obtained result is essential for the interpretation of an experiment being prepared by a group from MIT [4], which aims to refine the Standard Model in the sector of weak interactions.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant no. 24-12-00092 and the "BASIS" grant no. 24-1-1-36-3.

References

[1] P. D. Turchenko, L. V. Skripnikov// Book of abstracts XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists "MENDELEEV 2024", 793. 2024.
[2] J. S. M. Gingens, V. V. Flambaum // Phys. Rep. 397, 63–154. 2004.
[3] S. V. Kozlov, E. A. Pazyuk, Modeling of Energy and Radiation Characteristics of Excited Electronic States of the KRb Molecule, Dissertation. 2020.
[4] J. Karthein, S. M. Udrescu, S. B. Moroch, et al. // Phys. Rev. Lett., 133, 033003. 2024.

Комплексообразование и фотоиндуцированная рекоординация бис(аза-18-краун-6)содержащих диенонов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Алаторцев О.А.[1], Мельников М.Я.[1], Русалов М.В.[2], Фомина М.В.[2], Громов С.П.[1,2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», Центр фотохимии, Москва, Россия*

E-mail: alatorcevoleg3@gmail.com

Фотоактивные производные азакраун-эфиров рассматриваются как прототипы перспективных фотоактивных супрамолекулярных систем, сенсоров для оптического и электрохимического определения катионов металлов. В работе исследована специфика комплексообразования и фотоиндуцированная рекоординация комплексов бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона ряда циклогексанона (**CD6**) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено протекание первой стадии фоторекоординации в комплексах с катионами Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}. При сравнении спектральных характеристик и устойчивости комплексов с катионами металлов красителей (**CD6)** и исследованных нами ранее производных циклопентанона (**CD5**) и циклобутанона (**CD4**) [1], была выявлена закономерность: уменьшение сопряжения в системе двойных связей π-донор-акцептор-π-донор в ряду **CD4>CD5>CD6** приводит к росту констант устойчивости комплексов стехиометрии 1:2 с катионами Ba^{2+}, Sr^{2+}, K^{+}.

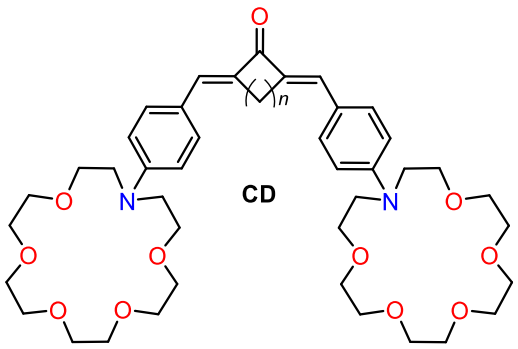


Рис. 1. Структура **CD4** (*n* = 1), **CD5** (*n* = 2), **CD6** (*n* = 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №25-73-20016.

Список литературы

[1] Волчков, В. В., Химич, М. Н., Мельников, М. Я., Алаторцев, О. А., Гостев, Ф. Е., Шелаев, И. В., Надточенко, В. А., Старостин, Р. О., Фомина, М. В., Егоров, А. Е., Фрейдзон, А. Я., Громов, С. П. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т.6 С.1578–1589.

Оптоэлектронные свойства производных бифенила с ферроценильными и фторсодержащими гермильными заместителями

Алёшин Д.А., Ермолаев Н.Л., Сулейманов Е.В., Игнатов С.К.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: danil.aleoshin@yandex.ru

Органические солнечные элементы — перспективное направление освоения солнечной энергии. Одним из способов повысить их КПД является разработка новых высокоэффективных фотовольтаических материалов.

В работе [1] были предложены материалы на основе производных бифенила с ферроценильными и фторсодержащими гермильными заместителями (рис. 1.). Потенциально они могут обеспечивать эффективное разделение зарядов при поглощении света в видимом спектре.

Для прогнозирования фотовольтаической эффективности рассматриваемых соединений мы исследовали молекулярные структуры и энергии возбужденных состояний этих молекул, используя методы DFT и TD-DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, wB97XD). Также были оценены энергии связи экситона в материалах на их основе в вакууме и конденсированной среде. Для оценки влияния конденсированной среды (жидкого раствора или твердой аморфной пленки) мы использовали метод поляризуемого континуума, варьируя величину диэлектрической проницаемости среды.

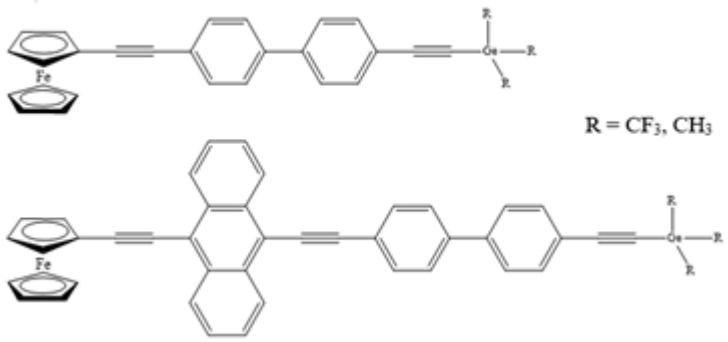


Рис. 1. Структура изучаемых соединений.

Для ряда соединений рассчитанные значения энергий связи экситона близки к нулю, а в отдельном случае даже меньше нуля, что демонстрирует перспективность их синтеза и использования.

Список литературы

[1] Ermolaev N.L. et al. // Journal of Organometallic Chemistry. 2023. T. 983. C. 122535.

Структура и реакционная способность молекул целлодекстринов

Ананичева С.А.[1,2], Зеленцов С.В.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ИПФ РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: bulanovasveta@list.ru

Целлюлоза содержится в клетках растительного сырья, как структурный полисахарид, в связи с этим имеет широкое распространение. Поскольку различные высокомаржинальные типы продукции можно получать при термическом разложении биомассы, то интерес к механизмам деструкции данного вещества растет. Целью данной работы является оценка энергий диссоциации молекулы целлюлозы. В качестве модели были взяты мономер целлюлозы (целлобиоза) (Рис. 1) и целлодекстрин спирального строения. Расчеты были выполнены с использованием квантово-химических методов, основанных на теории функционала плотности, с помощью программы Orca 5 [1].

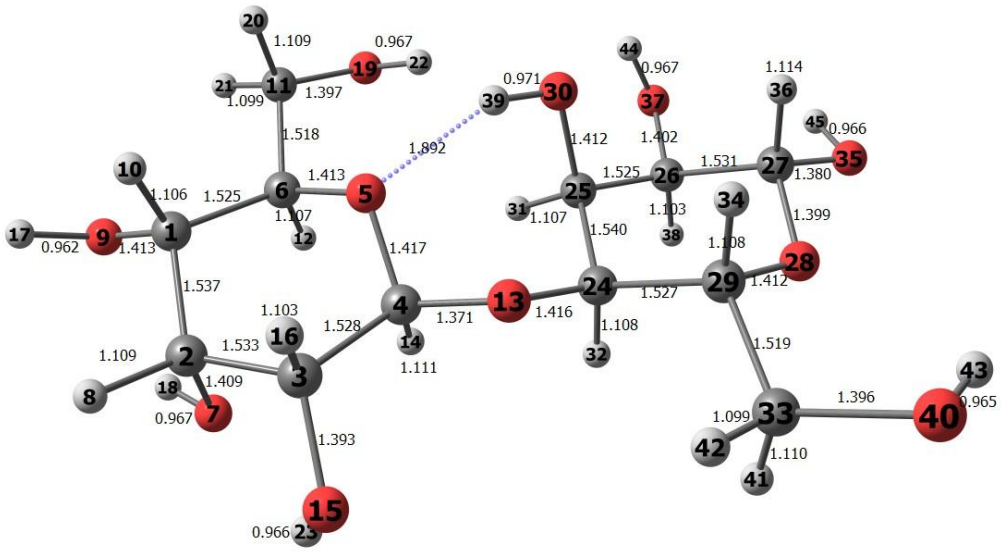


Рис. 1. Фрагмент целлобиозы после расчета методом ωB97X-D3/def2-SVP с иллюстрацией длин связей и нумерацией атомов.

Расчёты показали, что средняя энергия диссоциации связей в молекуле целлобиозы уменьшается в следующем ряду: HC-H, $C_{цикл}$-OH, $C_{цикл}$-H, $C_{цикл}$-$C_{цикл}$, $C_{цикл}$-CH_2OH, $C_{цикл}$-$OC_{цикл}$, O-H и составляет от 217 кДж/моль до 514 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00763).

Список литературы

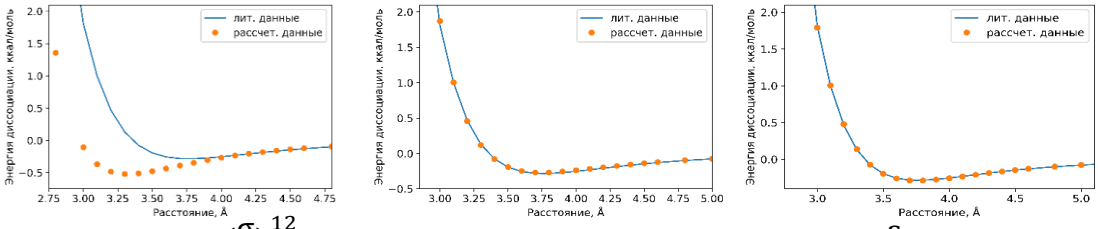
[1] Neese F. // WIREs Computational Molecular Science. 2012. V. 2, № 1. P. 73–78.

Дисперсионная поправка для метода молекулярной механики на основе DFT-D3

Андреенко И.В.[1], Мезенцев И.А.[2,3], Медведев М.Г.[2]
[1]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ), Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[3]*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия*
E-mail: ivandreenko@edu.hse.ru

Геккон может ходить по гладкому стеклу благодаря щетинкам на его пальцах, которые связываются силами Ван-дер-Ваальса с поверхностью. Основной притягивающей составляющей Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий являются дисперсионные взаимодействия. Подобные слабые взаимодействия играют немаловажную роль в образовании структуры биологических систем. В методе молекулярной механики, который является одним из самых часто применяемых в медицинской химии методов, учёт этих взаимодействий крайне важен.

Целью этой работы является разработка потенциала отталкивания, позволяющего использовать дисперсионную поправку D3, популярную в DFT для учёта дисперсионных взаимодействий, в молекулярную механику вместо потенциала Леннарда – Джонса. Поскольку дисперсия – сила притяжения, то для её компенсации мы добавляем потенциал отталкивания.



Форма потенциала

$$E_1 = 4\varepsilon \cdot \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \qquad E_2 = \varepsilon \cdot e^{-\sigma R} \qquad E_3 = \frac{\varepsilon}{R} \cdot e^{-\sigma R^2}$$

Рис. 1 Сравнение потенциалов отталкивания на примере димера аргона

По ходу работы были написаны коды для расчета энергии диссоциации димера и для оптимизации параметров на основе минимизации ошибки рассчитанной энергии диссоциации. На примере кривой диссоциации димера аргона (Рис. 1.) был выбран потенциал отталкивания E_3 предложенный в статье группы Ткаченко [1]. Далее были оптимизированы параметры для углерода и водорода. Увеличение количества типов атома углерода в зависимости от гибридизации и положения в цепи не привело к уменьшению средней ошибки на димер, поэтому такие действия не очень эффективны.

Список литературы

[1] Khabibrakhmanov A., Fedorov D.V., Tkatchenko A. // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society, 2023. Vol. 19, № 21. P. 7895–7907.

Подводные камни в изодесмических реакциях

Антаньязов М.Р.[1,2], Мезенцев И.А.[1,3], Алабугин И.В.[4], Проломов И.В.[1,5], Медведев М.Г.[1]

[1]*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

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

[3]*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*

[4]*Florida state university, Florida, Tallahassee, USA*

[5]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: antanyazovmr@my.msu.ru

Изодесмические реакции – гипотетический тип реакций, в котором количество связей каждого типа сохраняется. Это приводит к сокращению ошибок, неизбежно возникающих в процессе квантово-химических расчётов. Идея всех сбалансированных реакций заключается в составлении реакции, в которой продукты и реагенты максимально похожи друг на друга, а вся разница соответствует исследуемому эффекту. Подход сбалансированных реакций широко используется для оценки различных эффектов в разных областях химии (Рис. 1, а).

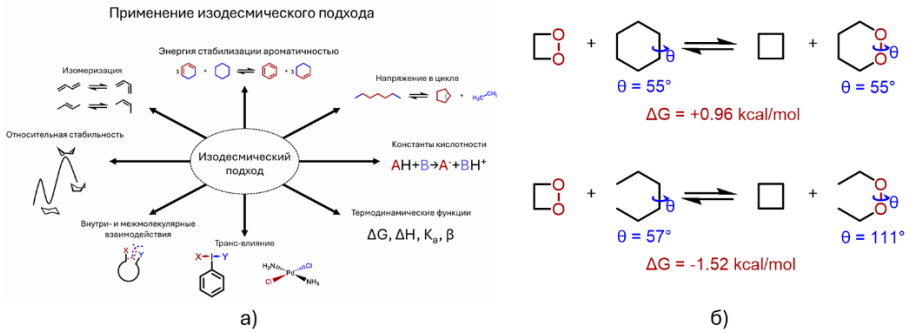


Рисунок 1. а) Области, эффекты и величины, для количественного определения которых используются изодесмические реакции; б) Изодесмические реакции, составленные для сравнения напряжения в циклобутане и диоксациклобутане

Всегда ли возможно составить такую реакцию? В самом определении изодесмических реакций заложено только требование структурной схожести продуктов и реагентов, но ничего не сказано о геометрическом и химическом сходстве. Если какое-либо из этих изменений останется неучтённым, оно внесёт своё, нежелательное, изменение в энергию реакции. В этой работе мы показываем, насколько критичными могут быть эти незамеченные изменения, особенно в случае оценки слабых эффектов (Рис. 1, б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (22-73-10124).

Топологические аспекты орбитального вырождения сверхпроводников типа $La_3Ni_2O_7$

Аулов М.С.[1]
[1]*Южно-Россиский Государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
E-mail: aulov2002@mail.ru

Никелаты лантана $La_3Ni_2O_7$ наравне с купратами являются интереснейшим классом топологических высокотемпературных сверхпроводников, активно изучаемых в настоящее время. Как было показано в [1-2], при избыточном давлении указанные материалы претерпевают структурные фазовые переходы с соответствующим изменением критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние, максимальное значение которой находится около 80 К. Так, при давлении порядка 0,7 ГПа никелат обладает пространственной симметрией группы *Fmmm*, однако, уже при давлении 1,5 ГПа и выше переходит в структуру группы *P4/mmm*. В данной работе были проанализированы механизмы фазового перехода второго рода теоретико-групповыми методами, позволяющими установить структурные смещения атомов кристалла, приводящих к изменению функциональных свойств сверхпроводника.

Было установлено, что фазовый переход никелата лантана *Fmmm – P4/mmm* проходит в соответствии с неприводимыми представлениями GM1+, GM2+ и A5. Общее укорочение решётки ввиду избыточного давления происходит по представлениям смещения GM1+ и GM2+, в то время как кислородные перемещения, которые и вызывают структурные изменения кристалла никелата, вызваны в первую очередь действием неприводимого представления A5-. Общий вид кислородного движения показан на рис. 1.

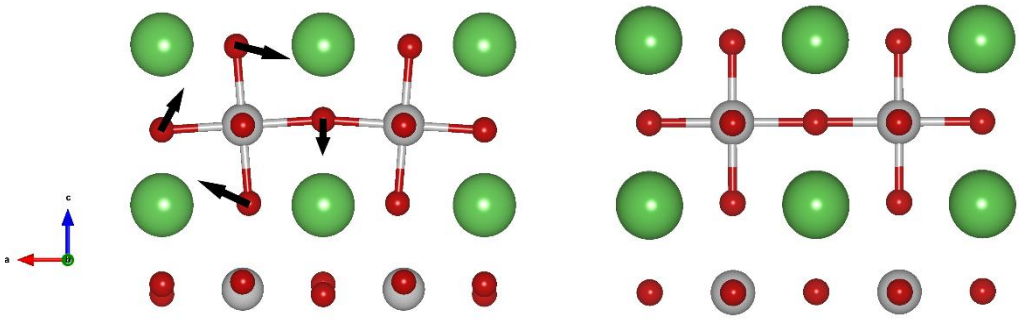


Рис. 1. Вид кислородных смещений, индуцированных неприводимым представлением A5-. Структура слева – *Fmmm,* структура справа – *P4/mmm.*

Список литературы

[1] Geisler, B., Fanfarillo, L., Hamlin, J.J. et al. // npj Quantum Mater. 9, 89 (2024).
[2] Puphal P, Reiss P, Enderlein N, et al. // Phys Rev Lett. 2024;133(14):146002. doi:10.1103/PhysRevLett.133.146002

Структурные механизмы образования низкосимметричных фаз Li_xNiO_2

Баранова С.А.[1]; Лилица Д.С.,[1] Семченко В.В.[1]
[1]*Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
E-mail: cof14@mail.ru

Оксиды переходных металлов рассматриваются как наиболее предпочтительные материалы в качестве катодных материалов в широком многообразии областей применения литиевых батарей. Методами теории групп, кристаллографии, кристаллохимии и термодинамики изучены фазовые превращения в одном из наиболее перспективных катодных материалов $LiNiO_2$. В основе проведенного теоретического анализа лежит положение о том, что существует прафаза (“родительская” фаза), порождающая все многообразие экспериментально открытых низкосимметричных фаз и фазовых превращений в $LiNiO_2$. Такой прафазой является фаза со структурой поваренной соли (пространственная группа Fm3m): в позиции 4(a) беспорядочно распределены атомы лития и никеля, а позиции 4(в) занимает кислород.

Проведенный анализ показывает, что, возможными критическими неприводимыми представлениями, индуцирующими все многообразие фаз, являются четырехмерные представления $k_9(\tau_1)$- и $k_9(\tau_4)$ группы Fd3m (наименования неприводимых представлений даны по-Ковалеву [1]: k_9 -звезда волнового вектора, τ_1, τ_4— номера соответствующих неприводимых представлений для этой звезды). Среди десяти типов прогнозируемых низкосимметричных модификаций предсказывается существование двух пар ромбоэдрических модификаций с симметрией $R\bar{3}m$ и одной пары фаз, которые имеют такую же пространственную группу, как и прафаза (симметрия Fm3m).

Полученный список возможных низкосимметричных модификаций $LiNiO_2$, приводит к постановке вопросов о том, какие именно фазы реализуются в экспериментальных исследованиях и каким образом они формируются из исходной фазы. Для ответа на эти вопросы исследованы механизмы образования низкосимметричных фаз $LiNiO_2$, а именно фаз с симметрией *Fm3m*, $Fd\bar{3}m$, $R\bar{3}m$ и *C2/m*. Показано, что все эти фазы образуются в результате упорядочения катионов лития и никеля, а также упорядочения и смещения анионов кислорода в исходной структуре типа поваренной соли NaCl. Указанные структуры визуализированы и описаны особенности их строения.

Список литературы

[1] O. V. Kovalev, Representations of Crystallographic Space Groups. Irreducible Representations, Induced Representations and Co-representations. London: Taylor and Francis; 1993.

Влияние внутримолекулярной водородной связи на механизм и динамику внутренней конверсии модифицированного анионного хромофора GFP

Белецан О.Б., Боченкова А.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ol.beletsan2015@yandex.ru

Зеленый флуоресцентный белок стал ключевым инструментом в молекулярной и клеточной биологии благодаря своему высокому квантовому выходу флуоресценции в анионной форме. При извлечении хромофора GFP из белкового окружения интенсивность флуоресценции уменьшается, что приводит к более быстрой внутренней конверсии. Внутренним барьером для конверсии служит внутримолекулярное вращение вокруг одинарных и двойных связей в мостиковом фрагменте хромофора. Добавление гидроксильной группы в *орто*-положение фенольного кольца хромофора ингибирует скручивание поперек этих связей за счет образования внутримолекулярной водородной связи, что приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции. Используя спектроскопию действия при резонансно-усиленной многофотонной ионизации биологических хромофоров в газовой фазе при криогенных температурах с временным разрешением в сочетании с расчетами *ab initio* высокого уровня, мы предоставили прямые доказательства влияния водородных связей на фотоотклик модифицированного хромофора GFP.

Применяя многоконфигурационную квазивырожденную теорию возмущения второго порядка XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ мы рассчитали потенциал внутреннего вращения вокруг одинарной и двойной связей хромофора в основном и первом электронно-возбужденном состоянии. На поверхности первого возбужденного электронного состоянии найдены множественные минимумы, конические пересечения и переходные состояния между ними. Вертикальные переходы из *cis*- и *trans*-конформеров в S_0 соответствуют заселению переходных состояний в S_1, а вращение вокруг одинарной связи становится высокоактивным при переходе S_0/S_1. Вращательные уровни и соответствующие им волновые функции вычислены при использовании ангармонических периодических потенциалов. Спектр поглощения был рассчитан с использованием модели линейной связи с учетом явно ангармонической моды. Смоделированный профиль поглощения S_0/S_1 используется для интерпретации колебательно-разрешенных спектров действия, полученных экспериментально при криогенных температурах. Показано, что наиболее интенсивный переход сильно сдвинут в синюю область и соответствует вертикальному переходу *cis*-конформера. Обсуждается влияние конических пересечений на каналы распада возбужденного состояния модифицированного хромофора, а также на время жизни его в возбужденном состоянии, которое, как обнаружено, сильно зависит от длины волны возбуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00086).

Связь эффективности фотолиза природных комплексов Fe^{3+} с эффективностью генерации гидроксильных радикалов •OH

Беликов Ю.А.[1,2], Тютерева Ю.Е.[1,2], Снытникова О.А.[3], Поздняков И.П.[1,2]
[1]*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: y.belikov@g.nsu.ru

Карбоксилатные комплексы Fe^{3+} с природными органическими кислотами широко исследуется на предмет возможного использования в процессах глубокого окисления органических загрязнителей. Подобные системы известны высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, в том числе гидроксильного радикала •OH – сильного окислителя.

Широкий выбор природных кислот, выступающих в качестве лигандов, приводит к необходимости систематического сравнения эффективности работы различных систем. Надежным параметром для сравнения систем могут выступать квантовые выходы фотопроцессов. Они позволяют оценивать эффективность как самого процесса фотолиза, так и эффективность генерации окислительных агентов.

В данной работе предлагается простой подход к измерению квантовых выходов генерации •OH при фотолизе комплексов Fe^{3+}. Метод основан на использовании системы сравнения с надежно измеренным квантовым выходом – гидроксокомплекс железа $FeOH^{2+}$ – и селективной ловушки на гидроксильный радикал – бензола. Отдельное внимание было уделено термическим процессам, происходящим в ходе облучения и после его прекращения. Итогом работы являются впервые корректно измеренные с учетом термических процессов квантовые выходы фотолиза и генерации •OH для широкого спектра комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами. Переход к «эффективным» квантовым выходам фотолиза, учитывающих процент регенерации Fe^{3+}, позволяет получить линейную зависимость квантовых выходов генерации •OH от квантовых выходов фотолиза комплексов.

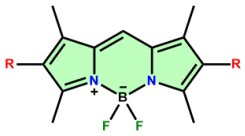
Полученные результаты представляют огромный интерес для экологической фотохимии, так как позволяют быстро и достоверно оценивать эффективность генерации гидроксильного радикала лишь по параметрам фотолиза самого комплекса. Наилучшую генерацию гидроксильного радикала показали системы с близкими по строению лигандами – оксалат, пируват и гликолат. Но только лишь оксалат может быть рекомендован к практическому применения за счет устойчивости комплексов в широком диапазоне pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00097).

Супрамолекулярное комплексообразование BODIPY с транспортными белками крови

Бочаров П.С., Ксенофонтов А.А., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: bochpavl@gmail.com

Бор(III)дипиррометены (BODIPY) – один из наиболее популярных классов флуоресцентных красителей, приковывающих все большее внимание ученых. Подобный интерес вызван уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, а также с большой вариативностью и относительной простотой структурной модификации BODIPY, что позволяет получать красители с желаемыми свойствами. Сывороточные альбумины (SA) – главные транспортные белки крови, выполняющие целый ряд жизненно важных функций в организме. Различные заболевания, в том числе печени и почек, сопровождаются альбуминурией, своевременная диагностика которой может способствовать раннему выявлению патологий. Кроме того, различные мутации и повреждения белков могут приводить к увеличению их гидрофобных областей. Для маркировки сывороточных альбуминов, их гидрофобных зон, мы предлагаем использовать красители BODIPY, что связано с их спектральными свойствами и высокой липофильностью, способствующей повышению аффинности к гидрофобным зонам SA.



BODIPY	1	2	3	4	5	6	7	8
R	H	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}	C_6H_{13}	C_7H_{15}

Рис. 1. Структуры BODIPY.

В докладе будут представлены результаты спектрального и компьютерного исследования процессов супрамолекулярного комплексообразования BODIPY (рис. 1) с бычьим (BSA) и человеческим (HSA) сывороточными альбуминами.

Результатами флуоресцентного титрования (C_{BODIPY}=const, C_{SA} = 0-10 мкмоль/л) показано, что при увеличении длины алкильной цепи заместителя R происходит смена типа флуоресцентного отклика с тушения на разгорание, причем наибольший эффект разгорания флуоресценции (до ~20 раз) наблюдается при образовании супрамолекулярных структур BODIPY 5 – 8 как с BSA, так и с HSA. Дополнительное подтверждение образования структур BODIPY-SA было получено при исследовании анизотропии флуоресценции BODIPY в присутствии SA. Для всех систем BODIPY-SA были получены зависимости относительного времени жизни флуоресценции от концентрации BODIPY, анализ которых позволил установить механизм изменения флуоресцентного отклика BODIPY в присутствии SA. Полученные результаты свидетельствуют о возможности эффективной маркировки сывороточных альбуминов с помощью BODIPY, а также создают предпосылки для дальнейших исследований их поведения в присутствии других белков.

Структурные и энергетические характеристики субнаноразмерных кластеров бериллия. Глобальная оптимизация методом DFT

Бурова С.А., Пантелеев С.В., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nurvogel@gmail.com

Субнаноразмерные кластеры металлов являются химическими соединениями, которые характеризуются большим разнообразием структур и соответствующих физико-химических свойств. Структуру кластеров трудно предсказать на основе простых принципов и наиболее достоверные сведения о ней достигаются на основе квантово-химического расчета. В настоящем исследовании мы исследуем структуры, энергии образования, колебательные частоты и термодинамические характеристики кластеров бериллия Be_2-Be_{26}. С этой целью мы провели долговременную глобальную оптимизацию, т.е. генерацию структур кластеров с помощью эволюционного алгоритма с последующей оптимизацией геометрии методом DFT для получения максимально полного набора изомеров кластеров Be_2-Be_{26}. В ходе глобальной оптимизации было исследовано около **1.2** млн. точек ППЭ этих кластеров и найдено 1913 стационарных точек. Расчет DFT проводится на уровне M08-HX/6-31G(d). Функционал M08-HX был выбран на основе сравнения результатов для 13 реперных структур Be_2-Be_7, оптимизированных на уровне CCSD(T)/cc-pVQZ. Функционал M08-HX показал наилучшие результаты (RMSD для энергий и длин связей) среди 20 исследованных функционалов, включая B3LYP, BP86, PBE0, M06, wB97 и другие. Для всех найденных в ходе глобальной оптимизации структур изомеров бериллия было проведено уточнение геометрии путем оптимизации с повышенными критериями сходимости, использованием ультратонкой сетки DFT и расчетом колебательных частот. Таким образом были найдены 1501 уникальных структур, являющихся истинными локальными минимумами. Для всех них были дополнительно выполнены расчеты порядков связей и зарядов атомов методом DDEC6, колебательных частот, термодинамических характеристик, а также изотропной электростатической поляризуемости. Найденные структуры показаны на Рис. Закономерности изменения их структурных мотивов, электронных и термодинамических характеристик в зависимости от нуклеарности, а также сходство и отличия от ранее изученных кластеров магния обсуждаются в докладе.

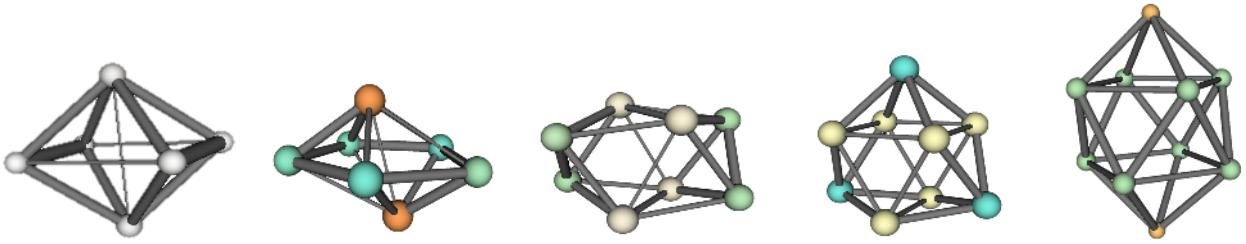


Рис. 1. Наиболее стабильные структуры кластеров Be_6-Be_{10}, (глобальная оптимизация M08-HX/6-31G(d)). Цвет характеризует заряд атома, толщина связи – порядок связи (заряды и порядки связи определены методом DDEC6).

Квантовохимическое исследование механизма реакции 2,6-дихлорфенилнитрилоксида и *N*-алленил-5-фенилпирролкарбальдегида

Витовская О.П.[1], Тепляшин Н.В.[1,2], Иванова Е.Е.[2], Мартыновская С.В.[2]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
[2]*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Иркутск, Россия*
E-mail: vitovskaya.o@yandex.ru

Систематические исследования *N*-алленилпиррол-2-илкарбальдегидов в ИрИХ СО РАН позволили открыть новую реакцию *N*-алленил-5-фенилпиррол-2-илкарбальдегида и 2,6-дихлорфенилнитрилоксида, которая приводит к образованию изоксазолина **I** с выходом 62.0%, изоксазолина **II** с выходом 12.2% и изоксазола **III** с выходом 5.1% (рис. 1). В данной работе проведено квантовохимическое моделирование этой реакции в рамках комбинированного подхода B2PLYPD3/6-311+G(2df,2p)//B3LYPD3/6-31+G*/IEF PCM (CCl_4).

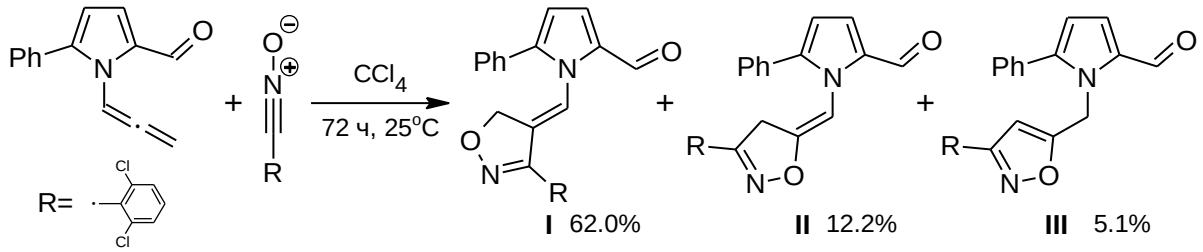


Рис. 1. Схема реакции

Показано, что образование изоксазолина **I** через присоединение нитрилоксида атомом кислорода к терминальному атому углерода алленовой группы происходит с барьером активации $\Delta G^{\ddagger}$=19.8 ккал/моль. Конкурирующая реакция формирования изоксазолина **II** путём атаки кислородом по интернальному атому осуществляется с более высоким барьером ($\Delta G^{\ddagger}$=22.3 ккал/моль), что объясняет преобладание **I** в продуктах реакции.

Изоксазол **III**, вероятно, образуется путем 1,3-прототропной перегруппировки в изоксазолине **II** с участием кислорода альдегидной группы. Сначала происходит перенос протона от С4 атома изоксазолинового цикла на кислород альдегидной группы, а затем осуществляется протонирование карбаниона метилпиррольного заместителя изоксазольного кольца с результирующим барьером активации $\Delta G^{\ddagger}$ = 25.1 ккал/моль. Кроме того, нами проведено моделирование аналогичной 1,3-*H*-изомеризации изоксазолина **I** в соответствующий изоксазол. Согласно полученным данным, миграция протона осуществляется в одну стадию и характеризуется высоким барьером активации $\Delta G^{\ddagger}$ = 30.6 ккал/моль, который непреодолим в условиях эксперимента.

Проведенные квантовохимические исследования позволили объяснить высокую селективность реакции по отношению к изоксазолину **I** и предложить механизм 1,3-*H*-изомеризации изоксазолина **II** в изоксазол **III**.

Квантовохимические расчёты выполнены при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2024-0002.

Выбор сочетания эффективного остовного потенциала и базисного набора орбиталей для прогнозирования свойств оловосодержащих соединений

Володина Д.В., Дроздов Е.О.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dasha13129@gmail.com

Интерес к оценке свойств систем, включающих атомы тяжелых металлов, в частности — оловосодержащих соединений, вычислительными методами обусловлен их перспективностью при создании катализаторов, абразивных материалов, токопроводящих покрытий и т.д. Одним из способов получения оловосодержащих систем является метод молекулярного наслаивания (МН), позволяющий формировать наноструктуры на поверхности матрицы путем проведения реакций с участием, например, $SnCl_4$. Дополнительная информация о продуктах МН может быть получена путем квантовохимических расчетов.

Для корректных результатов моделирования систем, содержащих тяжелые атомы, необходимо учитывать проявление релятивистских эффектов для электронов внутренних оболочек. С этой целью используют эффективные остовные потенциалы (ECP), которые предполагают разделение валентных и внутренних электронов и замену последних энергетическим потенциалом [1]. С учетом разнообразия видов эффективных остовных потенциалов необходимым этапом оказывается выбор оптимального ECP для решения задач в конкретном исследовании.

Цель работы – определить наилучшую комбинацию базисного набора орбиталей и эффективного остовного потенциала для достижения соответствия между расчетными и экспериментальными значениями частот колебаний и геометрических характеристик молекулы $SnCl_4$.

Квантовохимические расчеты выполняли в программном пакете Gaussian®16. В качестве метода расчета использовали широко использующийся гибридный функционал B3LYP. Рассматривали следующие базисные наборы орбиталей: 6-31G(d,p), LANL2DZ, LANL2DZdp, SDB-aug-cc-pVTZ,25 SDB-cc-pVQZ,25 и SDB-aug-cc-pVQZ. Для оценки были выбраны следующие эффективные потенциалы ядра: LANL2, LANL2DZ, LANL2DZdp, SDB-aug-cc-pVTZ.

По результатам сравнения точности полученных значений рассматриваемых расчетных и экспериментальных характеристик и затрачиваемого машинного времени, показано, что оптимальным является сочетание метода B3LYP с базисным набором SDB-aug-cc-pVTZ и эффективным потенциалом ядра LANL2 для олова, а также базисный набор 6-31G(d,p) для атомов хлора.

Список литературы

[1] Whittleton, S.R., Boyd R.J., Grindley T.B. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol.110. P. 5893-5896.

Барический полиморфизм шестичленных гетероциклов

Гавриленок А.А., Карасев М.О.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара, Россия
E-mail: annagavrilenok5@yandex.ru

В рамках метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [1, 2] осуществлен кристаллохимический анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах ромбического бензимидазола [3] (пространственные группы $Pna2_1$, *Pccn* и *Pbca*), снятых при различном внешнем давлении (0.0001–2.92 ГПа). Показано, что в исследованных структурах основной вклад в реализацию межмолекулярных взаимодействий вносят дисперсионные контакты H/H, на долю которых приходится 44.7–48.8%, от всех межмолекулярных контактов, приходящихся на одну молекулу бензимидазола. На втором месте по значимости располагаются контакты H/C, парциальный вклад которых (определяется как отношение суммы площадей граней полиэдра Вороного-Дирихле, отвечающих данному контакту, к суммарной площади всех граней молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле) лежит в диапазоне 27.7–35.6%. Водородные связи N/H характеризуются парциальными вкладами 16.2–19.3% и занимают третье место по значимости в реализации межмолекулярных взаимодействий в исследованных структурах. Межмолекулярные взаимодействия C/N и C/C играют незначительную роль в формировании кристаллической структуры полиморфных модификаций бензимидазола – их парциальные вклады меньше 4.5% (отметим, что в структуре бензимидазола, снятой при давлении 0.06 ГПа межмолекулярные контакты C/N не реализуются вовсе). Подчеркнем, что те или иные межмолекулярные контакты, реализующиеся в обсуждаемых структурах, по-разному ведут себя при изменении внешнего давления. Например, контакты H/N в диапазоне давлений 0.62–2.24 ГПа практически не претерпевают каких-либо значительных изменений, оставаясь в достаточно узком диапазоне значений в 16.2–16.4%. В тоже время контакты H/C в указанном диапазоне увеличивают свой парциальный вклад с 27.9 до 29.4%, а контакты H/H, наоборот уменьшают свой вклад с 48.8 до 46.8%. Следует отметить, что с увеличением внешнего давления наблюдается закономерное уменьшение суммарной площади граней полиэдров Вороного-Дирихле, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям, с 190.3 до 161.5 Å^2.

Список литературы

[1] Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1058.
[2] Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597.
[3] Zielinski W., Katrusiak´A. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. № 2. P. 696.

Теоретическое исследование процесса переноса протона в дикатионных состояниях системы аденин-тимин

Гришкова В.М.[1], Скитневская А.Д.[1]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
E-mail: valeria.grishkova48@gmail.com

Воздействие высокоэнергетического излучения на биологические системы вызывает ионизацию внутривалентных орбиталей с образованием возбужденных катион-радикальных состояний, релаксация которых при определенных условиях сопровождается испусканием дополнительного электрона из первоначально ионизированной (Оже-распад), либо из соседней (ICD-распад) молекулы. В результате данных процессов образуются две вакансии, которые в случае ICD распределены по разным фрагментам, а в случае Оже – локализованы на одной из молекул. Образование двух электронных вакансий на одной молекуле обычно приводит к ее фрагментации [1], однако в присутствии окружения альтернативным механизмом релаксации дикатионных состояний может являться перенос протона, в результате которого происходит разделение положительного заряда между исходно ионизованной и одной из соседних молекул, что, в случае биомолекул, предотвращает нежелательную фрагментацию структурных блоков [2]. В нашей работе проведено *ab initio* моделирование связанных с данным процессом сечений ППЭ для водородносвязанной пары аденин-тимин. Рассмотрено две структуры: наиболее термодинамически устойчивая **(AT)** и с ориентацией по типу Уотсон-Крик **(AT-WC)**, которая реализуется в ДНК. Оптимизация геометрий и оценка устойчивости комплексов производились в рамках MP2/aug-cc-pVDZ. Энергии и распределения вакансий в дикатионных состояниях рассчитаны на уровне EOM-DIP-CCSD/cc-pVDZ в программном пакете Q-chem. Используемый подход позволил получить Оже-состояния с двумя вакансиями на аденине; тогда как образование дикатонных состояний, локализованных на тимине, требует энергий выше доступного для расчета диапазона. Показано, что перенос протона от дикатиона аденина к тимину связан с понижением энергии рассматриваемых состояний на 0.63 и 1.20 эВ для **AT** и **AT-WC** соответственно. Таким образом, при двукратной ионизации аденина через локальный Оже-распад возможна релаксация системы посредством межмолекулярного переноса протона. В результате такого процесса образуются два положительно заряженных остатка нуклеиновых оснований и понижается вероятность внутримолекулярной фрагментации аденина, что может выступать в качестве защитного механизма при воздействии ионизирующего излучения на молекулу ДНК.

Исследование выполнено за счет Гос. задания Минобрнауки РФ № FZZE-2024-0002

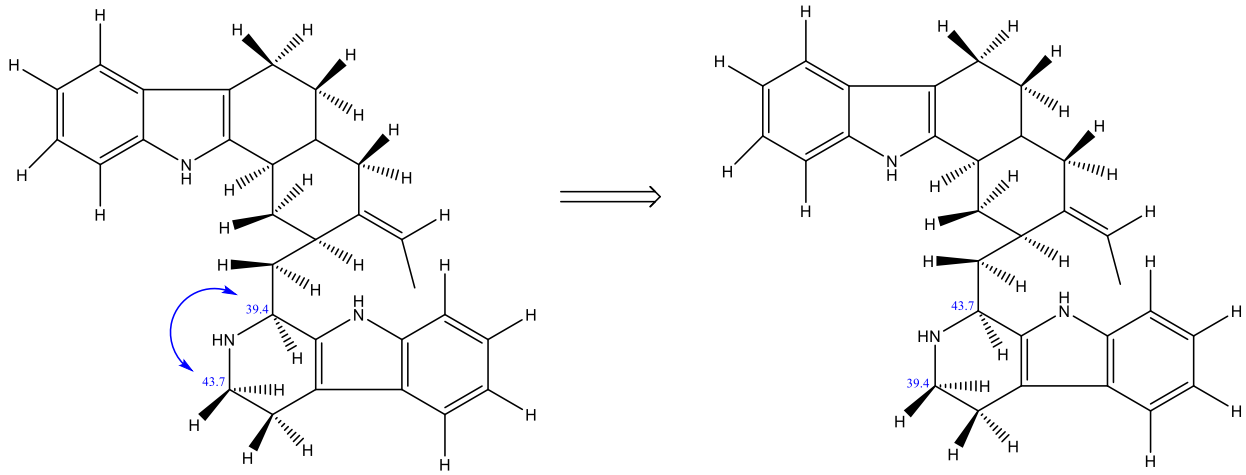
Список литературы

[1] Jahnke T. et al. //Chem. Rev. 2020. Vol. 120, №. 20, P. 11295-11369.
[2] Xu S. et al. //Angew. Chem Int. Ed. 2018. Vol. 57, №. 52, P. 17023-17027.

Стереохимическое исследование бисиндольных алкалоидов типа *Strychnos-Strychnos* методами квантовой химии

Григорьев Д.А.[1], Семенов В.А.[1], Кривдин Л.Б.[1]
[1] *Иркутский Институт Химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*
E-mail: gridi@irioch.irk.ru

Выделение новых природных соединений из растений, представляет собой важное направление исследований в области химии и фармакологии. Ключевым этапом в этом процессе является точная стереохимическая идентификация соединений, поскольку ошибки в установлении абсолютной конфигурации могут привести к неверным выводам об их биологической активности. В данной работе акцентировано внимание на асимметрически-насыщенных структурах, для которых разработана методология, позволяющая проводить детальное структурное исследование.

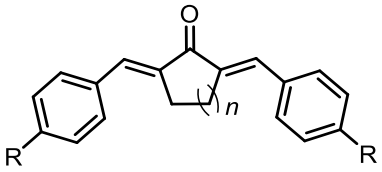


Проведенные квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{1}H и ^{13}C на уровне PBE0/pcS-2//augpcS-2, касаются стереоизомеров бисиндольных алкалоидов типа *Strychnos-Strychnos*, известных своими противораковыми и противопротозойными свойствами. Настоящая работа ставит целью восполнить пробелы в отношении стереохимических аспектов исследуемых алкалоидов, что, безусловно, повысит точность исследований и ускорит процессы разработки новых медицинских препаратов на их основе. В результате проведенного исследования были предложены критические уточнения и переотнесения спектральных сигналов ЯМР, а также добавлены недостающие данные, что значительно улучшило точность анализа.

Молекулярная фотоника кросс-сопряженных диенонов на основе циклоалканонов

Гутров В.Н.[1], Захарова Г.В.[1], Фомина М.В.[1], Чибисов А.К.[1], Громов С.П.[1,2]
[1]*НИЦ Курчатовский институт, Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», Центр фотохимии, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: vngutrov@gmail.com

В настоящее время кросс-сопряженные диеноны привлекают внимание широкими возможностями применения, прежде всего в биологии и медицине [1]. Важным свойством данного класса соединений является их способность участвовать в реакциях [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) [2]. Возможностью протекания ФЦП и стереоселективностью реакции можно управлять с помощью супрамолекулярной предорганизации двойных связей для создания определенной геометрии димера. Понимание фотохимических превращений в кросс-сопряженных диенонах требует детального исследования их свойств. В настоящей работе приведены результаты исследований молекулярной фотоники диенонов с различными заместителями и размерами центрального цикла. (n = 0 – 2).



R = NEt_2; аза-18-краун-6-эфирный остаток
n = 0 – 2

Обнаружено, что при лазерном импульсном возбуждении диеноны способны к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, а также выступают в качестве доноров и акцепторов триплетной энергии в реакциях триплет-триплетного переноса энергии. Показано влияние введения краун-эфирных остатков на спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические свойства диенонов. Установлено образование катион- и анион-радикалов диенонов в присутствии экзогенных доноров и акцепторов электрона в результате фотоиндуцированного переноса электрона. Обнаружены стабильные фотоизомеры диенонов, проявляющие фотохромные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20016)

Список литературы

[1] Zou Q., Zhao H., Zhao Y., Fang Y., Chen D., Ren J., Wang X., Wang Y., Gu Y., Wu. F. // J. of Med. Chem. 2015. T. 58. P. 7949-7958.
[2] Ovchinnikova I.G., Nukilov D.K., Bartashevich E.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Druzhinin A.V., Fedorova O.V., Rusinov G.L., Charushin V.N. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 824-840.

Квантово-химическое моделирование механизма эндо/экзо изомеризации тетрагидродициклопентадиена в присутствии $AlCl_3$

Донценко Н.А., Шамсиев Р.С.
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: dontsenko@mirea.ru

Продуктами гидрирования дициклопентадиена (DCPD) являются экзо- и эндо-изомеры тетрагидродициклопентадиена (THDCPD). В то время как экзо-THDCPD является основным компонентом авиационного топлива JP-10, эндо-изомер имеет более высокую температуру плавления, и поэтому непригоден в качестве топлива при низких температурах [1]. Напрямую получать экзо-THDCPD гидрированием экзо-изомера DCPD не представляется возможным, так как DCPD преимущественно состоит из эндо-изомера. В связи с этим необходимо проводить каталитическую изомеризацию эндо-THDCPD в экзо-THDCPD. Одним из наиболее активных катализаторов данной изомеризации является $AlCl_3$ [1, 2]. В настоящей работе проведено теоретическое моделирование механизма реакции эндо/экзо изомеризации THDCPD в присутствии $AlCl_3$.

Из литературных данных [3] следует, что эндо/экзо изомеризация THDCPD в присутствии кислот Льюиса протекает через образование карбокатиона с последующей его [1,2]-сигматропной перегруппировкой. Наши расчеты позволяют выделить 3 стадии процесса:

1. Перенос гидрид-иона от атома C8 эндо-THDCPD к $AlCl_3$. При этом возможно участие как экзо-H, так и эндо-H.
2. [1,2]-Сигматропная перегруппировка карбокатиона.
3. Перенос гидрид-иона от частицы $[AlHCl_3]^-$ к карбокатиону и регенерация катализатора.

Выявлено, что наиболее медленной является стадия отщепления гидрид-иона: $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 65.5 и 68.1 ккал/моль в случае участия экзо- и эндо-атома H, соответственно. Учёт влияния растворителя (на примере CCl_4 и CH_2Cl_2) в рамках континуальной модели приводит к понижению энергии Гиббса активации до 57.4 и 50.1 ккал/моль соответственно.

Список литературы

[1] Khan A., Ali S.S., Chodimella V.P., Farooqui S.A., Anand M., Sinha A.K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. Т. 60. С. 1977-1988.
[2] Schleger P.R., Donaldson M., Nicholas R.D., Cupas C. // Organic Synthesis. 1962. Т. 42. С. 8-10.
[3] Engler E.M., Farcasiu M., Sevin A., Cense J.M., Schleyer P.V.R. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Т. 95. С. 5769-5771.

Влияние структурных и сольватационных факторов на спектральные, генерационные свойства и агрегационное поведение дийодированного 1,3,5,7-тетраметил-BODIPY и его *мезо*-замещенных аналогов

Еремеева Ю.В., Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: yulya.khrushkova.99@mail.ru

Одна из проблем здравоохранения в настоящее время связана с лечением инфекций, вызываемых патогенными микроорганизмами, устойчивыми ко многим антимикробным препаратам. Поэтому поиск эффективных стратегий лечения и разработка новых подходов к созданию универсальных антисептиков остается актуальной задачей для медицины.

В докладе будут представлены результаты сравнительного анализа влияния йодирования, *мезо*-замещения на спектральные, генерационные свойства и агрегацию BODIPY люминофоров (рис. 1) в органических и водно-органических средах.

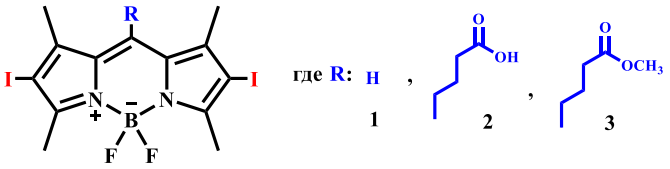


Рис. 1. Молекулярные структуры дийодзамещенных BODIPY **1**–**3**

Все изученные соединения **1**–**3** наделены интенсивными хромофорными свойствами (lgε~4.61–5.03 при λ_{max}^{abs}=529–546 нм). Эффект «тяжелого атома» проявляется в красном сдвиге максимума полос поглощения и испускания (до 36 и 44 нм, соответственно), а также в тушении флуоресценции (φ_{fl} ~1–7%) по сравнению с алкилзамещенными аналогами (φ_{fl} ~80–99%). При переходе от неполярных сред (циклогексан, толуол) к полярным (ДМФА, ДМСО) квантовый выход флуоресценции близок к нулю вследствие, установленной по результатам DFT анализа, реализации ICT механизма. Преимуществом полученных дийодзамещенных BODIPY **1**–**3** является их высокая эффективность генерировать синглетный кислород (Φ_{Δ} ~78–98%) в различных по природе растворителях. Введение карбоксильного или эфирного заместителей в *мезо*-спейсер BODIPY существенно препятствует протеканию агрегационных процессов, улучшая растворимость дийодзамещенных люминофоров, что способствует сохранению характеристик флуоресценции в водно-органических средах. Следует отметить, что наличие атомов йода в пиррольных кольцах и протяженного эфирного заместителя в *мезо*-позиции BODIPY увеличивает до ~1.4 раз сродство фотосенсибилизаторов **1**–**3** к гидрофобным биоструктурам по сравнению с алкилзамещенными аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00006 (https://www.rscf.ru/project/24-73-00006/).

Новые оптические сенсоры триазинов на основе конъюгатов бор(III)дипиррометената с меламином и циануровой кислотой

Калягин А.А.[1], Антина Е.В.[1], Калинкина В.А.[1], Финогенов Д.Н.[2], Гончаренко А.А.[2]

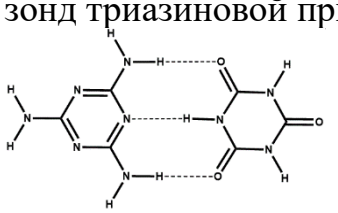
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

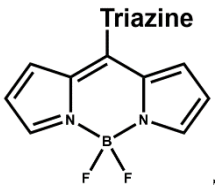
E-mail: gasel.93@mail.ru

За последние годы зарегистрировано несколько вспышек массовых отравлений людей и животных пищевыми продуктами и кормами, содержащими меламин, длительное поступление которого в организм вызывает злокачественные заболевания, образование камней в мочевыводящей системе. Так скандал с китайскими детскими молочными продуктами (2008 г.), в которые меламин вводился с целью повышения измеряемой по содержанию азота концентрации белка, привел к отравлению около 300 тысяч детей. Исследования кормов для домашних животных привели к выводу, что сочетание меламина и циануровой кислоты в рационе приводит к острой почечной недостаточности. Необходимость выявления меламина и родственных ему соединений в кормах, молоке и других пищевых продуктах привела к поиску современных методов их обнаружения и количественного определения. Известные методы анализа триазинов с использованием жидкостной, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и др. – обладают предельной точностью, но нуждаются в дорогостоящем оборудовании и многоступенчатых этапах пробоподготовки.

Предложенная нами методология не требует предварительной пробоподготовки и основана на спектрофлуориметрическом определении триазинов по оптическому отклику реакции сенсора с аналитом. Аналитическая реакция основана на образовании цианурата меланина (рис. 1а). В качестве сенсора предложены конъюгаты, включающие сигнальную группу – люминесцентный краситель бор(III)дипиррометенат (BODIPY) и химически активный зонд триазиновой природы (рис. 1б).



а



б

Рис. 1.

В докладе обсуждается методология синтеза конъюгатов BODIPY/Триазин, результаты исследования сенсорных оптических сигналов и механизмов аналитических реакций детектирования потенциально опасных производных триазинов в растворах, продуктах питания и бытовых водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (проект № 24-73-00309).

Пленкообразование *н*-спиртов на графеновой поверхности. Квантово-химический подход

Карташинская Е.С. [1,2], Чердакли Ю.П. [1]
[1]*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия*
[2]*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Россия*
E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

Исследование адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) на твердых поверхностях актуально в связи с развитием технологии получения двумерных композитов на основе графена, оксида графена и других 2D-материалов. В данной работе приведено квантово-химическое описание термодинамических и структурных параметров образования адсорбционных слоев *н*-спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ (n = 6−14) на графеноподобной поверхности, моделью которой служит трициркумкоронен. Расчеты энтальпии, энтропии и энергии Гиббса связывания мономеров и димеров спиртов с полиароматическим углеводородом (ПАУ) выполнены в рамках полуэмпирического метода PM6-DH2 в программном комплексе Mopac2016.

Показано, что межмолекулярные взаимодействия концевых фрагментов ПАВ носят дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса ассоциации спиртов при формировании монослоя на поверхности ПАУ, равно как и реализующиеся невыгодные CH···HC-взаимодействия «е»-типа между углеводородными цепями. Тем не менее они компенсируется энергетически предпочтительными взаимодействиями спирт-ПАУ. Разные по знаку вклады взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбент-адсорбент приводят к существованию пороговой длины цепи спиртов, начиная с которой эти соединения способны к образованию кристаллических монослоев на графеноподобных поверхностях. Порог кластеризации *н*-спиртов на поверхности графена при 298 К составил 10 углеродных атомов, что согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными сканирующей туннельной микроскопии и рентгеновской дифракции [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (бюджетная тема FRES-2023-0006).

Список литературы

[1] Morishige K., Takami Y., Yokota Y. // Phys. Rev. B. 1993. T. 48. C. 8277-8281.
[2] Morishige K., Kato T. // J. Chem. Phys. 1999. T. 111. C. 7095-7102.

Супрамолекулярная сборка комплексов родия(I) с 1,4-дийодтетрафторбензолом за счет галогенных связей и π-стэкинга

Катленок Е.А. [1], Вахрушев А.Ю. [2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: 195.08pt@gmail.com

В данной работе проведена сокристаллизация биядерных циклооктадиеновых комплексов Rh(I) $[Rh(COD)(\mu\text{-Ch}\wedge N)]_2$ (где Ch = сера, селен; HCh^N = 2-меркаптопиридин и 2-селенопиридин; COD = 1,5-циклооктадиен) с донором галогенных связей - 1,4-дийодтетрафторбензолом. [1] Это позволило получить новые изоструктурные супрамолекулярные системы, образованные за счет σ-дырочных и π-π взаимодействий. Анализ РСА данных показывает, что супрамолекулярная структура полученных аддуктов характеризуется уникальным пространственным строением, формируемым двумя ключевыми типами межмолекулярных взаимодействий: галогенными связями I···[Ch]−M и π-π-стэкингом между кольцами 1,4-дийодтетрафторбензола. В результате этих межмолекулярных взаимодействий образуется протяженный канал с особой структурной организацией. Расчеты с использованием DFT и дополнительных методов (QTAIM, IGMH, ELF, CDF) показали, что галогенная связь I···[Ch]−M с энергией около −15 ккал/моль формируется за счет электростатических, дисперсионных взаимодействий и орбитальных взаимодействий LP(Ch) → σ*(I−C), что придает связи ковалентный характер.

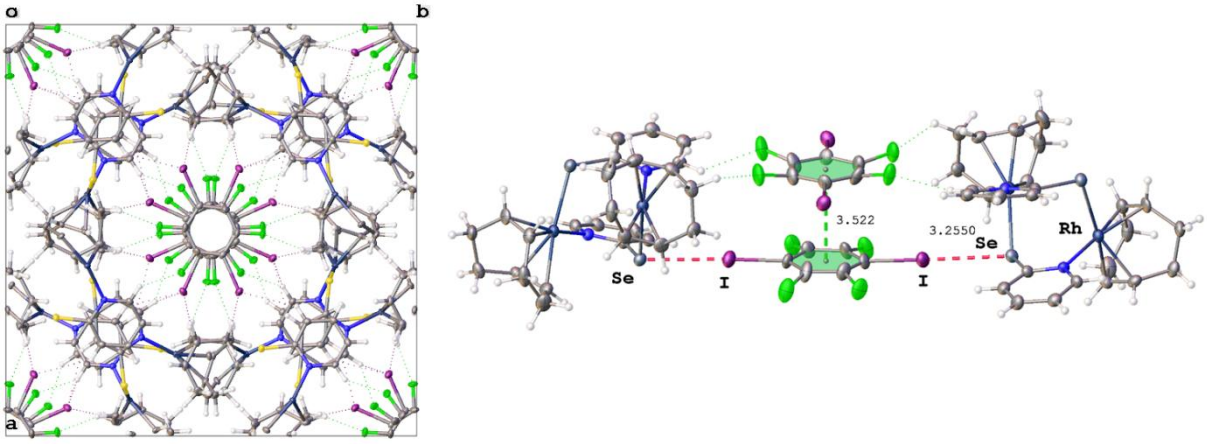


Рис.1 Супрамолекулярная структура аддукта Rh(I) с 1,4- дийодтетрафторбензолом

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00056 и № 23-73-01074).

Список литературы:

[1] Katlenok, E. A.; Baykov, S. V.; Semenov, A. V.; Suslonov, V. V.; Kukushkin, V. Y. // Cryst. Growth Des. 2024, 24, 16, 6809–6818

Квантово-химическое изучение поведения иминильных радикалов в присутствии ионов церия и марганца

Кликушин А.С.[1,2], Доронин М.М.[1], Мулина О.М.[1], Медведев М.Г.[1], Терентьев А.О.[1]
[1] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: alex.klikushin.hcc@gmail.com

Одноэлектронные окислители нашли широкое применение в органическом синтезе для генерации радикалов. Ярким примером таких окислителей являются соединения переходных металлов в высоких степенях окисления (Mn^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+3}, Cu^{+2}, Ag^{+}). Немалую роль в синтезе имеют и окислители на основе f-элементов (Eu^{+3}, Ce^{+4}). Удобство использования диктуется тем, что, изменяя координационное окружение металла можно достичь необходимых значений окислительно-восстановительных потенциалов, что позволяет достичь контроля над протеканием химического процесса.

Недавно коллеги из лаборатории исследования гомолитических реакций изучая реакцию между фенильсульфинатом натрия и (1-азидовинил)бензола обнаружили, что при использовании церий аммоний нитрата в качестве одноэлектронного окислителя образуется симметричный азин, когда как при использовании триацетата марганца образуется (Z)-1-фенил-2-(фенилсульфонил)этен-1-амин (см. схему 1). Настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию, с использованием формализма теории функционала плотности, механизмов образования отличных продуктов. В процессе работы было обнаружено, что промежуточный N-центрированный радикал способен на координацию и восстановление марганца обратно до степени окисления +3.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», http://ckp.nrcki.ru/.

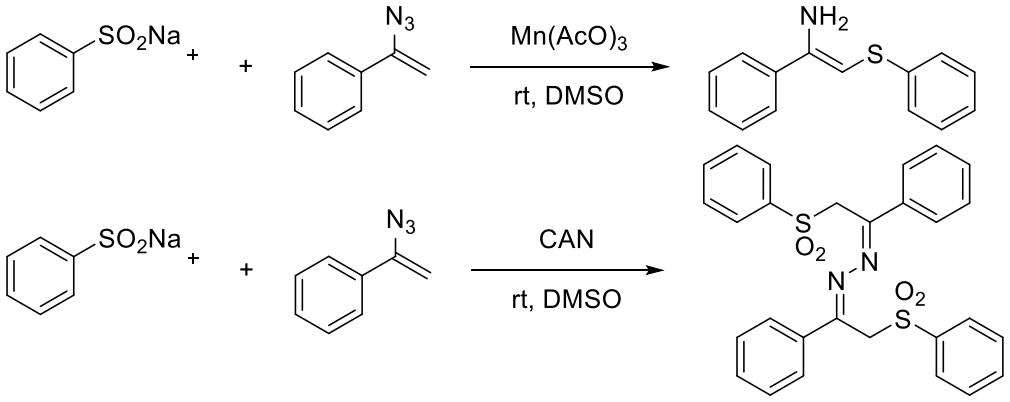


Схема 1. Образующиеся продукты при использовании триацетата марганца и церий аммоний нитрата в качестве одноэлектронных окислителей.

Теоретическое исследование образования керамики из гексагонального нитрида бора

Коровина А.В.[1], Квашнин Д.Г.[1]
[1] *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
E-mail: KorovinaNastya99@gmail.ru

Керамические материалы широко используются благодаря их высокой термостойкости, превосходной твердости, отличной износостойкости и коррозионной стойкости, электрической изоляции и т.д. [1], однако этот материал довольно хрупкий, из-за этого керамика способна выдерживать не более 1% низких деформационных напряжений.

В свою очередь гексагональный нитрид бора обладает и прочностью, и достаточной гибкостью, однако его трудно спекать/спрессовать в многослойный керамический материал. Недавно было также предложено несколько неклассических технологий, которые позволили добиться значительного прогресса в производстве объемных материалов из h-BN [2]. Однако по-прежнему сложно получить h-BN с высокой механической прочностью и гибкостью с помощью хорошо зарекомендовавших себя промышленных технологий.

В этой работе были предсказаны возможные структуры керамики, полученной из гексагонального нитрида бора при помощи горячего прессования с добавлением щелочи (гидроксида натрия). Результаты показывают улучшение механических свойств (прочности в 3-5 раз и гибкости в 5-10 раз) по сравнению с существующими керамическими материалами на основе нитрида бора.

Список литературы

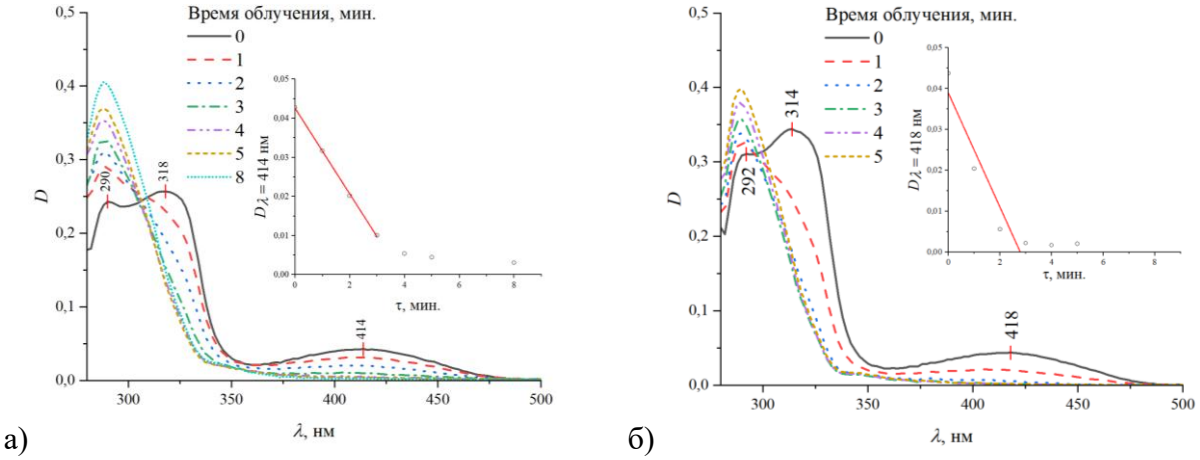
[1] J. Zhang, G. Liu, W. Cui, Y. Ge, S. Du, Y. Gao, Y. Zhang, F. Li, Z. Chen, S. Du, K. Chen // Science, 2022, 378, 3712014.
[2] 2. J. Zhu, F. Li, Y. Hou, H. Li, D. Xu, J. Tan, J. Du, S. Wang, Z. Liu, H. Wu, F. Wang, Y. Su, H.-M. Cheng // Nat. Mater., 2024, 23, 604.

Кинетика фотодеградации конденсированных пиридинов

Костенко Д.В., Тихий А.А.
Луганский государственный педагогический университет,
Луганск, Россия
E-mail: daniilvyko200027@mail.ru

Исследована кинетика фотодеградации 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклогепта[*c*]пиридин-3-илиден)малононитрила **1** и 2-(1,6-диметил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2*H*)-илиден)малонитрила **2**, которые были предоставлены авторами работы [1]. Измерения проводились в тетрагидрофуране (ч.д.а.), при концентрации порядка $1 \cdot 10^{-5}$ М. Спектры оптического поглощения получены на спектрофотометре Альтаит-300УФ с модифицированной системой управления, а флуоресценции – с помощью спектрометра Hopoocolor HPCS-320. Облучение проводилось светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны излучения 395 нм. Свет с той же длиной волны использовался и для возбуждения флуоресценции.

Оба вещества имеют широкую полосу флуоресценции в диапазоне от 430 до 600 нм с максимумом при 480 нм, а их спектры оптического поглощения имеют максимумы при 290, 316 и 416 нанометрах (рис. 1). В результате облучения происходит рост интенсивности поглощения D на длине волны $\lambda = 290$ нм и падение на длинах волн 316 и 416 нм. Аппроксимация зависимости кинетическим уравнением нулевого порядка даёт константу скорости $4 \cdot 10^{-8}$ М·с для соединения **1** и $1 \cdot 10^{-6}$ М·с для соединения **2**. Аналогично убывает и интенсивность флуоресценции.



а) б)

Рис. 1. Эволюция спектров оптического поглощения соединений 1 (а) и 2 (б) под действием ультрафиолетового излучения.

Список литературы

[1] Дяченко И.В., Дяченко В.Д. // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. С. 1735–1754.

Синтез и исследование физико-химических и биологических свойств производных BODIPY

Крестова А.Н.[1], Ксенофонтова К.В.[1,2], Кернер А.А.[1], Молчанов Е.Е.[1,2], Борисовская Е.П.[1]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[2]*Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия*

E-mail: krestova.isuct@gmail.com

Борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY) обладают высокой термо-, фото- и хемостойкостью, большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции, относительно небольшими стоксовыми сдвигами, узкими полосами возбуждения и испускания и, кроме того, отличаются легкостью химической модификации. Все это открывает огромные возможности для синтеза новых флуоресцентных соединений с заранее заданными свойствами.

Нами были синтезированы и охарактеризованы четыре производных BODIPY (см. рисунок 1) – pP-BODIPY и oP-BODIPY с σ-донорными пиридиновыми заместителями в μ-положении и их комплексы с противоопухолевым препаратом платины цисплатином cisPt-pP-BODIPY и cisPt-oP-BODIPY. Были исследованы спектральные свойства синтезированных соединений как в свободном виде в различных водных и неводных средах, так и при прямом облучении белым светом в атмосфере газов различной природы. Были оценены цитостатические свойства объектов исследования по отношению к ряду опухолевых и неопухолевых клеточных линий.

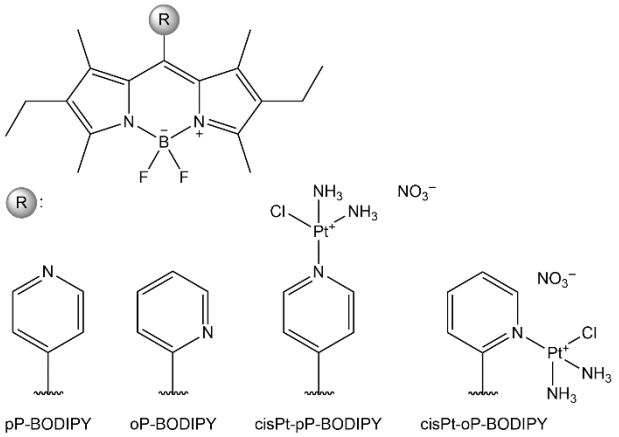


Рис.1 Объекты исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ChemPredictor – web-сервис для применения методов машинного обучения в прогнозировании физико-химических свойств соединений

Ксенофонтов А.А., Бочаров П.С.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: ivalex.09@mail.ru

Алгоритмы машинного обучения (ML) в настоящее время все больше интегрируются в классические подходы интерпретации и прогнозирования физико-химических свойств различных соединений. На фоне этого общедоступные сервисы, позволяющие пользователям применять обученные модели ML для прогнозирования свойств целевых соединений, вызывают интерес.

В рамках доклада будет представлен функционал созданного нами общедоступного web-сервиса ChemPredictor (http://chem-predictor.isc-ras.ru/), позволяющего прогнозировать физико-химические свойства соединений различных классов и параметры реакций (Рис. 1).

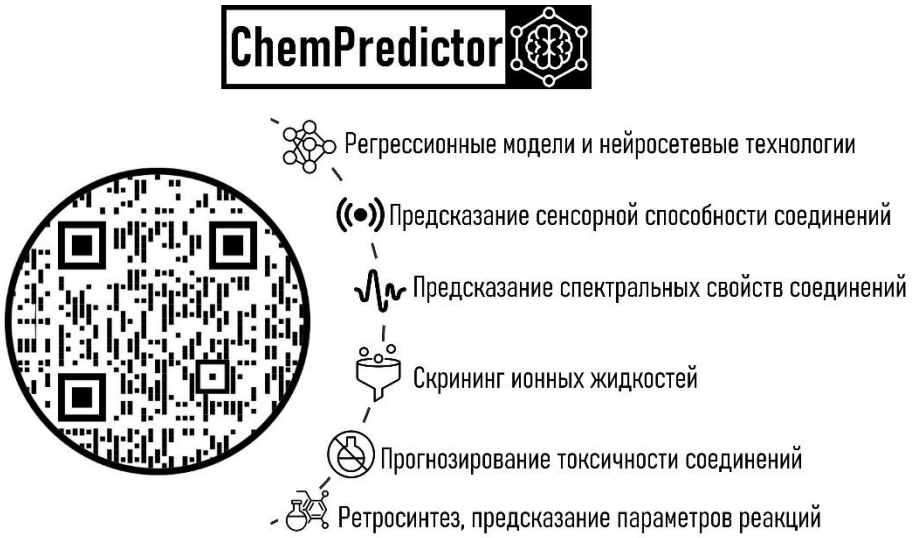


Рис. 1. Функционал ChemPredictor (QR-код на Главную страницу ChemPredictor)

На примере моделей для прогнозирования ряда спектральных характеристик (положение максимума поглощения, значение молярного коэффициента поглощения) красителей различной природы будет рассмотрена логика обучения, точность, и валидация моделей. Кроме того, будет проведено сопоставление качества и времени прогнозирования приведенных выше спектральных характеристик при помощи обученной модели и широко используемого для подобных задач подхода DFT.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00006, https://www.rscf.ru/project/24-73-00006/).

Фотофизика тетрагидробиоптерина на фемтосекундной шкале времени

Кубенко В.Г., Буглак А.А., Кононов А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: varvara.kubenko@mail.ru

Птерины – низкомолекулярные гетероциклические соединения, широко распространенные в живых организмах. Обычно они имеют три окислительно-восстановительных состояния (окисленные птерины, дигидроптерины и тетрагидроптерины). Одним из наиболее известных представителей тетрагидроптеринов является тетрагидробиоптерин (H_4Бип) – важнейший кофактор ряда ферментов (гидроксилаз ароматических аминокислот, таких как фенилаланин, триптофан, тирозин, а также алкилглицеролмонооксигеназы и NO-синтаз). В связи с этим его биофизика и биохимия вызывают особый интерес.

Настоящее исследование представляет собой комплексный анализ фотоиндуцированных процессов в молекуле H_4Бип. Для изучения динамики электронно-возбужденных состояний H_4Бип мы использовали флуоресцентную спектроскопию с временным разрешением, а также время-разрешенную спектроскопию методом Pump-Probe.

Было обнаружено, что возбужденное состояние H_4Бип имеет время жизни 200 фс. Возбужденные состояния со временем жизни 500 фс и 5 пс скорее всего соответствуют продуктам деградации H_4Бип, образующимся в присутствии молекулярного кислорода. Дальнейший анализ показал, что фотофизика H_4Бип схожа с фотофизикой 7-деазагуанозина.

Результаты приводят к следующим выводам. Во-первых, H_4Бип как кофермент не может участвовать в фоторегуляции метаболических реакций NO-синтазы, тирозиназы и фенилаланингидроксилазы в интервале 0,1-0,5 пс из-за сверхбыстрой внутренней конверсии. Фотохимия H_4Бип должна проходить в большем временном масштабе пикосекунд и наносекунд. Во-вторых, H_4Бип как фоторецепторная молекула может участвовать в фоторецепции UVB. В-третьих, сверхбыстрая динамика возбужденного состояния тетрагидроптеринов может сделать их эффективными фотопротекторами в молекулярной среде без O_2, например, в древних цианобактериях или при деоксигенации водного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-73-10029-П).

Роль конических пересечений в механизме безызлучательной релаксации резонансных электронно-возбужденных состояний анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка

Кулиев Р.Г.[1], Белецан О.Б.[1], Боченкова А.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: kulievr71@mail.ru

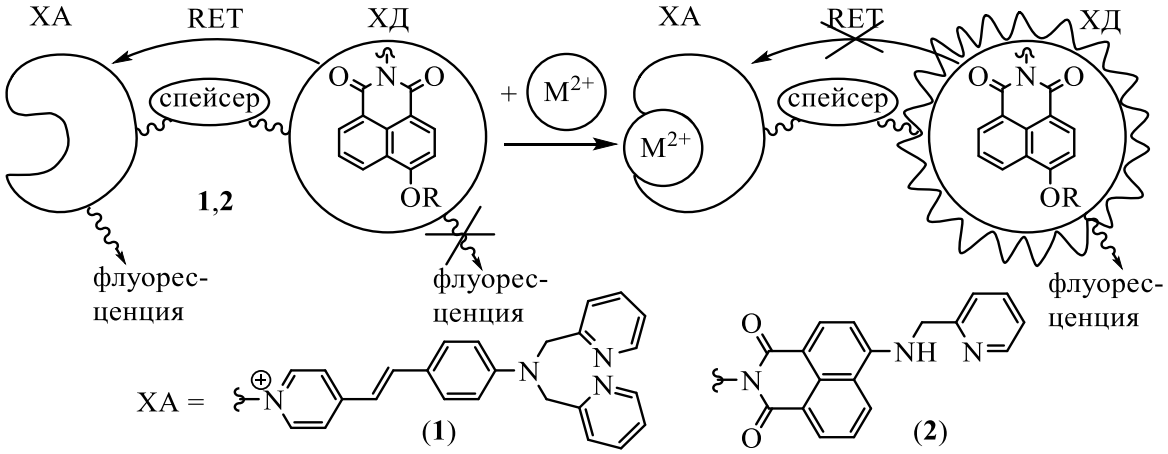
Открытие зеленого флуоресцентного белка (GFP) совершило революцию в области клеточной биологии, позволив исследователям помечать определенные биомолекулы внутри клетки с помощью генетически кодируемых флуоресцентных маркеров. Однако флуоресцентные белки демонстрируют необычное разнообразие в отношении возможных путей релаксации возбужденных состояний при поглощении света в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Помимо флуоресценции наблюдаются каналы безызлучательной релаксации – сверхбыстрая внутренняя конверсия и перенос электрона из возбужденных состояний анионного хромофора в белке на различные молекулы окислителя. Такое разнообразие обусловлено как свойствами самой хромофорной группы, так и влиянием белкового окружения. Целью данной работы является изучение механизмов безызлучательной релаксации из высоколежащих электронно-возбужденных состояний анионного хромофора белка GFP в газовой фазе. Все квантово-химические расчеты проводились с использованием метода XMCQDPT2[5]/SA(5)-CASSCF/(aug)-cc-pVDZ. При возбуждении в УФ диапазоне наиболее вероятным является переход из основного электронного состояния в резонанс формы (S_3) по отношению к основному состоянию радикала (D_0). Распад данного резонансного состояния $S_3 \rightarrow D_0 + e^-$ является одноэлектронным процессом, что должно приводить к малому времени жизни аниона в состоянии S_3. Однако в области вертикального перехода наблюдается квазивырождение этого состояния с резонансом Фешбаха (S_2), распад из которого является медленным двухэлектронным процессом по отношению к открытому каналу $D_0 + e^-$. Вследствие этого наблюдается конкуренция двух быстрых каналов, связанных с отрывом электрона и внутренней конверсией. В работе построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) первых пяти электронных состояний вдоль координаты вращения по двойной связи мостикового фрагмента хромофора. Найден каскад конических пересечений между различными электронно-возбужденными состояниями, а также переходные состояния на пути к ним. Впервые показано, что внутренняя конверсия через каскад конических пересечений, связанная с динамикой ядерной подсистемы, может приводить к сверхбыстрой безызлучательной релаксации анионного хромофора белка GFP в основное состояние, конкурируя с традиционными каналами отрыва и переноса электрона при возбуждении в УФ диапазоне. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00086).

Флуоресцентные RET-сенсоры на катионы меди

Куцевалова У.А.[1,2], Павлова М.А.[2], Панченко П.А.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений РАН им.А.Н.Несмеянова, Москва, Россия*
E-mail: ulianakutsev@yandex.ru

Сенсоры с резонансным переносом энергии (RET) распространены в биологических исследованиях, т.к. сочетают высокий контраст в переключении оптического сигнала и возможность использования рецепторных групп, обратимо связывающих определяемый катион металла [1,2]. Контроль содержания ионов металлов в клетке позволяет изучать процессы организма, а также диагностировать некоторые заболевания.

Молекулы сенсоров **1** и **2** состоят из двух хромофорных фрагментов: в качестве донора энергии (ХД) выступают алкоксипроизводные нафталимида, а в качестве акцепторов (ХА) выступают ICT-хромофоры, содержащие рецепторные пиколиламиновые фрагменты. Компоненты RET пар подбираются таким образом, чтобы спектр флуоресценции ХД перекрывался со спектром поглощения ХА – при таком сочетании фотоактивных компонентов в системе реализуется эффективный резонансный перенос энергии.



Координация рецептора с катионом металла сопровождается гипсохромным сдвигом спектра поглощения ХА, что приводит к уменьшению интеграла перекрывания спектров и вызывает снижение эффективности RET-процесса, сопровождающееся разгоранием флуоресценции хромофора-донора.

Синтез соединений представлен в работе. Изучение комплексообразующих свойств **1** и **2** по отношению к катионам двухвалентных металлов проводилось методами оптической спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10186-П.

Список литературы

[1] Kumar A., Saini M., Mohan B., Kamboj M. // Microchem. J. 2022. 181. 107798
[2] Kumar N., Roopa, Bhalla V., Kumar M. // Coord. Chem. Rev. 2021. 427. 213550

Предсказание стабильности газообразных аддуктов 4-замещенных N-оксидов пиридина и фторида бора (III) по данным газовой электронографии и квантово-химических расчётов

Лебедев И.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: lebedevivan22091997@yandex.ru

Определение молекулярной структуры N-оксидов пиридина и их комплексов может способствовать развитию химии гетероциклических N-оксидов путем точного установления взаимосвязи между структурой и влиянием заместителей на их свойства.

В работе [1] было показано, что увеличение электроноакцепторной способности заместителя приводит к понижению $\Delta_{компл}G°_{298}$ 4-замещенных аддуктов N-оксида пиридина и фторида бора (III) (4-X-PyO-BF_3, рис. 1, а). Позднее с помощью метода газовой электронографии было установлено, что в составе насыщенного пара незамещенного аддукта PyO-BF_3 доминирует молекулярный комплекс (T=448 K, χ(PyO-BF_3) = 95(5) %), что также было подтверждено расчётом равновесного состава газовой фазы (DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ, GAUSSIAN 16) [2].

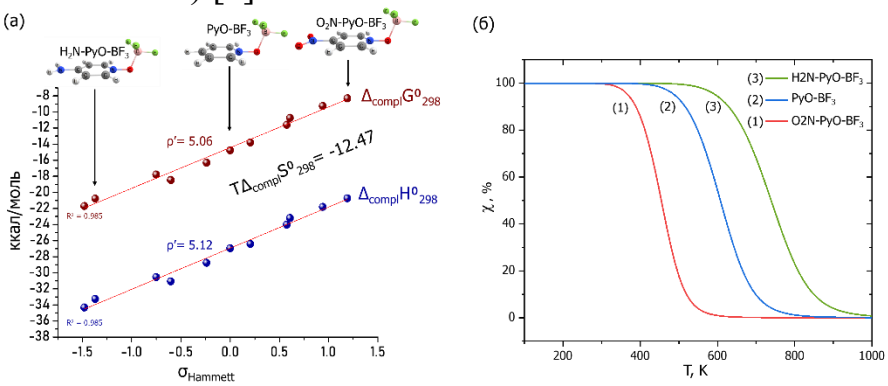


Рис. 1. Корреляция между значениями констант Гамметта ($\sigma_{Hammett}$) и термодинамическими характеристиками комплексообразования аддуктов (а) и рассчитанная температурная зависимость мольной доли (χ, %) H_2N-PyO-BF_3, PyO-BF_3 и O_2N-PyO-BF_3 в газовой фазе (б).

Высокое согласие между экспериментальными и теоретическими данными позволяет предсказывать состав газовой фазы и стабильность газообразных аддуктов 4-замещенных N-оксидов пиридина и фторида бора (III) на основании данных квантово-химических расчетов (рис. 1, б).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00359.

Список литературы

[1] Lebedev I.S., Belova N.V., Viktorchuk N.A., Giricheva N.I. // Computational and Theoretical Chemistry. 2023. Т. 1230. С. 114353.
[2] Lebedev I.S., Belova N.V., Giricheva N.I. Andreev V. P., Sobolev P. S. Girichev, G. V. // Inorganic Chemistry. 2024. Т. 63. №. 35. С. 16451-16460.

Перенос заряда в реакционной системе «анион-радикал нитросоединения – катион»

Левин В.В., Овсянников Д.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
E-mail: cool.v-levin@yandex.ru

Анион-радикалы ароматических соединений достаточно устойчивы из-за делокализации заряда по системе π-связей. Поскольку анион-радикалы обладают и зарядом, и неспаренным электроном, они вступают в реакции, характерные как для анионов, так и для свободных радикалов, в частности, в реакции отрыва водорода от молекулы субстрата.

Были смоделированы реакции взаимодействия анион-радикала 4-нитрометилбензоата с различными катионами. Данные катионы представляют собой положительно заряженные молекулы с лишним протоном в составе.

Было выдвинуто предположение, что в данном случае анион-радикал нитросоединения будет вести себя как типичный радикал, т.е. отрывать атом водорода от молекул субстрата, превращая их в нейтральные молекулы.

В ходе квантово-химических расчётов были рассчитаны длины связей между атомами кислорода и атомом азота нитрогруппы, между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода, оторванным от катиона, угол в нитрогруппе, особое внимание уделялось распределению зарядов и спиновой плотности на соответствующих атомах. Результаты представлены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1. Геометрические параметры 4-нитрометилбензоата в результате реакции с катионами

Катион	B(O – H)	B(N – O)	B(N – O`)	A(O`– N – O)
H_3O^+	0,975	1,385	1,38	113,1
NH_4^+	0,972	1,383	1,379	112,6
$PhNH_3^+$	1,047	1,303	1,415	119,9

Таблица 2. Малликеновские заряды в реакционной системе 4-нитрометилбензоата с катионами

Катион	N	O	O`	X
H_3O^+	0,1410	-0,3501	-0,1972	0,1975
NH_4^+	0,1491	-0,3032	-0,3380	-0,5943
$PhNH_3^+$	-0,173	-0,4671	-0,3846	-0,8559
X = H, N				

Таблица 3. Распределение спиновой плотности в реакционной системе 4-нитрометилбензоата с катионами

Катион	N	O	O`	X
H_3O^+	0,3860	0,3455	0,0705	-0,0007
NH_4^+	0,2913	0,3091	0,0966	-0,0003
$PhNH_3^+$	0,380184	0,358880	0,070321	-0,000637
X = H, N				

Структурные механизмы и термодинамика фазовых переходов в $LiCoO_2$

Лилица Д.С.[1], Баранова С.А.[1], Коморников Н.А.[1], Семченко В.В.[1]
[1]*Южно-Российский государственный университет им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
E-mail: lilitsad@mail.ru

Сложный оксид $LiCoO_2$ используется в качестве катодного материала в химических источниках тока. В этом веществе происходит несколько струтурных превращений, которые, несмотря на многочисленные исследования, не удается интерпретировать в рамках единого подхода. В литературе [1] имеются сведения о трех модификациях $LiCoO_2$: низкотемпературная форма образуется при 400°C и имеет шпинелеподобную структуру (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), высокотемпературная форма образуется при температуре 800°C и имеет слоевую структуру типа α-$NaFeO_2$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) и неустойчивая фаза со структурой поваренной соли. В зависимости от технологии синтеза, температуры, режимов электрохимической эксплуатации изменяется состав и структура фаз этого вещества.

Структуры всех фаз $LiCoO_2$ рассмотрены как результат упорядочения атомов в прафазе со структурой поваренной соли (пространственная группа Fm3m): в позиции 4(а) беспорядочно распределены атомы лития и кобальта, а в позиции 4(в) занимает кислород. Симметрийный анализ известного экспериментального материала позволил установить, что возможными критическими неприводимыми представлениями, индуцирующими все фазовые превращения, являются представления $k_{9\text{-}1}$ и $k_{9\text{-}4}$ группы Fm3m (наименования представлений даны по-Ковалеву: первое число указывает звезду волнового вектора ***к***, второе — номер соответствующего неприводимого представления в пределах этого вектора) [1]. Эти представления связаны внешним автоморфизмом; они генерируют 10 пар низкосимметричных фаз с попарно одинаковыми пространственными группами.

В работе построена фазовая диаграмма на основе теории фазовых переходов второго рода, проведено моделирование структурных механизмов образования низкосимметричных фаз, рассчитаны структуры возможных модификаций $LiCoO_2$.

Список литературы

[1] O. V. Kovalev, Representations of Crystallographic Space Groups. Irreducible Representations, Induced Representations and Co-representations. London: Taylor and Francis; 1993.

Равновесная молекулярная структура 3-циано-4-азидофуроксана

Лобанов Н.В.[1,2], Степанова А.В.[1], Шишков И.Ф.[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия*
E-mail: Lnw94@yandex.ru

Молекула 3-циано-4-азидофуроксана (ЦАзиФО) была исследована с помощью методов квантовой химии. Полученные результаты были сопоставлены с данными газовой электронографии (ГЭ) для близких по строению 3,4-дицианофуроксана и 3-циано-4-аминофуроксана.

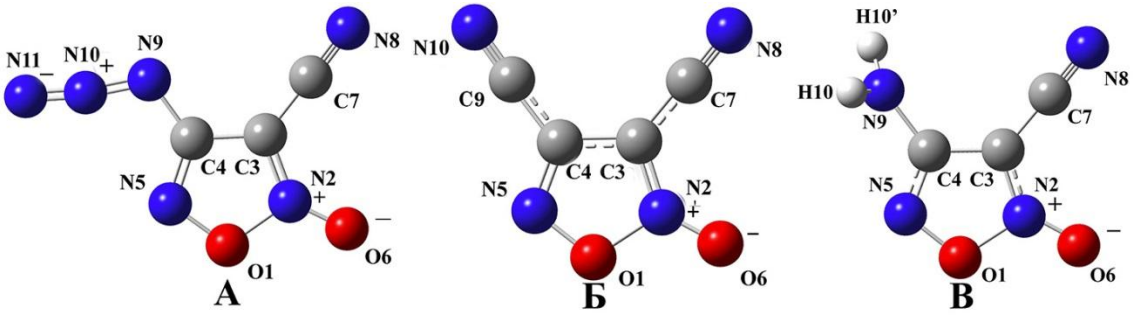


Рис. 1. Молекулы 3-циано-4-азидофуроксана (ЦАзиФО) (А), 3,4-дицианофуроксана (ДЦФО) (Б) и 3-циано-4-аминофуроксана (ЦАФО) (В)

Параметры рассматриваемых связей 3-циано-4-азидофуроксана схожи с таковыми у 3,4-дицианофуроксана и 3-циано-4-аминофуроксана. Однако наблюдается существенное расхождение некоторых приведенных параметров с данными, полученными с помощью метода газовой электронографии.

Таблица 1. Сравнение длин связей 3-циано-4-азидофуроксана, 3,4-дицианофуроксана и 3-циано-4-аминофуроксана

	ЦАзиФО				ДЦФО	ЦАФО
	PBE0/6-31G(d,p)	PBE0/cc-pVTZ	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/cc-pVTZ	ГЭ[1]	ГЭ[2]
r_e(O1–N5)	1.358	1.355	1.373	1.375	1.367(5)	1.390(3)
r_e(C7≡N8)	1.160	1.150	1.164	1.152	1.164(3)	1.153(3)
r_e(N2–O6)	1.201	1.194	1.209	1.200	1.199(4)	1.207(3)
r_e(C3–C7)	1.405	1.401	1.409	1.404	1.399(2)	1.403(2)

Длины связей даны в Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 121031300090-2).

Список литературы

[1] Kolesnikova I.N., Kolesnikov S.V., Lobanov N.V., Sharanov P.Yu., Larin A.A., Teslenko F.E., Fershtat L.L., Shishkov I.F. // Chemical Physics Letters. 2023. Vol. 829. P. 140770.

[2] Lobanov N.V., Rykov A.N., Stepanova A.V., Larin A.A., Fershtat L.L., Shishkov I.F. // Journal of structural chemistry. 2024. Vol. 65. №8. P. 1603-1611.

Молекулярный дизайн химических соединений, обладающих антибактериальной активностью в отношении лекарственно-устойчивых штаммов *Mycobacterium tuberculosis*

Логинова С.М.[1], Широкова Е.А.[1], Радченко Е.В.[2], Игнатов С.К.[1], Палюлин В.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: *cv.log.1503@gmail.com*

Туберкулез — тяжелое заболевание, вызываемое бактериальным агентом *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb). Это одно из наиболее опасных заболеваний, являющееся ведущей причиной смертности в мире от одного возбудителя. Особенно опасно появление штаммов Mtb с лекарственной устойчивостью к известным антибиотикам, что требует срочного создания новых антибактериальных препаратов. Целью настоящей работы является поиск новых химических соединений, потенциально обладающих антибактериальной активностью в отношении лекарственно-устойчивых форм Mtb, путем молекулярного моделирования. В качестве белка-мишени был выбран белок Mtb AAC2'-Ic (аминогликозид-2'-N-ацетилтрансфераза). Эта относительно новая мишень, которая в настоящее время слабо изучена. Данный белок отсутствует в организме человека, а в Mtb инактивирует антибиотики класса аминогликозидов. В Mtb он существует в форме димера, поэтому в ходе исследования были рассмотрены как мономерная, так и димерная формы. Набор лигандов-блокаторов включал 431220 конформеров 110380 соединений и был сформирован путем скрининга баз данных InterBioScreen с исключением соединений, которые нецелесообразно рассматривать как потенциальные лекарственные препараты. С использованием полученного набора лигандов проводился молекулярный докинг с использованием программы SMINA, часть расчетов проводилась на СК ННГУ «Лобачевский». В результате докинга был сформирован набор молекул-кандидатов, содержащий 1000 соединений. Этот набор был вручную ранжирован с учетом энергии сродства, растворимости, липофильности и возможности проникновения через мембрану Mtb, в результате чего были отобраны 11 соединений-лидеров. Для них проведено моделирование координации с белком методом молекулярной динамики (100 нс) и оценена свободная энергия координации «лиганд-белок» методом MM-PBSA. Для найденных таким образом лучших соединений была проведена дополнительная ручная оптимизация структуры в формате дизайна *de novo*.

Квантовохимическое исследование реакции переноса единичного атома углерода

Ломаев Д.Д.[1,2], Овсянникова Ю.П.[2,3], Скорб Е.В.[4], Медведев М.Г.[2]
[1]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[4]*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: danil.lomaev.2003@yandex.ru

В 2023 году была открыта реакция[1] переноса единичного атома углерода из N-гетероциклического карбена в α,β-ненасыщённый амид, представляющая интерес как возможным практическим применением в органическом синтезе, так и тем, что это первая реакция данного класса с образованием сразу 4 новых связей у переносимого атома углерода.

В рамках данной работы мы подтвердили механизм образования спироциклического интермедиата, а также установили механизм его распада, который не был предложен в оригинальной статье.

Для исследования механизма были проведены квантово-химические расчеты методом DFT. Для определения влияния восстановления ароматичности на протекание стадии S_NAr был использован NICS, проведён анализ NBO для исследования электронных эффектов стабилизации зарядов на стадии разрыва спироцикла. Методом IRI визуализированы невалентные взаимодействия, что позволило лучше понять влияние стерического фактора заместителей в N-гетероциклическом карбене на реакцию. Полученные результаты привели к механизму, показанному на схеме 1.

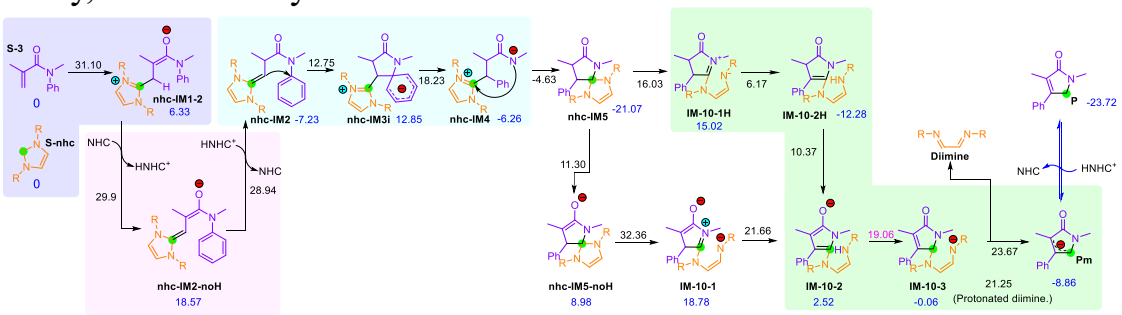


Схема 1. Механизм реакции. R = Me, Cy.

Список литературы

[1] Kamitani M., Nakayasu B., Fujimoto H., Yasui K., Kodama T., Tobisu M. // Science. American Association for the Advancement of Science, 2023. Vol. 379, № 6631. P. 484–488.

Подход к синтезу бисдииминных комплексов Re(I), поглощающих в красной и ближней ИК областях спектра

Мадиева С.Г.[1], Кисель К.С.[1], Шакирова Ю.Р.[1], Туник С.П.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: svetlanamadieva@mail.ru

Дииминные комплексы Re(I) находят широкое применение в различных областях благодаря изобилию фотофизического поведения данных соединений [1]. Особо интересна область применимости комплексов Re(I) в качестве контрастирующих агентов в фотоакустическом имиджинге (ФАИ).

Известно, что на фотофизические свойства комплексов можно оказывать влияние посредством модификации лигандного окружения [2]. Поэтому целью данной работы стали синтез *бис*-карбонильных дииминных комплексов Re(I), исследование влияния лигандного окружения на фотофизические свойства, а также оценка их применимости в ФАИ.

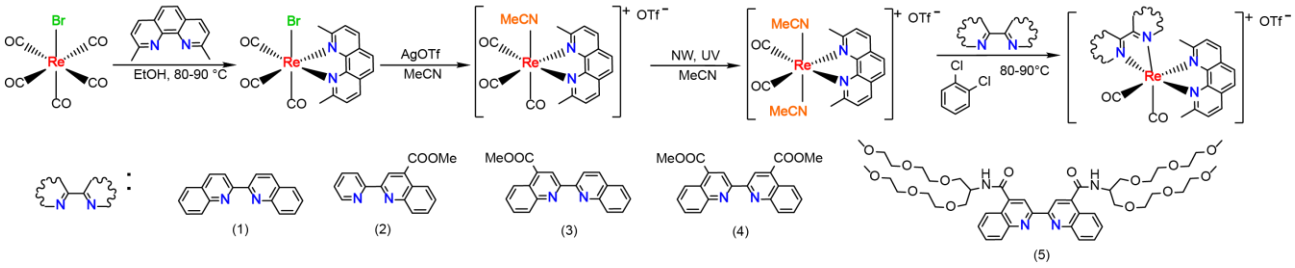


Рис. 1. Схема синтеза бисдииминных комплексов Re(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-20055-П (ID PURE 104586861).

Список литературы

[1] Kisel, K. S., Baigildin, V. A., Mozzhukhina, A. V., Zharskaia, N. A., Silonov, S. A., Shakirova, J. R., & Tunik, S. P. Biocompatible Re-Containing Block Copolymers for Intracellular pH Mapping in the PLIM Mode // Inorganic Chemistry. 2024.
[2] Kumar A., Sun S. S., Lees A. J. Photophysics and photochemistry of organometallic rhenium diimine complexes // Top Organomet Chem. 2010. T. 29.

Фотофизические и фотохимические свойства диродиевого комплекса как перспективного агента в фотохимиотерапии

Мещерякова В.А.[1,2], Кокоренко А.А.[2,3]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: v.meshcheryakova@g.nsu.ru

Традиционные химиотерапевтические препараты, такие как цисплатин, имеют высокий уровень токсичности и низкий терапевтический индекс, что приводит к побочным эффектам и осложнениям [1]. Альтернативным подходом лечения раковых заболеваний является фотодинамическая терапия (ФДТ), в которой используются фотосенсибилизаторы, накапливающиеся в пораженных тканях и, под воздействием света, запускают фотохимические реакции, уничтожающие раковые клетки. Однако ФДТ ограничена необходимостью присутствия растворенного кислорода в тканях, что снижает её эффективность в гипоксичных опухолях.

Фотохимиотерапия (ФХТ), где используются фотопревращения комплексов платиновых металлов, предлагает решение ограничения ФДТ: такие комплексы образуют соединения, аналогичные цисплатину, ингибируя транскрипцию ДНК независимо от кислорода. Особый интерес представляют диродиевые комплексы Rh(II,II)-полипиридил, обладающие двойным цитотоксическим действием: по кислород-зависимому механизму, характерному для ФДТ, и по кислород-независимому механизму, свойственному ФХТ [2].

В данной работе изучались фотофизические и фотохимические свойства диродиевого комплекса $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CCH_3)_2(dppn)_2](O_2CCH_3)$, перспективного для применения в ФХТ [2]. Цель данной работы является изучение первичных фотохимических процессов с использованием стационарных и время-разрешённых методов. Было показано, что в водных растворах первичной реакцией при облучении является замещение ацетат-иона на молекулу воды. При возбуждении комплекс формирует триплетное состояние с временем жизни 7 мкс. Время жизни синглетного кислорода в растворе варьируется от 40 мкс до 180 мкс в зависимости от растворителя.

Список литературы

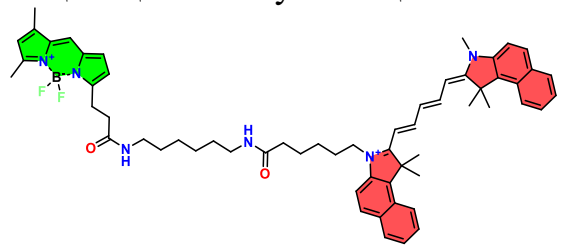
[1] O'Dwyer, P.J.; Stevenson, J.P.; Johnson, S.W. // Cisplatin. Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug. Lippert, B., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, pp. 31-69.
[2] Knoll J.D., Turro C. // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier, 2015. Vol. 282–283. P. 110–126.

Новые двухканальные люминесцентные красители на основе конъюгатов BODIPY-цианин

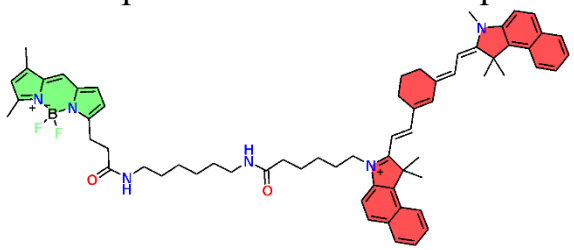
Милошевская О.В.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: miloshevskayaolga@gmail.com

Флуоресцентные красители в настоящее время находят все большее применение в аналитической химии и биомедицине. Одним из наиболее перспективных классов люминофоров является класс бор(III)дипиррометенатов (BODIPY) за счет ценных спектральных свойств, высокой термо- и фотостабильности. Существует множество подходов к модификации молекул BODIPY для предания им практически значимых физико-химических характеристик, включая их конъюгацию с флуоресцентными красителями других классов. Удачным результатом такой конъюгации может стать люминофор с оптимальным сочетанием показателей чувствительности к параметрам сольватирующей среды, генерации активных форм кислорода, поглощения и испускания в удаленных друг от друга областях спектра и других важных свойств исходных компонентов. Конъюгаты, сочетая полезные свойства обоих прекурсоров, становятся способными к выполнению одновременно нескольких функций, что весьма ценно для решения ряда сложных задач в области сенсорики многокомпонентных систем и пр.

В докладе обсуждаются особенности методологии получения, результаты исследования спектральных свойств (табл.1), компьютерного моделирования конъюгатов BODIPY с цианиновыми красителями – BDP-Cy5.5 и BDP-Cy7.5 и перспективы применения полученных конъюгатов в конфокальной флуоресцентной микроскопии как потенциальных флуоресцентных маркеров, поглощающих и испускающих свет в зеленой и красной областях спектра.



BDP-Cy5.5



BDP-Cy7.5

Таблица 1. Фотофизические характеристики конъюгатов в дихлорметане.

Конъюгат	**$\lambda_{abs\ max}$, нм**	**ε, $M^{-1}см^{-1}$**	**$\lambda_{em\ max}$, нм**	**τ, нс**	**QY_{FL}**
BDP-Cy5.5	509/693	34600/128200	515/712	4.40	0.24
BDP-Cy7.5	509/799	33334/157254	514/816	3.92	0.15

Сенсор для детекции триптофана на основе ДНК-аптамера

Михайлец Э.С.[1], Соловьёва Е.В.[1], Буглак А.А.[1], Кононов А.И.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: elinamikhailets@mail.ru

L-триптофан — это незаменимая аминокислота, которая не только служит строительным элементом для синтеза белков, но и является биохимическим предшественником серотонина, мелатонина, ниацина и ауксина, которые играют важную биологическую роль [1]. Хотя естественное содержание L-триптофана в белках относительно невелико (всего 1,13 %), было установлено, что L-триптофан чаще всего встречается в участках связывания белков, рядом с каталитическим центром и в области интерфейса мембранных белков, что указывает на его функциональную значимость [2]. Таким образом, молекулярные лиганды (аптамеры), разработанные для связывания L-триптофана, могут быть полезными инструментами для изучения его биологической роли и белков, связанных с ним.

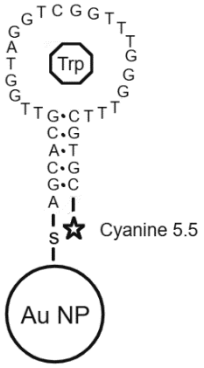


Рис. 1. Модифицированный ДНК-аптамер, связанный с НЧ золота

В работе был использован модифицированный ДНК-аптамер (5'-AGCACGTTGGTTAGGTCAGGTTTGGGTTTCGTGC) (рис. 1), содержащий специфичный сайт связывания с триптофаном, а также тиоловую группу (5'-конец) и краситель Cyanine 5.5 (3'-конец). Раствор аптамера смешивался с раствором цитрат-стабилизированных золотых НЧ (диаметр около 20 нм, без оболочки, отрицательный потенциал поверхности). Последовательное добавление триптофана вызывает эффект тушения флуоресценции, что может объясняться изменением структуры аптамера при связывании с триптофаном и, как следствие, изменением расстояния между поверхностью частиц и красителя. Построение зависимости Штерна-Фольмера позволяет определять концентрацию триптофана в смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10029-П).

Список литературы

[1] Peyrot F., Ducrocg C. // J. Pineal Res. 2008. V. 45. P. 235–246.
[2] Kaneda K., Sekiguchi J. // Nucleic Acids Res. 2006. V. 34. P. 1552–1563.

Механизмы сборки фурана из халкона и ацетилена в суперосновных средах MOR/DMSO (M = Na, K; R = H, tBu) и влияние побочных реакций: квантовохимическое исследование

Парахина П.Б., Манжуева А.А., Орел В.Б.
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
E-mail: user2423@mail.ru

В рамках метода B2PLYP(D2)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* исследованы два механизма сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) и ацетилена в суперосновных средах типа MOR/DMSO (M = Na, K; R = H, tBu) [1]: (I) напрямую из *β*-ацетиленовых енолят-ионов и (II) через стадию их изомеризации в алленовую форму (рис. 1). Оценена возможность гидролиза халкона и его взаимодействия с ацетиленом по реакции Фаворского.

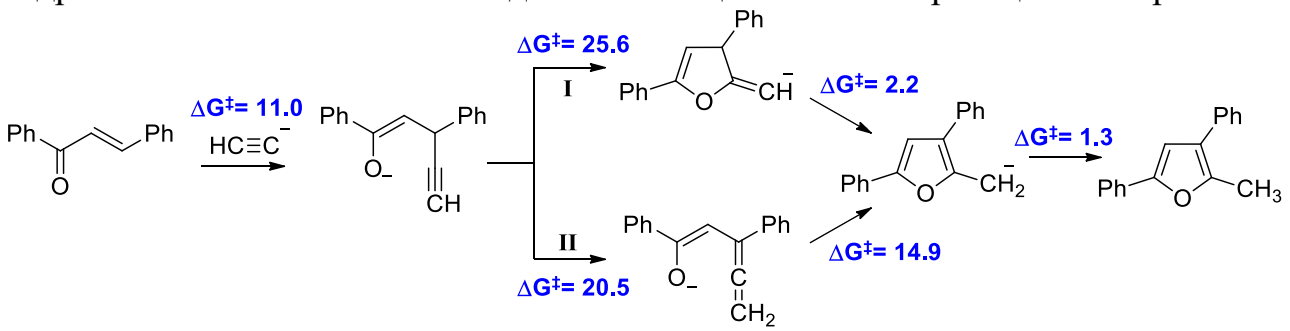


Рис. 1. Сборка фурана (I) напрямую из *β*-ацетиленовых енолят-ионов и (II) через стадию их изомеризации в алленовую форму в присутствии комплекса NaOtBu·4DMSO с указанием активационных барьеров (ккал/моль).

Моделирование всех превращений проводилось в явном присутствии комплексов гидроксидов и *трет*-бутоксидов Na и K с ближайшим сольватным окружением. Сравнение путей сборки фурана в присутствии комплекса NaOtBu·4DMSO показывает, что по первому маршруту лимитирующей стадией является внутримолекулярное *O*-винилирование *β*-ацетиленовых енолят-ионов ($\Delta G^{\ddagger}$ = 25,6 ккал/моль). В то время как алленовый интермедиат циклизуется с существенно меньшим барьером $\Delta G^{\ddagger}$ = 14,9 ккал/моль и лимитирующей стадией оказывается пропин-алленовая изомеризация ($\Delta G^{\ddagger}$ = 20,5 ккал/моль).

Побочные реакция гидролиза халкона и реакция Фаворского являются кинетически более предпочтительными – $\Delta G^{\ddagger}$ = 10,8 ккал/моль и 8,9 ккал/моль, соответственно. При этом продукты гидролиза являются побочными и влияют на выход целевого фурана, но лимитируются количеством примесной воды, а продукты реакции Фаворского (ацетиленовые спирты) будут затруднять первую стадию сборки фуранов. Фактически *β*-ацетиленовый енолят-ион будет образовываться из ацетиленового алкоголята вследствие обратной реакции Фаворского ($\Delta G^{\ddagger}$ = 19,4 ккал/моль). В случае системы NaOH/DMSO это превращение вообще оказывается лимитирующим ($\Delta G^{\ddagger}$ = 24,5 ккал/моль).

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ FZZE-2024-0002.

Список литературы

[1] Trofimov B.A. *et al*. // Asian J. Org. Chem. 2017. Vol. 6, № 6. P. 707–711.

Квантово-химическое моделирование тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента кобальта с витаминами С и B_3

Пирогов М.А., Блинов А.В., Самоволов А.В., Аскерова А.А., Гвозденко А.А.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь
E-mail: pirogov.m.2002@gmail.com

На сегодняшний день проблема дефицита микроэлементов является ключевым фактором роста смертности и заболеваемости у людей. Решением данной проблемы является обогащение продуктов различными добавками с нутриентами [1]. Оптимальными свойствами обладают добавки из хелатных комплексов [2]. В связи с перспективой использования комплексов, целью работы является квантово-химическое моделирование тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента кобальта с витаминами С и B_3.

Квантово-химическое моделирование проводилось в программе IQmol, расчеты проводились в программе QChem с использованием метода HF и базиса 6-31G. Рассматривалось хелатирование атома цинка молекулой витамина B_3 через вторичную аминогруппу и карбоксильную группу, а также с витамином С через различные пары гидроксильных групп. В результате были получены значения полной энергии молекулярного комплекса (Е), энергий высшей заселённой (E_{HOMO}) и низшей свободной (E_{LUMO}) молекулярных орбиталей, химической жёсткости (η), равной половине разницы энергий низшей свободной и высшей заселённой молекулярных орбиталей.

В результате установлено, что данный комплекс является энергетически выгодным (E < -2491,292 ккал/моль) и химически стабильным (0,083 ≤ η ≤ 0,115 эВ). Определено, что наиболее энергетически выгодным (E = -2491,562 ккал/моль) химически стабильным (η = 0,115 эВ) является хелатный комплекс, в котором взаимодействие с витамином С происходит через пару гидроксильных групп, присоединённых к C_2 и C_3 атомам витамина С, а с витамином B_3 через вторичную аминогруппу и карбоксильную группу. Модель данной молекулярной структуры представлена на рисунке 1.

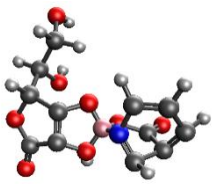


Рис. 1. Модель тройного хелатного комплекса

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-76-10063, https://rscf.ru/project/24-76-10063/

Список литературы

[1] В.Б. Спиричев, В.В. Трихина, В.М. Позняковский // Ползуновский вестник. 2012. № 2/2. С. 9-15.
[2] Sekhon B. S. // Resonance. 2003. Т. 8. №. 7. С. 46-53.

Разработка машиннообучаемого межатомного потенциала Nb-O и его применение для прогноза структуры кластеров Nb_nO_m

Попов И.С., Еняшин А.Н., Валеева А.А.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: popov@ihim.uran.ru

В нашей работе [1] описано создание машиннообучаемого межатомного потенциала (МП) для исследования нестехиометрии, структуры и термодинамической устойчивости наночастиц на диаграмме Nb-O. Для обучения и тестирования МП применялся набор данных, полученных при помощи DFT расчетов в VASP [2]. Набор содержит 4801 конфигурацию, среди которых кластеры Nb_nO_m и кристаллы Nb и NbO. Применялось два подхода к созданию МП: пакет mlip-2 [3], основанный на тензорах моментов, и пакет DeePMD [4], основанный на искусственных нейронных сетях. Результаты тестирования потенциалов представлены на рисунке 1. Потенциалы можно скачать с яндекс диска по адресу https://disk.yandex.ru/d/U9K5MAcHiZv43A. Более подробная информация о создании, тестировании и применении МП совместно с эволюционным алгоритмом для поиска стабильных конфигураций кластеров Nb_nN_m будет представлена на конференции.

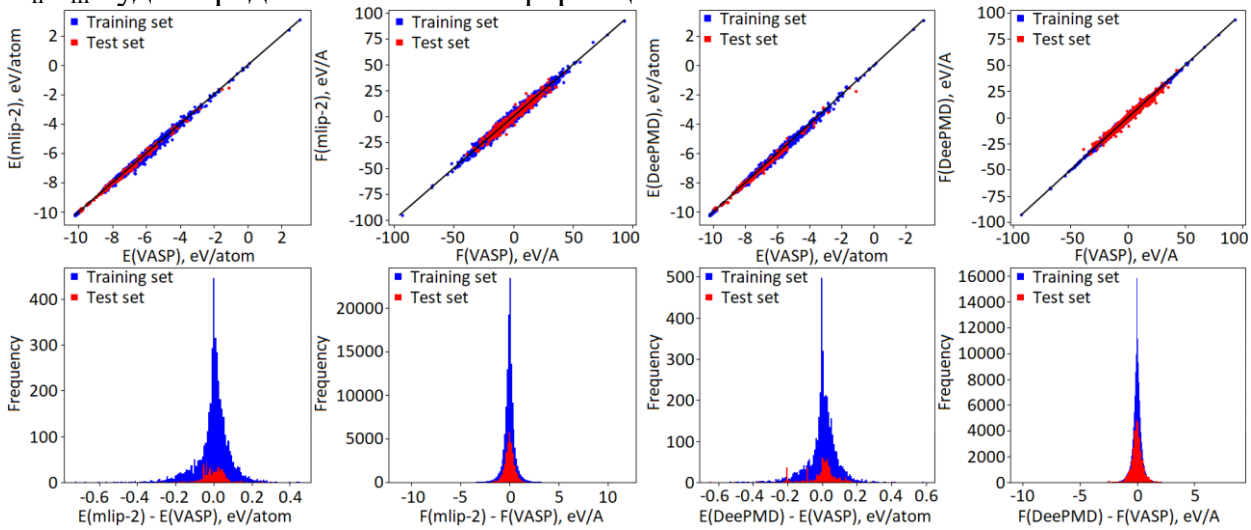


Рис. 1. Сравнение полных энергий наночастиц Nb_nO_m, полученных с использованием МП (mlip-2 или DeePMD) и DFT (VASP).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20012-П, https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Список литературы

[1] Popov I.S., Valeeva A.A, Enyashin A.N. // Chemical Physics. 2024. С. 112533.
[2] Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. Т. 54. С. 11169.
[3] Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V, Shapeev A.V. // Mach. Learn.: Sci. Technol. 2021. Т. 2. С. 025002.
[4] Wang H., Zhang L., Han J., E W. // Comp. Phys. Comm. 2018. Т. 228. С. 178–184.

Роль обратного альфа-эффекта в дестабилизации циклических пероксикатионов

Проломов И.В.[1,2]
[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: ilyavpro@gmail.com

На данный момент известно множество циклических органических пероксидов, обладающих ценными биологическими свойствами: противомалярийной, противораковой или противогрибковой активностью. Понимание механизмов и факторов, контролирующих их сборку, позволит проводить их направленный синтез, поэтому в нашей работе изучается одно из важных стереоэлектронных явлений, необходимое для синтеза новых пероксидов – обратный альфа-эффект. Как показано в исследованиях [1,2], циклические пероксикатионы подвержены большей дестабилизации под влиянием обратного альфа-эффекта по сравнению с их линейными аналогами.

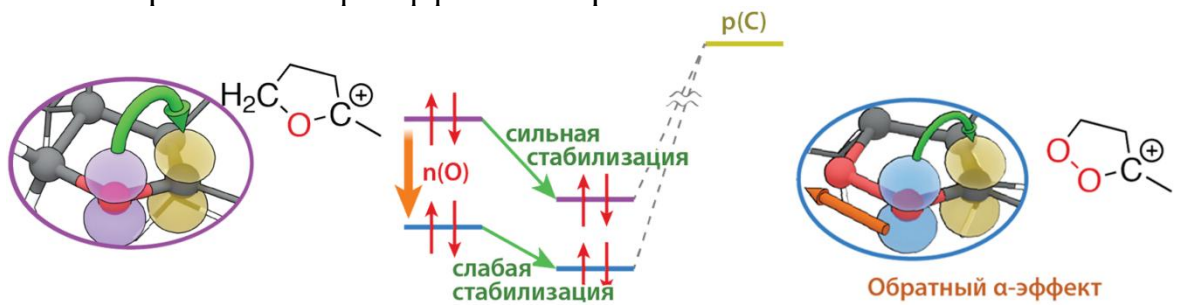


Рис. 1. Обратный альфа-эффект в циклических пероксикатионах.

В данной работе показано, что величина обратного альфа-эффекта зависит от величины торсионного угла C-O-O-C^+ , что объясняет большую стабильность линейных пероксикатионов по сравнению с малыми циклами. Последние вынужденно принимают цис-конфигурацию данного угла, что снижает их стабильность. Было продемонстрировано, что эта закономерность связана с отталкиванием неподелённых электронных пар кислородов в пероксидной группе (эффект соседней неподелённой пары), что приводит к снижению стабильности циклических пероксикатионов.

Список литературы

[1] Juaristi E., Passos Gomes G. dos, Terent'ev A. O., Notario R., Alabugin I. V. // Journal of the American Chemical Society. 2017. Т. 139. С. 10799.
[2] Vil V. A., Barsegyan Y. A., Barsukov D. V., Korlyukov A. A., Alabugin I. V., Terent'ev A. O. // Chemistry – A European Journal. 2019. Т. 25(63). С. 14460–14468.

Ионохромизм спиропиранов индолинового ряда с перхлоратами и β-дикетонатами металлов

Реутова Ю.С.[1], Чернышев А.В.[1], Демидов О.П.[2], Волошин Н.А.[1], Метелица А.В.[1]
[1]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*
E-mail: reutova@sfedu.ru

Спиропираны являются перспективным классом органических соединений, проявляющих хромогенные свойства, благодаря их трансформации из бесцветного спироциклического изомера (СП) в окрашенный мероцианиновый (МЦ) под действием различных внешних стимулов. Особый интерес представляет ионохромизм спиропиранов при их взаимодействии с ионами металлов с образованием комплексов МЦ-изомера с характерными спектрами поглощения и люминесценции.

В работе показано, что ионохромизм спиронафтопиранов (СНП) в растворе вызывает не только взаимодействие с перхлоратами металлов (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}), но и с их *бис*(β-дикетонатами). Комплексообразование СНП **1-2** с перхлоратами и *бис*(β-дикетонатами) металлов характеризуется появлением в спектрах поглощения новой полосы, сдвинутой гипсохромно по отношению к МЦ-изомеру. В случае β-дикетонатов образуются аддукты состава 1:1, а их константы устойчивости на порядок ниже, чем для комплексов с перхлоратами. Структура аддуктов была подтверждена методом РСА.

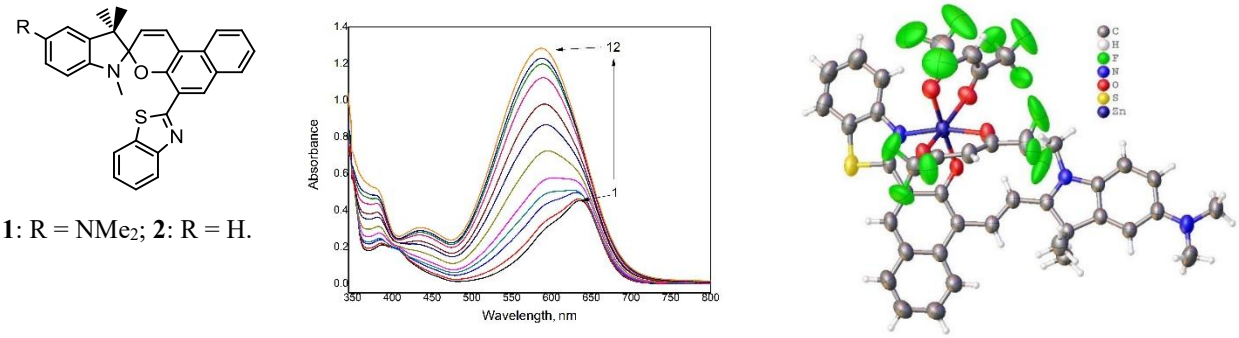


Рис. 1. Объекты исследования (слева); изменение в спектрах поглощения СНП **1** при добавлении различных количеств $Ni(hfac)_2$ (центр); структура аддукта СНП **1**–$Zn(hfac)_2$ (справа). (hfac – гексафторацетилацетонат)

Облучение видимым светом приводит к обратимой фотодиссоциации и обесцвечиванию некоторых полученных комплексов с квантовым выходом в диапазоне $(1 – 23)\cdot10^{-3}$.

Введение электроноакцепторных заместителей в нафтопирановый фрагмент СНП и электронодонорных – в индолиновый фрагмент стабилизирует МЦ-изомер, что повышает устойчивость комплексов. Наличие акцепторных групп в β-дикетонатном лиганде также повышает степень связывания *бис*-хелатных β-дикетонатов металлов с молекулами СНП.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FENW_2023-0020).

Исследование распада нитрозильного комплекса железа с фенилэтантиолилом в модельных системах

Руина К.С.[1], Новикова В.О.[1], Емельянова Н.С.[1], Покидова О.В.[1,2], Санина Н.А.[1,2,3]
[1] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*
[3]*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Россия*
E-mail: i@missmendelson.ru

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) привлекают внимание благодаря своей способности действовать как доноры оксида азота (NO) в биологических системах [1]. Эти комплексы могут иметь важное значение в биохимии и медицине, например, в регуляции сосудистого тонуса, передаче сигналов и других физиологических процессах. Одним из перспективных соединений является нейтральный нитрозильный комплекс железа с фенилэтантиолилом [$Fe_2(C_8H_9S)_2(NO)_2$], чьи кинетические и структурные особенности еще не были изучены в полной мере. Целью данного исследования является анализ распада этого комплекса в различных растворителях и модельных биологических системах, в том числе изучение его NO-донорной активности [1].

Экспериментальные данные показали, что нитрозильный комплекс в ДМСО в процессе распада сохраняет свою биядерную структуру, что нехарактерно для НКЖ с ароматическими лигандами. Скорость распада в Трис-HCl буфере значительно выше, чем в ДМСО (кинетика достигает плато за 10 ч). Бычий сывороточный альбумин стабилизирует комплекс за счет адсорбции НКЖ на поверхности белка, доступ воды в данном случае ограничен и комплекс распадается медленнее. Кинетика высвобождения NO в присутствии альбумина не достигает плато в течение 48 часов, при этом количество выделившихся NO-групп на порядок выше, чем в водных растворах. Поученные данные указывает на возможную терапевтическую значимость таких комплексов в системах доставки NO.

С помощью квантово-химического моделирования был описан процесс распада НКЖ, согласно которому в растворах сохраняется биядерная структура комплекса, что согласуется с экспериментальными данными.

Данное исследование открывает перспективы для дальнейших разработок в области медицины, связанных с контролируемым высвобождением NO.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, https://rscf.ru/project/22-73-10049/.

Список литературы

[1] N. Lehnert, E. Kim, et al. // J Chem. Rev. 2021 T121 C. 14682–14905.

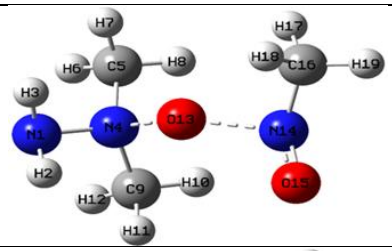
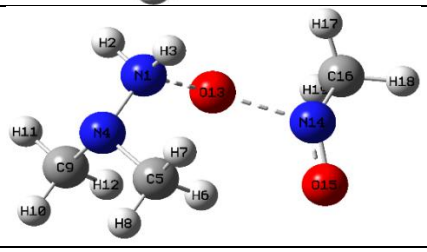
Квантово – химическое моделирование реакций окисления органических соединений нитросоединениями в триплетном состоянии

Семейкин А.С., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: semeikin2001@yandex.ru

В настоящее время актуальна разработка низкотемпературных фотохимических способов окисления органических соединений. Одним из методов моделирования возбужденных состояний является квантовая химия. Такие исследования проводились ранее на примере взаимодействия монометиламина и триплетного нитрометана [1]. Нашей целью является изучение механизмов фотохимического окисления производных гидразинов нитросоединениями в триплетном состоянии.

В данной работе нами рассмотрен конкурентно-возможный механизм протекания фотохимического окисления азотсодержащих соединений нитросоединениями путем переноса одного из атомов кислорода. Реакции между нитрометаном, нитробензолом и диоксоазиридином в состоянии T_1 и азотсодержащим субстратом в состоянии S_1 смоделированы методом квантовой химии uBPV86/6-311+(d). Полученные результаты рассмотрим на примере окисления молекулы гептила, данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Распределение зарядов и спиновой плотности в переходных состояниях реакций $^3MeNO_2 + (CH_3)_2NNH_2 \rightarrow {}^3MeNO + (CH_3)_2NONH_2$, значения энергий активации

Реакционная система	Номер атома в полученной структуре	атом	значение зарядов	значение спиновой плотности	$\Delta G^{\neq}$, kcal/mol
	4	N	-0.1647	**0.1558**	**13.4**
	13	O	0.0375	**0.2775**	
	14	N	0.3709	**0.7614**	
	15	O	-0.6473	**0.6222**	
	1	N	-0.0005	**0.1700**	**8.1**
	13	O	0.0034	**0.2667**	
	14	N	0.3045	**0.7879**	
	15	O	-0.6049	**0.6107**	

На основании данных рассматриваемые соединения бирадикалы, процесс протекает по радикальному механизму. Энергетически выгоден второй случай.

Список литературы

[1] Ovsyannikov, D.V. and Zelentsov, S.V., High Energy Chem., 2019, vol. 52, no. 3, p. 217.

Квантово-химическое исследование стереохимических особенностей бензотиенохинолиновых гетерогелиценов

Семенов В.А., Григорьев Д.А., Кривдин Л.Б.
Иркутский Институт Химии им. А.Е. Фаворского, Иркутск, Россия
E-mail: semenov@irioch.irk.ru

Ранние исследования ЯМР нескольких представителей гетерогелиценов, содержащих хинолиновый и тиофеновый фрагменты в своей структуре, на основе существенного смещения в сильное поле значений химических сдвигов (ХС) ЯМР ^{13}C атомов в центре спирального витка молекулы предположили возможность удлинения соответствующих C-C связей, Рисунок 1а. В настоящем исследовании был проведен систематический анализ оптимизированных геометрий всех известных бензотиенохинолиновых гетерогелиценов (всего 19 структур), а также проведена корреляционная оценка теоретически рассчитанных и экспериментально наблюдаемых их ХС ЯМР ^{1}H и ^{13}C.

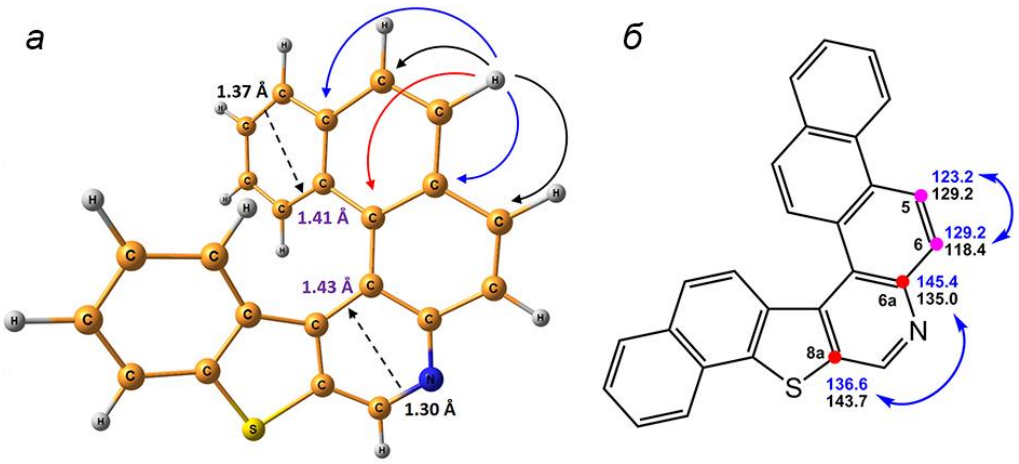


Рис. 1. *а*) модель гетерогелицена с обозначением длин связей двух пар C-C и C-N на внешнем и внутреннем витках спирали (длины связей указаны черным и фиолетовым, соответственно). Основные корреляции HMBC одного из протонов внешнего витка приведены разноцветными стрелками. *б*) предлагаемые парные переотнесения значений экспериментальных химических сдвигов ЯМР ^{13}C одного из исследуемых гетерогелиценов; экспериментальные и теоретические данные указаны черным и синим, соответственно.

Детальное исследование распределения значений теоретических ХС ЯМР ^{1}H и ^{13}C показало систематически большие отклонения вблизи тиенохинолинового фрагмента изучаемых структур. Эти данные свидетельствуют о том, что структурный компонент тиенохинолина обуславливает непредсказуемые стереоэлектронные эффекты, которые вносят определенные трудности в процесс интерпретации спектральных данных. Следовательно, ряд ХС ядер углерода, вероятно, необходимо переназначить попарно, Рисунок 2б. Кроме того, молекулярный анализ, проведенный в рамках подхода Natural Bond Orbitals, продемонстрировал систематическое уменьшение *s*-характера *σ*-связей углерод-углерод во внутреннем витке спирали для всех исследуемых структур.

Моделирование реакционной схемы фотовосстановления нитросоединения в присутствии донора водорода

Сорокина Т.М.[1], Овсянников Д.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ovsyannikov@chem.unn.ru

Химия нитросоединений вызывает значительное внимание. Нитрометан является одним из наиболее простых представителей этого класса соединений. Особый интерес привлекают образующиеся частицы с азот-азотными связями.

Интерес представляет реакция – фотовосстановление НС до амина. В этом случае NO_2 -группа будет вести себя как нуклеофил. Для этого НС претерпевает (n,π*)-переход. Подобная реакция происходит в присутствии аминов быстрее, чем при участи других соединений. Перенос атома Н от метильной группы менее предпочтителен, чем от NH_2-группы.

Данная работа посвящена проработке вопроса о механизме взаимодействия триплетного нитрометана с диметиламином как простейших представителей своих классов.

Рассмотрены следующие предполагаемые реакции:

1. $^3CH_3NO_2 + HN(CH_3)_2 \rightarrow CH_3NO_2H\cdot + \cdot N(CH_3)_2$
2. $^3CH_3NO_2 + HN(CH_3)_2 \rightarrow CH_3NO_2H\cdot + HNCH_3CH_2\cdot$
3. $\cdot N(CH_3)_2 + HN(CH_3)_2 \rightarrow HN(CH_3)_2 + HNCH_3CH_2\cdot$
4. $CH_3NO_2H_2 \rightarrow CH_3NO + H_2O$
5. $2\ \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N\text{-}N(CH_3)_2$
6. $2\ HNCH_3CH_2\cdot \rightarrow CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$
7. $CH_3NO + H_2 \rightarrow CH_3NOH_2\cdot$
8. $^3CH_3NO_2 + CH_3NO_2H\cdot \rightarrow CH_3NO_2H_2 + \cdot CH_2NO_2$

Для приведенных реакций были рассчитаны изменения свободных энергий Гиббса реакции и изменения стандартных энтальпий при нормальных условиях и температуре 298.15 К. Вычисления проводились в программе Orca версии 5.0.3. Использовали метод вычисления ωB97X-D3/def2-TZVPP. Полученные данные будут представлены на конференции.

Так же в работе были посчитаны переходные состояния для ключевых реакций. Пример приведен на рисунке 1.

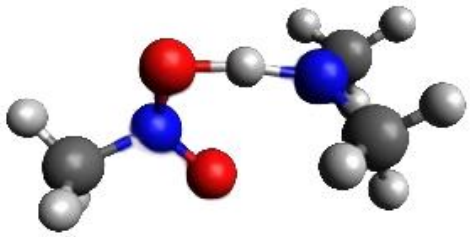


Рисунок 1. Переходное состояние для реакции (1)

Эволюция структуры комплексов включения бис(аза-18-краун-6)содержащих диенонов в низшем возбуждённом состоянии

Старостин Р.О. [1], Фрейдзон А.Я. [2], Громов С.П. [1,2], Мельников М.Я. [1]
[1] *Московский государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», Центр фотохимии, Москва, Россия*
E-mail: star.roman-96@yandex.ru

При релаксации возбуждённого состояния $S_1(\pi\pi^*)$ кросс-сопряжённые диеноны претерпевают (*E,E*)-(*E,Z*) изомеризацию (Рис. 1), протекающую неселективно [1]. Кинетика гибели состояния $S_1(\pi\pi^*)$ у металлокомплексов азакраунсодержащих диенонов, изученная методом пикосекундной спектроскопии, показывает, что наиболее вероятным механизмом структурной релаксации азакраун-эфирного ионофора является рекоординация, а не эжекция катиона в объём раствора. Исследование методом функционала плотности в свою очередь показало, что рекоординация связана с направленным переходом между конформациями ионофора, у которых различная эффективность взаимодействия связанного катиона и азакраун-эфирного атома азота вызывает гипсохромные сдвиги различной величины в электронных спектрах [2]. В работе методами DFT и TDDFT были установлены структуры низкоэнергетических конформеров комплексов бис(аза-18-краун-6)содержащих диенонов с катионами этиламмония и изучены конформационные переходы, приводящие к рекоординации в состояниях S_0 и S_1.

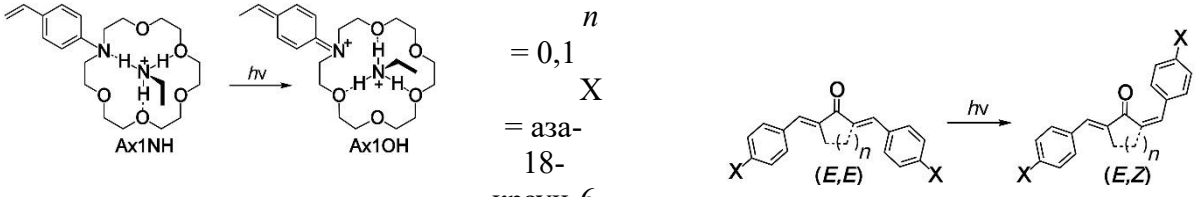


Рис. 1. Схемы процессов фотоиндуцированных рекоординации и изомеризации.

Установлено, что возможность фоторекоординации зависит от стехиометрии комплексов. Для моноаммонийных комплексов рекоординация термодинамически невыгодна. В бисаммонийных комплексах расчёт предсказывает рекоординацию при повороте катиона в полости макроцикла (Рис. 1). Оценка активационных барьеров в состоянии S_1 показала, что фоторекоординация катиона может эффективно конкурировать с фотоизомеризацией диенонового хромофора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №25-73-20016.

Список литературы

[1] Starostin R.O., Freidzon A.Ya., Gromov S.P. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 13362.
[2] Volchkov V.V., Khimich M.N., et.al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. № 6. P. 769.

Квантовохимическое исследование взаимодействия ацетона и фенилацетилена в присутствии органического супероснования *t*-Bu-P4

Тепляшин Н.В.[1,2], Манжуева А.А.[1], Бобков А.С.[1], Орел В.Б.[1]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
[2]*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Иркутск, Россия*
E-mail: teplyashin@cc.isu.ru

Относительно недавно Имахори с соавт. [1] продемонстрировали осуществление реакции этинилирования ацетона фенилацетиленом (реакция Фаворского) при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств органического супероснования *t*-Bu-P4 (схема 1).

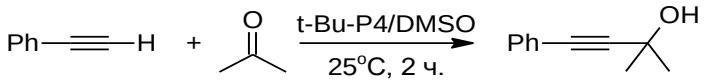


Схема 1. Этинилирование ацетона фенилацетиленом

Ранее [2] подходом MP2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + IEF PCM (DMSO) мы оценили разницу pK_a фенилацетилена и pK_{BH+} фосфазена (*t*-Bu-P4H$^+$), а также энергию образования 2-метил-4-фенилбутин-3-ола-2 из ацетона и фенилацетилена. В рамках этого подхода в данной работе представлено квантовохимическое исследование реакций этинилирования и винилирования ацетона фенилацетиленом в присутствии *t*-Bu-P4. Этинилирование ацетона начинается с депротонирования фенилацетилена фосфазеном с образованием комплекса *t*-Bu-P4H$^+$ с фенилэтинидом затем к нему координируется ацетон с повышением свободной энергии системы. Присоединение фенилэтинида к ацетону с образованием пропаргилового алкоголята ($\Delta G = -10{,}2$ ккал/моль) характеризуется барьером активации $\Delta G^{\ddagger} = 13{,}0$ ккал/моль. Координация фенилацетилена и протонирование им алкоголята связано с повышением свободной энергии на 6,4 ккал/моль. Активационный барьер следующего оборота каталитического цикла этинилирования с учетом регенерации комплекса фенилэтинида с *t*-Bu-P4H$^+$ составляет $\Delta G^{\ddagger} = 19{,}7$ ккал/моль.

Повышение температуры реакции до 90°C может инициировать ретро-реакцию Фаворского с дальнейшим винилированием ацетона фенилацетиленом с результирующим барьером активации $\Delta G^{\ddagger} = 29{,}0$ ккал/моль. Протонирование образовавшегося винильного карбаниона ведет к *Z*-β,γ-ненасыщенному кетону термодинамически более выгодному на 9,9 ккал/моль, чем алкоголят-ион.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-23-00232.

Список литературы

[1] Imahori, T.; Hori, C.; Kondo, Y. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2004. V. 346. N. 910. P. 1090–1092.
[2] Тепляшин Н.В., Манжуева А.А., Бобков А.С., Орел В.Б., Витковская Н.М. // Сборник тезисов XXXVI Симпозиума «Современная химическая физика». 2024. С. 131.

Упущенный из виду супрамолекулярный синтон в многокомпонентных кристаллах триметилглицина: устойчивая водородная связь между карбоксилатными и H-N группами гуанидинов.

Фролов Н.Е.[1], Чураков А.В.[2], Медведев А.Г.[2], Венер М.В.[2]
[1] *ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Москва, Россия*
E-mail: frolovne@gmail.com

Сейчас большое внимание уделяется созданию одно- и многокомпонентных кристаллов с функциональными свойствами, в частности фармацевтических двухкомпонентных кристаллов. В таких исследованиях широко используется понятие супрамолекулярного синтона. Различные типы таких синтонов существуют в многокомпонентных кристаллах и обусловлены межмолекулярными водородными связями. Особого внимания заслуживают супрамолекулярные синтоны, образующиеся между кислотами и аминопиримидинами, 2-аминопиридинами и т.д. Такие синтоны очень удобны для создания многокомпонентных кристаллов активных фармацевтических ингредиентов (API) и могут играть определенную роль в тонкой настройке их растворимости.

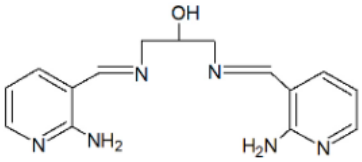
Нами были синтезированы и структурно охарактеризованы три новых многокомпонентных кристалла N,N,N-триметил-глицина (TMG) с хлоридом гуанидиния [TMG-Gu+Cl-] (2:1), 2-цианогуанидином [TMG-Cy] (1:1) и хлоридом аминогуанидиния [TMG-Agu+Cl-] (2:1). Все три кристаллические упаковки основаны на синтоне, образованном двумя N-H группами гуанидинового производного и карбоксилатной группой TMG.

Межмолекулярные взаимодействия в трех кристаллах идентифицированы и количественно оценены с помощью периодических DFT-расчетов. Общая энтальпия синтона, образованного двумя N-H группами гуанидинового производного и карбоксилатной группой TMG (46 - 53 кДж/моль), практически не зависит от природы гуанидинового производного. В результате взаимодействия гуанидиновых производных в кристалле [TMG-Cy] (1:1) возникает синтон с двумя связями N-H...N. Его энтальпия равна 35 кДж/моль. Трехмерная структура кристаллов стабилизируется C-H···X- взаимодействиями, где X = O, Cl. Их энергия достигает 10 и 16 кДж/моль соответственно, что обусловлено кислотным характером метильных гидрогенов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии имени А.В. Курнакова РАН.

Влияние катионов Cu^{2+} на спектральные свойства азометина N_4-типа

Хасанова М.А. [1], Ардашева Л.П.[1,2], Попов Л.Д.[3]
[1]*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия,*
E-mail: xasanova.maria@list.ru



Азометины и комплексы на их основе активно изучаются как перспективные сенсорные материалы.

В работе представлены спектральные характеристики нового производного 2-амино-3-пиридил-карбальдегида и 1,3-диамино-2-пропанола. Установлено, что ЭСП азометина (H_2L) не зависят от природы растворителя и характеризуются высокоинтенсивными полосами поглощения с максимумами при λ = 337, 260 и 208 нм и коэффициентами экстинкции в этаноле = 18180, 10620 и 54680 моль·л$^{-1}$·см$^{-1}$ соответственно. Показано, что данное основание Шиффа в растворах практически не люминесцирует при 298 К.

При добавлении в раствор, содержащий $3{,}35\cdot10^{-4}$ ммоль H_2L (рис. 1, кривая 1), раствора перхлората меди (II) порциями по $5\cdot10^{-5}$ ммоль, происходит значительное изменение ЭСП, сопровождающееся формированием новых (λ_{max} = 412, 295 и 231 нм) и элиминированием первоначальных полос поглощения. При этом образовавшиеся изобестические точки при λ = 359, 304 и 216 нм сохраняются вплоть до момента, когда добавлено в раствор перхлората меди (II) $3{,}5\cdot10^{-4}$ ммоль (рис. 1, кривая 2). Данный факт свидетельствует о существовании в растворе двух форм: свободного азометина и его, по всей вероятности, медного комплекса. При дальнейшем добавлении катионов меди (II) фиксируется нарушение изобестических точек, а также общий гипсохромный сдвиг ЭСП без дополнительного изменения оптической плотности (рис. 1 Б). На основе полученных результатов можно сделать вывод, что оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации образующегося комплекса.

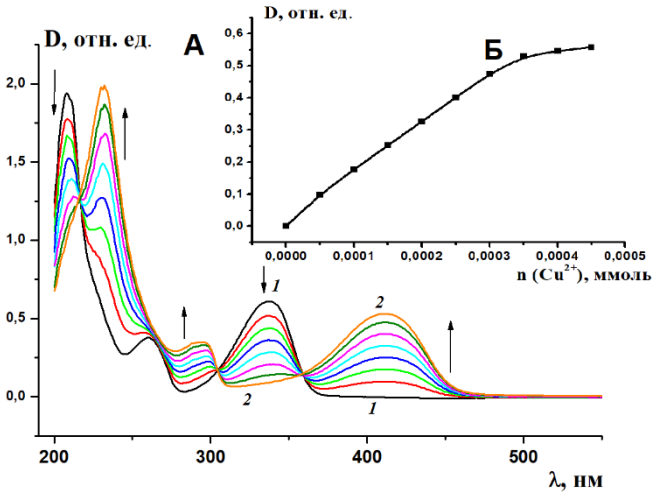


Рис. 1. Влияние катионов Cu (II) на спектр поглощения H_2L в этаноле (l = 1 см, $n_{азометина}$ = $3{,}35\cdot10^{-4}$ ммоль) – **А**. Изменение оптической плотности раствора азометина на λ = 412 нм в зависимости от количества катионов меди (II) – **Б**.

Мульти-порядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития $LiRh_2O_4$

Чуприн И.А.[1], Семченко В.В.[1], Таланов В.М.[1]
[1]*Южно-Российский государственный университет им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
E-mail: ivan.chup.01@mail.ru

В соединении $LiRh_2O_4$ имеет структуру шпинели, в которой атомы родия находятся в двухвалентных низкоспиновых состояниях: Rh^{3+} (S = 0; $4d^6$) и Rh^{4+} (S = 1/2; $4d^5$). В этом веществе происходят два структурных фазовых перехода при температурах 230 K и 170 K. Кубическая нормальная шпинель (пр. группа $Fd\bar{3}m$), с катионами родия, беспорядочно распределенными в октаэдрических 16d позициях Уайкоффа, и катионами лития, распределенными в тетраэдрических 8a позициях Уайкоффа, сначала тетрагонально искажается (при 230 K), а затем, при дальнейшем понижении температуры, искажается с образованием орторомбической фазы (при 170 K). Между 230 K и 170 K $LiRh_2O_4$ существует тетрагональная фаза, структура которой описывается пространственной группой $I4_1/amd$. Важно также отметить, что Rh-содержащие шпинели ($CuRh_2S_4$, $CuRh_2Se_4$) являются сверхпроводниками.

В работе приведены результаты теоретико-группового, кристаллохимического и термодинамического анализа фазовых переходов в $LiRh_2O_4$. Найдено, что критическим неприводимым представлением, индуцирующим фазовые переходы и мультипорядок в этом веществе, является восьмимерное представление $k_{11}t_5$ (Γ_3^+) + $k_{10}t_2$ (X_4). Показано, что мульти-порядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития связаны со структурными и орбитальными степенями свободы, а именно: со смещениями атомов кислорода, наклонами октаэдров $[RhO]_6$ и упорядочиванием t_{2g}-орбиталей родия. Базисные функции критического представления, построенные на смещениях атомов кислорода и упорядочении d-орбиталей родия, позволили теоретически вывести структуры изосимметрийных тетрагональных фаз. Установлены следующие структурные особенности тетрагональной фазы:

а) Все четыре межатомные расстояния Li-O остаются равными при смещениях атомов кислорода, изменяются только углы O-Li-O.

б) Тетрагональное удлинение октаэдра приводит к тетрагональному укорочению окружающих октаэдров и, наоборот, укорочение октаэдра приводит к тетрагональному удлинению окружающих октаэдров.

в) Образование искаженных октаэдров сопровождается их наклонами. Поэтому устанавливающийся порядок в расположении искаженных октаэдров не является порядком “ферро”-типа, а подобен упорядочению молекул в нематических жидких кристаллах. Своеобразная “нематичность” в ориентации искаженных октаэдров – существенная особенность структурного механизма образования тетрагональной фазы $LiRh_2O_4$.

Зависимость процесса ESIPT от свойств растворителя в соединениях 9,10-дигидроксибензо[н]хинолона

Чэн Лянюе, Чередниченко А.Г.
Российский университет дружбы народов Им. Патриса Лумумбы (RUDN), Москва, Россия
E-mail: 1042225185@pfur.ru

В этом исследовании исследуется механизм внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) 9,10-дигидроксибензо[h]хинолина (9-10-HBQ) в различных средах. В качестве растворителей для моделирования мы выбрали циклогексан (Cy), толуол (Tol), хлороформ (TCM) и ацетонитрил (ACN). Используя квантово-химические методы DFT и TD-DFT на уровне B3LYP/TZVP, мы оптимизировали структуры состояний S_0 и S_1 молекулы 9-10-HBQ в этих растворителях. Результаты оптимизации показывают, что взаимодействие водородных связей значительно увеличивается в состоянии S_1, причем это усиление более заметно в малополярных растворителях. Дальнейший анализ молекулярных орбиталей показывает, что внутримолекулярный перенос заряда способствует реализации процесса ESIPT. Кроме того, анализ изоповерхностей функции RDG и диаграмм рассеяния дополнительно подтверждает усиление водородных связей в состоянии S_1 в малополярных растворителях.

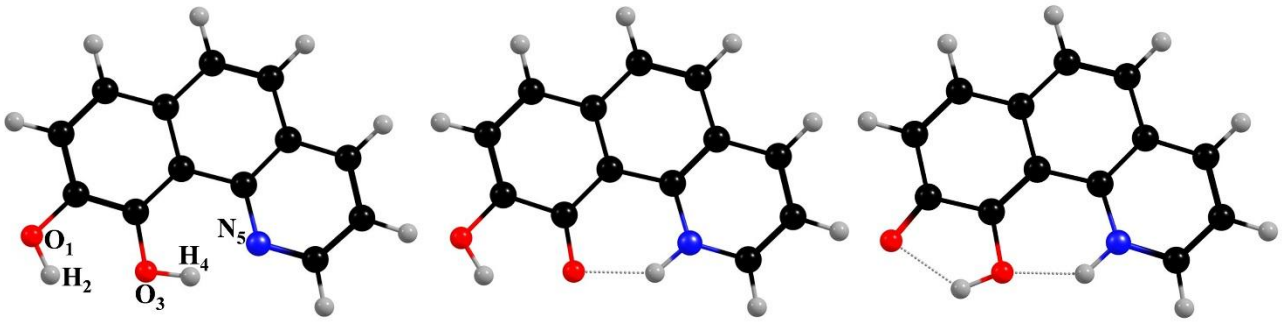


Рис. 1. Структура соединения, оптимизированная на основе базиса B3LYP/TZVP.

Рассчитанные значения потенциальной энергии показывают, что полярность растворителя оказывает существенное влияние на потенциальные энергетические барьеры процесса ESIPT в молекуле 9-10-HBQ. Это исследование не только раскрывает поведение 9-10-HBQ в различных средах, но также обеспечивает теоретическую поддержку применения соответствующих флуоресцентных зондов в устройствах органической электроники.

СЕКЦИЯ 5.
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Physicochemical Properties of $V_2O_5.1.6H_2O$ xerogel

Hein Myat Lwin[1], Yarovaya O.V.[2], Senina M.O.[3]
[1]*D.I Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*
E-mail: heinmyatlwin2468@gmail.com

Thin films and nanopowders of V_2O_5 were created by the sol-gel method from V_2O_5 sols obtained using ion exchange methods [1], hydrolysis of alkoxides [2], melting-solidification [3] and hydrolysis/thermolysis of V_2O_5 using hydrogen peroxide [4]. Of these approaches, the use of hydrogen peroxide for the hydrolysis/thermolysis of V_2O_5 is particularly intriguing due to its environmental friendliness, cost-effectiveness, and simplicity [5]. In this work the physicochemical properties of the resulting xerogel, obtained by drying the stable sol $V_2O_5.1.6H_2O$, which was produced through V_2O_5 hydrolysis with an excess of hydrogen peroxide, were examined using SEM, XRD, TG/DTA, ASAP, and IR spectroscopy. The xerogel morphology appeared as a thin film consisting of V_2O_5 nanorods, with the X-ray diffraction patterns indicating that the oxidation state of V_2O_5 remains constant according to the V-O phase diagram. However, the crystalline size of V_2O_5 increased with higher thermal treatment temperatures. The crystallization temperature, melting point, and recrystallization temperature after cooling were found to be 369 °C, 674 °C, and 633°C, respectively. Notably, the IR spectrum displayed changes associated with water removal and V-O vibrations in response to heat treatment. Additionally, the specific surface area and porosity characteristics were investigated through low-temperature nitrogen adsorption, revealing the presence of mesoporous structures and a range of pore diameters from 2 to 100 nm.

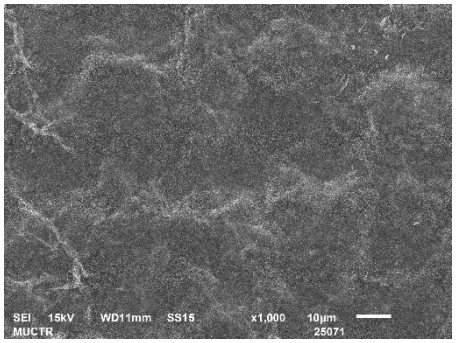


Figure 1. SEM image of $V_2O_5.1.6H_2O$ thin film

References

[1] Gary A. Pozarnsky, Lisa Wright // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1994. V. 3. P. 57-62.
[2] M. Gotic, S. Popovic. // Materials Letters. 2003. V.57. P.3186-3192.
[3] Wen Chen, Junfeng Peng. // Materials Letters. 2004. V.58. P/93-104.
[4] N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler. // Thin Solid Films. 2013.V. 534. P. 594 - 598.
[5] Nathalie Steunou, Jacques Livage. // Cryst Eng Comm. 2015. V.17. P. 6780 - 6795.

Smart membrane for direct lithium extraction from brines

Moshkova M.A.[1], Doroshenko I.V.[1], Filippova I.S.[1], Poponina N.A.[1], Gattabria C.[1], Krivoshapkina E.F.[1]
[1]*ITMO University, St. Petersburg, Russia*
E-mail: m_dmitrieva@scamt-itmo.ru

The increasing demand for lithium, driven by its essential application in batteries and sustainable energy technologies, necessitates the development of effective extraction methods from alternative sources [1]. This research presents an innovative smart membrane designed for the selective extraction of lithium from associated water in oil and gas condensate fields. The membrane is engineered by integrating crown ether [2] with a metal-organic framework (MOF), specifically ZIF-8 [3], to enhance lithium ion selectivity and recovery.

Crown ethers are recognized for their ability to selectively complex alkali metal ions, while ZIF-8 provides a porous structure that facilitates ion transport and increases surface area. This composite membrane was subjected to various experimental conditions, including varying pH levels, ionic strength, and flow rates, to evaluate its efficiency in lithium extraction.

Preliminary results demonstrate that the incorporation of crown ether into the ZIF-8 framework significantly improves lithium ion selectivity over competing ions, resulting in higher recovery rates. Additionally, the membrane exhibits excellent stability and reusability, indicating its potential for industrial application.

This study underscores the benefits of hybrid membrane technologies in resource recovery processes and presents a promising approach to sustainably extract lithium from unconventional sources, contributing to a circular economy in the energy sector. Future research will focus on optimizing the membrane fabrication process and conducting real-world field tests to validate its operational effectiveness.

This work was supported by the Priority 2030 Federal Academic Leadership Program.

References

[1] Energy Agency, I. The Role of Critical World Energy Outlook Special Report Minerals in Clean Energy Transitions.

[2] Baudino, L.; Pedico, A.; Bianco, S.; Periolatto, M.; Pirri, C. F.; Lamberti, A. Crown-Ether Functionalized Graphene Oxide Membrane for Lithium Recovery from Water. Membranes 2022, 12(2).

[4] Zhao, J.; Fan, R.; Xiang, S.; Hu, J.; Zheng, X. Preparation and Lithium-Ion Separation Property of ZIF-8 Membrane with Excellent Flexibility. Membranes 2023, 13(5).

Encapsulated Nickel Nanowires Inside Plasma-treated Single-walled Carbon Nanotubes for Urea Oxidation

Vildanova A.R.[1], Goldt A.E.[1], Kvashnin A.G.[2], Fedorov F.S.[1], Nasibulin A.G.[1]
[1] *Laboratory of Nanomaterials, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*
[2] *Project Center for Energy Transition and ESG, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*
E-mail: aliya.vildanova@skoltech.ru

We demonstrated a robust approach for encapsulating Ni and Au NWs within SWCNTs with lengths up to 1.2 μm. The process involves nitrogen plasma treatment to create defects in the SWCNTs, followed by the tube filling with the metal precursor and its subsequent reduction (Figure 1). Simulations of carbon nanotube irradiation were performed to investigate the relationship between nitrogen kinetic energy and defect formation under irradiation, revealing conditions that promote efficient nickel encapsulation. Structural analysis confirmed defect sizes ranging from 3.6 to 9.2 Å, suitable for metal precursor entry. Nickel nanowires exhibited excellent electrocatalytic activity in urea oxidation reactions (UOR), achieving a specific activity of 1500 A g^{-1} at 1.75 V vs. RHE in 2M urea and stable performance over 100 cycles and 1.5 hours. Comparative simulations of urea adsorption energies showed that nickel-filled SWCNTs enhance adsorption (-0.35 eV) relative to pure graphene (-0.2 eV), demonstrating a synergistic effect of nickel and carbon structures [1]. This work highlights the potential of SWCNTs as nano-reactors for producing high-performance catalytic materials. The findings emphasize the importance of controlled defect engineering and thermal treatment in optimizing nanowire synthesis for advanced catalytic and functional applications.

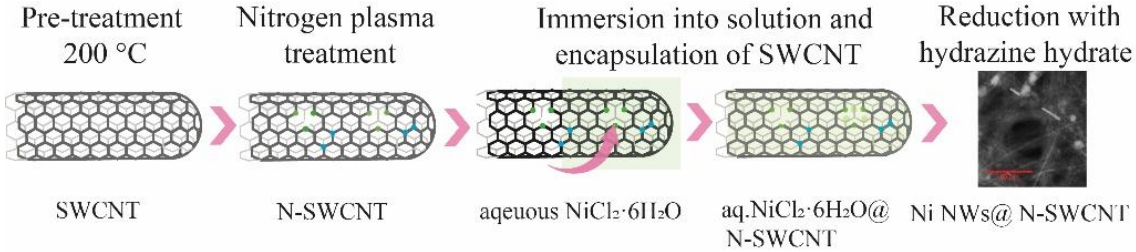


Figure 1. A schematic illustration of the preparation of SWCNTs filled with Ni NWs

The work was supported by the Russian Science Foundation (No. 22-13-00436).

References

[1] X. P. Gao et al., “Carbon nanotubes filled with metallic nanowires,” Carbon N Y, vol. 42, no. 1, pp. 47–52, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.015.

Влияние природы кислотного катализатора на Sol-Gel процесс ТЭОС в ассоциированных средах диолов

Бондарева А.М.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail:bondaalevtina@yandex.ru

Органо-неорганические нанокомпозиты (ОНН) на основе поликремне-вой кислоты широко используются в промышленности, медицине и науке в качестве сорбентов, катализаторов, а также ОНН присутствуют в структуре силицирующих биоорганизмов и некоторых высших растений.

В настоящей работе изучены особенности кислотного Sol-Gel процесса $Si(OEt)_4$ в ассоциированных средах диолов (95-97%) методами DLS. В качестве диолов использовались: предельные диолы $OH(C_nH_{2n})OH$, оксиэтилированных диолы $OH(CH_2CH_2O)_nOH$ и их эфиры $OH(CH_2CH_2O)_nOR$. Содержание воды в системе не превышало содержания диолов. В таких системах образующийся гель представляет собой трехмерную сетку, заполненную растворителем с небольшим количеством дисперсной фазы, и обладает определенной степенью жесткости и эластичности, что позволяет получить прозрачные формоустойчивые гели.

Спектры DLS чистых диолов и смесей с $Si(OEt)_4$ подтверждают образо-вание двух типов ассоциированных структур агрегатов (АСА) в растворе– от ассоциированных агрегатов диолов <r> ~ 10 -50 мкм и агрегаты сетки силок-сановых звеньев в интервале 60 – 400 нм. По мере протекания процесса гелеобразования наблюдается внедрение силоксановой сетки в сетку диолов, с образованием единой равномерной структуры с узким распределением АСА.

В качестве кислотных катализаторов использовались различные неорганические и органические кислоты, сила которых менялась от рКа = -7 до +4. Установлено, что структура ассоциированных агрегатов в значительной степени зависит от рКа кислот H_nX_m и природы органического радикала карбоновых кислот $R(COOH)_m$, что также определяет характери-стики образующегося геля структуры «сетка в сетке». Установлено, что практически для всех кислот H_nX_m переход от системы диол- H_nX_m к системе диол-ТЭОС-H_nX_m приводит к существенному уменьшению размеров АСА в 2- 5 раз, что подтверждает образование единой равномерной структуры. Показано, что для сильных неорганических или органических моно- и поли-карбоновых кислот в системе диол-ТЭОС- H_nX_m преобладают крупные АСА с коэффициентами диффузии $D = (1\text{-}5)*10^{-11}$ см^2/с и для средних или слабых кислот мелкие АСА с $D = (20\text{ -}41)*10^{-11}$ см^2/с. Переход к оксиэтилированным диолам $OH(CH_2CH_2O)_nOH$ и их эфирам $OH(CH_2CH_2O)_nOR$ также способст-вует образованию меньших по размеру АСА.

Термообратимые гидрогели на основе плюроников в качестве альтернативной системы доставки лефлуномида

Агафонов М.А., Никитина М.Г., Терехова И.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: ama@isc-ras.ru

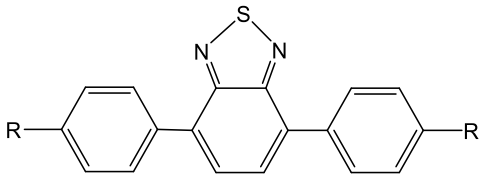
Триблок сополимеры полиэтилен- и полипропиленоксида или плюроники, помимо способности к мицеллообразованию и солюбилизации гидрофобных соединений, являются перспективными гелеобразующими соединениями. Гидрогели, получаемые на их основе, демонстрируют термообратимый золь-гель переход при нагревании раствора. Таким образом, с помощью плюроников возможно реализовать термочувствительную систему доставки лекарственных соединений. Солюбилизирующая способность плюроников позволяет повысить дозировку плохорастворимых препаратов, а переход в фазу геля при физиологической температуре будет способствовать контролируемому и пролонгированному высвобождению лекарства. Данный подход особенно актуален в терапии ревматоидного артрита. На сегодняшний день, одним из основных препаратов для его лечения является лефлуномид. Однако он имеет низкую растворимость в воде и, как следствие, невысокую биодоступность. Кроме того, лефлуномид доступен лишь в таблетированной форме, что замедляет его транспорт непосредственно к очагу воспаления. Создание эффективной системы доставки лефлуномида с пролонгированным действием является актуальной задачей. Исходя из этого, целью данной работы было получение и исследование гидрогелей на основе плюроников и лефлуномида, а также изучение процессов высвобождения лекарственного соединения из полимерной матрицы. В данной работе были получены гели на основе плюроника F127 как наиболее эффективного солюбилизатора лефлуномида. Показано, что процесс гелеобразования плюроника F127 чувствителен к температуре. Так, водные растворы с содержанием полимера от 14 мас.% являются гелями при 37 °C. В тоже время, при комнатной температуре в состоянии золя могут существовать растворы, содержащие менее 17 мас.% плюроника. В ходе изучения реологических характеристик установлено, что в данном концентрационном диапазоне структура гелей является слабой. Это приводит к быстрому растворению геля и «взрывному» высвобождению лефлуномида. Для решения данной проблемы были получены гидрогели на основе двух плюроников: F127 и F68. Комбинации полимеров разных составов позволили скорректировать важные свойства гидрогеля, такие как температура золь-гель перехода, вязкость, прочность и стабильность. Кроме того, они продемонстрировали различное сродство с молекулами лекарства, что в совокупности оказывает влияние на процесс высвобождения лефлуномида из полимерной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00323).

Рост, структура и свойства кристаллов 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола и его производных с концевыми триметилсилильными и алкильными заместителями

Аладьева А.В.[1], Юрасик Г.А.[2], Сорокин Т.А.[2], Борщев О.В.[3], Постников В.А.[1,2]
[1] *НИТУ МИСИС, Москва, Россия*
[2] *Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: m2003019@edu.misis.ru

Линейные сопряженные молекулы с центральным бензотиадиазольным фрагментом хорошо известны как стабильные органические люминофоры с большим сдвигом Стокса и высоким квантовым выходом флуоресценции. Кристаллические материалы на основе этих соединений привлекательны для оптоэлектроники. Данная работа посвящена исследованиям кристаллизации, термодинамических и оптико-флуоресцентных свойств 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадазола (Ph-BTD) и его производных с концевыми триметилсилильными (TMS-Ph-BTD), *н*-гексильными (Hex-Ph-BTD) и *н*-децильными (Dec-Ph-BTD) заместителями (рис. 1). Ранее рост из растворов, структура, термические и флуоресцентные свойства кристаллов Ph-BTD и TMS-Ph-BTD были исследованы в [1].



R= -H, -Si(CH$_3$)$_3$, -C$_6$H$_{13}$, -C$_{10}$H$_{21}$

Рис. 1. Общая структурная формула исследуемых соединений.

Исследована растворимость и рост кристаллов из растворов (гексан, метанол, изопропанол). Структура кристаллов исследована методом монокристальной рентгеновской дифракции. Параметры плавления, полиморфных переходов и термической стабильности исследованы методами ДСК и ТГА. Также исследованы спектры оптического поглощения и флуоресценции, и кинетики флуоресценции в растворах и кристаллах. Для кристаллов TMS-Ph-BTD выявлена новая полиморфная форма (пр. гр. Pnaa, Z=12). Также две полиморфные формы выявлены для кристаллов Dec-Ph-BTD (I - пр. гр. P-1, Z=2; II P-1, Z=6).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

[1] Postnikov V.A. et al. // ACS Omega. 2024. Vol. 9, № 13. P. 14932–14946.

Влияние потенциала поляризации платинового электрода на толщину двойного электрического слоя

Амшеев Д.Ю.[1,2], Львова Е.В.[1], Кашевский А.В.[1], Сафронов А.Ю.[1]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
[2]*Байкальский музей СО РАН, Листвянка, Россия*
E-mail: amsheevd@mail.ru

В нашей предыдущей работе [1] были представлены результаты расчетов степени заполнения поверхности платинового электрода Θ при адсорбции некоторых аминокислот. Значения Θ были получены с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, исходя из отношений емкостей двойного электрического слоя C_{dl} в фоновом электролите в отсутствие и присутствии адсорбата (аминокислоты).

Использование эквивалентной схемы с двумя конденсаторами позволяет оценить влияние потенциала поляризации как на емкость ДЭС, так и на емкость его адсорбционной части C_{ads} – слоя Гельмгольца (рис. 1).

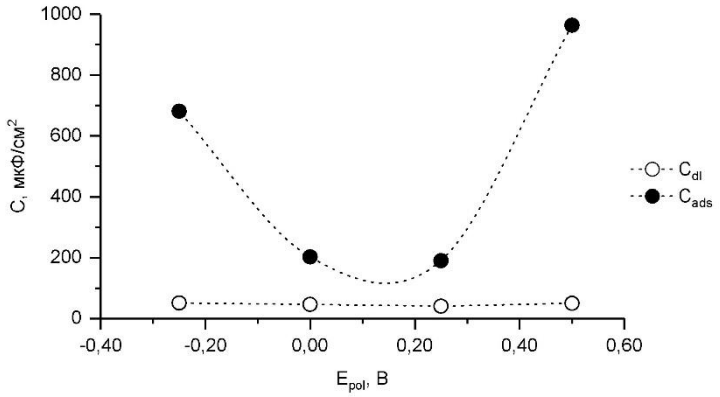


Рис. 1. Зависимость C_{dl} и C_{ads} от потенциала поляризации платинового электрода (отн. Ag/AgCl/3 M NaCl) в фосфатном буферном растворе (0.1 M PBS pH 7.4).

Использование полученных значений C_{dl} и формулы плоского конденсатора позволяет рассчитать толщину ДЭС в исследуемых условиях. Значение диэлектрической проницаемости ε для фонового электролита, согласно [2], принято равным 78,5 [2]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения толщины ДЭС в фоновом электролите, а также при добавлении 1 мМ этилмалоновой (EMA), глутаминовой (Glu), аспарагиновой (Asp) кислоты и цистеина (Cys) [1].

E_{pol}, В	d_{dl} (PBS), нм	d_{dl} (EMA), нм	d_{dl} (Glu), нм	d_{dl} (Asp), нм	d_{dl} (Cys), нм
0.50	1.38	1.74	1.67	1.75	4.85
0.25	1.70	1.78	1.83	2.04	7.19
0.00	1.49	1.63	1.53	1.81	7.72
-0.25	1.35	1.58	1.41	1.46	3.66

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022).

Список литературы

[1] Amsheev D.Y., *et al.* // Electrochim. Acta. 2023. V. 327. A.N. 141466.
[2] Khademi M., Barz D.P.J. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 4250-4260.

Нахождение линейного натяжения из размерных зависимостей краевого угла осесимметричных и цилиндрических сидячих капель

Апицин К.Д., Татьяненко Д.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербургский, Россия
E-mail: apitsin00@mail.ru

Проведённый термодинамический анализ различных вкладов в зависимость косинуса краевого угла от размера сидячих капель показал, что широко используемый метод определения линейного натяжения по наклону зависимости косинуса краевого угла от кривизны линии трехфазного контакта (для осесимметричных капель) в реальности даёт определенную комбинацию вкладов линейного натяжения, адсорбции на трёх межфазных границах и макроскопического краевого угла. Для выделения вклада первого порядка, связанного с линией трёхфазного контакта, и нахождения линейного натяжения мы предлагаем простую методику, использующую зависимости краевого угла θ от размера капли для осесимметричных (нижний индекс «a») и цилиндрических (нижний индекс «c») капель при одинаковых условиях. Использование обобщённого уравнения Юнга [1,2] при одних и тех же значениях химических потенциалов и температуры исключает вклады, определяемые зависимостью поверхностных натяжений от химических потенциалов [2], и даёт $\cos\theta_c - \cos\theta_a \simeq \kappa_\infty / \sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a$, где κ_∞—линейное натяжение прямой линии трёхфазного контакта, $\sigma_\infty^{\alpha\beta}$— поверхностное натяжение плоской границы жидкость–газ, r_a — радиус линии трёхфазного контакта (осесимметричной капли). Поскольку обычно химический потенциал не задают, не измеряют и не вычисляют непосредственно, условие равенства химических потенциалов в системе с *однокомпонентным* флюидом удобно заменить на эквивалентное (в первом порядке по $1/r$) $r_c = r_a/2$ или $R_c = R_a/2$, где r_c— полуширина основания цилиндрической капли, $R_{a,c}$ — радиус кривизны поверхности жидкость–газ осесимметричной или цилиндрической капли [3]:

$$\cos\theta_c\big|_{R_c=R_a/2} - \cos\theta_a\big|_{R_a} \simeq \kappa_\infty / \sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a \quad \text{или} \quad \cos\theta_c\big|_{r_c=r_a/2} - \cos\theta_a\big|_{r_a} \simeq \kappa_\infty / \sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a .$$

Линейное натяжение κ_∞ тогда можно найти по наклону зависимости указанной разности косинусов от $1/r_a$ при известном или вычисляемом отдельно $\sigma_\infty^{\alpha\beta}$.

Предлагаемый метод использует данные геометрических измерений и может быть применен к сидячим каплям, моделируемым в молекулярно-динамических расчётах, в рамках метода функционала плотности и т. п. Из-за неустойчивости цилиндрических капель он вряд ли применим в экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00151), https://rscf.ru/en/project/22-13-00151/

Список литературы

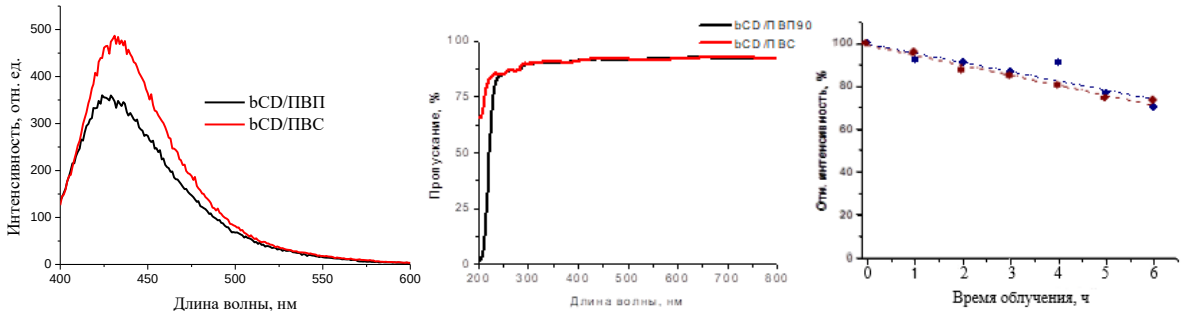
[1] Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 704–710.
[2] Татьяненко Д.В., Щёкин А.К // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 517–531.
[3] Tatyanenko D.V., Apitsin K.D. // arXiv:2408.00547 (2024).

Люминесцентные материалы на основе полимеров и углеродных точек

Арменков К.В., Заворотько А.Э., Крупин А.С., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: nauka.vsegda@yandex.ru

Углеродные точки – это наноструктуры с уникальными оптическими свойствами, перспективные для применения в электронике, оптике, биомедицине и катализе [1,2]. Их внедрение в полимерную матрицу позволяет создавать прозрачные материалы с высокой эффективностью люминесценции. Однако люминесцентные материалы должны быть устойчивы к фотодеградации.

В связи с этим, в работе были получены и изучены оптические свойства композитных пленок на основе поливинилпирролидона (ПВП) и поливинилового спирта (ПВС) с различным содержанием углеродных точек. В качестве люминофора использовали углеродные точки с излучением в синей области спектра (рис.1, а), полученные нами методом гидротермального синтеза из о-фенилендиамина и лимонной кислоты.



а *б* *в*

Рисунок 1. Спектры люминесценции (а), пропускания (б) и зависимость интенсивности люминесценции от времени облучения пленок bCD/ПВП и bCD/ПВС (в)

Полученные пленки были прозрачны в всем видимом спектре и имеют сильное поглощение в УФ-диапазоне (рис. 1, б). При изучении фотодеградации пленок под действием УФ-света, обнаружено, что через 6 часов облучения интенсивность люминесценции материалов на основе ПВП снижается на 30 % в то время, как материалы с ПВС – на 27 % (рис. 1, в).

Таким образом, в работе получены композитные материалы с хорошими оптическими характеристиками перспективные для использования в различных устройствах оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №20-73-10091).

Список литературы

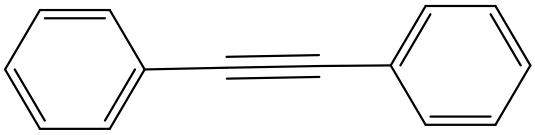
[1] R.R. Shamilov, A.E. Zavorotko, T.P. Sultanov, I.R. Vakhitov, Y.G. Galyametdinov, J. Photochem. Photobiol., A, 115791 (2024).
[2] А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов, Жидк. крист. и их практич. использ., 24, 2, 32-42 (2024).

Рост из раствора, растворимость, структура и оптико-флуоресцентные свойства кристаллов дифенилацетилена

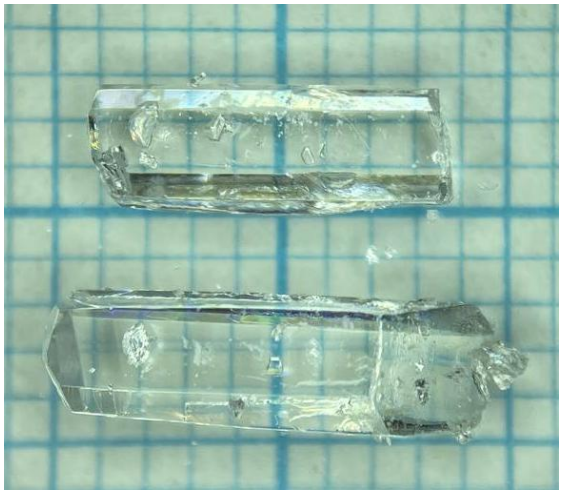
Афиногентова А.В.[1], Юрасик Г.А.[2], Сорокина Н.И.[2], Постников В.А.[1,2]
[1] *НИТУ МИСИС, Москва, Россия*
[2] *Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: m2103294@edu.misis.ru

Монокристаллы на основе дифенилацетилена представляет интерес для разработки сцинтилляционных детекторов [1]. Однако, методы их выращивания на сегодняшний день не развиты. В работе представлены исследования роста из растворов, структуры и спектрально-флуоресцентных свойств кристаллов дифенилацетилена (толана).

Кристаллы толана были получены из растворов в метаноле (рис. 1) и изопропаноле. Исследована растворимость в метаноле при 22°C, а также в изопропаноле в интервале температур 25-55°C. Структура кристаллов уточнена при комнатной температуре методом монокристальной рентгеновской дифракции в пр. гр. $P2_1/c$ (Z=4) с параметрами a=15.5083(2), b=5.75860(10), c=12.7706(2) Å, β=113.3672(16)°. Исследованы спектры оптического поглощения и флуоресценции, и кинетики флуоресценции в растворе циклогексана и в кристаллической фазе.



(а)



(б)

Рис.1. Структурная формула (а) и фотография кристаллов (б) дифенил-ацетилена.

Работа выполнена при поддерке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

[1] Purushothaman P. et al. // J Master Sci: Mator Electron. 2021. Vol. 32. P. 8366–8374.

Получение термодинамических параметров испарения органических неэлектролитов на основе независимых *p-T* измерений, доступных в базах данных

Болматенков Д.Н., Низамов И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: bolmatenkov@yandex.ru

Информация о давлениях пара и энтальпиях испарения органических соединений необходимо для оптимизации процессов разделения и очистки, получения энтальпий образования в газовой фазе, оценки растворимости, параметризации межмолекулярных взаимодействий. Экспериментальное определение параметров испарения для одного вещества умеренной летучести занимает месяц и более связано с существенными материальными затратами, а число известных к настоящему моменту органических соединений на порядки превышает возможности специализированных лабораторий.

Базы данных, включая Reaxys и SciFinder, содержат огромное число физико-химических характеристик органических соединений, включая температуры кипения при нормальном и пониженном давлении, измеряемые, как правило, химиками-синтетиками. Это величины получены с использованием неспециализированного оборудования и часто характеризуются большой ошибкой.

В настоящей работе предлагается способ обработки таких *p-T* данных для получения кривой жидкость-газ и энтальпии испарения в широком температурном интервале. Процедура была протестирована с использованием *p-T* точек из базы данных Reaxys для ряда стандартных соединений; полученные на основе обработки энтальпии испарения и давления пара сопоставлялись с референсными значениями. Показано, что при общем числе точек более 20 процедура позволяет получать энтальпии испарения с ошибкой не более 2.0 кДж моль$^{-1}$ и давления пара с ошибкой не более 20 % после проведения двух итераций.

С использованием предложенного подхода были получены кривые давления пара и энтальпии испарения между 298 К и нормальной температурой кипения для ряда неизученных и малоизученных органических неэлектролитов. В случае, где оказалось возможным провести сопоставление с существующими экспериментальными данными или оценёнными величинами, предложенная процедура показала хорошее согласие.

С учётом того, что база данных Reaxys содержит данные для огромного числа соединений, разработанная процедура в перспективе даёт возможность быстрого получения большого массива данных по термодинамике для соединений, прецизионные исследования которых пока не были проведены.

Квазиодномерные магнетики на основе меди

Бушнева Т.Д., Шванская Л.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: tanya.bushneva@inbox.ru

Низкоразмерные магнетики – это соединения, в кристаллических структурах которых катионы переходных металлов образуют кластеры, цепочки, лестницы, плоскости. Магнитные обменные взаимодействия между такими фрагментами затруднены из-за присутствия, например, магнитоинертных катионов. Интерес к таким соединениям вызван возможностью реализации при низких температурах свойств квантовой спиновой жидкости, состоянии, при котором спины атомов квантово запутаны. Простейшим примером спиновой жидкости, получившим экспериментальное и теоретическое объяснение является одномерная цепочка медных спинов, связанных антиферромагнитным взаимодействием. В кристаллических структурах неорганических соединений наблюдается разнообразие медь-кислородных мотивов, ответственных за спин-жидкостное поведение. В частности, это цепочки, ленты, лестницы из $Cu\varphi_6$ октаэдров (где φ = O, OH, Cl), связанных вершинами и/или ребрами. Кристаллохимический анализ показал, что потенциально низкоразмерными магнитными свойствами может обладать соединение $Cu(BiO)_2VO_4OH$, в кристаллической структуре которого медь-кислородные октаэдры связаны вершинами и формируют цепочки, дополнительно укрепленные тетраэдрами ванадия и разделенные катионами висмута. Нами впервые были синтезированы в низкотемпературных гидротермальных условиях монокристаллы $Cu(BiO)_2VO_4OH$ ванадата, аналога редкого минерала намибит. Оптимизированы условия его получения. В качестве минерализаторов могут быть использованы карбонаты калия и натрия. Установлено, что в случае стехиометрических соотношений кристаллизации намибита не наблюдается. Соединение кристаллизуется при избытке висмута в исходной системе. Кристаллы размером до 0.5 см получены при мольных соотношениях основных компонентов: Cu : Bi : V= 2 : 3 : 5. Побочной фазой является β-$Bi_3O_3(VO_4)$ со структурой производной от δ-Bi_2O_3. Показано также, что оптимальной температурой синтеза является 230°C, в более высокотемпературных условиях кристаллизуется Cu_2VO_4OH с трехмерной подсистемой из полиэдров меди. Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости C_p показали отсутствие указаний на магнитное упорядочение до температуры 2 К. Методом первопринципных расчетов установлено, что параметры магнитного обменного взаимодействия между ионами меди в цепочке составляет 555 К, взаимодействие между цепочками на порядок слабее. Анализ кристаллохимических данных по природных соединениям показал, что мотив из связанных вершинами медь-центрированных полиэдров является достаточно редким. Из 450 известных на сегодняшний день медных минералов в структурах около 200 представителей присутствуют одномерные фрагменты из полиэдров меди. Причем, в большинстве медь-центрированные полиэдры связаны ребрами. И только для семи фаз наблюдается вершинное сочленение. Таким образом, синтетический намибит является кристаллохимически уникальным объектом, для которого было установлено поведение спиновой жидкости.

Исследование фазовых равновесий и экстракционных возможностей глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина в системах спирт - простой эфир

Володина Н.Ю., Прихолько И.В., Самаров А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru

В настоящее время одним из наиболее распространённых методов разделения смесей является ректификация. Однако при получении простых эфиров в промышленности возникают сложности при разделении эфиров и спиртов, так как они могут образовывать азеотропные смеси. Это вызывает необходимость поиска альтернативных методов разделения, таких как экстракция.

Современные экстракционные технологии не всегда соответствуют принципам «зеленой химии», особенно в плане использования органических растворителей и образования отходов в процессе химического анализа. Поэтому существует потребность в разработке новых, экологически безопасных и эффективных растворителей. Одним из таких перспективных решений являются глубокие эвтектические растворители (ГЭР), которые синтезируются из природных компонентов, таких как хлорид холина, карбоновые кислоты, спирты, мочевина и сахара. ГЭР представляют собой смеси веществ, образующие гомогенные жидкости с температурой плавления, ниже, чем у отдельных компонентов. Это явление связано с образованием водородных связей между донором и акцептором водорода.

Способность ГЭР к образованию водородных связей значительно повышает их растворяющую способность, что делает их эффективными экстрагентами. Для практического применения ГЭР в экстракции необходимы экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах, содержащих ГЭР. Это позволяет изучить их свойства и оптимизировать экстракционные процессы.

Были исследованы фазовые равновесия в системах, содержащих трет-бутилметиловый эфир, трет-бутанол и ГЭР на основе хлорида холина и таких акцепторов, как малоновая кислота, глутаровая кислота, глицерин, этиленгликоль и мочевина. По значениям коэффициентов распределения и селективности была оценена эффективность исследованных ГЭР, используемых в качестве экстрагента. На основании полученных данных был сделан вывод о наиболее подходящем ГЭР для системы трет-бутилметиловый эфир – трет-бутанол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00054).

Жидкокристаллические комплексы на основе неионного, цвиттер-ионного сурфактанта и парамагнитных квантовых точек

Галеева А.И.[1], Рамм А.С. [1], Сагдеев Д.О.[1], Галяметдинов Ю.Г.[1,2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
E-mail: galeeva-alija@mail.ru

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред и благодаря этому они находят широкое применение в различных устройствах оптоэлектроники. Самоорганизующиеся лиотропные ЖК (ЛЖК) активно используются для разработки диагностических и терапевтических сред с расширенной функциональностью биомедицинского назначения [1,2].

В данной работе изучена возможность получения новых гибридных лиотропных сред на основе цвиттер-ионных (DMAO) или неионных ($C_{12}EO_4$ и $C_{12}EO_4$) поверхностно-активных веществ, а также квантовых точек (КТ) CdS/ZnS, допированных ионами марганца (II) [3]. Концентрация КТ была равна 1 мг/мл. Методом политермической поляризационной микроскопии (ПОМ) были идентифицированы образующиеся лимезофазы и определены температуры фазовых переходов ($T_{ф.п.}$). Для систем $C_{12}EO_{10}/(H_2O+КТ)/C_{10}H_{21}OH$ ($T_{ф.п.}$ =38,2°C) и $DMAO_{10}/(H_2O+КТ)/C_{10}H_{21}OH$ ($T_{ф.п.}$ =86,7°C) состава 45/50/5 мас. % проявлялась текстура, характерная для гексагональной упаковки молекул в мезофазе. Для гибридной среды на основе $C_{12}EO_4$ отчетливо проявляется текстура, характерная для ламеллярного ЛЖК с $T_{ф.п.}$ =48,3°C. Установлено, что гибридные системы $C_{12}EO_4/(Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS+ H_2O)/C_{10}H_{21}OH$, обладают наноразмерной структурой и люминесцентным излучением в области 380-400 нм. Таким образом, на основании исследования фазовых переходов системы $C_{12}EO_4/(H_2O+bCD)/C_{10}H_{21}OH$ определены температурные и концентрационные пределы управления типом надмолекулярной организации ЛЖК, допированных КТ, что делает их перспективными для потенциального использования их в биовизуализации при доставке лекарственных средств и тераностике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (FZSG-2023-0008).

Список литературы

[1] Галеева А.И. Безруков А.Н., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2024. Т. 24. № 2. С. 32–42.
[2] Галеева А. И., Селиванова Н. М., Галяметдинов Ю. Г. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 4. С. 38–48.
[3] Sagdeev D. O., Galyametdinov Y. G. // Optical Materials. – 2025. V. 158. P. 116462.

Экспериментальное исследование реологических свойств лиотропного жидкого кристалла, модифицированного желтыми С - точками

Галяметдинов Ю.Г.[1,2], Рамм А.С.[1], Хуснутдинова Р.И.[1], Крупин А.С.[1], Галеева А.И.[1]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
E-mail: yugal2002@mail.ru

Последние достижения в области самоорганизующихся сред касаются разработки диагностических и терапевтических наносистем с улучшенной функциональностью [1]. Желтые углеродные точки (yCD) представляют собой достаточно редкие флуоресцентные наноматериалы, полученные из фенилендиамина гидротермальным методом. В данной работе приведены результаты исследования реологических свойств лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) на основе олигоэтиленоксидов ($C_{12}EO_4$, $C_{12}EO_{10}$), модифицированных yCD и различных массовых соотношениях компонентов гибридной среды. Полученные кривые вязкости при малых и больших скоростях сдвига для систем $C_{12}EO_4/H_2O$+yCD/$C_{10}H_{21}OH$ и $C_{12}EO_{10}/H_2O$+yCD/$C_{10}H_{21}OH$ имеют типичный характер зависимостей для ЛЖК[2]. Анализ реологии данных сред показал, что увеличение содержания олигоэтиленоксида способствует формированию более высоковязких лиомезофаз по сравнению с гелеобразными средами. Интерпретация данных полученных неньютоновских лиомезофаз показала, что наиболее оптимальной для них является модель Кэссона (R^2=0,96-0,98). Исследуемые гибридные среды, допированные yCD являются псевдопластичными системами с установленным пределом текучести, который находится в интервалах от 0,6 Па до 3,39Па при малых скоростях сдвига, а при больших - 0,24Па до 2,76Па. Причины такого проявления вязкостных свойств, видимо, связаны со способом микрореологической организации, а также особенностями взаимодействия функциональных заместителей в yCD и фрагментов ЛЖК, локализацией углеродных точек в межслоевом пространстве лиомезофазы. Полученные реологические характеристики, могут быть полезны при разработке препаратов диагностических и терапевтических наносистем с улучшенной функциональностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (FZSG-2023-0008).

Список литературы

[1] Галеева А.И. Безруков А.Н., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2024. Т. 24. № 2. С. 32–42.
[2] Селиванова Н.М., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. №. 1. С. 33-42.

Исследование дефектно-химического состава порошковых полупроводниковых [ZnS:Cu,O]-структур

Гаранина В.А.
Северо-Кавказский филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, Ставрополь, Россия,
E-mail: 26Garanina@rosenergo.gov.ru

Исследование дефектно-химического состава ZnS и ZnO позволяет выделить собственные дефекты кристаллов (рис. 1, 2) [1]. При отжиге ZnS или ZnO происходит внедрение атомов цинка, серы или кислорода в сульфид или оксид цинка с образованием соответствующих дефектов, что приводит к отклонению соединений от стехиометрии. При введении в основу ZnS активатора Cu и модификаторов NH_4NO_3, $KClO_4$ также происходит нарушение стехиометрического состава исходных кристаллов. При этом образуется избыток Zn, который может взаимодействовать с ZnS, ZnO и ZnS:Cu. При условии, что Zn будет занимать междоузлия (V_i), такое взаимодействие будет проходить по уравнению кристаллохимической реакции (1) [1].

$$Zn\,(g) + V_i^{x} \rightleftarrows Zn_i^{x} \rightleftarrows Zn_i^{\cdot} + e' \qquad (1)$$

Междоузельный Zn в ZnS и ZnO может находиться в нейтральном $Zn_i^{\times}$, однократно ионизированном $Zn_i^{\bullet}$ и двукратно ионизированном $Zn_i^{\bullet\bullet}$ состоянии. Анализ кислотно-основных спектров поверхности (КОСП) образцов ZnS, ZnO при pK_a=+2,1 с учетом экспериментальных данных по исследованию дефектно-химического состава методами РФЭС, ТСЛ и программного разложения ТСЛ на элементарные составляющие позволяет выделить на поверхности исследуемых образцов льюисовские центры, которыми являются атомы Zn в междоузлии $Zn_i^{\times}$, $Zn_i^{\bullet}$. Исследование КОСП ZnS:Cu и ZnS:Cu,O с модификаторами NH_4NO_3 ($KClO_4$), как и в образцах ZnS и ZnO, в кислой области показало образование активных центров с pKa=+2,1. Полученные результаты исследования дефектно-химического состава подтверждают наличие собственных дефектов Zn в интерстиции Zn_i в порошковых полупроводниковых [ZnS:Cu,O]-структурах, что согласуется с литературными данными [1].

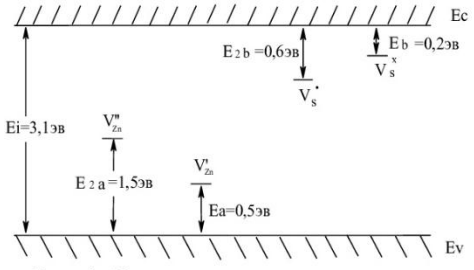


Рис. 1. Электронные энергетические уровни собственных дефектов в ZnS

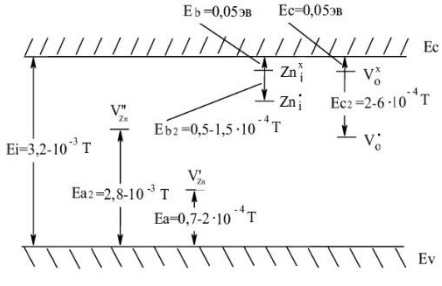


Рис. 2. Электронные энергетические уровни собственных дефектов в ZnO

Список литературы

[1] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. : Мир. 1969. 655с.

Металл-органические каркасы на основе циклодекстринов как носители иммуномодулятора финголимода

Гарибян А.А.[1], Делягина Е.С.[1,2], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
E-mail: gaa@isc-ras.ru

Большинство используемых лекарственных соединений плохо растворимы в воде и проявляют серьезные побочные эффекты. Актуальным решением данных проблем является применение систем доставки лекарств, к числу которых относятся циклодекстрины – циклические олигосахариды природного происхождения, состоящие из разного количества глюкопиранозных остатков, замкнутых в цикл, который имеет гидрофобную внутреннюю полость и гидрофильную внешнюю поверхность.

Циклодекстрины могут служить основой для создания более сложных супрамолекулярных структур – металл-органических каркасов (metal-organic frameworks, MOFs). MOFs – это кристаллические структуры, состоящие из органических лигандов, координированных ионами металлов. MOFs на основе циклодекстринов имеют разную морфологию и свойства. Например, γCD-MOF обладает развитой удельной поверхностью благодаря образованию трехмерных кубических структур, состоящих из 6 молекул γCD, что позволяет инкапсулировать в образующиеся поры низкомолекулярные соединения. αCD-MOF представляет собой «спиральную» трехмерную структуру, а βCD-MOF образуется благодаря самосборке «туннельных» структур, в которые могут проникать молекулы лекарства. Модельным лекарственным соединением для данного исследования был выбран финголимод (FIN) – иммуномодулятор нового поколения.

Цель данной работы заключалась в улучшении физико-химических свойств финголимода за счет иммобилизации лекарства в металл-органические каркасы на основе циклодекстринов.

Композиты MOF-BCN были получены разными методами и охарактеризованы с привлечением методов рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследованы процессы адсорбции и высвобождения финголимода из данных носителей. Полученные результаты могут быть полезны при создании новых рецептур лекарственного соединения, предназначенного для терапии аутоиммунных заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №24-73-10085).

Окисление серосодержащих соединений нефтяных фракций на основе системы кислородсодержащих солей полимерных ЧАС

Голубева Я.Н., Крылов А.В.
РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: golubeva.ya.n.@gmail.com

Проблема удаления серосодержащих веществ из нефтяных фракций остается актуальной. Сера, содержащаяся в углеводородах, вызывает неприятный запах, коррозию оборудования и загрязнение атмосферы [1].

Окислительное обессеривание – метод, который предполагает окисление серосодержащих соединений и последующее удаление продуктов реакции. Этот метод отличается мягкими условиями окисления, использованием экологически чистых окислителей и катализаторов на основе солей переходных металлов [2].

Для эффективного массопереноса катализатора применяются ионные жидкости, изготовленные из органических солей аммония, пиридиния или имидазолия. Четвертичные аммониевые соли (ЧАС), объединяют окислительные свойства (ОС) и функции межфазного переносчика. В качестве окислительного аниона возможно использовать MoO_4^{2-}, то есть кислородсодержащую (КС) соль, образующую пероксокомплексы с пероксидом водорода [2].

Дистиллят газового конденсата (ДГК), производимый на заводе "Славянск-ЭКО", содержит ароматические тиофены и обладает плотностью 0,83-0,85 г/см^3. Массовая доля серы в этом продукте составляла 0,395 масс.%.

Для обессеривания ДГК применялись окислительные системы на основе полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) Q^+Cl^- с M_w = 75–100 кДа и пероксида водорода (до 30%). Система сохраняла свои ОС в течение нескольких месяцев, а фазовое разделение происходило с объемом нижнего обессеренного слоя не более 25%. Замена хлора на КС анионы $Cr_2O_7^{2-}$ и $S_2O_8^{2-}$ в ПДМДААХ привела к образованию полимер–коллоидных комплексов (ПКК) $Q_2Cr_2O_7$ и $Q_2S_2O_8$ с повышенной растворимостью и ОС, что значительно увеличило скорость окисления в кислой среде. Фазовое разделение протекало в течение 10-15 минут при соотношении ДГК:$(Q^+)_2X^{2-}$ = 1:3, а объем нижнего обессеренного слоя составлял 6:1. Установлено, что КС соли можно как предварительно смешивать с ПДМДААХ для получения ПКК, так и вводить в реакционную смесь ПДМДААХ + ДГК в кислой среде.

Таким образом, использование полимерных ЧАС обеспечивает эффективное обессеривание нефтяных фракций и может быть рекомендовано для практического применения.

Список литературы

[1] Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. // Catalysts. 2019. Vol. 9. N 3. P. 229.
[2] Акопян А.В., Есева Е.А., Поликарпова П.Д., Кедало А.А., Анисимов А.В // Вестник московского университета. Серия 2: Химия. 2019. Т. 60. № 6. С.375-383.

Супрамолекулярные системы на основе фосфатидилхолина и пирролидиниевых амфифилов для интраназальной доставки пралидоксим хлорида в мозг

Григорьева М.О.[1,2], Бабкин Р.А.[1,2], Васильева Э.А.[1], Петров К.А.[1], Захарова Л.Я.[1,2]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: grigorevamariia7@gmail.com

Липосомы и их различные вариации являются активно используемой системой доставки лекарственных веществ. Эти супрамолекулярные системы обладают малой токсичностью, высокой биодоступностью и биоразлагаемостью. Для более эффективного проникновения через биологические барьеры липосомы модифицируют катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ).

В настоящей работе получены гибридные липосомальные наноконтейнеры на основе соевого фосфатидилхолина и катионных пирролидиниевых ПАВ (MPS-n(OH), где n=10, 12, 14, 16). Новая композиция использована для интраназальной доставки реактиватора ацетилхолинэстеразы (АХЭ) пралидоксим хлорида (2-ПАМ) в мозг с целью терапии острого отравления фосфорорганическими соединениями (ФОС). Для выбора оптимального состава лекарственной композиции варьировали длину алкильного фрагмента амфифилов, мольное соотношение липид/ПАВ и концентрацию 2-ПАМ. Методами динамического и электрофоретического рассеяния света было показано образование агрегатов с гидродинамическим диаметром до 100 нм и дзета-потенциалом до +55 мВ с низкой степенью полидисперсности. Эффективность инкапсулирования 2-ПАМ в катионных липосомах достигала 67%. Стабильность лекарственной композиции сохранялась до 8 месяцев при температуре 4 °С.

Впервые в *in vivo* тестах показана способность гибридных липосом проникать в мозг и оценена эффективность терапии острого отравления ФОС после интраназального введения инкапсулированного 2-ПАМ. При лечении крыс новой лекарственной формой достигнута степень реактивации АХЭ головного мозга 25±5% в условиях параоксон-индуцированного отравления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10033. https://rscf.ru/project/23-73-10033/

Адсорбция метана на металл-органических полимерах со структурой типа MIL-100(Fe)

Гусева Е.А.[1], Анистратов Н.А.[1], Муштаков А.Г.[1], Маркова Е.Б.[1]
[1] *Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,*
E-mail: artorderlin@yandex.ru

Металл–органический координационный полимер, или металл–органический каркас (MOF) – это кристаллическое соединение, состоящее из регулярно повторяющихся фрагментов из кластеров ионов металлов и политропных органических лигандов. Цель работы – изучение адсорбции метана на бензол-1,3,5-трикабоксилатах железа со структурой типа MIL-100(Fe).

Бензол-1,3,5-трикабоксилаты (тримезаты) железа были получены гидротермальным методом в автоклаве из $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (FeBTC-1), в открытом реакторе из $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (FeBTC-2, FeBTC-3, pH реакционной среды ~5, ~4 соответственно) с использованием бензол-1,3,5-трикарбоновой (тримезиновой) кислоты ($C_6H_3(COOH)_3$ = H_3BTC) в качестве линкера. Полученные образцы соответствуют структуре типа MIL-100(Fe) с составом $[Fe^{3+}{}_3O^{2-}(OH)^{1-}(BTC)^{3-}{}_2(H_2O)_2]nH_2O$ [1]. В таблице 1 приведены константы адсорбционного равновесия ($k_{адс}$) и величина максимальной адсорбции ($a_{макс}$) для адсорбции метана на FeBTC-1,2,3 с сопоставлением их удельной поверхности ($S_{БЭТ}$).

Таблица 1. Адсорбционные характеристики образцов (получены из уравнения Ленгмюра в линейном виде) FeBTC-1,2,3 в сопоставлении с $S_{БЭТ}$.

Образец	$a_{макс}$, ммоль/г	$k_{адс}$, $МПа^{-1}$	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
FeBTC-1	14.903	1.30	1261
FeBTC-2	21.142	1.30	1827
FeBTC-3	14.225	1.29	1061

Образец FeBTC-2 демонстрирует наибольшее $a_{макс}$ метана благодаря более развитой удельной поверхности. Из таблицы 1 видно, что чем больше $S_{БЭТ}$, тем выше $a_{макс}$. $k_{адс}$ остается постоянной ($k_{адс}$=1.29-1.30 МПа), что говорит об одинаковом адсорбционном равновесии и одной природе образцов. Все образцы эффективнее поглощают метан, чем рассмотренные в литературе аналоги [2]. Таким образом, удельная поверхность является определяющим фактором в адсорбции метана, которая в свою очередь, определяется условиями синтеза, в частности pH реакционной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-1362).

Список литературы

[1] Fumin Zhang , Jing Shi, Yan Jin, Yanghe Fu, Yijun Zhong, Weidong Zhu. // Chemical Engineering Journal. 2015. V.259. P.183-190.
[2] М. К. Князева, А. Ю. Цивадзе, О. В. Соловцова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55, № 1. С. 11-17.

Получение фотонных кристаллов методом электрофоретического осаждения

Дворецкий В.А.[1], Аксенов А.С.[1], Козлов А.А.[1]
[1]РТУ МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: vasya.dvoretsky@yandex.ru

Фотонные кристаллы — структурно окрашенные композиты, перспективные для применения в принципиально новых компактных тест-системах химического анализа и датчиках различных типов веществ [1]. Изменение цвета при нанесении аналита можно наблюдать даже невооружённым глазом — по аналогии с pH-индикаторной бумагой; это не требует сложного оборудования и работы высококвалифицированного персонала. Время анализа и диапазон измеряемых концентраций при этом могут задаваться в широких пределах [2].

Методом электрофоретического осаждения из полистирольных суспензий, полученных методом радикальной эмульсионной полимеризации, с различным диаметром частиц (от 170 до 320 нм) получены образцы фотонных кристаллов, имеющие различные значения максимума узкого пика спектра отражённого излучения (рис. 1). Исходные спектральные данные снимались с помощью оптоволоконного спектрофотометра Ocean Optics USB2000+. Повторяемость измеренных значений при измерении 9 образцов, полученных из одной суспензии, составила 0,7 нм.

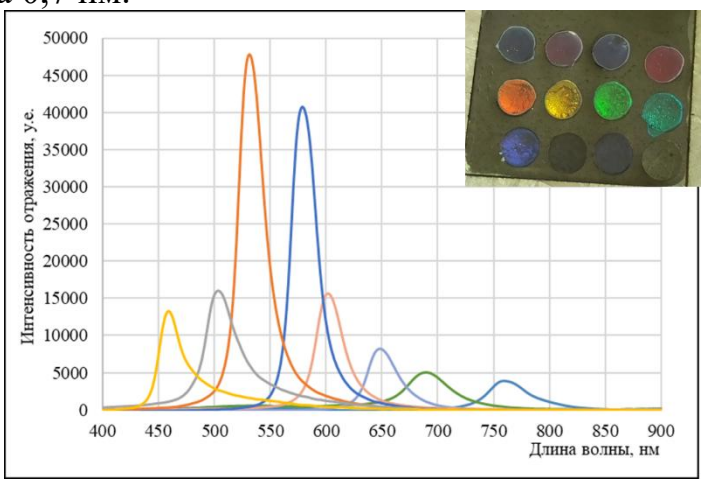


Рис. 1. Спектры селективного отражения от поверхности ФК из ПС частиц разных диаметров и оптическая фотография образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям «УМНИК-МФТИ-2022» (проект № **18703ГУ/2023**).

Список литературы

[1] Козлов А. А., Аксенов А. С., Дворецкий В. А., Флид В.Р. //Тонкие Химические Технологии. 2023. Т. 18, № 4. С. 392–407.
[2] Большаков Е. С., Иванов А. В., Гармаш А. В., Самохин А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А. 2021. //Журнал неорганической химии, № 66. Т.2.С.220–228

Термодинамические свойства систем CeO_2-TiO_2 и CeO_2-Al_2O_3 по данным высокотемпературной масс-спектрометрии

Жинкина О.А.[1], Шугуров С.М.[1], Балабанова Е.А.[2], Репин Д.А.[2], Лопатин С.И.[1,2]
[1]*Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail:ozhinkina@gmail.com

Керамические системы на основе CeO_2 представляют практический интерес в связи с их высокой ионной проводимостью. Эксплуатация таких материалов, как правило, осуществляется при высоких температурах, когда возможно избирательное испарение более летучих компонентов системы. Для прогнозирования подобных процессов и для их более полного описания необходимы термодинамические характеристики компонентов конденсированной фазы.

Процессы испарения и термодинамические свойства систем CeO_2–TiO_2 и CeO_2-Al_2O_3 были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Исследование проводилось на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Испарение образцов осуществлялось из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой эффузионной камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой.

В масс-спектрах пара над обеими системами в температурном интервале 2000-2200 K регистрировались ионы CeO_2^+, CeO^+. Ионы TiO^+, TiO_2^+ и Al^+, AlO^+, Al_2O^+ над системами CeO_2-TiO_2 и CeO_2-Al_2O_3, соответственно, были зафиксированы при повышении температуры. Анализ масс-спектров пара, позволяет утверждать, что при температурах 2000-2200 K пар над образцами состоит из молекул CeO_2, CeO, O_2 и атомарного кислорода. При изотермической выдержке наблюдалось избирательное испарение оксида церия.

Для обеих систем активности CeO_2 в конденсированной фазе, в концентрационном диапазоне $x(CeO_2)=0.1\div0.7$, были определены методом дифференциальной масс спектрометрии с использованием CeO_2 в качестве стандарта. По уравнению Гиббса-Дюгема, были получены активности второго компонента в расплаве. Были определены энергия Гиббса смешения и избыточная энергия Гиббса для расплавов в обеих системах.

Обе системы характеризуются отрицательным отклонением от идеальности.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00047). Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за проведение рентгенофлюоресцентного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также криогенному отделу Научного парка СПбГУ.

Кинетика адсорбции толуола на бензол-2-амино-1,4-дикарбоксилате на основе Fe

Зайцева Ю.М.[1], Муштаков А.Г.[1], Смирнова С.С.[1], Селиванова М.М.[1], Маркова Е.Б.[1]
[1] *Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,*
E-mail: yuliazaytseva22@gmail.com

Металлоорганические каркасные соединения – материалы, состоящие из неорганических кластеров металлов, связанных с молекулами органического линкера [1]. Целью данной работы является установление механизма адсорбции толуола на 2-аминотерефталате железа. 2-аминотерефталат железа FeABDC = $Fe(NH_2\text{-}C_6H_3(COO)_2)$ был получен сольвотермальным методом из хлорида железа (||)в N,N-диметилформамиде (ДМФА) при температуре 110°C в течение 24 часов.

Рентгенограммы FeABDC соответствует структуре типа NH_2-MIL-88B(Fe) с составом $Fe_3O(H_2O)_3Br\text{-}(NH_2\text{-}BDC)_3\times 9.5H_2O$ (пространственная группа - $P6_3/mmc$, Z=4) [2].

Кинетическая зависимость (два излома) соответствуют псевдопервому порядку реакции.

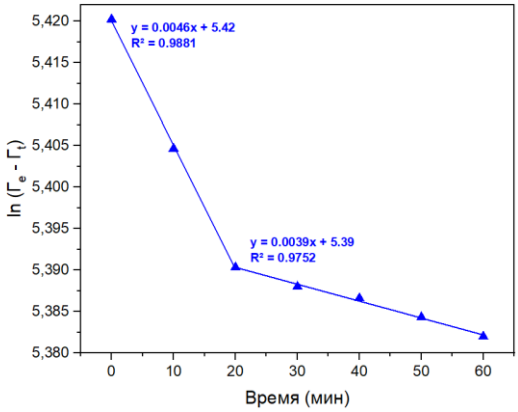


Рис. 1. Линейный вид кинетической зависимости величины адсорбции толуола на FeABDC.

Мы установили механизм адсорбции толуола на 2-аминотерефталате железа – FeABDC, полученные кинетические зависимости соответствуют псевдопервому порядку реакции, об этом говорит высокий R=0.9881 для первого излома и R=0,9752 для второго.

Список литературы.

[1] M. F. Ghazvini. et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. Vol.9. P.104790.
[2] C.F. Macrae et al .// J. Appl Cryst. International Union of Crystallography. 2006. Vol.39. P.453-457.

Применение обращенной газовой хроматографии для определения термодинамических характеристик

Зарубин Д.М.[1], Абарбанель Н.В.[1], Марков А.Н.[1], Петухов А.Н.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: dimazarubin493@gmail.com

Обращенная газовая хроматография является эффективным методом исследования физико-химических характеристик сорбентов. Метод является динамическим, т.к. во время эксперимента исследуемый газ движется через сорбент, и для него выведены соответствующие уравнения. Однако на сегодняшний день практически отсутствуют исследования, которые позволяют сопоставить между собой уравнения, выведенные для обращенной хроматографии, и уравнения, выведенные для статических методов исследования. Целью данной работы было проведение исследований с целью сопоставления этих уравнений.

Для этого исследования были синтезированы полимерные микросферы на основе дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида. С помощью газового хроматографа Хромос ГХ-1000 и высокоточного автоматического анализатора Autosorb iQ C исследовалась сорбция метана, углекислого газа и этана на микросферах при температурах 30-60℃.

Были получены и сопоставлены между собой изотермы сорбции метана, углекислого газа и этана на микросферах сополимера дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида при температурах 30-60℃, полученные с помощью обращенной газовой хроматографии и статического эксперимента.

На основе полученных данных применение обращенной газовой хроматографии для получения физико-химических возможно не только для индивидуальных газов, но и для газовых смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2025-0005).

Исследование влияния природы растворителей на формирование ленгмюровских слоев на основе полианилина

Каратышова Т.Я.[1], Миронюк В.Н.[1], Гавриков М.В.[1], Хассун О.А.Х.[1,2], Глуховской Е.Г.[1]

[1]*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

[2]*Министерство электроэнергии Ирака, Багдад, Ирак*

E-mail: tatochka338@gmail.ru

Известно, что полианилин (ПАНИ) достаточно чувствителен к изменению условий синтеза, допирования и получения пленок из растворов в протонных растворителях. Перенос заряда в полианилине определяется долей кристалличности, размерами кристаллитов, ориентацией макроцепей и степенью их упорядочения. Поскольку растворитель влияет не только на структуру, степень кристалличности полианилина, но и на плотность упаковки макроцепей полимерной матрицы, актуальным является подбор растворителей, отличающихся термодинамическим качеством и сольватирующей способностью [1].

При выборе растворителя учитывались параметры, способствующие наилучшему растворению полимера. Учитывая химическую структуру полимера, для работы использовались растворители с высокой полярностью, такие как ДМСО, ДМФА и НМП. Толуол, являясь одним из доступных и легколетучих разбавителей, также был использован в данной работе для растворения полианилина.

Известно, что ПАНИ не является амфифильным веществом, что препятствует формированию ленгмюровских слоев. В этой связи, для наиболее эффективного формирования слоев полимера на границе раздела фаз к ПАНИ добавляли классическое ПАВ – арахиновую кислоту (АК).

Раствор АК готовился в хлороформе с концентрацией $C = 0{,}5*10^{-3}$ М. ПАНИ растворяли в указанных выше растворителях до концентрации $C = 10^{-2}$ М. После чего готовили растворы ПАНИ:АК в объемных соотношениях (9:1), (7:3), (1:1), (3:7), (1:9) и наносили на ванну Ленгмюра-Блоджетт. Контроль формирования слоев осуществляли методом изотерм сжатия [2].

В зависимости от области применения получаемых слоев можно определить оптимальные для формирования плавающих слоев растворители для ПАНИ и смеси с ПАВ на их основе, а так же условия переноса на твердые подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057).

Список литературы

[1] Рудаков О.Б. ВЭЖХ. Сорбаты, сорбенты и элюенты: монография // Воронежский ГАСУ. 2016. 205 с.

[2] Mironyuk V.N. et al. // Surf. and Int. V. 52. 2024. P. 104880

Термический анализ полимерных ионных жидкостей на основе поливинилбензилхлорида с катионом 1-метилимидазолия и различными анионами

Киселева А.В., Сологубов С.С., Маркин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastyonka.kiseleva.01@mail.ru

Полимерные ионные жидкости представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие ионные жидкости в мономерных звеньях. Простота реакций ионного обмена позволяет контролировать различные свойства полимерных ионных жидкостей: растворимость, ионную проводимость, гидрофильность, термостойкость. Уникальный комплекс свойств и широкие возможности направленного регулирования характеристик полимерных ионных жидкостей позволяют использовать их в таких областях науки и техники, как энергетика (производство солнечных панелей и твердотельных суперконденсаторов), катализ, биомедицина, мембранное газоразделение [1].

Объектами исследования являются полимерные ионные жидкости, содержащие pVB-макроцепь, катион 1-метилимидазолия (mim) и различные анионы: тетрафторборат BF_4^-, гексафторфосфат PF_6^-, бис(трифторметилсульфонил)имид NTf_2^- (рис. 1).

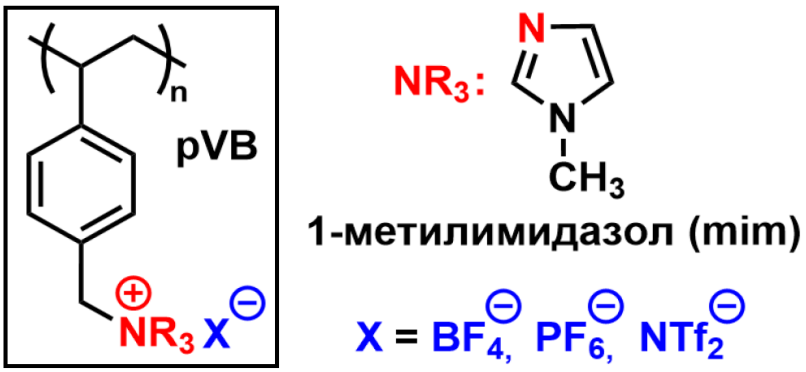


Рис. 1. Структура полимерных ионных жидкостей pVBmimBF$_4$, pVBmimPF$_6$, pVBmimNTf$_2$

В работе проведено исследование теплофизических свойств полимерных ионных жидкостей pVBmimBF$_4$, pVBmimPF$_6$, pVBmimNTf$_2$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 25–250 °C. В области 50–100 °C выявлены термические эффекты, которые обусловлены стеклованием соединений. Установлено, что температура стеклования полимерных ионных жидкостей зависит от жесткости полимерной цепи и природы ионных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Выгодский Я.С. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58. № 2. С. 63-135.

Исследование совместного электровосстановления ионов лантана и никеля в хлоридном расплаве при температуре 1073 К

Кишева Ф.А., Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербеков, Нальчик, Россия
E-mail: fatya_@mail.ru

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов с металлами триады железа, представляют особый интерес в связи с их потенциальным применением в качестве постоянных магнитов и материалов для хранения водорода [1]. Интерметаллиды $LaNi_5$, $LaNi_2$ используются для аккумулирования и хранения водорода.

Одним из перспективных методов получения интерметаллидов является высокотемпературный электрохимический синтез. В связи с этим в работе исследован процесс совместного электровосстановления ионов лантана и никеля в хлоридном расплаве методами циклической хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Рабочим электродом служила вольфрамовая проволока. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Циклические вольтамперограммы, хронопотенциограммы и измерения потенциала разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды).

По результатам анализа циклических вольтамперных зависимостей, кривых хронопотенциометрии разомнутой цепи, на вольфрамовом электроде в расплавленной смеси KCl – NaCl - $LaCl_3$ - $NiCl_2$, были выявлены особенности совместного электровосстановления ионов лантана и никеля. На циклических вольтамперограммах наблюдаются несколько волн восстановления и соответствующих им волн окисления. Потенциалы выделения никеля и лантана на вольфрамовом электроде различаются более чем на 1,5В. В связи с этим, электросинтез интерметаллидов на основе никеля и лантана возможен только в кинетическом режиме. При потенциалах –(1,97÷ 2,07)В имеет место электровосстановление ионов $LaCl_6^{3-}$ на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом никеле и в результате реакционной диффузии происходит образование интерметаллида La_xNi_y.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ соглашение № 23-23-00360.

Список литературы

[1] Buschow K.H.J. // Reports, Prog. Phys. 1977. 40 (10) p.1179-1256.

Теплоемкость и термодинамические свойства тикагрелора

Кожанкина А.А., Сологубов С.С., Маркин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kozhankina2015@yandex.ru

Тикагрелор (CAS # 274693-27-5) – антитромботическое средство, представитель химического класса циклопентилтриазолопиримидинов. При попадании в кровоток он селективно и обратимо блокирует $P2Y_{12}$-рецепторы тромбоцитов, что обусловливает антиагрегантное действие препарата. Это позволяет эффективно использовать тикагрелор для уменьшения рисков развития инсульта, инфаркта миокарда и острого коронарного синдрома [1].

Молекулярная структура тикагрелора приведена на рис. 1. За счет наличия 6 хиральных центров (*S*-конфигурация: C9, C10, C11, C17; *R*-конфигурация: C8, C15) тикагрелор имеет 64 теоретических стереоизомера. В кристаллах тикагрелора обнаружено сочетание сильных водородных связей O–H···O и N–H···O, а также слабых водородных связей C–H···O и C–H···N. Наличие ароматических систем, являющихся акцепторами слабых водородных связей, способствует образованию многочисленных C–H···π-взаимодействий и π···π-стэкинг-взаимодействий в молекуле тикагрелора.

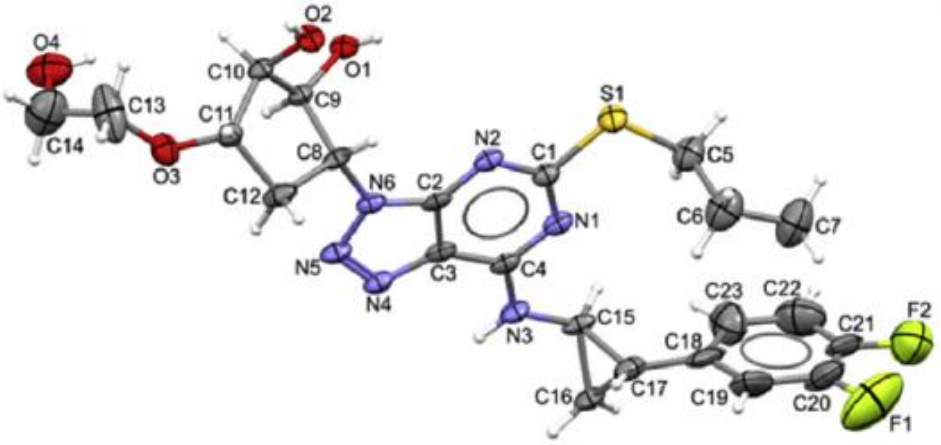


Рис. 1. Молекулярная структура тикагрелора $C_{23}H_{28}F_2N_6O_4S$

В работе проведено исследование термической устойчивости фармацевтической субстанции тикагрелора методом термогравиметрического анализа в температурной области 300–750 K. Впервые методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии определена теплоемкость тикагрелора в температурном интервале 5–350 K. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) тикагрелора для области от $T \rightarrow 0$ до 350 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Dobesh P.P., Oestreich J.H. // Pharmacotherapy. 2014. V. 34. P. 1077-1090.

Синтез плазмонных наноструктур ядро/оболочка/флуорофор с управляемыми оптическими свойствами

Кравчинский Д.М., Карцева М.Е.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: d.kravchinskiytron@gmail.com

В настоящее время достаточно большое количество работ посвящено изучению эффектов усиления флуоресценции и поглощения красителей вблизи плазмонных наноструктур с целью решения практических задач нанофотоники и медицины. Показано, что величина этих эффектов сильно зависит от расстояния между плазмонной наночастицей и флуоресцирующей молекулой, а также от степени их оптического связывания. Однако остается открытым целый ряд вопросов, связанных с получением структур плазмонная частица/флуорофор и управлением их оптическими свойствами.

Главной целью данной работы является оценка возможности создания «каскадных» структур при использовании двух флуорофоров разной природы. Для этого предпринимается попытка получить информацию о механизмах переноса энергии в таких системах с использованием в качестве модели сферических композитных наночастиц (КНЧ) с золотым ядром и органокремнеземной оболочкой, содержащей один или два флуорофора. При этом сопоставлены два разных подхода к синтезу таких КНЧ, основанные на введении красителя в реакционную систему в ходе роста оболочки или его хемосорбции по окончании этого процесса.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Установлена зависимость интенсивности эмиссии флуорофора от расстояния между его молекулами в оболочке плазмонных КНЧ, а также от толщины этой оболочки. Определены параметры системы, обеспечивающие максимальное усиление/тушение флуоресценции красителя.

Впервые обнаружен эффект плазмонного усиления поглощения флуорофора в составе дисперсных наноструктур и оценено влияние концентрации выбранного красителя на величину этого эффекта.

Получена систематическая информация об особенностях встраивания в оболочку КНЧ двух красителей разной природы, а также количественные данные, подтверждающие протекание в данной системе безызлучательного резонансного переноса энергии по Ферстеру.

Подбор растворителя для фенилбензоатов с помощью методов моделирования

Краснопёров А.И., Пестов С.М.
РТУ МИРЭА. Российский технологический университет,
Москва, Россия
E-mail: krasnopyorov13@bk.ru

Фенилбензоаты (ФБ) являются часто применяемыми жидкокристаллическими компонентами в составе смесей для оптоэлектроники. В качестве финишной стадии очистки ФБ используют многократную перекристаллизацию из органического растворителя. Для определения наиболее подходящего растворителя можно использовать методы моделирования.

В качестве исследуемых объектов были взяты ФБ гомологического ряда (R_1-C_6H_4-COO-C_6H_4-R_2): Н-70 (R_1 = OC_6H_{13}, R_2 = OC_4H_9), Н-73 (R_1 = OC_6H_{13}, R_2 = OC_7H_{15}). Определены политермы растворимости в 11 растворителях различных классов, рассчитаны коэффициенты активности с использованием параметров растворимости Гильдебранда, Хансена, уравнения UNIFAC и его модификаций. В табл. 1 представлены погрешности расчета коэффициента активности относительно экспериментальных значений ($\gamma^{эксп} = x^{ид}/x^{эксп}$). Идеальная растворимость ($x^{ид}$) была найдена из уравнения Шредера. Погрешность расчета (Δ_r) была оценена по формуле $\Delta_r = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{\gamma_i^{расч} - \gamma_i^{эксп}}{\gamma_i^{эксп}}\right| \times 100\%$

Таблица 1. Погрешность расчета коэффициента активности при 298,15 К.

ФБ	Классы растворителей	Количество систем	Δ_r, %				
			Гильдебранд	Хансен	UNIFAC	UNIFAC Лингби	UNIFAC Дортмунд
Н-70	*н*-Алканы	2	61,8	76,8	38,4	60,1	13,6
	Спирты	3	66,5	96,5	66,3	57,8	76,7
	Простые эфиры	2	93,2	39,8	90,5	72,1	30,0
	Алкил ацетаты	4	30,6	16,3	95,3	68,4	69,0
Н-73	*н*-Алканы	2	298,8	60,9	30,3	65,2	39,2
	Спирты	3	73,8	96,0	73,0	51,6	73,5
	Простые эфиры	2	55,8	7,0	88,9	75,1	52,2
	Алкил ацетаты	4	43,1	35,5	96,9	74,4	76,2

В результате исследования было обнаружено, что расчет согласно Хансену дает меньшую погрешность для систем ФБ — эфиры (простые и сложные), а UNIFAC – для систем ФБ — *н*-алканы и ФБ — спирты.

Влияние кристаллической структуры катализатора на выход лёгких олефинов в реакции крекинга пропана

Курочкин А.В.[1], Маркова Е.Б.[1]
[1]*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия*
E-mail: rizaxest@gmail.com

Получение лёгких олефинов (пропилен, этилен) является важной промышленной задачей в современном мире.[1] Так как благодаря этим углеводородным соединениям человечество может получать дополнительные источники энергии и синтезировать важные промышленные соединения (полипропилен, этилбензол и другие).

Исходя их вышесказанного, нами был выбран ряд катализаторов, которые были испытаны в модельной реакции крекинга пропана. Среди них: $Gd_2Hf_2O_7$, $Gd_2(WO_4)_3$, $GdCrO_3$, которые обладают различной кристаллической структурой. Соответственно наблюдаются структурные переходы кубическая – моноклинная – орторомбическая. Стоит отметить, что данные системы имеют различное отношение к реакции дегидрирования (получение пропилена) и реакции деструкции (получение этилена). Наши исследования показывают следующие каталитические характеристики по целевым продуктам (рисунок 1).

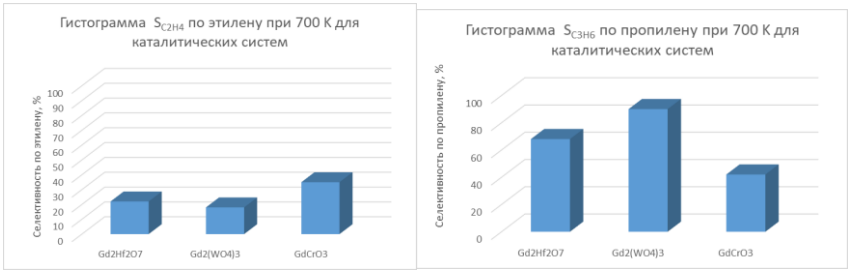


Рис. 1. Каталитические характеристики выхода этилена (слева) и пропилена (справа) для : $Gd_2Hf_2O_7$, $Gd_2(WO_4)_3$, $GdCrO_3$.

По данным диаграммам видно, что наибольший выход этилена даёт катализатор $GdCrO_3$ и достигает значения в 35% в то время как для гольфаната и вольфрамата наблюдаются значения 18% и 22%, что связано с формированием низкосимметричной орторомбической структуры для $GdCrO_3$. С другой стороны выход пропилена достигает значения в 90% для $Gd_2Hf_2O_7$, в то время как $Gd_2(WO_4)_3$ даёт 68%, а $GdCrO_3$ – 42 %, что объясняется формированием высокосимметричной кубической структуры для гольфаната.

Таким образом, кубическая структура преобладает в реакции деструкции пропана, в то время как моноклинная и орторомбическая структура сложнооксидных катализаторов сдвигает реакцию в сторону деструкции.

Список литературы

[1] Markova E. B., Alexander G. Cherednichenko, Sofia S. Smirnova, Tatiana F. Sheshko, Tatiana A. Kryuchkova //Catalysts. 2023. Т. 13. №. 2. С. 396.

Взаимодействие кобаламинов с цистеином и глутатионом в присутствии комплекса кукурбит[7]урила с серой

Кучина Д.Е., Молодцов П.А., Осокин В.С., Макаров С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: dasha.kuchina.02@mail.ru

Реакции кобаламинов (витамина B_{12}, Cbls) с серосодержащими соединениями, в частности, тиолами, играют важную роль в жизнедеятельности человека. Состав продуктов этих реакций определяется природой как самого кобаламина, так и серосодержащего соединения. Так, аквакобаламин восстанавливается цистеином (Cys) до Cbl(II), промежуточным продуктом является нестабильный комплекс – цистеинилкобаламин (Cys-Cbl(III)) [1]; продуктом же реакции HOCbl с глутатионом (GSH) является устойчивый глутатионилкобаламин (GS^--Cbl(III)) [2]. Многие активные формы серы являются соединениями, в которых сера находится в виде S^{2-} или сульфановой серы S^0 (сероводород, тиолы, персульфиды, органические гидрополисульфиды, органические и неорганические полисульфиды и др.). В литературе пока отсутствуют данные о взаимодействии кобаламинов и их производных с серой. Главной причиной этого является очень малая растворимость серы в воде. Известно, что она существенно повышается в присутствии макроциклических рецепторов, в частности, кукурбит[7]урила (CB[7]) [3]. В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена реакция аквакобаламина с цистеином и глутатионом в присутствии кукурбит[7]урила (CB[7]) и его комплекса с серой S_8 (S_8-CB[7]) в водных растворах. Установлено, что кукурбит[7]урил не реагирует с аквакобаламином и не влияет на образование комплексов аквакобаламина с цистеином и глутатионом в нейтральных средах. Впервые показано, что комплекс S_8-CB[7] стабилизирует цистеинилкобаламин в водном растворе, восстановление GS^--Cbl(III) до Cbl(II) в присутствии комплекса S_8-CB[7] даже в присутствии избытка глутатиона не протекает. Предложен механизм, объясняющий обнаруженные эффекты.

Список литературы

[1] Brasch N.E., Hsu T.L., Doll K.M., Finke R.G. // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 76. P. 197-209.
[2] Hannibal L., Smith C.A., Jacobsen D.W. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9921-9927.
[3] Garcia A.C., Zakharov L.N., Pluth M.D. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 15324-15332.

Изучение влияния метанола на кинетику нуклеации и роста газовых гидратов на примере метана

Леднев Д.А., Тулегенов Т.Б., Семенов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: lednev1006@gmail.com

На сегодняшний день закупоривание трубопроводов газовыми гидратами является одной из основных проблем в нефтегазовой отрасли. Образование гидратных пробок приводит к аварийным последствиям и может потребовать остановки функционирования трубопровода для извлечения их, что в свою очередь приводит к значительным финансовым потерям.

В связи с этим, основной целью данной работы является разработка и исследование методов, которые позволят предотвратить образование газогидратных пробок в трубопроводах. Обзор литературы показал, что влияние метанола на кинетику нуклеации и роста гидрата метана в широком диапазоне концентраций, характерных для использования МеОН в качестве ТИГ, ранее не было систематически исследовано экспериментально [1].

В данной работе нами было подробно изучено влияние метанола в широком диапазоне концентраций 0-50 %мас. на кинетику нуклеации и роста гидрата метана. Определены температура *To* и переохлаждение ΔTo (разность между равновесной и фактической температурой) появления гидрата метана в системе газообразный метан-водный раствор метанола при охлаждении с постоянной скоростью 1 К/ч. Было обнаружено, что переохлаждение для 1-40 %мас. МеОН значительно меньше, чем для воды. Это говорит о том, что метанол является промотором нуклеации гидрата метана. Зависимость переохлаждения от концентрации метанола имеет минимум при 20 %мас МеОН.

Добавление к воде 1-30 %мас. метанола снижает стохастический характер нуклеации гидрата метана. Более того, метанол в концентрации 1-40 %мас. значительно ускоряет рост кристаллов гидрата метана по сравнению с водой. Максимальная скорость роста гидрата наблюдается при 10 %мас. МеОН.

Было выявлено, что метанол одновременно является термодинамическим ингибитором и кинетическим промотором образования гидрата метана. При этом функция метанола как кинетического промотора наблюдается в определённом диапазоне концентраций (1-40 %мас.), а в более концентрированных водных растворах она изменяется на противоположную.

Список литературы

[1] Semenov A. P., Tulegenov T.B., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S., Istomin V.A., Vinokurov V.A. //Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – Т. 59. – №. 4. – С. 667-672.

Состав, структура и коллоидно-химические свойства легированных бором HTHP-наноалмазов

Лопатина Е.С.[1], Волкова А.В.[1], Ермакова Л.Э.[1], Екимов Е.А.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*
E-mail: st102216@student.spbu.ru

Одной из ключевых задач современного материаловедения является поиск новых систем доставки лекарств. Наноразмерные алмазы известны как многообещающий материал в биомедицине благодаря своим свойствам, таким как химическая, механическая и термическая стабильность, биосовместимость, высокие сорбционные свойства. Наноалмазы могут использоваться в качестве оптических биомаркеров и наносенсоров, предназначенных для адресной доставки лекарств в организм или в качестве адсорбента тяжелых металлов. Одним из новых типов наноалмазов являются легированные бором наноалмазов (B-HA), синтезированные методом HTHP. Золи на основе наноалмазов легированных бором представляют собой перспективные системы для доставки лекарств в виду их высокой дисперсности и возможности сорбции биологических молекул на поверхности частиц. В связи с вышеперечисленным, изучение коллоидно-химических свойств легированных бором HTHP-наноалмазов является перспективным и малоизученным направлением.

В рамках работы проведены теоретические и экспериментальные исследования агрегативной устойчивости разбавленных водных золей легированного бором наноалмаза (B-HA) в зависимости от концентрации и pH солевого фона (NaCl). Исследование структуры, морфологии и состава поверхности частиц B-HA было проведено методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00333).

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования».

Сорбенты на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы для очистки сточных вод от красителей

Лукашкина А.В.[1], Петрова Ю.А.[1], Евдокимов А.Н.[1], Липин В.А.[1]
Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Органические красители, сбрасываемые в сточные воды, в результате деятельности различных видов промышленных отраслей, в том числе бумажной, лакокрасочной и текстильной, вызывают загрязнение окружающей среды [1, 2].

Сорбция из-за своей высокой эффективности, универсальности и отсутствия необходимости использования специального оборудования является преимущественным методом очистки водных растворов от красителей [3].

Перспективными сорбентами являются полимерные материалы, полученные на основе соединений, содержащих эпоксидные и спиртовые функциональные группы. Такие материалы характеризуются доступностью, стабильностью, высокой сорбционной способностью и долговечностью.

Целью данной работы является исследование сорбционной способности полимеров на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы по отношению к красителям различной природы.

Глицидилакрилат получали взаимодействием акриловой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии хлорида тетраметиламмония с последующей обработкой карбонатом калия в ацетонитриле. Полимеры на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) синтезировали в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора.

Сорбционную емкость полученных полимеров на основе глицидилового эфира и КМЦ определяли на модельных растворах водорастворимых красителей с концентрацией 5 - 50 мг/л. Было установлено, что сорбция красителей глицидиловыми эфирами описывается моделью Ленгмюра (R^2>0.9). Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции красителей глицидиловыми эфирами свидетельствуют о протекании процесса по механизму физической сорбции. Установлено, что pH раствора красителей оказывает значительное влияние на сорбционную способность глицидиловых эфиров.

Список литературы

[1] A. A. Olajire // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 269. P. 572-606.Water Proc. Engineering. 2022. Vol. 50. P. 103273.
[2] H.M. Alghamdi , A.M. Elgarahy, M. Sh. Zoromba, K. Z. Elwakeel // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2024. Vol. 698. P. 134438.
[3]Ewuzie U., Saliu O.D., Dulta K., Ogunniyi S., Bajeh A.O., Iwuozor K.O., Ighalo J.O. // J. Water Process Eng., 2022. Vol. 50. P. 103273.
[4] Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Липин В.А. Петрова Ю.А. // Бутлеров. сооб. 2023. Т. 76. № 12. С. 167.

Исследование термической стабильности полимеров, полученных из композиций на основе кристаллизующихся арил-содержащих ди(мет)акрилатов под действием видимого света

Лысенков В.С.[1], Жиганшина Э.Р.[1], Захарина М.Ю.[1]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: vitalic999go@mail.ru

Разработка фотоотверждаемых композиций на основе кристаллизующихся ди(мет)акрилатов представляет интерес для производства полимерной оптики. Одной из важнейших характеристик получаемых полиди(мет)акрилатов является их термическая стабильность, поскольку эти данные могут быть использованы для создания изделий с заданным уровнем термостойкости. Поэтому изучение термодеструкции полимеров на основе кристаллизующихся арил-содержащих ди(мет)акрилатов является важной задачей.

Исходя из поставленной задачи, были получены данные о кинетике полимеризации с помощью спектральных методов анализа и исследованы особенности процессов терморaспада данных полимеров термогравиметрическим методом: сопоставлены температуры разложения полиди(мет)акрилатов в зависимости от природы схожих по строению мономеров и от степени конверсии двойных связей при полимеризации. В качестве количественной характеристики термодеструкции полимеров была использована эффективная энергия активации, рассчитанная неизотермическими методами (Фридмана и Вязовкина) при различных скоростях нагрева.

Исследование термодинамических и теплофизических свойств N-фуллерен-полиаминокапроновой кислоты

Лысый В.С.[1], Сологубов С.С.[1], Маркин А.В.[1], Суворова О.Н.[2]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ООО «Интелфарм», Нижний Новгород, Россия*
E-mail: lisiy.vladislaw@gmail.com

Водорастворимые производные фуллеренов имеют большой потенциал благодаря уникальным структурным и физико-химическим свойствам, а также возможностям их практического применения в медицине за счет высокой биологической активности. Особое внимание уделяется изучению фармацевтических субстанций на основе органических производных фуллеренов с аминокислотами, проявляющих антивирусные свойства [1, 2].

Объектом исследования являлась сольватированная N-фуллерен-полиаминокапроновая кислота (N-ФПК). Образец был получен по реакции нуклеофильного присоединения ε-аминокапроновой кислоты к фуллерену C_{60} по аминогруппе с образованием ковалентно-связанных макромолекулярных систем.

В работе проведен термогравиметрический анализ образца N-ФПК в температурном интервале 300–523 K; установлена термическая устойчивость соединения. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены теплофизические свойства N-ФПК в температурном интервале 273–523 K. Проведено исследование теплоемкости N-фуллерен-полиаминокапроновой кислоты методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК в температурном интервале 6–523 K. В указанной области температур выявлены дегидратация, расстеклование, декарбоксилирование; определены термодинамические характеристики выявленных превращений. Рассчитаны стандартные термодинамические функции N-ФПК: теплоемкость $C_p^o(T)$, энтальпия $H^o(T)-H^o(0)$, энтропия $S^o(T)$ и функция Гиббса $G^o(T)-H^o(0)$ для области от $T \to 0$ до 500 K. Проведено сравнение термодинамических свойств исходного фуллерита C_{60} и изученного в настоящей работе образца N-ФПК; установлено влияние C_{60} на физико-химические свойства соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Semenov K.N., Charykov N.A., Iurev G.O., Ivanova N.M., Keskinov V.A., Letenko D.G., Postnov V.N., Sharoyko V.V., Kulenova N.A., Prikhodko I.V., Murin I.V. // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 225. P. 767-777.
[2] Jiang G., Yin F., Duan J., Li G. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2015. V. 26. Article 24.

$Ag/Ce_xMn_{1-x}O_{2-d}$ композит для процесса селективного каталитического восстановления NO_x

Львова Е.С., Бабенко П.А., Магаев О.В., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: lvovaa2014@gmail.com

Транспортные средства, использующие дизельные двигатели, всё более востребованы в современном мире благодаря высокому КПД и низкому расходу топлива. Однако, это приводит к увеличению токсичных выбросов, в состав которых входят оксиды азота (NO_x) [1]. Перспективным методом удаления NO_x в присутствии других продуктов сгорания является процесс селективного каталитического восстановления (СКВ-NO_x). Катализаторы на основе CeO_2 и MnO_x привлекают внимание ввиду высокой подвижности кислорода, который образуется в результате RedOx переходов Mn^{3+}/Mn^{2+} и Ce^{4+}/Ce^{3+}. Однако, индивидуальные оксиды характеризуются низкой термической стабильностью и спекаются в условиях реакции, в связи с этим организация структуры из чередующихся наночастиц CeO_2 и MnO_x позволяет улучшить стабильность такого катализатора. Введение Ag повышает каталитическую активность благодаря взаимодействию с поверхностью оксидных носителей и образованию активных форм кислорода при более низких температурах. Настоящая работа посвящена исследованию влияния мольного соотношения Ce:Mn в составе $Ag/Ce_xMn_{1-x}O_{2-d}$ на каталитическую активность в процессе СКВ-NO_x в присутствии добавок CO и/или пропилена. $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-d}$ (x = 0; 0,25; 0,5; 1) носители готовили цитратным золь-гель методом [2]. Ag наносили методом пропитки по влагоемкости из водного раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$. Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, РФлА, КР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2, ПЭМ и СЭМ. Каталитическую активность синтезированных образцов в процессе СКВ-NO_x исследовали в проточном реакторе с он-лайн хроматографическим анализом и с применением датчиков ЕН-700-ИК для анализа состава отходящих газов. Результаты исследования показали, что в процессе CO-СКВ-NO_x лучшая активность и термостабильность среди приготовленных катализаторов у образца $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$, при использовании которого удаётся достигнуть 100% селективности по N_2 при 300 °C, а также 100% конверсии NO при 400 °C. При данном соотношении (1:1) CeO_2 и MnO_x образуют «лоскутную» нанодоменную структуру, препятствующую фазовым переходами в MnO_x и спеканию наночастиц CeO_2. В докладе будут обсуждены результаты C_3H_6-СКВ-NO_x, а также влияние паров воды на стабильность работы каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026-П).

Список литературы

[1] Юрлов А.С. // Вестник Вятского ГАТУ. 2023. № 4. С. 253-261.
[2] La Greca E. // Nanomaterials. 2023. №. 5. С. 873.

Теплоаккумулирующие смеси на основе солей

Магомедов М.М. [1], Вердиев Н.Н. [1], Кондратюк И.М. [1]
[1]*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН, Россия*
E-mail: magomedrasul1721@gmail.com

Системы хранения энергии важны для перехода к устойчивым источникам энергии, особенно с использованием возобновляемых источников, таких как солнечная и ветровая энергия. Перспективным решением для хранения тепловой энергии являются аккумулирующие смеси на основе солей. Они обладают уникальными термодинамическими свойствами, повышающими эффективность использования энергии.

Преимущества солевых смесей включают высокую теплоёмкость, позволяющую накапливать значительные объёмы энергии. Это делает их подходящими для солнечных концентрационных систем, где они служат теплоносителями и хранилищами, обеспечивая стабильный поток тепла для преобразования в электроэнергию через паровые турбины.

Перспективным направлением также являются ионные жидкости - соли, остающиеся жидкими при комнатной температуре. Они обладают высокой электропроводностью, стабильностью и работают в широком температурном диапазоне, улучшая эффективность, безопасность и экологическую устойчивость систем хранения энергии.

С целью выявления нонвариантных составов, которые могут быть использованы в качестве теплонакопителей, исследована пятикомпонентная взаимная система из фторидов, хлоридов, бромидов, лития и натрия. Исследования проводились дифференциальным термическим, дифференциальным сканирующим калориметрическим, рентгенофазовым методами физико-химического анализа. В результате проведенных исследований выявлены составы, кристаллизующиеся при 450 - 700°С. Установлено, что в ряде систем устойчивые твердые растворы с минимумами, которые также могут быть использованы в качестве теплонакопителей.

Однако использование солевых смесей также сопряжено с определенными вызовами, такими как коррозия материалов, из которых изготовлены системы хранения. Поэтому при проектировании установок важно учитывать материалы, устойчивые к воздействию агрессивных сред, а также разрабатывать эффективные методы защиты [1].

Список литературы

[1] Laing D., Bahl C., Bauer T., Lehmann D., Steinmann W. D. //Solar Energy. 2011. Т. 85. №. 4. С. 627-633.

Получение полиамфолит-металлических комплексов для каталитических целей

Макурин И.С., Липин В.А., Петрова Ю.А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
Высшая Школа Технологии и Энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nomer79600056903@yandex.ru

Полиамфолиты обладают способностью взаимодействовать с ионами металлов, образуя полимер-металлические комплексы. Данные хелатные соединения характеризуются высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью. Используются в создании гомогенных и гетерогенных катализаторов [1,2].

Целью работы являлось получение катализаторов на основе комплексов полиамфолит-кобальт, полиамфолит-никель и исследование каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода в сравнении со схожим катализатором на основе Co(II), Ni(II) [3,4].

Полиамфолит-металлические комплексы (ПМК) синтезировали из: полиамфолитов, полученных на основе 20% полиакриловой кислоты в присутствии алифатических диаминов: этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА) [5]. Получение ПМК осуществлялось путем добавления соли металла с концентрацией 2 моль-экв/л: $CoSO_4$ или $NiSO_4$ в 1%-ный водный раствора полиамфолита. Готовые полиамфолит-металлические комплексы представляют собой вещества кристаллического строения, нерастворимые в воде и органических растворителях, что является значимым фактором в гетерогенном катализе.

Полученные катализаторы на основе ПМК исследовали на каталическую активность на лабораторной проточной установке. Было показано, что ПМК могут быть использованы для каталитического окисления монооксида углерода.

Список литературы

[1] Lipin V.A., Sustavova T.A., Gorkina T.E. // Fibre Chemistry. 2021. Vol. 53. P. 73–75.
[2] Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 572.
[3] Lombardo Lupano L.V., Lázaro Martínez J.M., L. Piehl, E. Rubín de Celis, Torres Sánchez R. M., Campo Dall' Orto V. // Langmuir. 2014. Vol. 10. P. 2903–2913.
[4] Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т.6. С. 757-772.
[5] Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Пат. 2714670 Россия // 2020. Бюл. № 5. Дата заявки 04.07.2019.

Окисление спиртов водным пероксидом водорода в присутствии Zr-замещенных полиоксовольфраматов

Мариковская С.М.[1,2], Максимчук Н.В.[1]
[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*
[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: s.marikovskaya@g.nsu.ru

Zr-содержащие материалы редко используются в окислительном катализе с применением зеленого окислителя – пероксида водорода из-за высокой активности в непродуктивном разложении H_2O_2 и, таким образом, низкой селективности. Кроме того, цирконий склонен к олигомеризации в условиях окислительного катализа и потери активности. Однако, гидролиз и олигомеризацию можно предотвратить, стабилизировав изолированное состояние Zr в замещенных полиоксометаллатах (М-ПОМ) - наноразмерных кислородно-анионных кластерах переходных металлов. Кроме того, ПОМ используют как молекулярные модели изучения механизмов катализа. В данной работе представлено исследование механизма активации H_2O_2 и селективного окисления спиртов, катализируемого Zr-монозамещенным гетерополивольфраматом структуры Кеггина $(Bu_4N)_8[PW_{11}O_{39}Zr(OH)]_2$ (Zr-K).

Установлено, что Zr-K проявляет высокую каталитическую активность и селективность в реакциях окисления спиртов различного строения водным H_2O_2. Стабильность структуры Zr-K в условиях реакции подтверждена методами ИК-НПВО, ^{31}P ЯМР и ЭСИ-МС. Изучены кинетика и механизм окисления циклогексанола H_2O_2 в присутствии Zr-K. Реакция имеет первый порядок по катализатору и переменный порядок (1-0) по окислителю. Скорость реакции имеет тенденцию к насыщению с ростом начальной концентрации субстрата, что указывает на возможную координацию спирта к Zr-K. Моделирование кинетики реакции подтверждает внутрисферный механизм окисления спирта на Zr центре, что позволяет значительно снизить барьер активации. Мономеризация Zr-K при взаимодействии с циклогексанолом и образование алкоксокомплексов подтверждены методами ИК-НПВО и ЭСИ-МС. Активные Zr-пероксо частицы ($[\{PW_{11}O_{39}Zr\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O_2)]^{8-}$ и $[PW_{11}O_{39}Zr(\eta^2\text{-}OOH)]^{4-}$), ответственные за окисление спиртов, установлены методами ^{31}P ЯМР, ИК НПВО и ЭСИ МС в сочетании со стехиометрическими экспериментами.

Также исследованы закономерности окисления спиртов водным H_2O_2, катализируемого Zr-ПОМ со структурами Линдквиста $(Bu_4N)_6[\{W_5O_{18}Zr(\mu\text{-}OH)\}_2]$ (Zr-L), и Доусона $(Bu_4N)_{11.3}K_{2.5}H_{0.2}[\{P_2W_{17}O_{61}Zr\}_2(\mu\text{-}OH)_2]$ (Zr-D). В то время как Zr-K и Zr-L работают по гетеролитическому маршруту окисления, Zr-D демонстрирует все признаки гомолитического окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00156).

Разработка абсорбционно-каталитических систем для улавливания и преобразования диоксида углерода

Маркин З.А.[1], Головкина А.И.[1], Казарина О.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: zakharmara@gmail.com

Улавливание парниковых газов, в частности CO_2, является краеугольным камнем в борьбе с изменением климата. В условиях роста и развития промышленности поиск эффективных и дешевых методов улавливания и переработки диоксида углерода становится все более актуальным. В данной ситуации высоким потенциалом обладают абсорбционно-каталитические системы, способные не только улавливать CO_2, но и преобразовывать его в ценные химические продукты.

Целью настоящей работы является разработка многофункциональных систем на основе холиноподобных соединений для использования их в качестве абсорбентов и катализаторов для поглощения и преобразования CO_2 в ценные химические продукты. В ходе работы были получены новые ионные растворители на основе модифицированных солей аммония, использующихся в качестве акцептора водородных связей в смеси с глицерином – донором водородных связей (соотношение 1:2). Растворимость CO_2 в приготовленных смесях измерялась при температурах от 303.2 К до 333.2 К и давлениях от 100 кПа до 639 кПа. При 313.2 К и 101 кПа было обнаружено, что поглощение CO_2 смесями с новыми акцепторами, привитыми ОН-группой, выше на 6%, когда одна метильная группа в катионе холина была замещена на 2-гидроксиэтильную группу $[Me_2C^{OH}{}_2N]Cl$; и на 10% выше, когда две метильные группы были замещены на 2-гидроксиэтильные группы $[Me_3C^{OH}N]Cl$. Помимо сорбции, была исследована каталитическая активность полученных смесей на реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину с получением хлорпропиленкарбоната. Реакция проводилась при различных значениях температуры и концентрации катализатора. Было обнаружено, что при повышении концентрации катализатора свыше 2 мол.% выход основного продукта практически не изменялся при значительном падении селективности. При температуре до 80°С образование PC-Cl происходит с относительно низкими выходами: 14 и 9% для $[Me_2C^{OH}{}_2N]Cl$:Gly и $[Me_3C^{OH}N]Cl$:Gly, соответственно. Однако при повышении температуры до 90°С конверсия ECH значительно увеличилась до 70 и 51%. Наибольшая конверсия достигалась при температуре 100°С – 95 и 93% для $[Me_2C^{OH}{}_2N]Cl$:Gly и $[Me_3C^{OH}N]Cl$:Gly, соответственно при селективности 93%. Повышение температуры свыше 100°С не оказало значительного влияния на рост конверсии.

Полученные данные могут быть полезны для разработки промышленных абсорбентов и катализаторов для поглощения и утилизации CO_2.

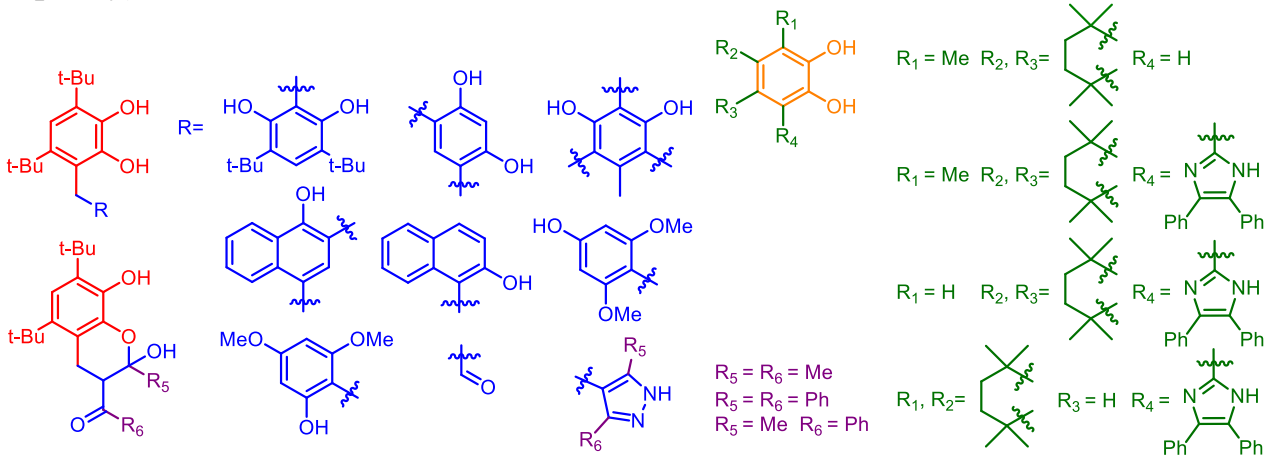
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) грант № 24-79-10144.

Исследование антиоксидантной активности новых полифенольных соединений на основе 2,4-ди-*трет*-бутилфенола и ди-*трет*-алкилзамещенных пирокатехинов с имидазольным заместителем методами УФ-спектроскопии.

Мартынова Д.А.[1,2], Арсеньев М.В.[2], Пашков А.А.[1,2], Тараканова А.Е.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.*
E-mail: martynova.darya2003@yandex.ru

Антиоксиданты играют важную роль в организме, контролируя процесс свободно-радикальных реакций и оказывая значительное воздействие на его состояние. В настоящее время исследование антиоксидантных свойств различных соединений получило широкое распространение. Учёные стремятся понять их роль в развитии различных заболеваний и найти способы борьбы с ними.

Целью данной работы стала оценка антиоксидантных свойств новых полифенольных соединений с использованием УФ-спектроскопии методами DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) и CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity).



По результатам работы удалось выделить группу соединений с наилучшей и соизмеримой антиоксидантной активностью относительно Тролокса. В целом, результаты и в методе DPPH, и в методе CUPRAC сопоставимы относительно друг друга. Лучшими антиоксидантами являлись соединения, содержащие наибольшее количество гидроксильных групп.

Фосфоресценция при комнатной температуре нафталинов в кристаллической матрице *β*-циклодекстрин–циклогексан для детектирования кислорода

Махров Д.Е.[1,2], Ионова И.В.[1], Ионов Д.С.[1]
[1] *НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, отделение Центр Фотохимии, Москва, Россия*
[2] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*
E-mail: makhrov_denis2000@mail.ru

Изучен процесс тушения долгоживущей фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) тройных комплексов нафталинов (Naph-R), локализованных в матрице двойных комплексов *β*-циклодекстрин–циклогексан (*β*-CD–CyH) в результате супрамолекулярной сборки. Исследованы нафталин-h_8 (Naph-h_8), 2-метилнафталин (Naph-2Me), нафталин-d_8 (Naph-d_8) 1-хлоронафталин (Naph-1Cl) и 1-бромонафталин (Naph-1Br) в водных суспензиях, содержащих кристаллогидраты комплексов и в порошках, образующихся при их высушивании.

В суспензиях кинетики ФКТ моноэкспоненциальны, а тушение происходит динамически с константами, определяемыми скоростью диффузии кислорода в кристаллогидратах. В порошках затухание ФКТ имеет сложную кинетику, что обусловлено различной структурой окружения нафталина, а также значительно меньшей доступностью молекулы нафталина для кислорода. Различия в тушении ФКТ кислородом тройных комплексов Naph-R–*β*-CD–CyH в суспензиях и порошках хорошо демонстрируют зависимости времени жизни ФКТ τ от содержания O_2, представленные в координатах Штерна-Фольмера (рис. 1).

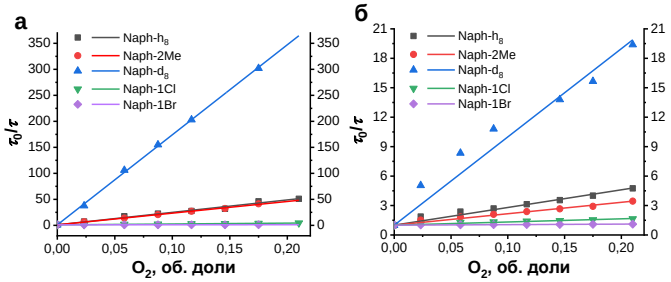


Рис. 1. Зависимости времен жизни τ ФКТ тройных комплексов Naph-R–β-CD–CyH в суспензии (а) и порошке (б) от содержания O_2 в координатах Штерна–Фольмера.

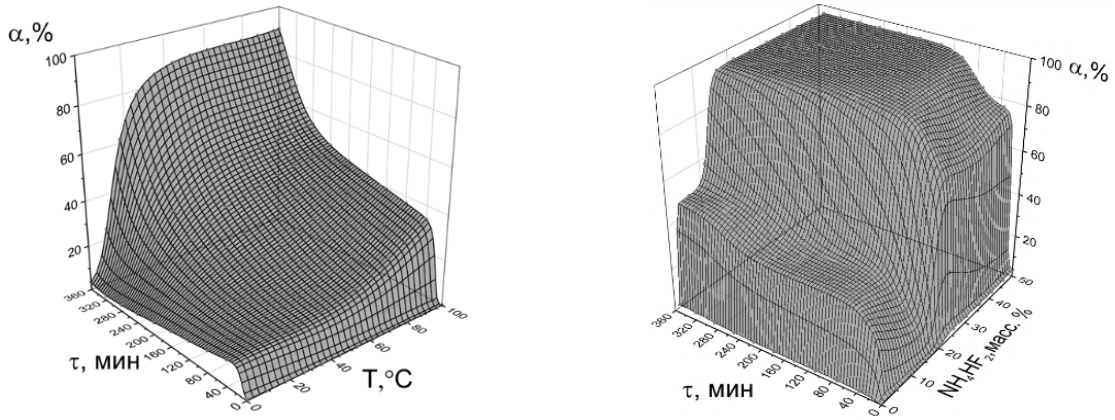
Чувствительность исследуемых систем к кислороду определяется двумя факторами: константой динамического тушения k_q и временем жизни фосфоресценции τ молекулы люминофора. В этом случае, варьируя люминофор, можно устанавливать временной диапазон чувствительности, не изменяя при этом скорость диффузии молекул тушителя. Полученные результаты могут быть использованы для конструирования безметалловых хемосенсорных материалов с управляемой чувствительностью к кислороду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №24-13-00443).

Выщелачивание SiO_2 из железорудных хвостов: моделирование с помощью искусственной нейронной сети

Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Попов И.С.
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: lysira90@mail.ru

Переработка техногенных отходов является приоритетной задачей во всем мире, однако отсутствуют исследования по получению аморфного SiO_2 из хвостов мокрой магнитной сепарации обогащения железной руды (ХММС).[1] Целью настоящей работы является изучение характера взаимодействия техногенных отходов с раствором NH_4HF_2 и моделирование рассматриваемого процесса.



а б

Рисунок 1. Поверхности отклика извлечения SiO_2 при 10 мас.% NH_4HF_2 (f) и при 90 С(б)

Для прогнозирования влияния параметров выщелачивания на извлечение кремния было использовано машинное обучение с использованием трехслойной полносвязной нейронной сети, в качестве функции активации использовалась сигмоида.[2] Поверхность отклика показывает, что максимальная степень извлечения SiO_2 раствором 10 мас.% NH_4HF_2 не превысит 75 % за 6 ч. Аналогичного извлечения можно достичь, за меньшее время реакции при увеличении концентрации до 20 мас.% NH_4HF_2, принимая во внимание пределы, установленные моделью. Резкий подъем выхода продукта наблюдается при концентрации NH_4HF_2 от 15 до 20 мас. % с сокращением продолжительности до 2–3 ч и достижением практически 100 % результата.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-124020600007-8).

Список литературы

[1] L.T.da S. Ramos, R.C. de Azevedo [etc.] // Cleaner Waste Systems. Vol. 7. 2024. 100137.
[2] T.Rashid // CreateSpace Independent Publishing Platform, 2016. 222 p.

Никельхромовый катализатор полученный с помощью механохимической активации для гидрирования D-глюкозы в мягких условиях

Меледин А.Ю.[1], Никитин К.А.[1] Афинеевский А.В.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: meledin.artem14@gmail.com

Современное производство требует постоянного совершенствования технологий для повышения качества продукции. Один из методов улучшения качества является использование добавок. Например, многоатомные спирты, в частности, сорбит, широко применяемый в различных отраслях промышленности как влагоудерживающий агент, стабилизатор, текстурант и загуститель.

Сорбит промышленно получают методом гидрирования глюкозы, используя катализатор на основе скелетного никеля (Ni-Ренея). Однако такой катализатор не экологичен и требует строгих условий реакции. Значимость сорбита для современной промышленности весьма высока и недостатки существующих методов его синтеза увеличивают актуальность исследований, направленных на разработку новых технологий его получения.

Для исключения недостатков скелетного никеля может использоваться катализатор, получаемый с помощью механохимической активации. В качестве подложки используется Cr_2O_3, а в качестве активного металла – Ni. При чем исследованы катализаторы, в которых использован Cr_2O_3 полученный двумя разными методами: 1-промышленный, 2- путем прокаливания бихромата аммония.

Гидрирование глюкозы проводилось при атмосферном давлении водорода и температуре в реакторе 50 ^{0}C. Зависимости поглощения водорода во времени представлены на рис.1.

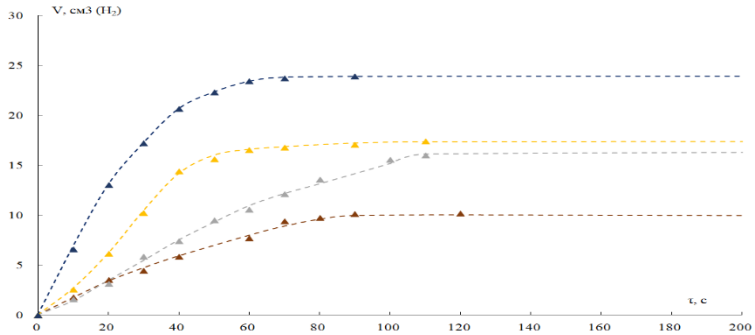


Рис. 1 Кинетические зависимости объема поглощенного водорода в ходе реакции гидрирования D-глюкозы на никельхромовых катализаторах от времени гидрирования для различных образцов: ▲- 25% Ni Cr_2O_3- прокаливание ▲- 15% Ni Cr_2O_3-коммерческий ▲- 7% Ni Cr_2O_3-прокаливание ▲- 15% Ni Cr_2O_3-прокаливание

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00362.

Реакция ионного обмена на границе раздела фаз для получения нового класса ацидохромных ионных жидкостей

Меньшова А.С., Прожерин И.С., Пешкова М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anna.berkenblit@gmail.com

Оптически обнаружимым активным компонентом в полимерных оптических сенсорах традиционно служат ацидохромные красители, липофилизированные введением длинноцепочечных радикалов. Однако такие реактивы отталкивают как своей дороговизной, так и трудоёмкостью методик синтеза. Альтернативой выступают хромоионофоры, представляющие собой ионную пару (чаще всего, жидкую) между индикаторным ионом водорастворимого красителя и высоколипофильным противоионом, лишённые указанных недостатков.

В нашей работе предлагается два метода межфазного синтеза таких ионных пар: в двух- и трёхфазной системе. Суть обоих алгоритмов состоит в создании эмульсий либо суспензий реагирующих веществ в несмешивающихся фазах и обеспечении условий для протекания реакции за счет увеличения площади контакта. В табл. 1 приведены некоторые использованные реактивы и составы полученных ионных жидкостей.

Таблица 1. Синтезированные ионные жидкости (ИЖ). BPB = бромфеноловый синий, BTB = бромтимоловый синий, TOctA = тетраоктиламмоний, TDA = тетрадециламмоний.

индикатор	липофильная компонента	ионная пара	метод синтеза
NH_4BPB	TOctABr	$TOctA_2BPB$	трёхфазный
NH_4BTB	TOctABr	$TOctA_2BTB$	двухфазный
NH_4BTB	TDABr	TDA_2BTB	трёхфазный

В работе детально описаны оптимизированные методики синтеза по обоим алгоритмам (Рис. 1), процедуры очистки полученных продуктов.

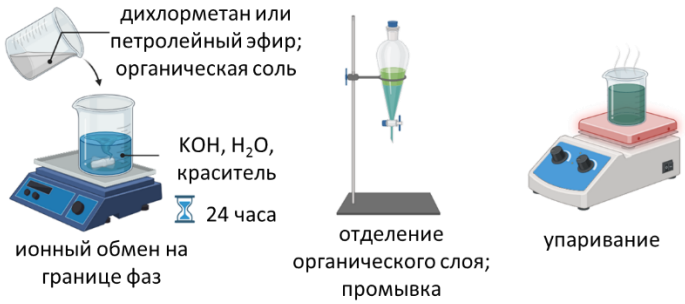


Рис. 1. Схема получения ацидохромных ионных жидкостей.

Охарактеризованы оптические свойства синтезированных ионных жидкостей в средах с различной полярностью, в том числе, в полимерной матрице, получены молярные коэффициенты светопоглощения для протонированных и депротонированных форм новых ацидохромных ИЖ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10033-П).

Формирование пленок на основе протонированных производных порфирина A3B-типа

Миронюк В.Н.[1], Каратышова Т.Я.[1], Захаревич А.М. [1], Хассун О.А.Х. [1,2], Глуховской Е.Г. [1]

[1]*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

[2]*Министерство электроэнергии Ирака, Багдад, Ирак*

E-mail: tatochka338@gmail.ru

Протонированные порфирины могут функционировать как акцепторы электронов благодаря повышенным потенциалам восстановления, в отличие от непротонированной формы, обладающей донорными свойствами. Пленочные устройства на основе таких молекул могут иметь эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда, что важно для их применения в фотовольтаике и сенсорных устройствах [1].

В работе были сформированы ленгмюровские слои из молекул 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина, в тех же условиях как в работе [2]. В качестве субфазы использовали водные растворы ортофосфорной кислоты в различной концентрации 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 М. В процессе формирования регистрировались спектры поглощения слоев порфирина, после чего анализировались положения полос поглощения и их интенсивность. Ленгмюровские слои переносили на твердые подложки и исследовались на сканирующем электроном микроскопе.

Установлено, что добавление H_3PO_4 в субфазу в концентрации 10^{-1} и 1 М порфирин протонируются, что подтверждается появлением характерных полос в спектрах поглощения в длинноволновой части спектра (λ = 683–690 нм). В спектрах поглощения пленок на твердых подложках выявлено присутствие протонированных, так и непротонированных молекул порфирина, при этом наблюдается доминирование агрегатов J-типа. Элементный анализ пленок с помощью СЭМ выявил наличия фосфора в пленках, что свидетельствуют о встраивании кислоты в пленки. Для пленочных структур, в которых ленгмюровские слои переносили с субфазы H_3PO_4 наблюдается фоточувствительность, что связано с встраиванием кислоты и присутствием протонированных молекул порфирина в пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057).

Список литературы

[1] Fukuzumi S., Honda T., Kojima T. // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol. 256, № 21. P. 2488–2502.

[2] Al-Alwani A.J.K., *et al*. // Soft Materials, 2022, 20 (3), 310-321.

Исследование физико-химических свойств наноразмерных водных дисперсий н-алканов методами динамического рассеяния света и ультрамикроскопии

Мрачковская Д.А.[1,2], Курьяков В.Н.[2], Гудкова Е.Г.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия*
E-mail: danamrachkovskaya@yandex.ru

Фазово-переходные материалы (ФПМ) привлекают всё большее внимание исследователей и инженеров благодаря своему потенциалу использования скрытой теплоты фазовых переходов для различных применений, таких как накопление и транспортировка тепловой энергии, процессы теплообмена и тепловые барьеры. Особый интерес представляют собой н-алканы, поскольку химически инертны, не токсичны, дешевы, обладают большой теплоемкостью и специфическим фазовым поведением: наличие ротаторных фаз и способность к поверхностной кристаллизации [1,2].

Вещество, переведённое в наноразмерное состояние, может изменять свои физико-химические свойства, изучение которых и является целью работы.

В работе представлены результаты исследований некоторых физико-химических свойств наноразмерных водных дисперсии н-алканов, приготовленных при помощи ультразвукового диспергирования без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ). Описан процесс их приготовления. Для исследуемых дисперсий н-алканов были определены средние размеры частиц методом динамического рассеяния света, а также предложен метод измерения размеров частиц методом ультрамикроскопии. Проведены исследования влияния времени обработки ультразвуком и влияние типа и концентрации ПАВ на температуры фазовых переходов. Оптическим методом определены температуры плавления и кристаллизации, а также температуры переходов в ротаторные фазы. Методом ультрамикроскопии определены численные концентрации частиц в исследуемых образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-29-00563.

Список литературы

[1] E. Sirota, D. Singer. // J. Chem. Phys. 1994; V. 101; P. 10873–10882.
[2] E. Sirota, D. Singer. // J. Chem. Phys. 1993; V. 98; P. 5809–5824.

Теплоаккумулирующие смеси на основе галогенидов, сульфатов щелочных и металлов

Мурадова Л.С.[1], Вердиев Н.Н.[1], Кондратюк И.М.[1,2], Вердиева З.Н.[1]
[1] Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
[2] Медицинский университет „Реавиз“, Самара, Россия
E-mail: leila.m-s@yandex.ru

Топливно-энергетический комплекс является стратегически важной сферой жизнедеятельности человечества, ежегодный прирост производства и потребления, требует разработки и внедрения новых энергоносителей. Глобальная энергетическая система основана на ископаемом топливе, но его ограниченность, выбросы парниковых газов, загрязнение окружающей среды требуют перехода на возобновляемые источники энергии (ВИЭ), такие как солнечная, ветровая и волновая. Однако этим источникам свойственны нестабильность, периодичность существования, следовательно, и выработка, что значительно затрудняет бесперебойное выработку и потребление электроэнергии. Эти недостатки можно устранить применением устройств накапливающих тепловой потенциал ВИЭ и последующем ее преобразованием в электрическую.

В устройствах, накапливающих тепловую энергию, в качестве средне- и высокотемпературных теплонакопителей и теплоносителей, перспективно использовать нонвариантные составы из неорганических солей. Они обладают высокими значениями энтальпий фазовых переходов, теплоёмкостью, теплопроводностью, и можно использовать в заданном температурном интервале.

В этой связи, в качестве объекта исследований, выбрана пятикомпонентная взаимная система, сформированная из фторидов, хлоридов, бромидов, сульфатов натрия и калия.

Экспериментальные исследования проводились дифференциальным термическим, дифференциальным сканирующим калориметрическим и рентгенофазовым методами физико-химического анализа.

В результате проведенных исследований, выявлены нонвариантные составы в четырехкомпонентной системе K||F, Cl, Br, SO_4 и стабильном секущем треугольнике KCl–KBr–K_3FSO_4, кристаллизующиеся при 560-724°C, которые могут быть использованы в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию, в качестве теплонакопителей и теплоносителей [1].

Список литературы

[1]. Мурадова Л.С., Магомедов М.М., Вердиева З.Н., Кондратюк И.М., Вердиев Н.Н. // Тез. докл. XXVII Всерос. конф. мол. уч.-химиков (с межд. участием): Н. Новгород, 2024. Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. С. 547.

Фазовые переходы и полиморфизм антипирина

Низамов И.И., Болматенков Д.Н.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: IlyaINizamov@kpfu.ru

Для производства, очистки и хранения органических веществ необходимы данные о термодинамических характеристиках, таких как энтальпии фазовых переходов и давления насыщенных паров, а полиморфизм, наблюдаемый для большинства лекарственных соединений, определяет их биодоступность. Обнаружение новых полиморфов и прецизионное определение их термодинамических параметров являются сложными и трудоёмкими задачами.

Антипирин, являющийся болеутоляющим средством группы пиразолинов, в настоящее время недостаточно подробно охарактеризован как с точки зрения информации о термодинамике фазовых переходов, так и с точки зрения полиморфизма. Целью данной работы было получение полиморфов и исследование термодинамических параметров фазовых переходов антипирина.

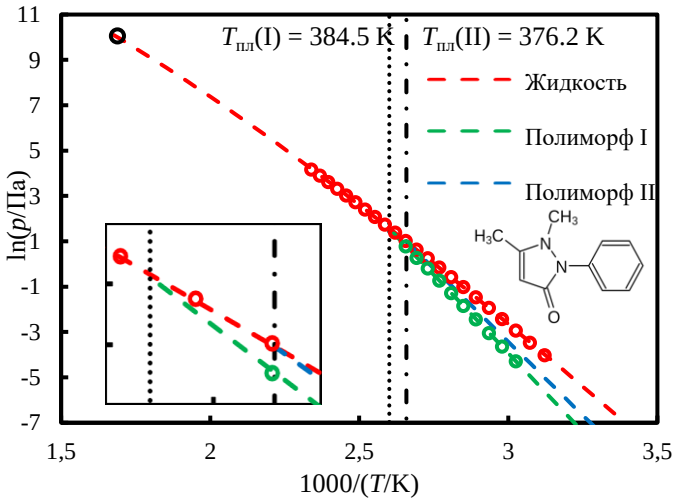


Рис. 1. Давления паров над различными фазами антипирина.

Настоящее исследование выявило наличие двух полиморфов антипирина: стабильной формы I и метастабильной формы II, показано, что контроль условий позволяет получать желаемый полиморф. С применением ДСК были определены теплоёмкости антипирина в конденсированном состоянии, энтальпии и температуры плавления полиморфов. Использование сверхбыстрой сканирующей калориметрии позволило впервые измерить давления пара над кристаллическим (полиморф I) и жидким антипирином и теоретически рассчитать давление пара над полиморфом II. Была показана согласованность полученных данных между собой и с имеющейся литературой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00186).

База стандартных термодинамических данных «Thermopol»

Ниязов Т.К., Колесникова Л.В., Сармини Ю.А., Смирнова Н.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kizrul78095@mail.ru

Термодинамические базы данных представляют собой структурированные системы хранения и управления данными, которые обеспечивают эффективный и безопасный доступ, а также быструю обработку и анализ информации по термодинамическим свойствам веществ и материалов.

Термодинамические величины, вносимые в базу данных, должны быть метрологически прослеживаемыми, высокоточными и образовывать взаимосогласованную систему.

Формирование баз данных термодинамических величин в России было начато в 60–ые гг. XX века В.П. Глушко в виде десятитомного справочного издания, включающего информацию о веществах, образованных практически всеми химическими элементами.

В ННГУ им. Н.И. Лобачевского работа над созданием базы стандартных термодинамических данных «Thermopol» была начата в 1995 году сотрудниками Термодинамического центра точных калориметрических исследований.

«Thermopol» представляет собой крупный банк фундаментальных термодинамических характеристик более 1000 индивидуальных веществ, мономеров, полимеров и реакций их синтеза, содержащий температурные зависимости теплоемкости C_p^o и термодинамические функции нагревания − энтальпии [H°(*T*)–H°(0)], энтропии [S°(*T*)–S°(0)] и функции Гиббса [G°(*T*)–H°(0)] в широком диапазоне температуры (от 6 до ~1000) K в различных фазовых состояниях; термодинамические характеристики фазовых и физических превращений; энтальпии сгорания $\Delta_c H°$ и стандартные термохимические параметры образования мономеров и полимеров.

«Thermopol» сочетает в себе функцию базы данных и комплекса программных средств, позволяющих математически обрабатывать термодинамические данные: решать системы дифференциальных и интегральных уравнений, применять разнообразные формы математического моделирования при решении химических задач. В настоящее время идёт работа по расширению функциональных возможностей «Thermopol» и разрабатывается веб-приложение с улучшенным интерфейсом, производительностью и совместимостью с современными программными средствами. Основные цели разработки веб-приложения – совершенствование протоколов безопасности обращения с данными за счет многоуровневого удаленного доступа, объединение всех сегментов существующей базы данных в один универсальный и удобный для пользователя интерфейс, структурирование и оптимизация математических средств обработки термодинамических величин.

Вклад процессов ассоциации в формирование отклика полимерных оптических сенсоров индивидуальной ионной активности

Носов В.Г., Пешкова М.А.
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nosof.vitia2018@yandex.ru

Сегодня одним из основных ограничений к применению мембранных оптических сенсоров является термодинамический запрет на измерение с их помощью индивидуальной ионной активности. Достаточно давно был предложен класс сенсоров с подавлением влияния на отклик прочих ионов, помимо анализируемого, за счёт введения в полимерную мембрану липофильного электролита. Однако, длительное время в литературе не было представлено описания механизма работы таких датчиков, отражающего его физико-химическую природу.

Ранее мы доказали, что отклик оптодов в присутствии липофильного электролита (QB) формируется за счёт обмена катионной добавки (Q^+) и анализируемого иона. При этом очевидно, что на отклик сенсора должны оказывать влияние различные процессы с участием катионной добавки, в том числе, и ранее не учтённые в разработанной теории процессы ассоциации Q^+C^- (для оптодов с заряженным хромоионофором C^-) и Q^+B^-/CH^+B^- (для оптодов с нейтральным хромоионофором C и липофильной анионной добавкой B^-).

В рамках данной работы с целью детально раскрыть влияние процессов ионной ассоциации на отклик оптодов индивидуальной ионной активности было проведено масштабное компьютерное моделирование кривых отклика при различных константах ассоциации K_{QC} и K_{CHB}/K_{QB}, пример соответствующей зависимости представлен на рисунке 1. Также, для наиболее простых случаев рассмотрено аналитическое выражение отклика через параметры системы.

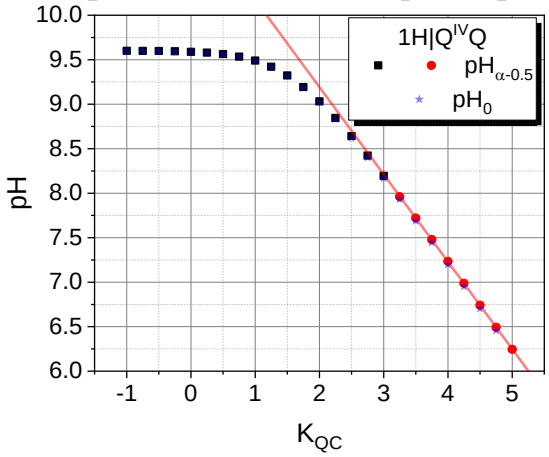


Рис. 1. Зависимость положения медианы ($pH_{\alpha\text{-}0.5}$) и точки перегиба (pH_0) кривой отклика от логарифма константы ассоциации Q^+C^-.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №20-73-10033

Особенности кинетики жидкофазного гидрирования 5-этилиден-2-норборнена

Замалютин В.В.[1], Окунева Е.В.[1]
[1]*МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: zamalyutin@mail.ru

Этилен-пропиленовые каучуки занимают ведущее место среди синтетических эластомеров. Они обладают низкой стоимостью и высокими удельными показателями. 5-этилиден-2-норборнен (ENE) в этилен-пропиленовых каучуках используется в качестве третьего мономера, что обеспечивает их повышенные технологические свойства [1].

Ранее в работе [2] в ходе гидрирования VNE (5-винил-2-норборнен) в качестве промежуточных продуктов были обнаружены (Z/E) изомеры 2-этилиденнорборнана. Эти соединения являются продуктами изомеризации винильной группы в VNE. Целью данного исследования являлась количественная оценка реакционной способности норборненовой и этилиденовой связей в процессе жидкофазного гидрирования ENE в реакторе периодического действия в присутствии палладиевого катализатора Pd/γ-Al_2O_3. Процесс протекал в среде *н*-гептана в широком интервале температур 27 – 77 °C при варьировании начальной концентрации субстрата. Реакция протекает последовательно через образование (Z / E)-2-этилиденнорборнов. Продукты деструкции норборнанового каркаса в реакционной смеси не наблюдаются. Идентифицированы продукты реакции, установлены основные маршруты ее протекания, изучен материальный баланс. Установлено, что на всех этапах сохраняются мольные соотношения стереоизомеров субстрата, промежуточных и конечных продуктов гидрирования.

На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных определены активационные параметры норборненовой и этилиденовой связей в ENE.

Список литературы

[1] П.А. Гуревич, М.Н. Богомолова, Д.И. Земляков, Р.В. Аширов. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 18. С. 165-168.
[2] В.В. Замалютин, Е.А. Кацман, В.Р. Флид. // Нефтехимия. 2023. Т.63, № 1. С. 42-55

Синтез и фазообразование в системе $BiPO_4$-YPO_4-(H_2O)

Осминина А.А.[1,2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: alenaosminina3001@gmail.com

Система $BiPO_4$-YPO_4-(H_2O) недостаточно хорошо изучена в литературе, отсутствует фазовая диаграмма указанной системы. Однако можно ожидать проявления перспективных функциональных свойств материалов, полученных в указанной системе. Легированные ионами висмута ортофосфаты иттрия находят свое применение в качестве дисплеев и оптических усилителей [1]. Наночастицы $BiPO_4$, легированные ионами редкоземельных элементов, являются потенциальными кандидатами для фотонных и люминесцентных применений [2].

В настоящей работе были получены образцы системы $BiPO_4$-YPO_4-(H_2O) путем совместного осаждения водных растворов нитратов иттрия и висмута с раствором $(NH_4)_2HPO_4$, а также с последующей гидротермальной обработкой (ГТО) полученных суспензий при 200°C в течение 9 часов, 9 суток и 28 суток при pH=1.

Согласно данным рентгеновской дифракции с повышением времени изотермической выдержки образец фосфата висмута трансформируется из метастабильного гексагонального ксименгита в равновесный моноклинный $BiPO_4$, а образец фосфата иттрия переходит из гексагонального рабдофана в структуру тетрагонального ксенотима YPO_4.

По данным расчета по методу Ритвельда происходит уменьшение долей фаз со структурами ксименгита и рабдофана и увеличение долей фаз со структурами ксенотима и моноклинного фосфата висмута в зависимости от времени изотермической выдержки в гидротермальных условиях.

По данным о параметрах элементарных ячеек обнаружено образование твердых растворов со структурами рабдофана состава $Y_{0,92}Bi_{0,08}PO_4 \cdot nH_2O$ и моноклинного фосфата висмута состава $Bi_{0,94}Y_{0,06}PO_4$ после гидротермальной обработки в течение 9 суток. В образце с относительным содержанием висмута x=0.68 после 28 дней ГТО образуется твердый раствор со структурой рабдофана состава $Y_{0,8}Bi_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№24-13-00445). Автор выражает благодарность к.х.н. Проскуриной О.В.

Список литературы

[1] Rafiuddin M.R., Tyagi C., Haq M.A. // Journal of Solid State Chemistry. 2022.
[2] Zhao M., Li L., Zheng J., [et al.]. // Inorganic Chemistry. 2013. P.807-815.

Синтез и изучение свойств мезо-йодированного цианокобаламина

Осокин В.С., Молодцов П.А., Макаров С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Витамин B12 является эссенциальным соединением, необходимым для жизнедеятельности человека. Данный витамин можно получить только из сырья животного происхождения. Организм человека может получать этот витамин в форме цианокобаламина, который затем легко переходит в другие формы, участвующие в метаболизме. Модифицированные по корриновому макроциклу формы витамина B12 представляют интерес как активные коферменты в клетках людей с генетическими нарушениями, затрагивающими функции кобаламинов, однако их редокс-свойства изучены относительно слабо.

В данной работе был получен мезо-йодированный цианокобаламин в результате взаимодействия цианокобаламина с йодирующим агентом. Изучена кинетика реакции йодированного кобаламина с глутатионом и гидроксид-ионом. Структура модифицированного кобаламина была оптимизирована методом DFT/M06L и базис def2-TZVP. По результатам расчётов было найдено, что атом йода сильно меняет структуру макроцикла, особенно B-пиррола. Изменение структуры макроцикла и ослабление связи кобальта с диметилбензимидазолом приводит к увеличению реакционной способности модифицированного комплекса. Известно, что любое йод-органическое вещество нестабильно в присутствие солнечного света, поэтому была изучена фотостабильность йодированного кобаламина на свету. В результате реакции йодированного кобаламина с гидроксид-ионом был получен новый комплекс с разорванным макроциклом, структура которого была определена, как и исходного, методами MALDI-MASS TOF, ESI-MASS и ЯМР спектрометрии.

Использование двумерных материалов в качестве основы для усиливающих подложек в рамановской спектроскопии.

Павлова А.А.[1], Малеева К.А.[1], Ахундзянова А.О. [1], Огиль А.Е.[1], Смирнов Е.А.[1]
[1]*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: arinapavlova29@mail.ru

Рамановская спектроскопия – незаменимый метод качественного и количественного анализа молекул. Открытие поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии в 1974 году породило исследования на тему создания усиливающих подложек на основе наночастиц плазмонных металлов, в том числе и золота. Однако, помимо задач усиления рамановского сигнала существует еще одна проблема при измерении рамановских спектров – наличие флуоресцентного фона, зачастую подавляющего сигнал рамановского рассеяния.

Данная работа рассматривает не только методы создания усиливающих подложек за счет наночастиц золота, но и демонстрирует виды дополнительных покрытий, служащих для подавления флуоресценции. Такими покрытиями выступают двумерные материалы, а именно, MXene ($Ti_3C_2T_x$) и оксид графена.

Синтез MXene проводили согласно методике [2], а получение оксида графена – согласно работе [3]. Наночастицы золота, получаемые классическими методами Френса и Парка, предварительно характеризовали с помощью спектроскопии в УФ-видимой области и динамического светорассеяния. Диаметры наночастиц составили 34, 60 и 72 нм. Перенос двумерных материалов на подложки осуществляли накапыванием на подложку, на которую после высыхания наносили наночастицы золота, используя метод «аквапринт»[3].

Усиливающие свойства подложек проверяли на молекуле красителя Метиленовый синий с использованием гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм. Данная молекула была выбрана для проверки усиливающей способности подложек как точно флуоресцирующая молекула при данной длине волны. Измерения на таких подложках метиленового синего продемонстрировали отличную способность к погашению флуоресценции. Эффект гашения флуоресценции, вероятно, был связан с эффективным переносом заряда между метиленовым синим и Ti_3C_2-листами. Кроме того, коэффициент усиления (КУ) по линии 1623 $см^{-1}$ составил ~10^4.

Дальнейшая работа будет направлена на увеличение КУ, изучение зависимости усиления сигнала от варьирования размеров наночастиц и методов нанесения двумерных материалов, тестирование подложек с полифенолами.

Список литературы

[1] Shuck C. E., Ventura-Martinez K., Goad A., Uzun S., Shekhirev M., Gogotsi Y.//ACS Chemical Health & Safety. 2021. Т. 28. С. 326-338.
[2] Hummers Jr W. S., Offeman R. E. // Journal of the american chemical society. 1958. Т. 80. С. 1339-1339.
[3] Pavlova A., Maleeva K., Moskalenko I. V., Belyaev V., Zhukov M. V., Kirilenko D., Bogdanov K. V., Smirnov E. // International Journal of Molecular Sciences. 2024. Т. 25. С. 12785.

Разработка термочувствительной системы доставки тофацитиниба на основе гидрогелей плюроника F127

Пануев Д.М.[1,2], Агафонов М.А.[2], Терехова И.В.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
E-mail: ama@isc-ras.ru

На сегодняшний день гидрогели на основе природных и синтетических полимеров рассматриваются как перспективные системы доставки лекарственных средств. Благодаря высокой биосовместимости и возможности контролируемого высвобождения фармакологически активных веществ такие системы являются весьма эффективными в терапии различных заболеваний. Кроме того, некоторые полимеры способны к обратимому гелеобразованию при физиологической температуре, что позволяет использовать их для инъекционного введения препаратов с последующим пролонгированным действием. К таким полимерам относятся мицеллообразующие блок-сополимеры – плюроники, которые способны к солюбилизации гидрофобных лекарственных соединений. Это может быть весьма актуально для противоревматических препаратов, например тофацитиниба (TCN), который имеет низкую растворимость в водных средах.

Исходя из этого, целью данной работы является получение термочувствительных гидрогелей на основе плюроника F127 и изучение их в качестве системы доставки TCN. На первом этапе работы была определена растворимость TCN в присутствии различного количества плюроника F127 в фосфатном буферном растворе pH=7.4 при 25 °C и 37 °C. Показано, что добавление полимера приводит к увеличению растворимости TCN. Рассчитаны дескрипторы солюбилизации (солюбилизационная емкость и коэффициент распределения мицелла-вода). За счет проявления солюбилизирующего действия плюроника удалось загрузить TCN в гидрогель в количестве 0.03 мас.%. На следующем этапе работы были приготовлены гидрогели плюроника F127, содержащие от 13 до 20 мас.% полимера, и определена их температура золь-гель перехода. Для дальнейшего исследования были выбраны гидрогели с содержанием F127 14-16 мас.%, поскольку они являются золями при комнатной температуре, а при физиологической превращаются в гели, что дает возможность введения таких систем в форме инъекции. Исследовано влияние TCN на структурно-механические свойства гелей. Взаимодействия TCN с полимерным матриксом были проанализированы с привлечением ^{1}H ЯМР.

Процесс высвобождения TCN из гидрогелей был исследован в фосфатном буферном растворе pH=7.4 при 37 °C. Полученные профили высвобождения TCN были проанализированы с привлечением различных кинетических моделей. Предложен механизм высвобождения TCN из гидрогелей. Проанализировано влияние состава и реологических характеристик гелей на процесс высвобождения TCN.

Сорбция ионов меди полимерами на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы

Мясищева А.С.[1], Петрова Ю.А.[1], Евдокимов А.Н.[1], Липин В.А.[1]
Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Одним из методов очистки водных растворов является сорбция из-за своей высокой эффективности, универсальности, отсутствия необходимости использования специального оборудования [1,2]. Перспективными сорбентами являются полимерные материалы, полученные на основе соединений, содержащих эпоксидные и спиртовые функциональные группы. Такие композиционные материалы характеризуются доступностью, стабильностью, высокой сорбционной способностью и долговечностью.

Глицидилакрилат синтезировали взаимодействием акриловой кислоты с эпихлоргидрином [3]. Для получения эфиров полисахарида смешивали глицидилакрилат с карбоксиметилцеллюлозой в среде диметилформамида в присутствии инициатора. Конечные продукты анализировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Полученные полимеры обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu^{2+}. Установлено, что сорбция двухвалентных металлов описывается моделью Ленгмюра и имеет физический характер.

Была исследована кинетика сорбции растворов сульфата и хлорида меди. Установлено, что кинетика процесса наиболее достоверно описывается моделью псевдопервого порядка реакции.

На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации для каждой ступени. Ea термоокислительной деструкции повышается у полимерного комплекса с Cu(II) по сравнению с исходным полимером. Это свидетельствует о том, что ионы Cu^{2+} в структуре полимеров повышают их стабильность к термоокислительной деградации.

Полученный полимер на основе глицидилакрилата и карбоксиметилцеллюлозы может быть использован в качестве сорбента для удаления ионов Cu^{2+} из водных растворов и для других целей.

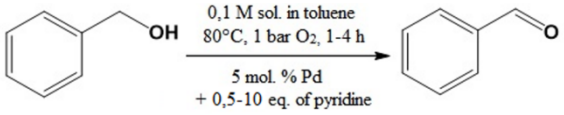
Список литературы

[1] Ugochukwu E.F., Oluwaseyi D.S., Kanika D.A., Samuel O., Abdulhafiz O.B. // J. Water Proc. Engineering. 2022. Vol. 50. P. 103273.
[2] Nastasovic A.B., Ekmescic B.M., Sandic Z.P., Randelovic D.V., Mozetic M., Vesel A., Onjia A.E. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 385. P. 605-615.
[3] Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Липин В.А. Петрова Ю.А. // Бутлеров. сооб. 2023. Т. 76. № 12. С. 167-169.

Карбоксилатные комплексы палладия $Pd(RCO_2)_2$ как катализаторы аэробного окисления спиртов

Полякова В.А.,[1] Шишилов О.Н.,[1] Ахмадуллина Н.С.,[2] Флид В.Р.[1]
[1] *МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
E-mail: valeriya_polyakova_97@mail.ru

Карбоксилаты палладия [$Pd(RCO_2)_2$] находят широкое применение в качестве катализаторов процессов органического синтеза. В частности, каталитические системы $Pd(OAc)_2$/L, где L – N-донорный лиганд, раньше всех начали применяться в аэробном окислении спиртов и довольно часто используются в качестве реперных, однако о свойствах аналогичных систем на основе других карбоксилатов практически ничего не известно. Недавно нами было начато детальное исследование окисления спиртов системами $Pd(RCO_2)_2$/L, где L – N-донорный лиганд на примере окисления бензилового спирта в присутствии $Pd(OAc)_2$ и $Pd(OAc_{Cl})_2$ (R = CH_2Cl) кислородом в широком диапазоне соотношений Pd/py (от 2 : 1 до 1 : 10) (рис. 1).



R	Pd, мол. %	Pd/py	Выход, %	k_p (TOF), $ч^{-1}$	$k_{разл}$ ($t_{1/2}$,) ч
Me	5.0	2 : 1	88.6	48.4	2.8
Me	5.0	1 : 1	>98	95.5	5.0
Me	2.5	1 : 1	85.2	91.5	2.8
Me	1.0	1 : 1	61.6	72.5	1.2
CH_2Cl	5.0	1 : 1	83.6	40.2	2.5
Me	5.0	1 : 2	>98	80.6	4.2
CH_2Cl	5.0	1 : 2	53.0	6.0	0.5
Me	5.0	1 : 3	88.5	21.0	1.2
CH_2Cl	5.0	1 : 3	6.1	0.5	0.2
Me	5.0	1 : 4	85.8	12.6	0.7
Me	5.0	1 : 5	74.2	9.8	0.6
Me	5.0	1 : 10	59.8	6.0	0.4

Кинетическая модель:

Окисление спирта: $-\frac{\mathrm{d[alcohol]}}{\mathrm{d}t} = k_{набл} = k_p[\mathrm{cat}]$

Разложение катализатора: $-\frac{\mathrm{d[cat]}}{\mathrm{d}t} = k_{разл}[\mathrm{cat}]$

Интегральное уравнение: $[\mathrm{ketone}] = \frac{k_p}{k_{разл}}[\mathrm{cat}]_0\left(1 - \mathrm{e}^{-k_{разл}t}\right)$

Рисунок 1. Результаты окисления бензилового спирта в присутствии $Pd(RCO_2)_2$/py и кинетическая модель процесса.

Нетрудно видеть, что константы окисления спирта (k_p) и разложения катализатора ($k_{разл}$) достигают максимальных значений при соотношении Pd/py = 1 : 1 как в случае $Pd(OAc)_2$, так и $Pd(OAc_{Cl})_2$. $Pd(OAc)_2$ демонстрирует вдвое большую активность при соотношении Pd/py = 1 : 1, при этом с ростом содержания пиридина активность $Pd(OAc_{Cl})_2$ падает намного быстрее. В то же время активность $Pd(OAc_{Cl})_2$ при соотношении Pd/py = 1 : 1 выше, чем $Pd(OAc)_2$ при соотношениях 1 : 3 и более, однако она в значительной мере нивелируется высокой скоростью разложения катализатора. Таким образом, для карбоксилатов палладия $Pd(RCO_2)_2$ максимальная эффективность достигается в различных условиях в зависимости от заместителя в R.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00123).

Ацидохромные ионные жидкости в полимерной матрице: оптические свойства, равновесие с водной фазой и сенсорные характеристики

Прожерин И.С., Меньшова А.С., Пешкова М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: iljaprozherin@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – вещества, состоящие исключительно из ионов и имеющие температуру плавления ниже 100°С, – в последние три десятилетия получили широкое распространение и сформировали новую область химии. Огромный интерес, проявляемый к данным соединениям, обусловлен уникальной возможностью управления их физическими и физико-химическими свойствами путём подбора структуры входящих в их состав ионов. Среди всего многообразия ионных жидкостей наибольший интерес представляют стимул-чувствительные ИЖ (в особенности – ИЖ, проявляющие хромизм), поскольку они потенциально применимы для создания умных материалов нового поколения.

В рамках данной работы нами синтезирован ряд ионных жидкостей, проявляющих одновременно ацидохромные и гидрофобные свойства. Исследованы оптические свойства полученных ИЖ на основе анионов водорастворимых красителей и липофильных четвертичных аммониевых катионов в растворителях различной природы, описано изменение контура электронных спектров поглощения вследствие образования ионной пары (рис. 1А). Наиболее представительные ИЖ были введены в полимерную матрицу; исследована их устойчивость по отношению к вымыванию в водную фазу, а также оптические и сенсорные (рис. 1Б) свойства полученных материалов, установлен необменно-сорбционный механизм их отклика.

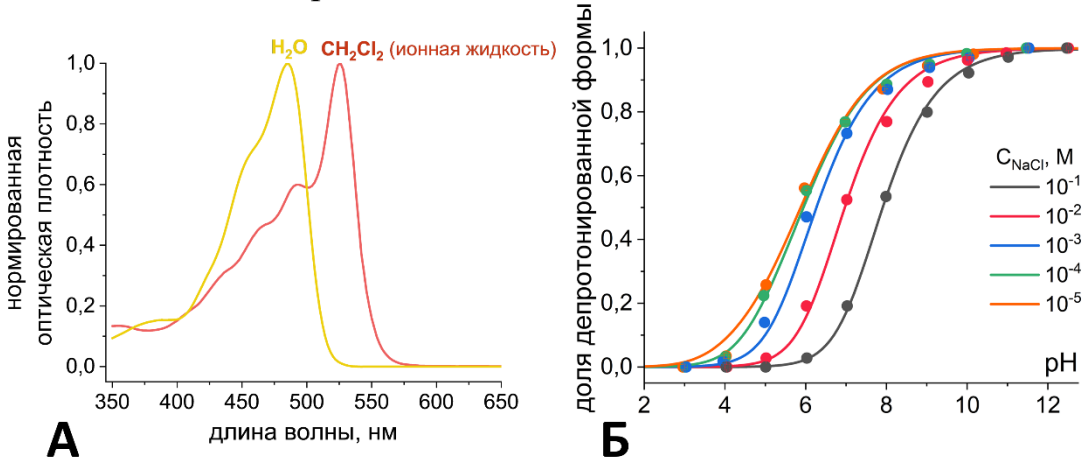


Рис. 1. А: спектр поглощения флуоресцеина в водно-щелочном растворе и ионной жидкости на основе флуоресцеина и тетрадециламмония в дихлорметане, Б: кривые оптического отклика полимерного сенсора на основе ИЖ, состоящей из дианиона бромтимолового синего и тетраоктиламмониевого катиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10033-П).

Пенообразующие свойства солей гуминовых кислот

Рогатко М.И.[1], Хилько С.Л.[1]
[1]*ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия*
E-mail: marina.rogatko@mail.ru

Благодаря выраженным поверхностно-активным свойствам гуминовые кислоты (ГК) находят применение в качестве альтернативных биосурфактантов в различных дисперсных системах промышленного назначения [1]. Однако на сегодняшний день поведение этих природных соединений в дисперсных системах исследовано недостаточно.

Целью данной работы было исследование способности к пенообразованию и стабильности пен полученных из растворов солей гуминовых кислот и их модифицированных механохимическим способом производных. Пены получали при барботировании воздуха с расходом 50-60 $см^3/с$ в течение 10 минут. Кратность пены (рис. 1) определяли как объем пены, который образуется из заданного постоянного объема пенообразующего раствора. Устойчивость пен (рис. 2) оценивали как отношение объема пены, оставшейся по истечении 10 минут (V_t), к начальному объему пены, V_0.

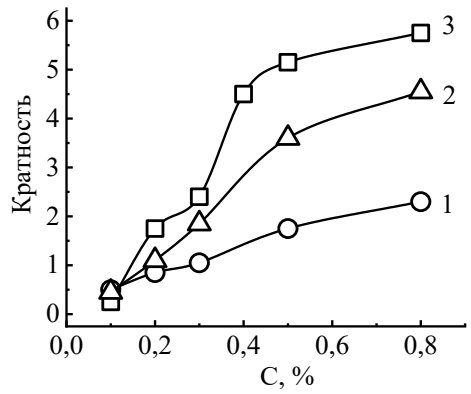


Рис. 1. Зависимость кратности пен от концентрации растворов натриевых солей ГК: 1–$ГК_{исх}$, 2-$ГН_{ГК+ПЭГ-6000}$, 3-$ГН_{ГК+мочевина}$

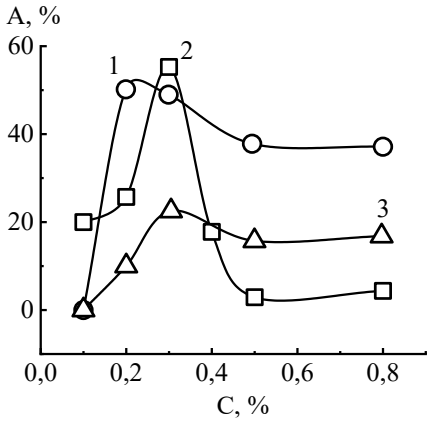


Рис. 2. – Зависимость устойчивости пен от концентрации растворов натриевых солей ГК: 1 – $ГК_{исх}$, 2-$ГН_{ГК+ПЭГ-6000}$, 3-$ГН_{ГК+мочевина}$

С увеличением концентрации растворов натриевых солей ГК и их модифицированных производных способность к пенообразованию растет. Однако для зависимостей устойчивости пен от концентрации растворов наблюдается экстремальная зависимость: после определенной концентрации пены разрушаются быстрее, что может быть связано с особенностями вязкоупругого поведения гуминовых кислот в адсорбционных слоях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).

Список литературы

[1] Дудкин Д. В. // Вестник Югорского государственного университета. 2016. № 2(41). С. 34-38.

Физико-химические свойства предельных углеводородов C_5-C_9

Родосский К.К.[1], Антонюк С.Н.[2]
[1]*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА — Российского технологического университета (РТУ МИРЭА)*
Москва, Россия
E-mail: rodosskykirill@yandex.ru

В данной работе выполнена статистическая обработка существующих данных физико-химических свойств углеводородов нормального и разветвлённого строения C_5-C_9 [4-6]. Актуальность исследования обусловлена необходимостью восполнения отсутствующих значений физико-химических свойств, с помощью эмпирических методов расчета, и графического представления изменения свойств в зависимости от молекулярной массы и степени разветвленности углеводорода. Графическое представление данных позволяет продемонстрировать зависимости и выявить тенденции, что может быть полезно для дальнейших исследований и практического применения.

Основное внимание уделено таким свойствам, как плотность, вязкость, температуры кипения, самовоспламенения и вспышки.

Эмпирическими методами, примененными в ходе работы, получены значения физических и химических свойств углеводородов, которые ранее не были представлены в существующих базах данных [1-3].

Перспективы дальнейшего исследования включают углубленный анализ влияния различных факторов на свойства углеводородов и разработку новых математических моделей.

Список литературы

[1] Пешнев Б.В. // Физико-химические характеристики нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]: Учебное пособие . 2021. С. 15–18
[2] Mohamed Jaouad Malzi // Performance of the Self-Referencing Model on the Determination of Viscosity versus Pressure and Temperature of Various Hydrocarbons and Their Mixtures. 2019
[3] 2019Ахметов С. А. // Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: учеб. Пособие. 2010
[4] NIST chemistry WebBook https://webbook.nist.gov/chemistry/ (дата последнего посещения 02.09.2024)
[5] James G. Speight // Chemical and Physical properties of Hydrocarbons PhD, DSc Handbook of Industrial Hydrocarbons Process. 2011.С. 325–353
[6] ICSC database. International Chemical Safety Cards (ICSCs) https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home (дата последнего посещения 10.08.2024)

Калориметрическое исследование дендронизированных наночастиц CdS

Родяшов М.Д., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: rodyashov2014@mail.ru

Исследования полупроводниковых наночастиц (квантовых точек) интенсивно развиваются благодаря их фотолюминесцентным и оптическим свойствам, каталитической активности, высокой химической и термической стабильности. Современный интерес к полупроводниковым наночастицам обусловлен их практическим применением в медицинской диагностике, а также в производстве различных электронных устройств и солнечных элементов.

Объектом исследования является композит, состоящий из наночастиц CdS и полипиридилфениленовых дендронов третьей генерации, декорированных додецильными группами HOOC-D3-$C_{12}H_{25}$ (рис. 1). Дендроны действуют как термически устойчивая матрица, позволяя одновременно стабилизировать наночастицы CdS, а также контролировать их размеры.

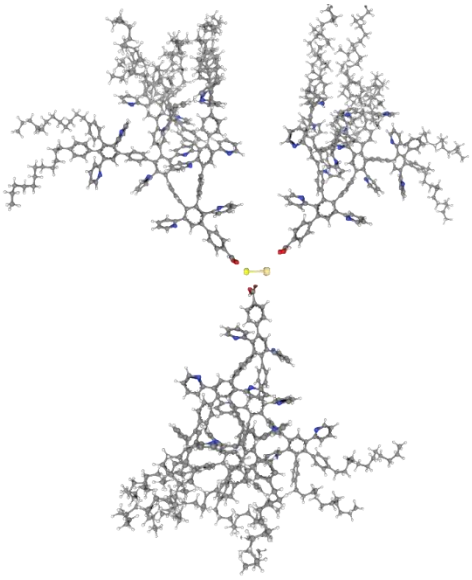


Рис. 1. Трехмерная структура дендронизированных наночастиц CdS

В работе определена температурная зависимость теплоемкости нанокомпозита CdS/HOOC-D3-$C_{12}H_{25}$ методами адиабатической калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 6–520 K. Обнаружены аномальные изменения теплоемкости соединения, обусловленные расстеклованием аморфной части и плавлением кристаллической части дендрона. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции нанокомпозита CdS/HOOC-D3-$C_{12}H_{25}$ для области от $T \rightarrow 0$ до 520 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025).

Создание ультрадеформируемых липосом, модифицированных геминальными дикатионными ПАВ, для доставки противодиабетических препаратов

Романова Э.А., Васильева Л.А., Гайнанова Г.А., Кузнецов Д.М., Захарова Л.Я.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: elaromanova@bk.ru

Сахарный диабет — это группа хронических заболеваний, которая характеризуется высоким уровнем глюкозы в крови и приводит к серьезным осложнениям. Перспективность наноразмерных систем доставки лекарств в терапии диабета заключается в возможности контролируемого высвобождения лекарственных веществ и защиты их от деградации в жестких условиях (например, в желудочно-кишечном тракте), что может улучшить гликемический профиль и снизить риск осложнений. Переход к неинвазивным методам введения лекарственных препаратов является перспективным, поскольку при лечении диабета необходимы многократные подкожные инъекции инсулина, сопровождающиеся болевыми ощущениями и стрессом для пациента.

Многообещающими системами доставки лекарств для неинвазивного введения являются трансферсомы, способные проходить через биологические барьеры благодаря их деформируемости за счёт включения в состав краевых активаторов — неионных ПАВ. В свою очередь, добавление катионных ПАВ может приводить к увеличению сродства к отрицательно заряженным поверхностям, таким как слизистые оболочки.

В рамках данной работы были получены трансферсомы на основе соевого фосфатидилхолина (ФХ), нековалентно модифицированные как неионными ПАВ (Tween 80 и Span 80), так и дикатионными геминальными аммониевыми ПАВ с гексаметиленовым и додекаметиленовым спейсером и карбаматными фрагментами (14-6-14(Et) и 14-12-14(Et)), для загрузки глипизида. Первым этапом разработки наноразмерных систем доставки лекарств стало определение их физико-химических характеристик и стабильности во время хранения. Наилучшими свойствами обладали системы с мольным соотношением неионное ПАВ/липид, равным 15/85. Значение индекса деформируемости, отражающее способность частиц сохранять исходную морфологию при прохождении через поры меньшего диаметра, для системы, включающей Span 80 и 14-6-14(Et), оказалось наименьшим (16 ± 2.5, 8 ± 0.7 и 5 ± 0.3 для систем состава ФХ, ФХ/Tween 80/14-6-14(Et) и ФХ/Span 80/14-6-14(Et) соответственно). Кроме того, для исследуемых систем была оценена способность связываться с муцином, эффективность инкапсуляции глипизида и кинетика высвобождения субстрата *in vitro*.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00301, https://rscf.ru/project/24-13-00301/.

Синтез и термодинамические свойства высокоэнтропийных перовскитоподобных кобальтитов $(5R_{0.2})CoO_3$, где R — La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y

Середа А.В., Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.sereda@urfu.ru

Высокоэнтропийные оксиды представляют собой многокомпонентные системы, которые за счёт равномерного соотношения и распределения катионов в подрешётках обладают высокими значениями конфигурационной энтропии. Такие оксиды обычно устойчивы при высокой температуре и обладают уникальным набором электрических, магнитных и каталитических свойств и поэтому активно исследуются в настоящее время.

Данная работа посвящена синтезу и свойствам высокоэнтропийных перовскитоподобных кобальтитов с общей формулой $(5R_{0.2})CoO_3$, составы которых указаны в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые высокоэнтропийные кобальтиты.

Формула	Средний радиус катиона редкоземельного элемента, Å
$La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Y_{0.2}CoO_3$	1.290
$La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}CoO_3$	1.308
$Pr_{0.2}Nd_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Y_{0.2}CoO_3$	1.270
$Pr_{0.2}Nd_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2}Y_{0.2}CoO_3$	1.276
$La_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Y_{0.2}CoO_3$	1.270

Все образцы были получены глицерин-нитратным методом из простых оксидов R_2O_3, где R — La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, оксида празеодима Pr_6O_{11} и металлического Co, взятых в стехиометрических соотношениях. Смеси прекурсоров последовательно отжигались по 12 ч при 900, 1000 и 1100 °C с промежуточными перетираниями. Затем были спрессованы таблетки, которые подвергли отжигу при 1100 °C в течение 10 ч. Фазовый состав всех исследуемых образцов был подтверждён методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000). Были получены карты распределения элементов в образцах методом СЭМ-ЭДС (TESCAN MIRA 3). Энтальпия восстановления была определена методом восстановления в токе водорода при 660.33 °C (Setaram Sensys Evo TG-DSC) и методом растворения в молибдатном расплаве $3Na_2O_3 \cdot 4MoO_3$ при 800 °C (Setaram Alexsys). Полученные разными методами значения энтальпий не противоречат друг другу. Содержание кислорода и зависимость кислородной нестехиометрии от температуры определяли термогравиметрическим методом (Setaram Sensys Evo TG-DSC). Полученные результаты хорошо коррелируют с данными о свойствах простых перовскитоподобных кобальтитов редкоземельных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-00478.

Активность катализаторов в процессе жидкофазного восстановление глюкозы

Смирнов Е.П.[1], Прозоров Д.А.[1], Афинеевский А.Д.-[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: smirnov12egor@mail.ru

Сорбит получают путем гидрирования глюкозы с восстановлением альдегидной группы до первичной спиртовой. Его используют в производстве аскорбиновой кислоты, косметики, производство полупродуктов для фармоцифтической и пищевой промышленности. Известные технологии сорбита подразумевают восстановлению глюкозы в жестких условиях (давления 15 МПа, температура до 150 ℃).

Цель работы установить принципиальную возможность гидрирования глюкозы до сорбита в мягких условиях, с помощью нанесенных катализаторах с разными подложками: оксид алюминия разной кристаллической модификации, силикагель.

В работе был проведен ряд кинетических опытов. На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции жидкофазного гидрирования.

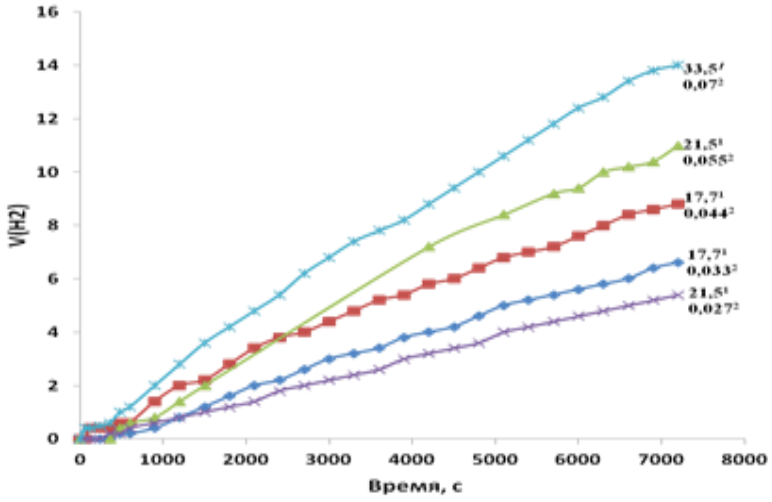


Рис.1. Кинетические кривые поглощения водорода в ходе реакции гидрирования: ■- скелетная медь, растворитель этиловый спирт; ▲- скелетная медь на γ-Al_2O_3 , растворитель вода; ♦- скелетная медь, растворитель вода; х – никель на α-Al_2O_3,растворитель вода; ж – скелетная медь на α-Al_2O_3,растворитель вода. Условия проведения реакции: атмосферное давление, температура реактора 30 ℃, скорость мешалки 2300 об/мин. 1 - степень превращения, 2 – размер кристаллита.

Показана принципиальная возможность гидрирования глюкозы до сорбита в мягких условиях с помощью никелевых и медных катализаторах нанесенных на разных подложках.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Особенности кристаллизации толбутамида из переохлаждённого расплава по данным сверхбыстрой калориметрии

Снетков Д.С., Андрианов Р.А., Мухаметзянов Т.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: SnetkovDaniil@mail.ru

Кристаллизация органических соединений из переохлаждённого расплава широко применяется в химической технологии и фармацевтике. Многие органические соединения кристаллизуются очень быстро, поэтому большая часть экспериментальной информации об изотермической кристаллизации в переохлаждённых расплавах таких веществ получена на ограниченном числе медленно кристаллизующихся соединений [1]. Значительно расширить число объектов для подобных исследований стало возможно с развитием метода сверхбыстрой калориметрии.

В настоящей работе с использованием сверхбыстрой калориметрии изучена термическая стабильность кристаллических зародышей органического вещества толбутамида, образующихся в переохлаждённом расплаве, выполнена оценка линейной скорости роста кристаллических зародышей, а также проанализировано влияние условий кристаллизации на полиморфизм полученных кристаллов.

Показано, что общее поведение толбутамида согласуется с классической теорией нуклеации, но при этом отмечены некоторые особенности. Так, ещё до появления значительного количества кристаллической фазы кристаллические зародыши стабилизируются настолько, что оказываются способны выдерживать кратковременный нагрев выше температуры плавления. Установлено, что вид полиморфной модификации толбутамида не зависит от условий нуклеации, а лишь от условий роста кристаллов. Показано, что скорость роста кристаллических зародышей на пять порядков величины медленнее, чем скорость роста макроскопических кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-04412).

Список литературы

[1] Ann Newman, George Zografi. // Mol. Pharmaceutics 2020, 17, p. 1761-1777.

Фотохимическое получение нульвалентных наночастиц железа в спиртовых средах и исследование структуры комплекса [FePVP]

Собенин Д.В.[1], Соловов Р.Д.[1]
[1]*ИФХЭ РАН, Москва, Россия*
E-mail: sackjoj01@gmail.com

Нульвалентные наночастицы железа потенциально могут применяться в таких областях, как катализ, биотехнологии, очистка воды, медицина, а также во многих других сферах. Однако, на данный момент существует мало способов их получения.

Синтез наночастиц железа затруднён тем фактом, что они подвергаются окислению в присутствии воздуха, и получать их приходится в вакууме. Множество исследователей в своих статьях утверждали, что получали нульвалентные наночастицы, однако не приводили тому никаких доказательств. В связи с этим был предложен метод их получения и доказательство их нулевой степени окисления.

Ход реакции отслеживался спектрофотометрическим методом (рис. 1.), а размеры наночастиц регистрировались методом фотонной корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Наиболее быстро реакция протекает в изопропиловом спирте, что, возможно, связано с большей стабильностью образующегося в результате фотолиза радикала. Также было выяснено, что лучшим стабилизатором в синтезе наночастиц железа является поливинилпирролидон.

В данной работе приведены доказательства нулевой степени окисления как химическими, так и физико-химическими методами (рентгенофлуоресцентный анализ, мёссбауэровская спектроскопия).

Также был исследован комплекс, который железо образует в поливинилпирролидоном. Была выявлена его структура, что является важным, так как комплекс потенциально можно применять для медицинских целей.

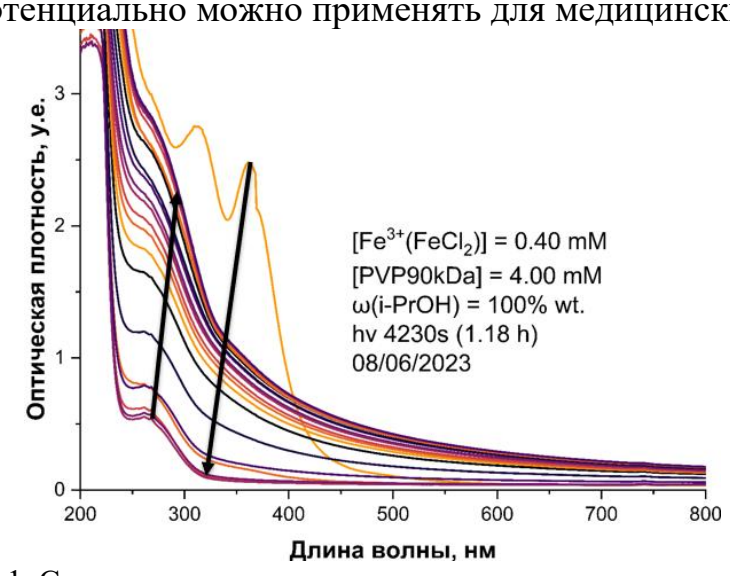


Рис. 1. Спектр поглощения нульвалентных наночастиц железа.

Взаимосвязь между изменениями энтальпии и объёма при плавлении органических неэлектролитов

Соколов А.А.[1], Ягофаров М.И.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*
E-mail: AndASokolov@kpfu.ru

Поиск взаимосвязи между термохимическими и структурными параметрами вещества является актуальным направлением исследований в области термодинамики органических соединений на протяжении многих десятилетий. В данной работе была проанализирована взаимосвязь между термодинамическими характеристиками плавления и формой молекулы для органических неэлектролитов [1]. Для неассоциированных соединений была установлена линейная корреляция между отношением энтальпии плавления к изменению молярного объема при плавлении и параметром сферичности, равным отношению толщины молекулы к её длине (*sp*):

$$\frac{\Delta^{ж}_{кр}H_m}{\Delta^{ж}_{кр}V_m} / (кДж \cdot см^{-3}) = 1,09 \times (1 - sp) + 0,33 \qquad (1)$$

С помощью данного уравнения было исследовано влияние водородного связывания на соотношение между термохимическими и объёмными характеристиками плавления и выделены вклады Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородного связывания в энтальпию плавления ассоциированных соединений. Также были найдены соотношения между изменениями энтальпии и объёма, сопровождающими фазовые переходы в соединениях, образующих жидкие и пластические кристаллы.

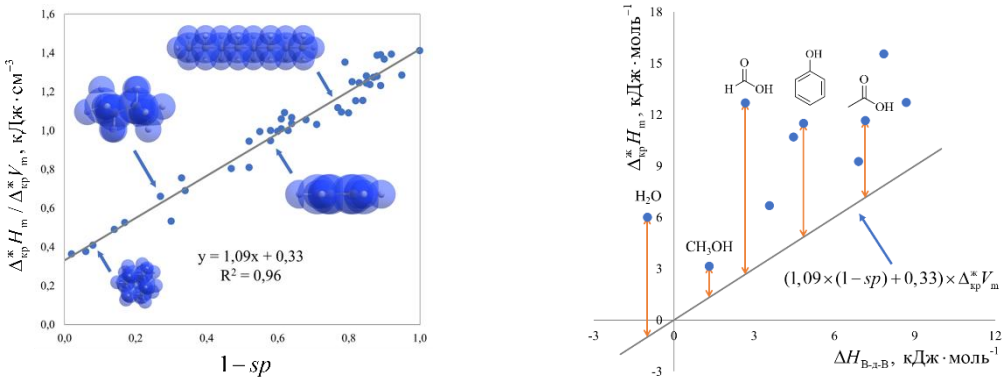


Рис. 1. Корреляция между отношением $\Delta^{ж}_{кр}H_m / \Delta^{ж}_{кр}V_m$ и *sp* для неассоциированных органических соединений (слева). Выделение вкладов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородного связывания в энтальпию плавления ассоциированных соединений (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10014).

Список литературы

[1] Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Solomonov B. N. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2024. Т. 188. С. 107152.

Термодинамические свойства сополимера дивинилбензола с хлорметилстиролом

Солдатова К.М., Сармини Ю.А., Смирнова Н.Н., Зарубин Д.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: soldatovakm@mail.ru

Сополимер дивинилбензола с хлорметилстиролом (ДВБ/ХМС) – это материал с микропористой структурой, синтезированный посредством суспензионной радикальной полимеризации. На рис. 1 приведена схема получения сополимера.

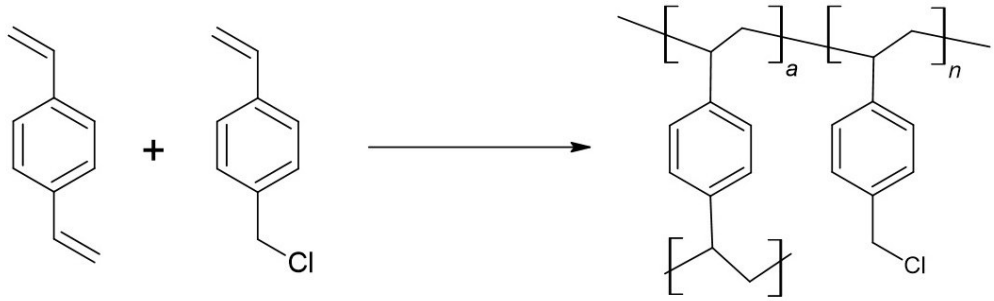


Рис. 1. Схема синтеза сополимера

Сополимер ДВБ/ХМС используется в различных областях благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая химическая устойчивость, термическая стабильность, а также возможности их дальнейшей функционализации. Например, сополимеры ДВБ/ХМС можно модифицировать для создания ионообменных смол, которые используются в очистке воды от тяжелых металлов и гетерогенных катализаторов для реакций в органическом синтезе. Кроме того, сополимер применяют в качестве сорбента для жидкостной хроматографии среднего и высокого давлений, а также для газовой хроматографии**.**

В данной работе впервые изучены температурная зависимость теплоёмкости сополимера ДВБ/ХМС в интервале температур 6 – 350 K методом адиабатической вакуумной калориметрии и в области 350 – 500 K методом дифференциальной сканирующей калориметрии; выявлены возможные физические переходы и определены их термодинамические характеристики; рассчитаны стандартные термодинамические функции [C_p°, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$] в области температур от $T \to 0$ до 500 K для различных физических состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005.

Исследование термодинамических свойств комплекса иттербия с редокс-активными лигандами

Соседова У.С.[1], Сармини Ю.А.[1], Смирнова Н.Н.[1], Федюшкин И.Л.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г. А Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: Ulianasosedova534@gmail.com

В настоящее время активно развивается направление, связанное с синтезом и применением металлоорганических молекулярных систем на основе редкоземельных металлов. Лантаноиды обладают уникальными магнитными и люминесцентными свойствами вследствие частично заполненной 4*f*-оболочки [1]. Кроме того, некоторые лантаноиды, проявляющие переменную валентность, оказываются активными в окислительно-восстановительных процессах.

Иттербий образует трехзарядные ионы, комплексы которого могут проявлять свойства молекулярных магнетиков. Данная способность является ключевой при разработке высокоэффективных материалов нового поколения для записи, обработки и хранения информации. Также для комплексов иттербия характерна эффективная люминесценция в ближней инфракрасной области, что позволяет применять их в качестве люминесцентных маркеров в медицине и компонентов органических светоизлучающих диодов.

Целью работы было изучение температурной зависимости теплоемкости комплекса иттербия [2] [(dpp-dad)Yb(C_5Me_5)(thf)] (dpp-dad=1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)diaza-1,3-butadiene) в области 6.5–300 K с помощью прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии. В указанной температурной области были выявлены фазовые переходы; определены и проанализированы их термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции[C_p^o, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$, $G^o(T) - H^o(0)$] в области температур от $T \rightarrow 0$ до 300 K для различных фазовых состояний вещества.

Список литературы

[1] Zhang Y., Liu S., Zhao Z.S. et al. // Inorganic Chemistry Frontiers. 2021. V. 8.№ 3. P. 590.
[2] Fedyushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. //Genuine Redox Isomerism in Rare-Earth-Metal Complex 2012 .V. 51. № 42. P. 10584-10587.

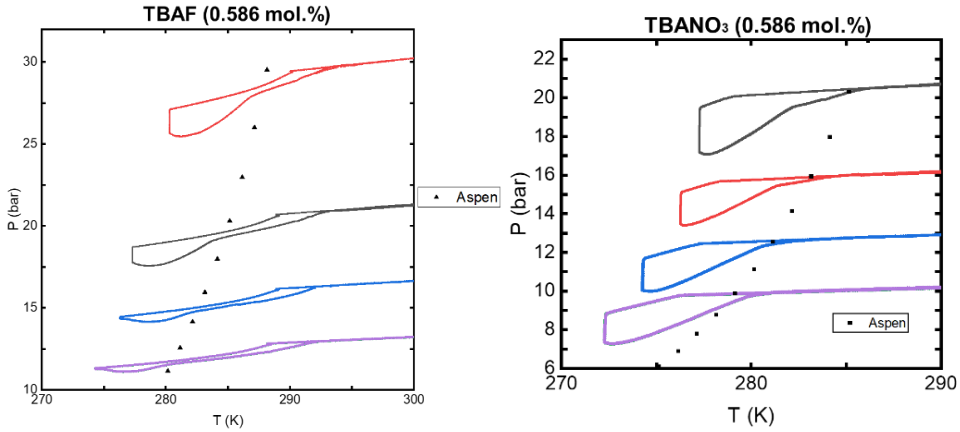
Особенности образования газовых гидратов в системе с четвертичными аммониевыми солями

Степанова Е.А., Шаблыкин Д.Н., Кудрявцева М.С., Петухов А.Н.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: stepanova.k1999@mail.ru

Для интенсификации образования газовых гидратов чаще всего используют четвертичные аммонийные соли (TBAF, TBAB и др.). Это связано со способностью этих веществ заполнять кристаллические полости. Однако, помимо этой особенности, они также принимают участие в построении самих пустот. А это происходит за счёт образования водородных связей между молекулами воды и анионами сильно электроотрицательных элементов.

Эта работа носит более фундаментальный характер, так как в ней рассмотрены некоторые особенности процесса образования газовых гидратов в системе CH_4-C_3H_8-H_2S в присутствии четвертичных аммониевых соединений и рассмотрена возможность их использования для разделения газовой смеси. В работе получены условия термодинамического равновесия газовых гидратов смеси CH_4 (92,74 мол.%)- C_3H_8 (5,36 мол.%)- H_2S (1,90 мол.%) в воде и водных растворах TBAF и $TBANO_3$. Эксперименты проводились на авторской установке с механизмом качающихся ячеек, в которых находилась жидкая фаза и газ под давлением. Ячейки охлаждали до определенной температуры, оставляли на 5 часов, затем нагревали до выхода кривой P(T) на начальные условия.

Результаты представлены на рисунке 1.



A B

Рис.1. Графики образования-диссоциации газовых гидратов для смеси CH_4-C_3H_8-H_2S в системе с TBAF (A) и $TBANO_3$ (B) при различном давлении.

Были рассчитаны энтальпии диссоциации для каждого случая в точках полного разрушения газовых гидратов, а также для точек, соответствующих первичным перегибам на кривой нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10222).

Повышение термодинамической стабильности и электрохимической активности катодов на основе Ln_2MO_4 (Ln – La, Pr; M – Ni, Cu)

Суханов К.С.[1], Соболь М.Е.[1], Гилев А.Р.[1], Киселев Е.А.[1], Черепанов В.А.[1]
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
E-mail: kirill.sukhanov@urfu.ru

В ряду соединений Ln_2NiO_4 (Ln – La, Nd, Pr) никелат празеодима обладает самой высокой электрохимической активностью как катод среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], но является термодинамически неустойчивым при рабочих температурах ТОТЭ (600-800 °C) на воздухе [2]. Предполагается, что частичное замещение празеодима лантаном и никеля медью может повысить его стабильность. Поэтому целью данной работы является оценка устойчивости фаз различного состава $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ в обозначенных условиях с последующим исследованием электрохимического импеданса.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что сложные оксиды $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ с x=0.5-1 и y=0.4-0.6, а также x=1.5 и y=0.4 являются однофазными после отжига при 900 °C на воздухе и имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. *I4/mmm*). Параметр *a* уменьшается с увеличением содержания празеодима и меди, а параметр *c* значительно увеличивается при допировании медью и уменьшается при увеличении содержания празеодима. Для изучения термодинамической стабильности образцы были выдержаны при 700 °C на воздухе в течение 30 дней. Среди полученных оксидов только составы с x=0.5 и y=0.6-0.8 можно считать устойчивыми при умеренных температурах. Единственной примесью в этих образцах, обнаруженной после отжига при 700 °C, был оксид празеодима PrO_x, доля которого была пренебрежимо мала (<1 масс. %). Поляризационное сопротивление оксидов было изучено в симметричных ячейках на основе $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ методом импедансной спектроскопии. Годографы были удовлетворительно описаны с использованием «фрактального» элемента Геришера. Поляризационное сопротивление (R_p) для термодинамически стабильных оксидов составило ≈0.07 Ом/см^2 при 800 °C соответственно. Анализ спектров импеданса показывает, что ионная диффузия в электроде, реализуемая как в объеме, так и по поверхности зерен, вносит основной вклад в поляризационное сопротивление данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00128, https://rscf.ru/project/24-23-00128/).

Список литературы

[1] Grenier J. C., Mauvy F., Lalanne C., Bassat J. M. // ECS Transactions. 2009. V.25. P. 2537-2546.
[2] Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 154-195.

Синтез катионных ацетилацетонатных комплексов палладия и никеля (II) с пиридинилиминовыми лигандами и их каталитические свойства.

Сучкова А.В.[1], Машинцова С.В.[1], Суслов Д.С.[1]
[1]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
E-mail: 2_nastya.s_2@mail.ru

Среди катализаторов на основе переходных металлов комплексы с лигандами типа оснований Шиффа принадлежат к важной группе. После открытия Брукхартом с соавт. [1] катализаторов полимеризации этилена на основе Ni (II) и Pd (II) с α-дииминовыми лигандами, множество исследований было сосредоточено на разработке новых катализаторов подобного типа.

В докладе представлены результаты по синтезу новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия и никеля, содержащие пиридинилиминовые лиганды. Методика их синтеза представлена на рисунке 1.

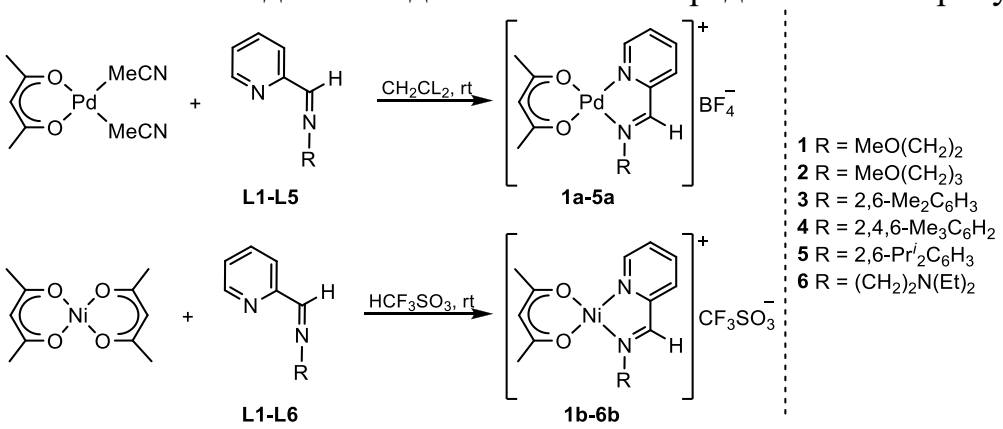


Рис. 1. Синтез катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (**1a**-**5a**) и никеля (**1b**-**6b**), содержащих пиридинилиминовые лиганды (**L1**-**L6**).

Спектроскопические исследования методом ЯМР показали, что значения хим. сдвигов от фрагментов лигандов в ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектрах **1a**–**5a** согласуются с литературными данными для дигалогенидных аналогов. В свою очередь, из-за парамагнитной природы комплексов Ni (II) **1b**–**6b** ^{1}H ЯМР спектры характеризуются значительным уширением и смещением спектральных линий. Данные ИК-спектроскопии подтверждают координацию иминных и пиридиновых фрагментов соответствующих лигандов с атомом металла. Данные рентгеновской кристаллографии комплексов **3a**–**5a** показали, что структура полученных соединений имеет форму слегка искажённого плоского квадрата с атомом Pd в центре. Комплексы **1a**–**5a** катализируют гидроаминирование фенилацетилена анилином и полимеризацию норборнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ИГУ для молодых ученых №091-24-309 «Структурные особенности и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов никеля с иминопиридиновыми лигандами».

Список литературы

[1] Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M. //Journal of the American Chemical Society. 1995. Т. 117. №. 23. С. 6414-6415.

Моделирование фазовых равновесий в системах с жидкокристаллическими фенилбензоатами

Телятников В.Б.[1], Пестов С.М.[1]
[1]*РТУ МИРЭА. Российский технологический университет. Москва, Россия*
E-mail: telyatnikovvb@gmail.com

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в разных областях современной техники, в первую очередь, в дисплейных технологиях. Для разработки новых материалов необходимы данные о характере межмолекулярного взаимодействия компонентов в системах, содержащих ЖК.

Бинарные системы с нематическим $C_4H_9OCOO\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_2H_5$ (Н-23) и смектико-нематическим $C_{10}H_{21}O\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_6H_{13}$ (Н-115) с растворителями исследованы методами термического анализа (ДТА, ВПА, метод растворимости). Получены политермы растворимости с растворителями разных классов, по которым рассчитаны энтальпии плавления (растворения) ЖК ($\Delta_{пл}H$): $-\ln x_i = a - b/T$, $(\Delta_{пл}H/R) = b$, x_i - мольная доля ЖК.

Таблица 1. Расчет энтальпии растворения

Система	a	b	$\Delta_{пл}H$, кДж/моль
Н-23 – CH_3OH	6,4339	-3659,3	30,4
Н-23 – C_2H_5OH	11,607	-5194,5	43,2
Н-23 - 1-C_3H_7OH	12,559	-5235,0	43,5
Н-23 - 2-C_3H_7OH	12,004	-5257,9	43,7
Н-23 – н-C_6H_{14}	16,162	-6387,2	53,1
Н-115 – $(C_2H_5)_2O$	17,862	-6298,1	52,4
Н-115 - CH_3OH	12,969	-6251,5	52,0
Н-115 - ацетон	20,109	-7242,7	60,2

Во всех системах рассчитанные энтальпии растворения больше энтальпий плавления ЖК (для Н-23 и Н-115 25,1 и 46,0 кДж/моль). В системах Н-23 с спиртами и алканами наблюдается расслаивание, что соответствует различию в параметрах растворимости компонентов. Наибольшие положительные отклонения от идеальности обнаружены в системах ЖК с н-алканами.

Проведены расчеты коэффициентов активности ЖК-компонентов с использованием параметров растворимости Гильдебранда и Хансена [1] и уравнения ЮНИФАК.

Список литературы

[1] Hansen solubility parameters. A user's Handbook. 2 ed. / Ed. by C.M. Hansen – Boca Raton: CRC Press, 2007. 544 p.

Теоретическая модель расчёта плотности титанвольфрамовых карбидов переменного состава

Терентьев А.В.[1], Исаева Н.В.[1], Благовещенский Ю.В.[1], Ланцев Е.А.[2], Андреев П.В.[2]
[1] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: aterentev@imet.ac.ru

Взаимодействие карбидов вольфрама и титана в процессе спекания приводит к образованию двойного карбида (Ti,W)C на основе ГЦК решетки карбида титана, которая по результатам рентгенофазового анализа идентифицируется как фаза TiC. Предложен способ расчета теоретической плотности двойной карбидной фазы переменного состава на основании данных рентгенофазового анализа (РФА), а именно разницы в объемной доле карбида титана до и после спекания.

Расчет плотности (I) связан с объемной долей каждого компонента и основан на их атомной массе в фазовом составе. Двойной карбид, основанный на решетке TiC, представляет собой две подрешетки - углеродную и металлическую. Рассмотрим модельный объем двойной карбидной фазы содержащий одинаковое количество атомов углерода в углеродной подрешетке (C) и атомов вольфрама и титана (с неизвестным x) в металлической подрешеткее (Ti_x,W_{1-x})

$$\boldsymbol{\rho}[(\boldsymbol{Ti_x, W_{1-x}})\boldsymbol{C}] = \frac{\boldsymbol{AM_{Ti}\cdot n_{Ti} + AM_W\cdot n_W + AM_C\cdot n_C}}{\boldsymbol{AV_{Ti}\cdot n_{Ti} + AV_W\cdot n_W + AV_C\cdot n_C}} \quad \text{(I)}$$

где AM – ат. масса [г/моль], AV – ат. объем [см^3/моль], n - молярная доля атомов
Расчет молярной доли атомов производится по данным РФА, учитывая то, что увеличение содержания фазы идентифицируемой как карбид титана связано с растворением карбида вольфрама, можно сделать вывод, что прирост фазы двойного карбида прямо связан с растворением в ней WC. Считая распределение углерода в углеродной подрешетке постоянным, мы переходим к металлической подрешетке, где мольная доля атомов вольфрама и титана может быть рассчитана следующим образом:

$$n_{Ti} = \frac{\text{мас.}\%\ Ti/AM_{Ti}}{\Delta\text{мас.}\%\ W/AM_W + \text{мас.}\%\ Ti/AM_{Ti}}$$
$$n_W = \frac{\Delta\text{мас.}\%\ W/AM_W}{\Delta\text{мас.}\%\ W/AM_W + \Delta\text{мас.}\%\ Ti/AM_{Ti}} \quad \text{(II)}$$

Значения, полученные при расчётах по формуле (II) можно интерпретировать следующим образом: на 100 атомов в усредненной металлической подрешетке приходится n_W атомов вольфрама и n_{Ti} атом титана.

Список литературы

[1] Terent'ev A.V., Blagoveshchenskij Yu.V., Isaeva N.V., Lancev E.A., Smetanina K.E., Murashov A.A., Andreev P.V., Nokhrin A.V. // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2023, No. 9, pp. 1319–1330.

Исследование комплексообразования синтетических лекарственных веществ с циклодекстрином

Толкачева С.А., Николаева В.Н., Гладкова К.И., Кураева Ю.Г.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: sofitolkacheva@yandex.ru

Комлексообразование лекарственных веществ с циклодекстринами (ЦД) широко применяется в настоящее время в фармацевтической химии. Образование комплексов по типу «гость - хозяин» позволяет улучшить действие лекарственного препарата (повышение активности, биодоступности, растворимости, скорости высвобождения), снизить побочные эффекты и др.

Целью работы являлось спектрофотометрическое и электрофоретическое изучение комплексообразования некоторых лекарственных веществ (торасемида, индапамида и гидрохлортиазида) с 2-гидроксипропил-β- циклодекстрином в водных растворах.

Наблюдаемые эффекты при сопоставлении спектров растворов, содержащих исследуемые вещества в присутствии и отсутствии макроцикла свидетельствуют об образовании комплексов включения. Для определения стехиометрии образуемых комплексов использовали метод построения диаграмм Джоба (рис.1), а для расчета констант комплексообразования - метод Бенеси-Хильдебранда.

Для количественной оценки комплесообразования также использовали метод аффинного капиллярного электрофореза. Для определения константы связывания строили зависимость электрофоретической подвижности лекарственного вещества от концентрации циклодекстрина в ведущем электролите.

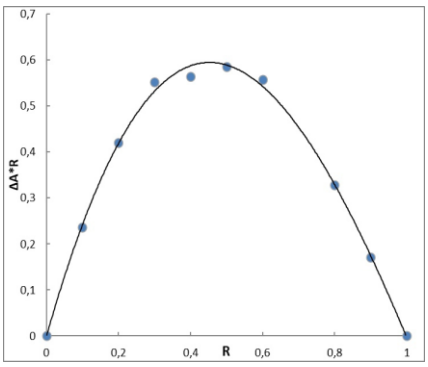


Рис.1. Диаграмма Джоба для гидрохлортиазида

Кинетика нуклеации/роста гидрата метана водных растворах метанола в широком диапазоне концентраций

Тулегенов Т.Б. [1], Мендгазиев Р.И. [1], Стопорев А.С. [1], Истомин В.А. [1,2], Семенов А.П. [1]

[1]*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

[2]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

E-mail: tulegenov08@list.ru

Образование гидратных отложений препятствует нормальной работе систем добычи и транспортировки углеводородов, а также может привести к экономическим потерям и проблемам, связанным с безопасностью технологических процессов. Основным способом предотвращения образования гидратов является введение в поток термодинамических ингибиторов гидратообразования (ТИГ) [1]. Наиболее широко используемым ТИГ в России является метанол ввиду его высокой антигидратной активности, хороших антифризных свойств, низкой вязкости и температуры замерзания водных растворов и сравнительно низкой стоимости. Термодинамика водных растворов метанола в системе с метаном в широком диапазоне концентраций достаточно хорошо изучена. Однако кинетике нуклеации газовых гидратов в присутствии метанола уделено мало внимания в литературе, что и вызвало интерес как данной теме. Целью данного исследования является получение систематических данных о влиянии метанола на кинетику зарождения и роста газовых гидратов в широком диапазоне концентраций (0-50% мас.).

Исследования по влиянию метанола на кинетику зарождения и роста газовых гидратов проводились в системах CH_4-H_2O и CH_4-MeOH-H_2O с помощью установки RCS6 (PSL Systemtechnik), оснащенной шестью качающимися ячейками. Кинетика нуклеации и роста гидратов изучалась в политермических условиях (охлаждение образцов с постоянной скоростью 1 К/ч). Для проведения экспериментов были использованы данные по термодинамике образования гидрата метана, полученные нашей предыдущей работе [2]. Для каждого образца было проведено не менее 12 измерений температуры и давления начала образования газового гидрата. Полученные данные свидетельствуют нам о том, что добавление метанола уменьшает переохлаждение, требуемое для образования гидрата метана, следовательно, метанол выступает в качестве кинетического промотора гидрата метана.

Список литературы

[1] Sloan E.D., Koh C.A. // Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Raton–London–New York: CRC Press, 2007. 730 p.

[2] Semenov, A. P., Stoporev, A. S. // Synergistic effect of salts and methanol in thermodynamic inhibition of sII gas hydrates, 2019. 119-130 p.

Полимерные покрытия на основе полиглицидилакрилата

Федорова С.В.[1], Петрова Ю.А.[1], Евдокимов А.Н.[1], Липин В.А.[1]
Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Одним из направлений полимерной химии является разработка новых эффективных методов химической модификации полимеров и создания на их основе новых полимерных материалов, обладающих высокой прочностью, повышенной износостойкостью, химической и радиационной стойкостью, водо- и хемостойкости, которые могут найти применение в приборостроении, изготовлении упаковочных материалов, в качестве электроизоляционных и антикоррозионных покрытий, лаков и пленок. В промышленности большой спрос имеют материалы на основе высокомолекулярных соединений. которые широко используются, в том числе, в качестве покрытий поверхностей, эксплуатируемых в различных средах [1].

Целью данной работы является получение покрытий на основе полиглицидилакрилата с высокими защитными свойствами. Полиглицидилакрилат представляет собой сложный эфир акриловой кислоты и эпихлоргидрина, характерными свойствами которого является наличие акриловых и эпоксидных групп. Глицидиловый эфир акриловой кислоты синтезировали при взаимодействии акриловой кислоты с эпихлоргидрином [2]. Полимеризацию глицидилового эфира проводили в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора. Качественный анализ сложного эфира проводили методом ИК-спектроскопии. Было установлено, что полученный эфир не взаимодействует с большинством растворителей. Исключениями являются ДМФА и диметилсульфоксид, в которых происходит частичное набухание полимера. Полиглицидиловый эфир сохраняет устойчивость к действию pH и имеет высокие эксплуатационные характеристики в области pH от 3 до 10. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что полиглицидиловый эфир имеет однородную морфологию и непористую поверхность. Для оценки термостабильности и исследования процесса разложения полиглицидилового эфира проводился термогравиметрический анализ, который показал, что разложение происходит двухступенчато. На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации разложения полимера которая составляет 62,7 кДж/моль для первой и 70,3 кДж/моль для второй ступени.

Список литературы

[1] A. A. Olajire // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 269. P. 572-606.Water Proc. Engineering. 2022. Vol. 50. P. 103273.
[2] Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Липин В.А. Петрова Ю.А. // Бутлеров. сооб. 2023. Т. 76. № 12. С. 167.

Проводимость структур солнечного элемента, содержащего различные красители

Хассун О.А.Х.[1,2], Салман О.Н.[3], Миронюк В.Н.[2], Каратышова Т.Я.[2], Глуховской Е.Г.[2]

[1]*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

[2]*Министерство электроэнергии Ирака, Багдад, Ирак*

[3] *Технический университет, Багдад, Ирак*

E-mail: tatochka338@gmail.ru

Интерес к солнечным элементам на основе сочетаний неорганических и органических материалов широко вызван высоким потенциалом их недорогого производства и простотой технологического процесса. Краситель N719 считается опасным веществом, поскольку содержит элемент рутений (тяжелый металл) и имеет высокую стоимость. Поэтому представлены красители, более безопасные и имеющие близкие свойства и эффективность [1-2].

На стеклянных подложках с ITO покрытием с помощью технологии трафаретной печати были получены пленки TIO_2, которые обработали при температуре 450 °C в течение 30 мин, а после охлаждения в них вводили красители: 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил) порфирин, 5-(пиридин-4)-ил)-10,15,20-трис (4-гексадецилоксифенил)порфин и N719.

На второй стеклянной подложке с ITO наносили пленку УНТ – типичный материал противоэлектрода в солнечных элементах. Пленка УНТ получали путем многократного переноса единичных ленгмюровских слоев УНТ в ванне Ленгмюра методом Ленгмюра-Шеффера.

Проводимость полученных пленок и сендвич-структур исследовали с помощью сканирующей туннельной микроскопии и на зондовой станции. Использования показали, что красители порфириновых производных могут быть использованы для сенсибилизации слоя наночастиц в солнечных ячейках. По полученным световым и темновым вольтамперным зависимостям рассчитаны спектры электронных состояний, которые менялись в зависимости от освещения и природы использованного производного порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057).

Список литературы

[1] Al-Alwani A.J.K. et al. // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 222–227.

[2] Mironyuk V.N. et al. // Surf. and Int. V. 52. 2024. P. 104880.

Особенности смачивания тестовыми жидкостями пленок на основе гидрогелей желатина

Хуснутдинова Р.И.[1], Галеева А.И.[1], Зуев Ю.Ф.[1,2], Никифорова А.А.[2,3], Галяметдинов Ю.Г.[1]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[2]*Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

[3]*Казанский федеральный университет, Институт химии им. А.М. Бутлерова Казань, Россия*

E-mail: ritahusnutdinova7@gmail.com

Упорядоченные и самоорганизующиеся нанокомпозитные гидрогели на основе природных полимеров и лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) находят широкое применение в медицине, фармацевтике, косметологии и пищевой промышленности [1,2]. Исследование и контроль краевого угла смачивания пленок необходим для дальнейшего их применения: создания биоматериалов и биосенсоров, для разработки новых устройств с необходимой функциональностью [2].В данной работе представлены результаты смачивания и адгезионного взаимодействия тестовыми жидкостями (вода, глицерин) полученных пленок на основе свиного и рыбного желатина на поверхности стекла. На основании измерения краевых углов смачивания методом сидящей капли на приборе Easy Drop Kruss DSA 20E установлено положительное смачивание для всех исследованных поверхностей, что связано с гидрофильностью пленок на основе желатина (Рис. 1) и композитов с биополимерами. Показана зависимость смачивания гидрофильными жидкостями поверхности пленок от химической структуры соединений и их состава.

Рис. 1. Фотографии капель воды (а,в) и глицерина (б,в) на поверхности стекло/пленка из свиного (I) и рыбного желатина (II)

Значение удельной работы адгезии жидкостей к поверхности стекло/пленка (W_a) позволяет судить об энергии взаимодействия, которое было рассчитано по уравнению Дюпре–Юнга. Наименьшее значение Wa определено для воды к поверхности стекло/пленка из рыбного желатина и составило 10,37 мДж/м^2, максимальное – наблюдалось для глицерина к поверхности стекло/пленка из свиного желатина и равно 30,56 мДж/м^2.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-64-10020.

Список литературы

[1] Zuev Yu.F., Derkach S.R., Bogdanova L.R., Voron’ko N.G., Kuchina Yu.A., Gubaidullin A.T., Lunev I.V., Gnezdilov O.I., Sedov I.A., Larionov R.A., Latypova L., Zueva O.S. // Gels. 2023. Т.9, № 990. С. 1-15.

[2] Галеева А. И., Селиванова Н. М., Галяметдинов Ю. Г. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 4. С. 38–48.

Термодинамические свойства *орто*-семихинонового комплекса дикарбонилродия

Чирков Р.О., Сологубов С.С., Ткачук А.И., Смирнова Н.Н., Маркин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: rossini333@yandex.ru

Поиск материалов, способных превращать свет непосредственно в механическую работу, всегда был актуальной задачей, поскольку они создают базу для инновационных интеллектуальных молекулярных устройств (микроманипуляторы, актуаторы, молекулярные мускулы и пр.). Как правило, эти материалы представлены молекулярными кристаллами органических, металлоорганических и координационных соединений.

Первые работы по изучению термодинамических свойств и фазовых переходов бистабильных комплексов поздних металлов методами прецизионной калориметрии появились в начале XXI в. [1, 2]. Также сообщалось, что нитевидные кристаллы *орто*-семихинового комплекса дикарбонилродия $(CO)_2Rh(SQ)$ обратимо и упруго изгибаются под действием тепла и света.

Методом высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии в области 5–350 K определена температурная зависимость теплоемкости охарактеризованного *орто*-семихинового комплекса $(CO)_2Rh(SQ)$. Обнаружен переход в интервале T = (263–307) K, связанный с внутримолекулярным окислительно-восстановительным процессом переноса электрона металл–лиганд, определены и проанализированы его термодинамические характеристики. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций комплекса для области от $T \rightarrow 0$ до T = 350 K. Данные по теплоемкости в интервале T = (25–50) K были проанализированы с помощью мультифрактальной модели теплоемкости твердых тел. Полученное значение мультифрактальной размерности D = 1.2 подтверждает цепочечно-плоскостную топологию структуры изученного комплекса $(CO)_2Rh(SQ)$.

Авторы благодарят д.х.н. Бубнова М.П. за предоставленный для калориметрических исследований образец.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025).

Список литературы

[1] Lebedev B.V., Smirnova N.N., Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 2093-2103.
[2] Sorai M. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 1207–1253.

Катализаторы на основе медно-аммиачно-карбонатного раствора для жидкофазного синтеза сорбита

Шахов Д.С.[1], Смирнов Е.П.[1], Прозоров Д.А.[1], Афинеевский А.Д.-[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: dimashachow1@gmail.com

Сорбит является важным полупродуктом, используемым в химической, пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Традиционно сорбит получают путем гидрирования глюкозы с восстановлением альдегидной группы до первичной спиртовой. Известные технологии синтеза сорбита подразумевают восстановление глюкозы в жестких условиях (давление 15 МПа, температура до 150 ℃). Создание каталитических систем для жидкофазного гидрирования глюкозы при атмосферном давлении водорода в системе и относительно невысоких температур является актуальной задачей.

Цель работы создание каталитических систем на основе медно-аммиачно-карбонатного раствора для гидрирования глюкозы до сорбита в водных растворах.

Активность катализатора проводили статическим методом, в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключающим влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Кинетический эксперимент проводили при 303К и атмосферном давлении водорода в системе.

Катализатор готовили путем термического разложения медно-аммиачно-карбонатного раствора при 523К, приготовленного по известной методики, раствор содержал 103 г меди на литр. Полученный при термическом разложении оксид меди имел величину удельной поверхности 82 $м^2$/г. Далее катализатор восстанавливали в токе водорода при различных температурах (от 483 до 743 К), восстановленный катализатор под слоем растворителя переносили в реактор жидкофазной гидрогенизации.

В качестве растворителя использовали воду. Для проведения эксперимента использовали раствор глюкозы с концентрацией 16 г на литр.

В работе показана принципиальная возможность гидрирования глюкозы до сорбита в мягких условиях с помощью массивных медных катализаторов. При этом конверсия глюкозы за 120 минут максимально достигала порядка 4%. В работе установлена зависимость активности катализатора от его температуры восстановления.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Термодинамика разупорядочения и термохимическое расширение кобальтитов празеодима-бария

Яговитин Р.Е., Цветков Д.С., Иванов И.Л.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: roman.iagovitin@urfu.ru

Настоящая работа посвящена описанию дефектной структуры и характера термохимического расширения кобальтитов празеодима-бария $Pr_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$.

Образцы сложных оксидов были получены методом классического твердофазного синтеза. Аттестация продуктов синтеза проводилась методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что однофазные кобальтиты празеодима бария можно получить при $0 \leq x \leq 1/3$ при 1200 ºС на воздухе. Характер термохимического расширения однофазных кобальтитов празеодима-бария был изучен методом дилатометрии. При малой степени допирования матричного $PrCoO_{3-\delta}$ барием ($x \leq 0.1$) в интервале температур 100 – 400 ºС заметно проявляются спиновые переходы атомов Co(III). При больших степенях допирования ($0.1 < x \leq 1/3$) наблюдается значительный вклад химического расширения, причиной которого является протекание кислородного обмена между сложными оксидами и атмосферой при повышенных температурах. Кислородный обмен между оксидами и атмосферой был изучен методом термогравиметрического анализа. Показано, что увеличение содержания бария в оксиде приводит к уменьшению температуры начала кислородного обмена.

Данные дилатометрических измерений в совокупности с температурными зависимостями кислородной нестехиометрии $\delta = \delta(T)$ на воздухе послужили источником информации о термодинамических характеристиках процессов дефектообразования в кобальтитах празеодима-бария. Так, для описания дилатометрических кривых была предложена геометрическая модель, верификация которой позволила определить тепловой эффект процесса диспропорционирования атомов Co(III) в кобальтитах празеодима-бария. В свою очередь, данные по температурным статическим зависимостям содержания кислорода в кобальтитах празеодима-бария позволили рассчитать изменения энтальпии и энтропии реакции кислородного обмена между сложными оксидами и атмосферой. В результате моделирования было показано, что термодинамические функции реакций дефектообразования в оксидах слабо зависят от степени допирования барием и определяются преимущественно природой системы Pr – Ba – Co – O. С целью подтверждения корректности результатов термодинамического моделирования дополнительно экспериментально были получены зависимости вида $\delta = \delta(T, pO_2)$ для оксидов состава $Pr_{0.9}Ba_{0.1}CoO_{3-\delta}$ и $Pr_{0.8}Ba_{0.2}CoO_{3-\delta}$. С использованием результатов моделирования были рассчитаны теоретические $\delta = \delta(T, pO_2)$ зависимости, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Влияние низкомолекулярных спиртов на состав гидрата метана и его стабильность

Ярахмедов М.Б.[1,2], Сергеева Д.В. [2], Семенов А.П.[1], Стопорев А.С.[1,3]
[1]*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
[2]*Сколковский институт науки и технологий, Сколтех, Москва, Россия*
[3]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*
E-mail: murtazali99@bk.ru

Низкомолекулярные спирты зачастую повышают скорость нуклеации и роста гидратов при заданном переохлаждении [1], точное знание положения зоны стабильности газовых гидратов в присутствии данного класса соединений позволит как предотвращать образование газогидратов (например, на промысле), так повышать скорости их нуклеации и роста, например, с целью создания гидратных хранилищ газа.

В данной работе была изучена стабильность гидрата метана в водных растворах аллилового (AlOH) и пропаргилового (PrOH) спиртов (чистотой не ниже 99% масс.). Анализ научной литературы показал, что аллиловый и пропаргиловый спирты остаются практически не изученными. Сравнение полученных данных с литературными показало, что изученные спирты превосходят по антигидратной активности диэтиленгликоль и близки к диметилсульфоксид при заданной температуре. При этом PrOH и AlOH являются более слабыми ингибиторами по сравнению с метанолом и этанолом, но более сильными по сравнению с н-пропанолом и изопропанолом.

Изучение состава полученных образцов гидратов методами термоволюмометрии и порошковой рентгеновской спектроскопии позволило сделать следующие выводы: 1) н-пропанол и AlOH формирую с метаном двойной гидрат, тогда как PrOH не встраивается в полости гидрата; 2) н-пропанол стабилизирует гидрат метана при низких температурах; 3) данные по газосодержанию показывают, что при повышении концентрации AlOH до 30 % мас. содержание метана в гидрате возраствает (наиболее вероятно за счет замещения части молекул спирта в больших полостях на метан).

Таким образом было установлено, что изучаемые спирты являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования. При этом аллиловый спирт формирует с метаном двойной гидрат. Полученные данные об устойчивости и составе гидратов будут полезны для определения диапазона термобарических условий для ускоренного получения гидратов при реализации способа хранения газа в гидратной форме и могут использоваться в газовой промышленности для предотвращения гидратообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-79-01312.

Список литературы

[1] В. Истомин, В. Квон, А. Тройникова and П. Нефедов, Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 25-30 (2016).

СЕКЦИЯ 6.

ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Selective membrane for the extraction of lithium

Doroshenko I.V.[1], Moshkova M.A.[1], Filippova I.S.[1], Krivoshapkina E.F.[1]
[1]*ITMO University, St. Petersburg, Russia*
E-mail: doroshenko@scamt-itmo.ru

The increasing use of electric cars and advanced electronics, that are mostly based on lithium-ion batteries, is contributing to the rapid rise in demand for this valuable metal, making lithium the "Energy Metal of the 21st Century" [1]. New technological developments in direct lithium extraction can lead to an increase in availability of lithium from additional water sources such as lithium-rich wastewaters produced in oil and gas condensate fields.

The multi-layer composite membrane appears to be one of the most promising ways to extract lithium. The suggested membrane is based on the polyamide (PA) substrate and is modified with a metal-organic framework structure – zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8). During the process of metal-extraction, PA can act as an inexpensive carrier material due to its good stability. ZIF-8 was selected for ion-separation because of its homogeneous porosity, suitable size characteristics, and substantial surface areas ideal for lithium recovery processes [2].

We used a hydrothermal modification method to introduce ZIF-8 on the membrane surface. The modification process was repeated several times to get a continuous ZIF-8 layer all over the membrane, which is essential for the desired selectivity. The membrane analysis results indicated successful synthesis process, demonstrating the presence of continuous ZIF-8 layer on the surface of the membrane. Figure 1 represents synthesis algorithm:

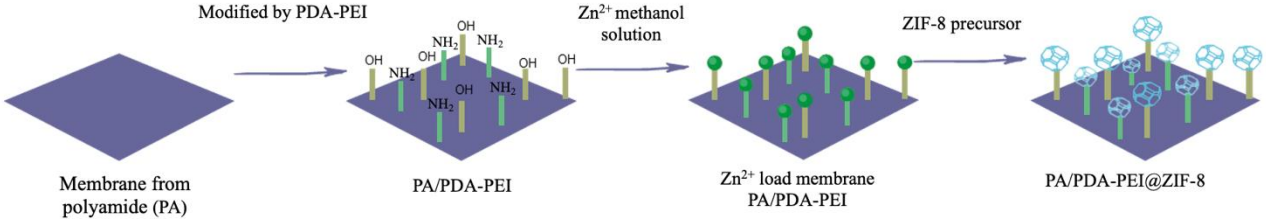


Figure 1. Membrane synthesis process (PDA – polydopamine; PEI – polyethyleneimine).

Our comprehensive evaluation of lithium extraction methods led us to a choice in favor of the ion-selective membrane. Subsequently, we explored practical modifications of the multi-layer membrane to enhance its applicability towards the real oilfield projects.

This work was supported by the Priority 2030 Federal Academic Leadership Program.

References

[1] Garcia L. V. et al., // Processes. 2023. V. 11, P. 418.
[2] Yu H. et al., // Desalination. 2023. V. 556.

Optimization of Conditions for the Preparation of Ceramic Membrane with Catalytically Active Layer of V_2O_5

Hein Myat Lwin[1], Yarovaya O.V.,[2] Senina M.O.[3]
[1]*D.I Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*
E-mail: heinmyatlwin2468@gmail.com

Recent years have seen a focus on developing efficient and environmentally sustainable processes in the chemical industry, leading to the advancement of innovative catalytic materials and processes, such as membrane technologies. Efforts have been directed towards enhancing the productivity and functionality of ceramic membranes by incorporating catalytically active layers to facilitate selective reactions, improve separation efficiency, and promote environmental sustainability. One of the technologies emerging from this research is the development of ceramic membranes with catalytically active layers based on V_2O_5, with potential applications in the petrochemical industry such as the production of maleic anhydride from n-butane, propylene from propane, and the decomposition of NO_x gas in industrial emissions.

In this study $V_2O_5.nH_2O$ sols (0.5 wt. %) were synthesized and used to create the applied layer on the ceramic membrane surface through a filtering process with calculated varying layer thicknesses. The selection of final heat treatment temperatures, based on TG/DTA data. Morphological changes were observed after heat treatment at 650 °C, revealing needle-shaped crystals up to 50 microns in length with layer thicknesses up to 20 microns and dendrites of V_2O_5 crystals forming with layer thicknesses exceeding 30 microns. It was determined that a layer thickness of up to 45 microns is ideal for achieving high adhesion to the substrate and enhanced filtration capacity, as increased sol concentration results in a dense layer of vanadium oxide that hinders adhesion and pores clogging. In this study also assessed the phase composition of the membrane near the selective layer, confirming the independent existence of aluminum and vanadium oxides without compound formation. Membranes with V_2O_5 layers, treated at 650 °C, 660 °C, and 700 °C, via boiling in water, exhibited layer retention, indicating an optimal heat treatment temperature of 650 °C to achieve high adhesion to the substrate. The findings suggest that a heat treatment temperature of 650 °C, combined with a maximum layer thickness of 45 microns on the outer surface of tubular ceramic membranes based on α-Al_2O_3, is optimal for subsequent utilization in the petrochemical industry.

References

[1] Jun Yamamoto, Junpei Tsuji. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. V. 172. P. 533-554.
[2] S.I. Hong, J.H. Jung. // Applied Catalysis A: General. - 1997. - Vol.156. - P.239-252.

Simulation of high-entropy materials by deep learning potentials

Kvashnin A.G.[1], Nikitin D.S.[2], Shanenkov I.I.[2], Kvashnina Yu.A.[3], Pak A.Ya.[2]
[1]*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*
[2] *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*
[3] *N.I. Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, Russia*
E-mail: a.kvashnin@skoltech.ru

Carbides of transition metals usually considered as industrially important materials as they display ultrahigh melting temperatures, high hardness and wear resistance [1–3]. Moreover they are considered as refractory materials important for many industrial applications. Over the past few years, both theoretical and experimental development of refractory high-entropy materials has been actively pursued, including high-entropy carbides (HEC)[4,5].

We then extend our consideration moving from carbides to nitrocarbides. A new way of producing high-entropy ceramic nanopowders of carbides and carbonitrides of IV-V transition metals. The possibility of (TiZrNbHfTa)C_xN_y formation is studied by using both ab initio and machine learning approaches. A single-stage plasma dynamic technique allowed us to synthesize high-entropy carbide $TiZrNbHfTaC_5$ and the corresponding carbonitrides (N up to 8 wt. %) in the form of single-crystalline nanoparticles .

Stability of synthesized materials and explanation of their formation is studied using a deep neural network potential to describe the structure of high-entropy (TiZrTaHfNb)C_xN_{1-x} carbonitrides (HECN) in both solid and liquid states.

This work was supported by Russian Science Foundation grant № 23-73-01203

References

[1] Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. // Nat Commun. 2018. Vol. 9, № 1. P. 4980.
[2] Zhang W., Yan D., Lu W., Li Z. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 831. P. 154799.
[3] Zhang P., Liu X., Cai A., Du Q., Yuan X., Wang H., Wu Y., Jiang S., Lu Z. // Sci. China Mater. 2021. Vol. 64, № 8. P. 2037–2044.
[4] Oses C., Toher C., Curtarolo S. // Nat Rev Mater. 2020. Vol. 5, № 4. P. 295–309.
[5] Hossain M.D., Borman T., Oses C., Esters M., Toher C., Feng L., Kumar A., Fahrenholtz W.G., Coorparoo S., Brenner D., LeBeau J.M., Maria J.-P. // Advanced Materials. 2021. Vol. 33, № 42. P. 2102904.

Preparation of hexa(pyridin-4-yl)cyclotriphosphazene (pyridinaminophosphazene) and a dental composition based on it

Levshina D.I., Maksimova E.V., Tamboura B., Chistyakov E.M.
D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology
E-mail: dashalevshina13@gmail.com

Yeasts such as *C. albicans* pose a great danger to humanity, and in particular can lead to candidiasis-associated dental stomatitis, which is a fungal infection that affects approximately 60–65% of denture users [1,2]. Therefore, the development of antimicrobial dental polymer materials is becoming an increasingly promising area. There are various mechanisms of antimicrobial action in polymer materials, for example, disruption of the integrity of the cell membrane of microorganisms, which leads to the release of ions and essential nutrients from the cell, disruption of the regulation of osmotic pressure and activation of intracellular signaling pathways [3].

To achieve the above effect, it is proposed to modify the polymer material based on the basic dental composition (bis-GMA / triethylene glycol dimethacrylate -3) with pyridine aminophosphazene (Fig. 1), which provides a prolonged antimicrobial effect due to its slow release from the polymer matrix, thereby providing an antimicrobial effect as in the material itself and in the space surrounding it.

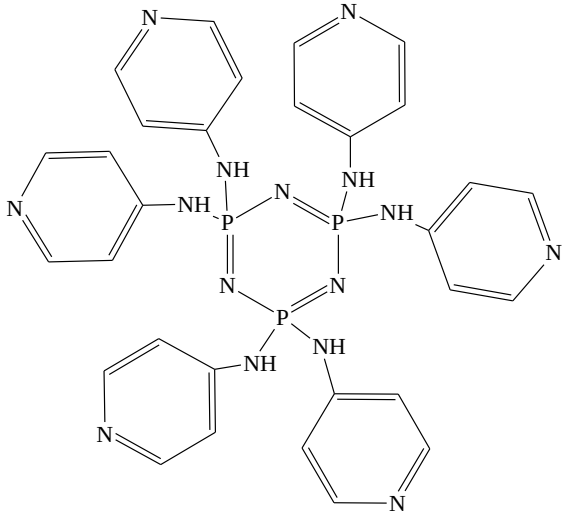


Figure 1. hexa(pyridin-4-yl)cyclotriphosphazene (pyridinaminophosphazene)

References

[1]. Muhvić-Urek M., Saltović E., Braut A. et al. // Dent. J. 2020. V. 8(4). P.121.
[2]. Myung-Jin L., Min-Ji K., Sang-Hwan O. et al. // Materials. 2020. V. 13(2). P. 371.
[3]. Judzewitsch P.R., Corrigan N., Wong E.H.H. et al. // Chem Int Ed Engl. 2021. V. 60(45). P. 24248-24256.

Effect of heating rate during spark plasma sintering on the thermoelectric properties of the skutterudite of the chemical composition $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$

Shcherbakova K.A.[1], Bochkanov F.Y.[1], Argunov E.V.[1], Kuznetsov Yu.M.[2], Khovaylo V.V.[1]
[1] *National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia*
[2] *Lobachevsky University, Nizhnij Novgorod, Russia*
E-mail: m1804497@edu.misis.ru

Skutterudites represent one of the most promising classes of materials employed in the fabrication of thermoelectric (TE) modules utilized in thermoelectric generators. These compounds exhibit high TE efficiencies [1] and chemical stability over the operating temperature range, rendering them optimal for utilization in space applications and other domains where dependable and effective power sources are imperative [2].

The production of skutterudites is a time-consuming and energy-intensive process. To illustrate, the conventional approach entails melting the precursors at elevated temperatures and then subjecting them to an extended annealing period to attain chemical homogeneity and stability in the resulting material [3]. Researchers are actively investigating new efficient methods that employ alternative approaches to reduce the energy consumption of the synthesis process and shorten the reaction time.

In this study, the skutterudite of the chemical composition $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$ was produced by means of mechanochemical synthesis (MS) and spark plasma sintering (SPS). In the MS process, the collisions between the grinding bodies and the powder contribute to a reduction in particle size, which facilitates the diffusion process and stimulates the progress of the reaction. The utilization of the SPS enables the consolidation of materials to be achieved in a more expeditious and efficacious manner, while simultaneously facilitating the regulation of grain growth.

During the course of this research, it was discovered that the decomposition of the primary phase of the metastable *p*-type skutterudite into $FeSb_2$ and Sb occurs during the SPS, which has a significant impact on the TE properties of the material. To circumvent this decomposition, it was resolved to vary the heating rate during sintering and to monitor the impact of this parameter on the TE properties of the skutterudite of the chemical composition $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № К2-2022-022.

References

[1] Rogl G. et al. // Acta Mater. 2015. T. 95. C. 201-211.
[2] Chen Y. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. T. 2018. C. 1-9.
[3] Joo G. S., Shin D. K., Kim I. H. // J. Electron. Mater. 2016. T. 45. C. 1251-1256.

Получение и исследование стеклотекстолита с применением полимерного связующего на основе производного бензоциклобутена

Чуфистова С.В.[1], Осипов Р.Ю.[2,3], Адамов Г.Е.[2], Левченко К.С.[2], Шмелин П.С.[2]
[1]*Российский технологический университет МИРЭА, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*АО «Центральный научно-исследовательский технологический институт ТЕХНОМАШ», Москва, Россия*
[3]*Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*
E-mail: stanislavachufistova@mail.ru

Современные тенденции в радиоэлектронике и телекоммуникациях требуют использования материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Одним из ключевых элементов СВЧ устройств являются печатные платы, для них используются композиционные материалы на основе полимерных матриц и армирующих наполнителей, где препрег обеспечивает механическую прочность и улучшает электрические свойства готового изделия. Перспективным направлением работы является создание препрегов с использованием производных бензоциклобутена (БЦБ).

Целью данной работы является изучение препрегов, полученных путем пропитки стеклоткани полимерами на основе производных бензоциклобутена с керамическим наполнителем и получение экспериментальных образцов текстолитов на их основе для применения в СВЧ печатных платах.

На первом этапе работы синтезирован сополимер бензоциклобутен-4-ил винилдиметилсилана и винилдиметилфенилсилана. Полимеризация осуществлялась по ионному механизму в присутствии бутиллития.

Для получения препрегов использовали стеклоткань марки 1080 (Полоцк, Беларусь), которую пропитывали 30% раствором синтезированного полимера в мезитилене с добавлением взвеси нитрида бора с процентным содержанием 10%, 15%, 25% от массы полимера. Смолосодержание в сформированных препрегах составляло 56-66%. Для получения стеклотекстолитов изготовленные препреги складывали в пакет и спекали под давлением при многоступенчатом температурном режиме (от 80 до 200 ˚С).

Диэлектрические характеристики стеклотекстолитов измеряли на анализаторе Agilent E4992A Material Analyzer с использованием измерительной оснастки Agilent 16453A при частоте 1 ГГц. Диэлектрическая проницаемость ε=3,35; тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta = 7{,}8 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, полученные материалы могут быть перспективными для изготовления печатных плат СВЧ диапазона.

Изучение влияния легирующих добавок на процессы синтеза и спекания MgAlON

Абзалов Д.И.[1], Акопджанян Т.Г.[2]
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Черноголовка, Россия
E-mail: abzalovdanil99@yandex.ru

Применение традиционных оптически прозрачных материалов ограничено из-за недостаточной механической прочности, химической стойкости и высокотемпературных свойств. В связи с этими ограничениями возникает необходимость в разработке прозрачных материалов, которые бы могли использоваться в сложных и экстремальных условиях.

Привлекательной альтернативой традиционным оптическим материалам является прозрачная керамика MgAlON, которая представляет собой соединение на основе тройной системы Al_2O_3-AlN-MgO. Данный материал имеет ряд существенных преимуществ: высокая прозрачность от ультрафиолетового до инфракрасного спектров излучения и отличные механические свойства.

Для получения прозрачной керамики необходимо, чтобы материал обладал высокой плотностью. Легирующие добавки могут способствовать эффективному уплотнению материалов. Согласно литературным данным, при спекании керамики MgAlON применяются различные добавки, в результате чего получается материал с высокой прозрачностью в широком диапазоне излучений [1,2].

В нашей работе в качестве спекающих добавок для керамики MgAlON были отобраны соединения, широко использующиеся при спекании алюмомагниевой шпинели и оксинитрида алюминия, а именно LiF, $CaCO_3$ и смесь оксидов La_2O_3, MgO, Y_2O_3. Для получения порошка MgAlON применялся метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. После синтеза выполнялось формование порошка в образцы в форме таблеток с последующим спеканием в высокотемпературной печи в среде азота.

В ходе работы были изучены температуры и скорости горения порошковых материалов, влияние добавок на процесс синтеза и спекания. Проведен микроструктурный анализ порошков и спеченных образцов. Установлены наиболее перспективные легирующие добавки, благодаря которым были получены образцы с наивысшей плотностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-79-00289.

Список литературы

[1] Xin Liu, Bowen Chen, Bingtian Tu, Hao Wang, Weimin Wang, Zhengyi Fu // Materials. 2017. V. 10(7). P. 792.

[2]Bowen Chen,Hao Wang,Bin Wang, Zhengyang Jing, Pan Gao, Guangsheng Tu, Xiao Zong, Bingtian Tu,Weimin Wang, Zhengyi Fu // Journal of the European Ceramic Society. 2024. V. 44. P. 3180-3190.

Сорбционные свойства активированного торфа по отношению к ионам Cd^{2+}

Алферова В.С.
[1]*Курский государственный университет, Курск, Россия*
E-mail: viktoriyaa.ermakova@yandex.ru

Изучены сорбционные свойства гидрозоля активированного торфа по отношению к ионам Cd^{2+}. Сорбцию проводили из модельных систем с pH 6,7 (0,9 % раствор NaCl, pH которого доведен с помощью гидрокарбоната натрия до значения 6,7). Построение изотермы сорбции ионов Cd^{2+} в статических условиях осуществляли в диапазоне концентраций от 0,3 мг/дм^3 до 205 мг/дм^3, при этом время контакта сорбента с сорбатом в модельных растворах составляло 30 мин. Показано, что равновесие сорбции в изученной системе «сорбат – сорбент» с высоким коэффициентом корреляции (R^2>0,9) описывается изотермой Ленгмюра (рис.1) [1].

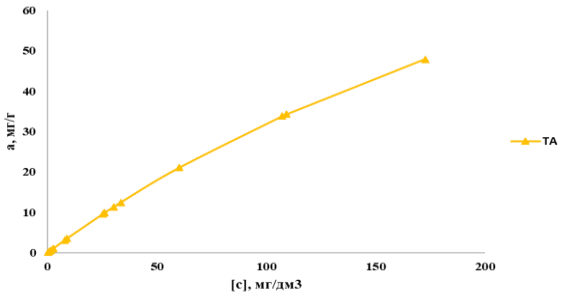


Рис. 1. Изотерма сорбции Cd^{2+} гидрозоля торфа активированного

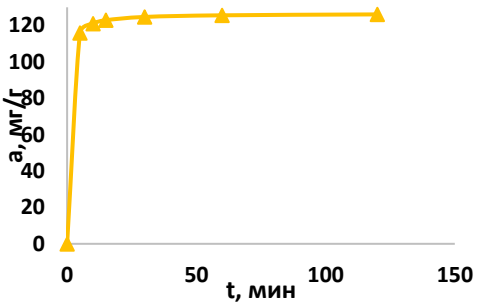


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции ионов Cd^{2+} гидрозолем торфа активированного

Сорбционная емкость a_m препарата гидрозоля активированного торфа по отношению Cd^{2+} составила 151,5 мг/г.

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для этого проводили сорбцию в приготовленной серии растворов с одинаковым содержанием сорбента и с одинаковым начальным содержанием ионов Cd^{2+}. Выдерживали от 5 мин до 48 ч при перемешивании, при температуре 293 К. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента, определяли в нем текущую концентрацию ионов Cd^{2+}.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются с помощью модели псевдо-второго порядка (R^2>0,9), что свидетельствует о том, что процесс сорбции лимитирует стадия непосредственного взаимодействия сорбата с сорбентом, а не диффузионная стадия. Константа скорости процесса сорбции составила $1{,}7\cdot10^{-2}$ г*мг$^{-1}$*мин$^{-1/2}$.

Список литературы

[1] Осипова Е.А. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2023. Т. 6. № 9. С. 65-70

«Мягкий» синтез композитов на основе оксида церия и бактериальной целлюлозы

Аль-Аззави Х.С., Корокин В.Ж.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alazzavik@bk.ru

Основной причиной интереса к оксиду церия как компоненту новых материалов является комплекс уникальных свойств, в том числе для медицинского применения в качестве противоопухолевого, антибактериального и антиоксидантного агента. Важной задачей для использования наночастиц оксида церия (НЧ CeO_2) в качестве миметика фермента и антиоксиданта, является подбор условий синтеза наночастиц в матрице биополимера без разрушения последнего. К сожалению, большинство известных методов вызывают деструкцию органического компонента и остается актуальной проблема поиска путей “мягкого” синтеза новых композитных материалов.

Для решения поставленной задачи синтез композитных материалов на основе НЧ CeO_2 и бактериальной целлюлозы (БЦ) проводили в водно-спиртовом растворе при 40–60 °С в течение 1-3 часов. В качестве окисляющего агента и осадителя был выбран трисамин (три(гидроксиметил)аминометан). Выбор трисамина обусловлен его низкой токсичностью и способностью создавать щелочные буферные растворы в интервале pH от 8 до 11.

Фазовый состав полученных образцов контролировался методом порошковой рентгеновской дифракции (ПРФА). Кубическая структура оксида церия сохранялась и в нанокомпозитах БЦ – НЧ CeO_2, Результаты ПРФА представлены на рис. 1.

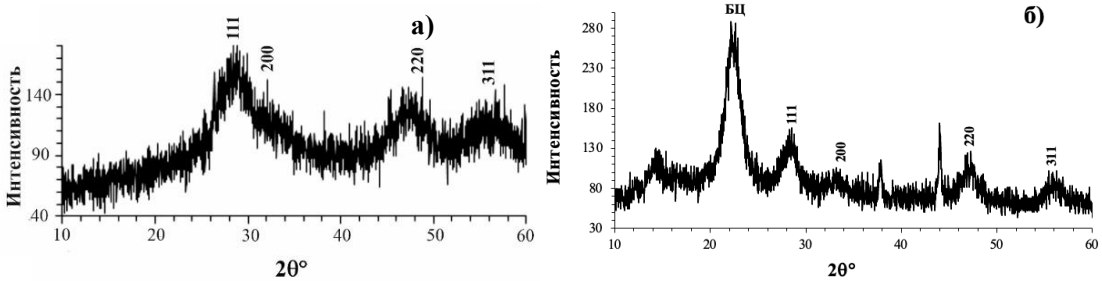


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы НЧ CeO_2 (а) и БЦ- НЧ CeO_2 (б) полученных в “мягких” условиях.

В результате проделанной работы были синтезированы наночастицы оксида церия в матрице бактериальной целлюлозы окислительным осаждением трисамином. Предложенный метод позволяет получать биокомпозиты БЦ – НЧ CeO_2 с равномерным распределением наночастиц в матрице биополимера и концентрацией CeO_2 в интервале от 0,1 до 50%.

Влияние природы модифицирования на каталитические свойства цеолита ЦВМ в превращении в превращении метанола в ароматические углеводороды

Амирова Г.А.[1], Мамедов Э.С.[2], Ахмедова Н.Ф.[1], Мамедов С.Э.[1]
[1]*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*
[2]*Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан*
E-mail: n_akhmed@mail.ru

Получения олефиновых C_2-C_4 и ароматических углеводородов C_8 из метанола привлекает внимание как альтернативный путь получения ценных продуктов нефтехимической и химической промышленности. Катализаторы на основе цеолитов типа ZSM-5 оказались перспективными в процессе получения высокооктановых бензинов (MTG). Для достижения высокой селективности по целевым продуктам цеолиты подвергают химическому модифицированию. Способ модифицирования, природа и концентрация модифицирующего металла значительно влияет на стабильность работы катализатора и селективность по реакции изомеризации и ароматизации.

Цель настоящей работы исследование влияния природы, концентрации и способа введения модификаторов на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении метанола в углеводороды. Для приготовления катализаторов использовали цеолит ЦВМ с силикатным модулем 33 производства «Нижнегородские сорбенты (Россия). Катализаторы получали методом ионного обмена и пропитки. Каталитические тесты проводили в проточной установке с кварцевым реактором с загрузкой 2 г катализатора при температуре 400^0C и объёмной скоростьи подачи сырья, равной 2 $ч^{-1}$. Каталитические свойства катионных форм цеолита ЦВМ в превращении метанола в ароматические углеводороды существенно зависит от природы, заряда и размеров катионов Me^{n+} в цеолите. По выходу ксилолов модифицированные цеолиты располагаются в ряд: Ce-HZSM-5 > Gd-HZSM-5 > Zn-HZSM-5 > Sr-HZSM-5 > Ba-HZSM-5.
Цеолиты с более крупными катионами (Sr^{2+}, Ba^{2+}) обладают низкой активностью. Цеолиты, модифицированные катионами Ce и Gd, проявляют высокую активность и селективность по п-ксилолу (54,2-55,7 %). Установлено, что более высокую селективность по п-ксилолу достигается на катализаторах, приготовленных методом пропитки. По селективности образования ароматических углеводородов и п-ксилолу катализаторы располагаются в ряд: Ce-НЦВМ > La-НЦВМ > Gd-НЦВМ > Zr-НЦВМ. Наибольшая селективность по п-ксилолу достигается на катализаторе, содержащем 4.0 мас.% оксида церия и составляет 75,7 %. Показано, что снижение концентрации сильных бренстедовских кислотных центров, возрастание концентрации средних кислотных центров, формирование новых более сильных льюисовских кислотных центров, а также уменьшение объёма пор в результате модифицирования играют определяющую роль в повышении пара-селективности катализатора.

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$: α- и β-модификации, строение и свойства

Арбанас Л.А.[1], Каурова И.А.[1], Кузьмичева Г.М.[1], Терехова Р.П.[2]
[1] *МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2] *ФГБУ «НМИЦ хирургии им. А.В. Вишневского» Минздрава России, Москва, Россия*
E-mail: levko.147@yandex.ru

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (NSH) кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: α-NSH (пр. гр. $P4_12_12$, $Z = 4$; $a = 6.783$ Å, $c = 18.288$ Å) с квазислоистым строением и β-NSH (пр. гр. $C2/c$, $Z = 8$; $a = 9.880(3)$, $b = 7.228(2)$ Å, $c = 24.130(3)$ Å, $\beta = 98.38(2)°$) с цепочечной структурой; переход α-NSH в β-NSH при 53.3°C [1]. В обеих структурах Ni^{2+} октаэдрически окружен молекулами воды $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$; ионы S^{6+} находятся в центре тетраэдра SO_4^{2-}. Судя по симметрии, пьезоэлектрические свойства могут быть только у α-NSH (422); магнитные свойства (экспериментально найденные и теоретически рассчитанные) у α-NSH и β-NSH [2,3], которые обусловлены составом кристаллов (ионами никеля); β-NSH (данные для α-NSH в литературе отсутствуют) проявляет антимикробную активность (АМА) в отношении бактерий *L.bacillus*, *B.subtilus*, *S.typhi*, ***S.aureus*** **и** ***E.coli*** с зонами задержки роста (Д, мм) соответственно 12, 9, 10, **13, 12 мм** [4].

Цель работы - установление связи строения и антимикробной активности (АМА) для кристаллов NSH.

Диско-диффузионным методом (аналогичный метод был использован авторами работы [4]), найдена АМА кристаллов α-NSH в отношении бактерий ***E. coli****, P. aeruginosa, K. pneumoniae, A. baumannii,* ***S. aureus****,* с Д = **35,** 35, 49, 43, **40** мм, соответственно. Не исключена корреляционная связь характеристик АМА не только со строением NSH (Д α-NSH > Д β-NSH для одноименных бактерий), но и с составом и строением бактерий (величина Д, мм разная для разных бактерий в рамках одного полиморфа NSH). Кристаллы α-NSH в сверхмалых дозах и их растворы со сверхмалыми концентрациями α-NSH при сохранении АМА могут быть рекомендованы в качестве активного компонента композитов медицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (проект № FSFZ-2024-0003).

Список литературы

[1] Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E. // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. P. 585-609.
[2] Kharkovskiy A.I., Shaldin Y.V., Nizhankovskii V.I. //Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2013. V. 117. P. 1071-1077.
[3] Horton M.K., Montoya J.H., Liu M., Persson K.A.// npj Computational Materials. 2019. V. 5. P. 64.
[4] Sagunthala P., Veeravazhuthi V., Yasotha P., Hemalatha P. // World journal of pharmaceutical research. 2016. V. 5. P. 414-420.

Электронный транспорт поликристаллического $PbSnS_2$ n-типа

Аргунов Е.В.[1], Бочканов Ф.Ю.[1], Середина М.А.[1], Щербакова К.А.[1], Карпенков Д.Ю.[1,2]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: efim.argunov@mail.ru

Тиллит – один из перспективных материалов класса халькогенидов для применения в области термоэлектрических приложений. Материал $PbSnS_2$ обладает достаточно низкой теплопроводностью, высоким коэффициентом Зеебека и крайне низкой электропроводностью. По этой причине необходимо оптимизировать концентрацию носителей заряда, путем доппирования различными элементами. Ранее уже было показано, что использование хлора позволяет повысить термоэлектрическую добротность монокристаллического $PbSnS_{1.94}Cl_{0.06}$ до zT = 1.2 при 773К. При этом данный материал может применяться как в области ТЭ генерации, так и охлаждения [1,2]. Однако, использование данного материала в реальных устройствах может быть ограничено рядом факторов. По мимо сложности выращивания монокристаллов, их применение в реальных ТЭ модулях ограничивается механическими свойствами, термической стабильностью и механизмами рассеяния носителей заряда [3]. По этой причине предпочтительнее создавать поликристаллические ТЭ материалы, которые обеспечивают лучший баланс механической прочности и термоэлектрических характеристик.

Таким образом, в данной работе был изучен поликристаллический Тиллит химического состава $PbSnS_{1.94}Cl_{0.06}$, полученный жидкофазным синтезом в запаянной кварцевой трубке. Следующие этапы включали механический помол и консолидацию порошков методом искрового плазменного спекания. Слоистая структура Тиллита подразумевает образование текстуры в ходе прессования. Также, в отличие от монокристаллов поликристаллический объемный материал обладает дополнительными эффективными центрами рассеяния на границах зерен. За счет чего ожидается иной характер температурных зависимостей как электрофизических, так и тепловых свойств. На данном этапе работа была направлена на получение образцов и объяснение поведения электронно-транспортных свойств между поликристаллическим $PbSnS_{1.94}Cl_{0.06}$ n-типа и монокристаллическим составом из [1]. Детальные результаты работы будут представлены в докладе.

Список литературы

[1] Zhan S. et al. // Nat. Commun. Т.13. №.5937. 2022. С.1-9.

[2] Zhan S. et al. // Adv. Func. Mat. 2024. Т.34. №. 2406428. С.1-8.

[3] Lenoir B. et al. // Alloys. Semicond. Semimet. 2001, Т.69. С.101–137.

Перспективные химические модификаторы для получения композиционного материала без применения связующих веществ на основе биомассы борщевика Сосновского

Ершова А.С.[1], Артёмов А.В.[1]
[1]*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия*
E-mail: ershovaas@m.usfeu.ru

На сегодня актуален вопрос по переработке растительных отходов в виде биомассы борщевика Сосновского, которые образуются при механической борьбе с данным инвазионным растением. Ранее выполненные исследования показали, что возможно получение композиционного материала без применения связующих веществ (ПБС) при пьезотермической обработке биомассы борщевика в закрытых пресс-формах [1].

Для улучшения процессов получения ПБС и увеличения его физико-механических свойств требуется химического модификация исходного сырья.

Авторами [2] был установлен химический состав борщевика Сосновского, а также определено соотношение различных типов лигнина в нём. На основании сведений о составе, был выполнен выбор веществ с целью химической модификации данного сырья.

Была получена серия образцов ПБС на основе биомассы борщевика с применением химической модификации. У полученных образцов была определена плотность. На основании ранее установленной зависимости прочности при изгибе и водопоглощении от плотности ПБС, были определены расчетные значения данных показателей (табл.1).

Таблица 1. Расчетные физико-механические свойства ПБС

Модификатор	Плотность, кг/м^3	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %
Контроль	966	9,2	59
Уротропин	970	9,3	59
Карбамид	887	6,0	72
Пероксид водорода	928	7,6	65
Гидроперит	988	10,0	56

Полученные результаты расчетов предполагаемых физико-механических свойств показали, что наиболее перспективными и требующим глубоких исследования по модификации пресс-сырья в виде биомассы борщевика Сосновского с целью получения ПБС с высокими физико-механические свойства является уротропин и гидроперит.

Список литературы

[1] А. С. Ершова, А. В. Савиновских, А. В. Артемов // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т. 4. С. 61-65.
[2] A. P. Karmanov, L. S. Kocheva, V. A. Belyy // Polymer. – 2020. – Vol. 202. – P. 122756.

Новая фоточувствительная композиция на основе силоксанового бензоциклобутенового материала

Арутюнов А.И.[1], Осипов Р.Ю.[2,3], Адамов Г.Е.[3], Дёмин Д.Ю.[3], Шмелин П.С.[3]
[1]*Российский технологический университет МИРЭА, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия*
[3]*АО «ЦНИТИ «Техномаш», Москва, Россия*
E-mail: ashot.arutyunov03@mail.ru

Развитие электроники требует создания материалов с уникальными диэлектрическими характеристиками, способствующих миниатюризации и повышению эффективности устройств. Особое внимание уделяется полимерам с бензоциклобутеновыми (БЦБ) фрагментами, которые сочетают высокую термостабильность, механическую прочность и низкую диэлектрическую проницаемость. Примером таких материалов является серия CYCLOTEN™ 4000**,** являющихся негативными фоторезистами, на основе полимера BCB-DVS [1]. Синтез и изучение БЦБ-материалов является актуальной задачей для последующего использования материалов при создании СВЧ ЭКБ.

Ранее в АО «ЦНИТИ «Техномаш» синтезирован 1,3-бис-бицикло-[4.2.0] окта-1(6),2,4-триен-3-ил-1,3-диметил-1,3-дивинилдисилоксан (БЦБ-КВ) [2]. В рамках данной работы исследован процесс олигомеризации БЦБ-КВ в растворе мезитилена при кипячении ($T_{кип}$=160°C). Контроль процесса осуществлялся с помощью гельпроникающей хроматографии и измерений динамической вязкости. На основании полученных данных установлен диапазон оптимальных концентраций для олигомеризации БЦБ-КВ (45-65%), позволяющий достичь значений по распределению низко- и высокомолекулярных фракций в олигомере близких к материалам серии CYCLOTEN™. Для придания материалу способности к фотоотверждению использовались два фотоинициатора с чувствительностью в разных областях ультрафиолетового (УФ) диапазона в суммарной концентрации 3-5% (вес.). Пленки материала формировали методом центрифугирования при скорости вращения 1000 об/мин. Экспонирование проводилось через фотошаблон с использованием источника УФ излучения с длиной волны 300-400 нм. Для проявления проэкспонированного полимера использована смесь гексана и мезитилена, а в качестве смывателя хлористый метилен. Таким образом, полученный состав обеспечивал получение плёнок толщиной ~6 мкм с возможностью формирования рисунка при использовании мягкого УФ-излучения. Диэлектрические характеристики БЦБ-КВ составляют ε=2,93 и $tg\alpha=9\cdot10^{-4}$, что делает разработанный материал перспективным при создании электронно-компонентной базы СВЧ и микроэлектроники.

Список литературы

[1] Masahiko Kohno // Journal of Photopolymer Science and Technology. 1999. Т. 12. С. 189-191.
[2] Yuanrong Cheng et all // RSC Advances. 2017. Т. 7. С. 14406-14412.

Исследование методов синтеза золотых наночастиц различных размеров для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Ахундзянова А.О.[1], Павлова А.А.[1], Малеева К.А.[1], Смирнов Е.А.[1]
[1]*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: alexandrakuznetcova17@gmail.com

Золотые наночастицы (НЧ) активно применяются в методе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) из-за эффекта усиления сигнала за счет плазмонного резонанса на поверхности НЧ [1]. В частности, широкое распространение получили нанокомпозитные подложки на основе монослойных пленок золотых НЧ в силу возможности их многократного использования. Было показано, что величина усиления сигнала комбинационного рассеяния зависит от размера и формы НЧ [2].

В этой работе мы представляем простую методику создания подложек для спектроскопии ГКР на основе монодисперсных золей золотых наносфер. НЧ были получены при помощи многостадийного синтеза, основанного на использовании наносфер золота различного диаметра в качестве ядер для последовательного роста. Рост осуществлялся при медленном прибавлении прекурсора, обеспечивающем поверхностную диффузию атомов золота, возникающих на поверхности ядер [3]. Такие условия синтеза поддерживают равномерный рост наночастиц. Полученные коллоидные растворы были концентрированы путем центрифугирования и нанесены на стекло в атмосфере спирта для образования равномерного покрытия.

Золи золотых НЧ были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Средний размер наносфер, согласно обоим методам, составил от 7 до 107 нм. Морфология подложек была исследована методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Усиливающие свойства подложек были исследованы с помощью красителя родамин 6Ж, добавление которого приводит к появлению характерных пиков усиленного комбинационного рассеяния. Коэффициент усиления, рассчитанный по линиям 611 $см^{-1}$, 1360 $см^{-1}$ и 1508 $см^{-1}$, получился порядка 10^5 для наносфер диаметром 76 нм.

Список литературы

[1] Qi Z. et al. // Sensors. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2023. Vol. 23, № 14.
[2] Hong S., Li X. // J Nanomater. 2013. Vol. 2013.
[3] Zheng Y. et al. // Particle and Particle Systems Characterization. 2014. Vol. 31, № 2. P. 266–273.

Микроструктура и свойства блок-сополимеров на основе бутадиена и стирола

Базарова В.Е.[1], Емельянов С.В.[1], Волков В.В.[2], Хрусталев А.Н.[1], Беляев С.М.[1]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
E-mail: BazarovaVE@yandex.ru

На данный момент активно развивается направление создания полимерных композиционных материалов и изделий на их основе с использованием представителей термоэластопластов (ТЭП) - стирольных блок-сополимеров, что связано с их уникальными свойствами. Блок-сополимерам стирола и бутадиена характерно фазовое разделение между несовместимыми блоками [1]. При этом участки цепей, состоящие из стирольных звеньев, образуют доменные структуры. Целью работы является установление влияния микроструктуры блок-сополимеров различного состава на их реологические свойства. Сложная микроструктура полимеров была описана методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Установлено, что размеры повторяющихся доменов у радиального блок-сополимера (ДСТ-Р 30-00, «СИБУР») в 2 раза меньше, чем в случае линейного (ДСТ-Л 30-01, «СИБУР»). Гидрирование линейного блок-сополимера (СЭБС G1650E, «Kraton») уменьшает размеры доменов стирола.

Различия микроструктуры также отражаются на реологических свойствах (рис. 1). На температурных зависимостях вязкости в Аррениусовских координатах для блок-сополимеров радиального и линейного строения обнаружен эффект экстремального снижения вязкости в интервале от 155 ℃ до 170 ℃. Аналогичное поведение ТЭП отмечено в работах [2-3].

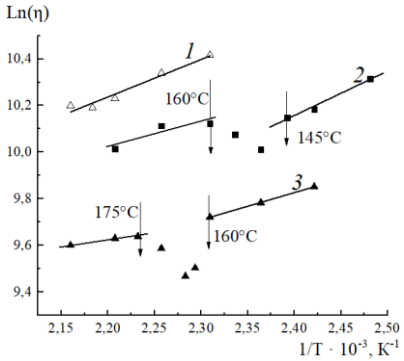


Рис. 1. Логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры СЭБС (1), ДСТ-Р (2), ДСТ-Л (3).

Список литературы

[1] Holden G. // Hanser. 2000. P. 15-35.
[2] Canevarolo S. V., Birley A. W., Hemsley, D. A. // British Polymer Journal. 1986. Vol. 18. P. 191–195.
[3] Canevarolo S. V., Mattoso L. H. // British Polymer Journal. 1990. Vol. 22. P. 137–141.

Использование продукта переработки литий-ионного аккумулятора для синтеза MAX-фазы на основе марганца

Бархударов К.В.[1], Иванов Н.П.[1], Шичалин О.О.[1], Зайкова А.Р.[1]
Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток, Россия
E-mail: barkhudarov.kv@dvfu.ru

В современном мире всё большую популярность набирают литий-ионные аккумуляторы. Проблема в том, что в скором времени отработанные аккумуляторы в большом количестве придется утилизировать.

Цель настоящей работы: разработка технологии комплексной гидрометаллургической переработки литиевых батарей с полным извлечением ценных металлов, а также стратегий получения функциональных материалов из компонентов литиевых батарей. Суть метода заключается в селективном гидрохимическом осаждении марганца, никеля, кобальта и лития.

Исходными материалами для получения фазы Mn_3AlC являются диоксид марганца, выделенный из ЛИА, алюминий и углерод. Порошок оксида MnO_2, алюминий Al и углерод C смешивали в оптимальном количественном соотношении (3:5:8), помещали в стаканы, изготовленные из карбида вольфрама, и мололи с использованием мелющих шаров в течение 5 часов в планетарной шаровой мельнице. Затем материал подвергали термической обработке в трубчатой печи в атмосфере аргона с выдержкой в 6 часов при температуре 1000 °C.

Далее MAX-фазу подвергали процессу селективного травления для удаления алюминия. 1г MAX-фазы помещали в 50 мл раствора HF и LiCl. Травление смеси производилось в течение 2 суток.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных в атомной промышленности»

Факторы, обеспечивающие T_1-контрастирование силикатных наночастиц и их избирательное вхождение в клетки

Бебякина А.П.[1], Бочкова О.Д.[1,2], Мустафина А.Р.[2]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*НИИ «Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН», Казань, Россия*
E-mail: apbebyakina@gmail.com, AnPBebyakina@kpfu.ru

Широкое применение гадолиний-содержащих контрастирующих агентов для МРТ зачастую ограничено их высокой нефротоксичностью. Актуальной тенденцией является замена ионов гадолиния на соединения марганца как более биогенного элемента. Использование для этих целей силикатной архитектуры открывает широкие возможности, позволяя варьировать состав частиц как на стадии их получения, так и в процессе постсинтетической модификации.

Известно, что наночастицы, содержащие на поверхности силанольные группы (-Si-OH), оказывают цитотоксическое воздействие при введении в кровь. Так, они провоцируют гемагглютинацию и гемолиз, способны оказывать необратимое воздействие на структуру нативных белков. Актуальной задачей становится модификация поверхности силикатных частиц с целью увеличения биосовместимости и снижения токсического эффекта.

Функционализация поверхности силикатов достигается двумя путями: ковалентная химическая модификация путем прививания на поверхность функциональных групп (амино-, меркапто-, карбокси-) и нековалентная модификация путем сорбции природных или синтетических полимеров (белки, полиэлектролиты, полиэтилегликоль, полиэтиленимин и т.д.).

В рамках данной работы отражено влияние ковалентной и нековалентной модификации контрастных агентов на их биосовместимость и значения релаксивности. В ходе работы было исследовано воздействие условий модификации и природы вводимых поверхностных функциональных групп на цито- и гемотоксичность, были определены ключевые факторы, влияющие на T_1-контрастирование марганецсодержащих силикатных наночастиц.

Полученные функциональные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических (АСМ, ПЭМ, ДРС, электрофорез, ИК-, УФ-спектроскопия, метод совмещенного ДСК/ТГ анализа) и биологических (цитотоксичность, гемагглютинация, контрастирующая способность) методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ПРИОРИТЕТ-2030.

Фракционирование биомассы бурых водорослей с использованием глубоких эвтектических растворителей

Белесов А.В.[1], Львова Д.А.[1], Косяков Д.С.[1]
[1]*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*
E-mail: a.belesov@narfu.ru

Морские микро- и макроводоросли производят разнообразный спектр биогенных соединений с широким спектром биологической активности, что делает их перспективным источником фармацевтических препаратов, пищевых добавок, косметики, антимикробных средств, удобрений и других продуктов с высокой добавленной стоимостью. Среди макроводорослей особое место занимают арктические бурые водоросли, являющиеся богатым источником биологически активных метаболитов.

Одна из основных современных тенденций в развитии технологий биорефайнинга предполагает внедрение экологически безопасных процессов, основанных на использовании «зеленых» растворителей и реакционных сред. К последним относятся, прежде всего, суб- и сверхкритические вода и углекислый газ, ионные жидкости и, все чаще, глубокие эвтектические растворители (ГЭР).

В рамках настоящего исследования был предложен подход к фракционированию биомассы бурых водорослей, основанный на применении глубоких эвтектических растворителей в качестве перспективных «зеленых» сред. В качестве объекта исследования использовался фукус пузырчатый (*fucus vesiculosus)*. В качестве ГЭР использовались эвтектические смеси холина хлорида со щавелевой, уксусной и молочной кислотами.

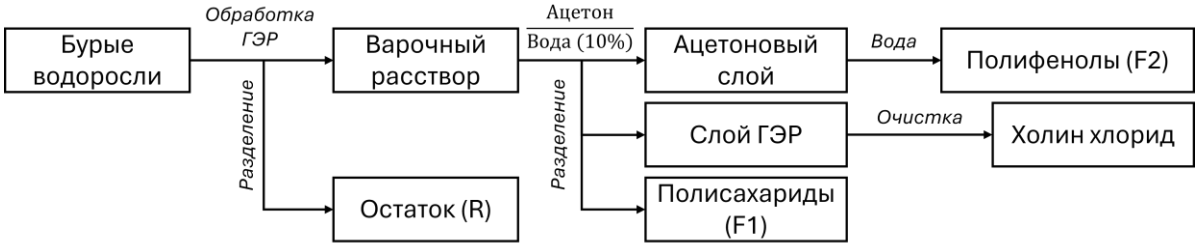


Рис. 1. Схема фракционирования биомассы бурых водорослей с использованием ГЭР.

Предложенный подход включает в себя этапы практически полного растворения растительной биомассы в ГЭР и последующего фракционирования перешедших в раствор компонентов путём их последовательного осаждения в смеси ацетон/вода и воде. Применение предложенного подхода позволило выделить полисахаридную и полифенольную составляющие, а также провести рекуперацию холин хлорида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-20092, https://rscf.ru/project/24-23-20092/.

Сравнительный анализ влияния способов структурообразования на морфологию синтетических кож

Бельский А.С.[1], Коваленко Г.М.[1]
[1] *РГУ им. А.Н. Косыгина Университет Косыгина, Москва, Россия*
E-mail: anton.belsky2000@mail.ru

Синтетическая кожа (СК) – это волокнисто-пористый полимерный композиционный материал, полученный пропиткой волокнистой основы раствором полиуретана, с последующим фазовым разделением в среде осадителя, промывкой и сушкой.

Из литературных данных известны альтернативные технологии производства синтетических кож: предварительная пропитка нетканой основы латексами с последующей сушкой и дальнейшей пропиткой раствором полиуретана, фазовым разделением, промывкой и сушкой; а также предварительное структурообразование раствора полиуретана в парах осадителя перед основным процессом фазового разделения.[1] Исходя из вышесказанного, актуальным является изучение влияния различных процессов структурообразования на структуру и комплекс свойств синтетических кож.

Целью работы является комплексное исследование влияния различных способов структурообразования на морфологические характеристики синтетической кожи с высокими показателями эксплуатационных свойств.

В качестве объектов исследования использованы: дисперсия акриловая марки «Новадисп®-1702» и стирол-акриловые марок «Новадисп®-1900» и «Новадисп®-1970; полиэфируретан марки Витур ТМ-0533-90 в виде раствора в диметилформамиде. В качестве объекта для модификации использовали нетканую иглопробивную основу ОАО «Монтем» (Россия). В качестве исходного волокнистого сырья для производства нетканых полотен использовали полиэфирные волокна (ПЭ) 0,33 текс (ТУ 6-13-0204077-95-91, Могилёвского комбината Химволокно, Беларусь).

Предложены рецептурно-технологические решения различных способов структурообразования при производстве полимерных композиционных материалов типа «синтетическая кожа». Для создания гетеропорозной структуры и высоких показателей эксплуатационных свойств необходима предварительная обработка нетканых основ стирол-акриловыми дисперсиями перед импрегнированием раствором ПЭУ. Для создания безусадочных лицевых покрытий синтетических кож требуется предварительное фазовое разделение в парах осадителя.

Список литературы

[1] Патент Китай CN103526562B, A kind of nonwoven polyurethane sports play shoes leather and preparation method thereof: № 201310499740: заявл. 22.10.2013: опубл. 25.11.2015.

Каталитические свойства высокодисперсных твердых растворов $Ce_{0.90}Zr_{0.05}M_{0.05}O_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd в реакции полного окисления метана

Боброва М.С.[1], Либерман Е.Ю.[1], Клеусов Б.С.[2], Конькова Т.В.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит"», Москва, Россия*
E-mail: marybobrik222@mail.ru

В настоящее время одной из главных задач экономики является переход к низкоуглеводородной энергетике, что предусматривает использование в качестве топлива природного газа. Однако существенным недостатком метана является его высокий парниковый эффект, превышающий таковой для диоксида углерода в 10 - 12 раз, что вызывает необходимость тщательного контроля газовых выбросов. Вследствие этого актуальным направлением является разработка катализаторов полного окисления метана, что предотвращает попадание в атмосферу не только метана, но и продуктов неполного сгорания. Высокодисперсные твердые растворы синтезированы методом соосаждения ионов соответствующих металлов раствором аммиака с последующим прокаливанием при температуре 550 °С в течение 2 часов. Формирование твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия подтверждено методом рентгенофазового анализа. Размер кристаллитов составляет 10 – 15 нм. Синтезированные образцы являются мезопористыми структурами, обладают развитой пористой структурой: $S_{УД}$ 83 – 86 $м^2/г$, V_{Σ} 0,06 – 0,07 $см^3/г$. Каталитическую активность образцов исследовали проточным методом с применением газового хроматографа (модельная смесь: CH_4 – 1 %, O_2 – 8 %, N_2 – баланс). Окисление метана на церийсодержащих катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – Ван Кревелена, в которых активной формой является решеточный кислород. Энергия связи «металл–кислород» сложнооксидных систем ниже благодаря наличию кристаллографических искажений, что приводит к увеличению скорости реакции. Для синтезированных образцов наблюдается корреляция между температурой 95%-ной конверсии метана и ионным радиусом редкоземельного допанта. Наиболее высокая активность характерна для катализатора $Ce_{0.90}Zr_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ ($T_{95\%}$ - 486°С), наименьшая – для $Ce_{0.90}Zr_{0.05}Gd_{0.05}O_{2-\delta}$ ($T_{95\%}$ - 557°С). Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности применения твердого раствора $Ce_{0.90}Zr_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ в качестве катализаторов и их компонентов для реакции полного окисления метана.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации («FSSM-2023-0004»).

Композиционные экологичные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука

Варьян И.А.[2], Тюбаева П.М.[1]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*
E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Наиболее важным является придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, к которым относятся полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.) [1]. Полиолефины – высокомолекулярные соединения, которые получают из нефти и природного газа путем полимеризации низкомолекулярных веществ – олефинов. Важным фактором, определяющим устойчивость полимера к биоразложению, является размер его молекул. Источником углерода для них служат мономеры, подвергающиеся воздействию микроорганизмов, тогда как полиолефины с большой молекулярной массой достаточно устойчивы к действию микроорганизмов [2]. Необходимо активизировать процессы деградации в материале, что приведет к уменьшению молекулярной массы полимера и появлению низкомолекулярных биоассимилируемых частей. Перспективным направлением исследований в этой области является создание композитов на основе синтетических полимеров и биоразлагаемых природных наполнителей, добавка которых в матрицу синтетического полимера позволяет получать материалы, способные быстро разлагаться в условиях окружающей среды.

В данной работе мы рассматриваем возможность решения этой проблемы путем разработки биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров. Добавление природного компонента (натурального каучука) в матрицу синтетического полимера (полиэтилена) приводит к существенным изменениям структуры и свойств материала. Было показано, что добавка 10-50 % мас. натурального каучука к синтетическому полимеру повышает смачиваемость материала, незначительно снижает механические свойства, существенно влияет на надмолекулярную структуру кристаллической фазы полиэтилена и инициирует микробиологическую деструкцию. Показано, что такие композиции биоразлагаемы в почве при стандартных условиях.

Список литературы

[1] Faibunchan P., Pichaiyut S., Chueangchayaphan W., Kummerlöwe C., Venneman N., Nakason C. // Adv. Polym. Tech. 2019. №30. P. 1010-1026.
[2] Ahmed T., Shahid M., Azeem F., Rasul I., Shah A.A., Noman M., Hameed A., Manzoor N., Manzoor I., Muhammad S. // Environ Sci Pollut Res. 2018. №25. P. 7287-7298.

Исследование полимерных композиционных материалов, модифицированных углеродными наполнителями для 3D-печати электропроводящих изделий

Верхова Е.Д.[1], Шиянова К.А.[2], Торкунов М.К.[2]
[1]*МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия*
[2]*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
E-mail: liza.verkhova2000@gmail.com

Электропроводящие полимеры являются перспективными материалами, которые могут быть использованы при производстве сенсоров, печатных плат и других изделий электронной промышленности. Особый интерес они вызывают при внедрении их в аддитивные технологии, благодаря чему можно получать изделия сложной формы.

В качестве полимерной матрицы для создания электропроводящих изделий был выбран полибутилметакрилат (ПБМА) в виду его отличных от полиметилметакриалата свойств: износостойкость, прочность, стойкость к УФ-излучению, гибкость и нерастворимость в воде. В качестве углеродного наполнителя был выбран оксид графена (ОГ).

В рамках данной работы были получены три вида композитов с 5 % наполнением по массе. Разница в составах заключалась в использовании не только ОГ, но и его восстановленной формы (ВОГ), а также в вариации метода получения ПБМА.

Полученный композиционный материал подвергли процессу переработки экструзионным методом для получения филаментов, из которых методом FDM были напечатаны экспериментальные образцы в форме диска диаметром 25 мм и высотой 5 мм. Сравнение удельной электропроводности (σ, См/м) всех образцов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение удельной электропроводности полученных образцов

Название материала	σ ПБМА, См/м	σ композита, См/м	σ филамента, См/м	σ образца, См/м
ПБМА-5(восс.)	$4,5*10^{-12}$	$7,1*10^{-5}$	$7,4*10^{-5}$	$6,8*10^{-5}$
ПБМА-5(невосс.)		-	$7,2*10^{-5}$	$6,5*10^{-5}$
ПБМА-5Л(восс.)		$7,4*10^{-5}$	$6,8*10^{-5}$	$6,1*10^{-5}$

Исходя из таблицы 1, удельная электропроводность композиционных материалов по сравнению с ПБМА увеличилась почти в 7 раз, что доказывает возможность использования композитов ПБМА-ВОГ и ПБМА-ОГ для печати электропроводящих изделий.

Модифицированные тетраарилпорфиринами тройные эпокси-аминные сетки

Вощак П.Д.[1], Цыклинская А.М.[2,3], Жаворонок Е.С.[1], Грамматикова Н.Э.[4], Бирин К.П.[1,2], Сенчихин И.Н.[2]

[1]*РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

[3]*РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

[4]*НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия*

E-mail: poldenv@yandex.ru

В последние годы наблюдается высокий научный и практический интерес к порфиринам и материалам на их основе. Благодаря способности генерировать активные формы кислорода и уникальным оптическим свойствам порфирины активно используются в медицине, пищевой промышленности и катализе.

Полимерные матрицы могут значительно улучшать стабильность, растворимость и функциональные характеристики порфиринов. В настоящее время перспективным направлением исследований является изучение антибактериальной активности порфириновых матриц. Одним из материалов для создания таких систем могут быть эпоксидные композиты. Полимерные сетки на основе эпоксидных олигомеров с порфиринами могут использоваться для получения защитных бактерицидных пленок и предметов медицинского назначения с антибактериальными свойствами.

В представляемой работе были получены модифицированные тетраарилпорфиринами тройные эпокси-аминные сетки на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (M_n=382) и отвердителя олигооксипропилендиамина Jeffamine (M_n=230) с порфириновыми модификаторами: 5,10,15,20-тетрафенил-порфирином, 5,10,15,20-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирином, 5,10,15,20-тетра-(4-октилоксифенил)-порфирином. Для создания модифицированных систем готовили насыщенные растворы порфиринов в хлороформе с максимальным содержанием порфирина ≈2*10-5 моль/л. В полученную систему, состоящую из эпоксидного олигомера и отвердителя, добавляли 0.2 мл приготовленного раствора порфирина в хлороформе и тщательно перемешивали.

В ходе экспериментов было доказано, что после введения в эпокси-аминные системы фотофизические свойства порфирина были сохранены; кроме того, введение порфирина в эпокси-аминные составы не приводит к существенному изменению термостабильности продуктов отверждения. Также были проведены исследования антибактериальной активности, в ходе которых было выявлено, что полученные сетки обладают выраженным биоцидным действием по отношению к *S. aureus* ATCC 29213 при содержании порфирина ≈$2*10^{-5}$ моль/л.

Оценка влияния свойств пленки продуктов коррозии в углекислотных средах на их защитные свойства

Гайзуллин А.Д., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н.
ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Россия
E-mail: gai7ullin@gmail.com

Одним из наиболее характерных и опасных видов внутренней коррозии, происходящей только на газовых месторождениях, является локализация дефектов в верхней части трубы при конденсации влаги. Она возникает при охлаждении потока газа и образовании капель влаги на стенках трубы из-за градиента температур. При наличии в газе CO_2 это способствует протеканию углекислотной коррозии (УКК). Нами были проведены соответствующие имитационные испытания с принудительной конденсацией влаги в присутствии в газе CO_2 на двух видах трубной стали (насосно-компрессорной трубы (НКТ) и марки 09Г2С) продолжительностью 56 суток. По их результатам определялись скорость общей коррозии (K) по весовым потерям и по глубине коррозионных дефектов скорость средней локальной коррозии ($K_{лок.сред.}$), а также скорость максимальной локальной коррозии ($K_{лок\ макс}$), приведенные в табл. 1.

Табл. 1. Результаты коррозионных испытаний.

Сталь	K, мм/год	$K_{лок}$, мм/год	$K_{лок\ макс}$, мм/год	С продуктами коррозии	Без продуктов коррозии
09Г2С	0,009	0,285	0,387		
НКТ	0,011	0,409	0,671		

Анализ показал, что общие потери низкие (K не выше 0,1 мм/год). В то время как значения $K_{лок}$ и $K_{лок\ макс}$ высокие (0,285-0,671 мм/год) и превышают в 30–60 раз показатель общую коррозию. Образование локальных дефектов связано со свойствами пленки карбоната железа ($FeCO_3$), основного продукта УКК. Методом рентгеновской дифракции были исследованы наиболее интенсивные пики (104) $FeCO_3$, полученные в разных средах (рис. 1). Выявленные отличия в структурных характеристиках пиков (104) будут сказываться на свойствах $FeCO_3$, приводя к их скалыванию и образованию дефектов.

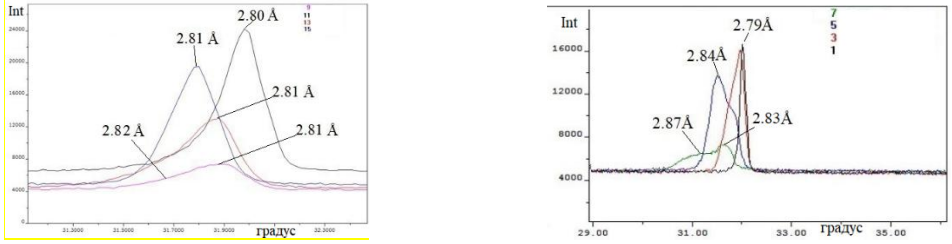


Рис. 1. Совмещенный пик (104) карбоната железа, сформированный в разных средах

Синтез флуоресцентных альбуминовых наночастиц методом десольватации

Галаева З.Р.[1, 2], Храмцов П.В.[1, 2]
[1] *Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2] *Институт экологии и генетики микроорганизмов, Уральское отделение РАН, Пермь, Россия*
E-mail: galaevazarina@psu.ru

Флуоресцентные полимерные наночастицы предназначены для широкого спектра биомедицинских применений. В частности, наиболее интересно их применение в качестве детектирующих агентов в гомогенных иммуноанализах. Наиболее часто используемые флуоресцентные метки в подобных анализах – катионы лантаноидов, в основном европий и тербий, или их комплексы. За счет долгоживущей флуоресценции (более 1 мс) и большого Стоксового сдвига лантаноиды позволяют полностью нивелировать собственную флуоресценцию биологических образцов.

Наночастицы синтезированы методом десольватации, который основан на снижении растворимости и последующей агрегации белка при постепенном добавлении спиртового раствора. Десольватация – один из способов получить монодисперсную суспензию наночастиц в лабораторных условиях. Для получения флуоресцентных альбуминовых наночастиц в 95% этаноле растворяли компоненты флуоресцентных комплексов, а именно: хлорид европия ($EuCl_3$), 1,10-фенантролин и метиловый эфир бензоилпировиноградной кислоты (мэБПК), в молярном соотношении 1:1:3. В данном случае 1,10-фенантролин и мэБПК выполняют роль антенн, улавливающих возбуждающее излучение и передающих его на катион европия. Комплекс из данных веществ позволяет в разы увеличивать интенсивность флуоресценции европия.

Сами флуоресцентные комплексы образовывались *in situ*, в процессе добавления спиртового раствора к водному раствору альбумина. Предполагается, что большинство образовавшихся гидрофобных флуоресцентных комплексов захватывается гидрофобными карманами альбумина, за счет чего они инкапсулируются внутрь наночастиц. Биополимерные наночастицы были стабилизированы температурной сшивкой при +70 °С, благодаря чему происходит разрыв и перекомпоновка существующих ковалентных дисульфидных связей с образованием новых.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-25-00266).

Синтез квазиодномерных наночастиц со слоистой структурой состава $(Mg_{1-x}Ni_xCo_{0.1}Cu_{0.1})_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях

Гатина Э.Н.[1], Осминина А.А.[1,2].
[1]*«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Физико-технический институт им. А.В. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: gatina.en@iscras.ru

Вопрос получения гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, являющегося аналогом природного хризотила, и гидросиликата никеля $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ – минерала пекораит, изучен и перспективен для различных модификаций [1]. Образование нанотрубок гидросиликата кобальта $Co_3Si_2O_5(OH)_4$ при гидротермальной обработке исходных смесей метасиликата кобальта и магния, кобальта, оксидов и гидроксидов кремния происходит поэтапно, и стадии образования нанотрубок всегда предшествует образование пластинчатой структуры [2].

Однако при изменении исходных параметров среды и использовании различных соединений на основе магния, никеля и кремния, можно получить наночастицы со слоистой структурой состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, свойства которых будут отличаться от свойств чистых нанотрубок.

В работе качестве прекурсора для гидросиликатных нанотрубок использовался обратно осажденный гидроксид магния, никеля, кобальта и меди, где в разных пропорциях были взяты магний и никель. Гидросиликатные нанотрубки состава $(Mg_{1-x}Ni_xCo_{0.1}Cu_{0.1})_3Si_2O_5(OH)_4$ получали с добавкой $Na_2SiO_2*5H_2O$ в гидротермальных условиях при температурах 350-400 °C и давлении 70 МПа в среде водного раствора NaOH с концентрацией 1.5 масс. %. Продолжительность синтеза составляла 24 часа.

По данным РФА ранее было установлено, что при проведении гидротермального синтеза с $(Mg_{1-x}Ni_xCo_{0.1}Cu_{0.1})_3Si_2O_5(OH)_4$ при температуре 350°C были получены нанотрубки. С помощью метода ДСК/ТГ были изучены термические свойства образцов. По результатам EDX-анализа установлен химический состав смешанных гидроксидов и гидросиликатов. По результатам СЭМ и ПЭМ определены морфология и размеры частиц.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-13-00445).

Список литературы

[1] Khrapova E.K. et al. Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2024. 15 (6). P. 821-836.
[2] Korytkova E.N. et al. // Russ J Gen Chem. 2007. 77(10). P. 1669-1676.

Модифицированный метод Хаммерса для синтеза оксида графена (GO) и восстановленного оксида графена (rGO) с контролируемой степенью восстановления и проводящие маты на их основе

Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: 368025@niuitmo.ru

Графен, графен оксид (GO) и его восстановленная форма (rGO) представляют собой перспективные двумерные слоистые наноматериалы. Материалы имеют гексагональное расположение углеродных атомов в структуре; GO и rGO имеют функциональные группы (=O, -OH, -O-, -COOH) на поверхности, количество которых для обоих отличается.[1] Благодаря кислородсодержащим группам, они хорошо растворимы в полярных растворителях и имеют высокую проводимость,[2] что делает их уникальными для биомедицинских, электронных и энергетических применений.[3]

Одним из главных методов получения GO из графена является метод Хаммерса[4] с последующим восстановлением для синтеза rGO. [5]

В работе предложена модернизация метода Хаммерса путем использования графитового стержня вместо порошка графита для получения более крупных хлопьев оксида графена (GO), а затем его контролируемого восстановления до (rGO) при помощи различных восстановителей, таких как $NaBH_4$, $C_6H_7O_6Na$, NH_2OH. Полученные образцы GO и rGO были характеризованы с использованием методов рентгенофазового метода анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), термогравиметрии (TG) и атомно-силовой микроскопии (AFM) которые подтвердили формирование GO/rGO. Варьирование степени восстановления rGO использовали также для последующего предсказания зависимости свойств гидрофобности/гидрофильности, а также электрической проводимости от наполненности функциональными группами.

Проводящие тонкие маты из полученных образцов применялись при создании электродных подложек, в частности для усиления Рамановской спектроскопии, что станет важным шагом в развитии новых функциональных материалов с улучшенными свойствами в области электрохимии и рамановской спектроскопии.

Список литературы

[1] Geim A. K., Novoselov K. S. // Nat. Mater. 2007. Т. 6. № 3. С. 183–191.
[2] Hummers W. S., Offeman R. E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Т. 80. № 6. С. 1339.
[3] Kotakoski J. // Graphene Prop. Prep. Charact. Appl. Second Ed. 2021. С. 15–26.
[4] Lavin-Lopez M. D. P. и др. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Т. 55. № 50. С. 12836–12847.
[5] Wu J. и др. // Nat. Rev. Chem. 2023. Т. 7. № 3. С. 162–183.

Получение новых тонкослойных нанофильтрационных мембран методом межфазной полимеризации

Гогунов М.Е.[1], Микулан А.Я.[1], Раковская Н.С.[1], Кузьминова А.И.[1], Дмитренко М.Е.[1], Пенькова А.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: st133648@student.spbu.ru

Загрязнение окружающей среды является одной из центральных проблем современности. Довольно часто загрязнителями являются красители, применяющиеся в различных отраслях промышленности. Современным и стремительно развивающимся подходом к очистке сточных вод является мембранное разделение. Нанофильтрация - баромембранный метод разделения, основанный на прохождении жидких смесей через поры размером 1-10 нм. Метод вызывает особый интерес, так как имеет высокую эффективность при очистке воды и органических смесей от различного рода загрязнителей, также он применим как для непористых, так и для пористых мембран. Проблемой является ограниченная химическая активность мембран и их подверженность к загрязнению. Для преодоления этих недостатков применяется подход с проведением поверхностной модификации. Один из методов, который имеет большой потенциал – это метод межфазной полимеризации, который применяется для создания тонкого селективного полиамидного (ПА) слоя, формирующегося из двух мономеров, вступающих в реакцию на границе раздела двух несмешивающихся фаз.

В данной работе были получены тонкослойные композиционные мембраны методом межфазной полимеризации на пористых подложках из полиакрилонитрила (ПАН). Структурные и физико-химические характеристики мембран были изучены с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной Фурье-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) и измерением углов смачивания водой. Транспортные свойства были исследованы при нанофильтрации водных растворов пищевых красителей.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 102591880. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Вычислительный центр СПбГУ, Физические методы исследования поверхности, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Формирование композитных скаффолдов на основе поликапролактона методом стереолитографической 3D печати

Голубчиков Д.О.[1,2], Евдокимов П.В.[1], Путляев В.И.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия*
E-mail: golubchikovdo@my.msu.ru

Мировые тенденции к постепенному росту среднего значения возраста населения приводят к заметному возрастанию количества повреждений костной ткани, которые требуют хирургического вмешательства. За период с 1990 по 2019 год количество различных зарегистрированных травм в мире возросло на 17–93 % и в 2-3 раза в России [1], многие из которых потребовали введения имплантатов в поврежденные участки кости. Помимо механической функции имплантата по поддержанию устойчивости кости и биологической совместимости с окружающими тканями организма, материал должен обеспечивать проводимость по отношению к метаболитам, содержащимся в межтканевой жидкости, кровеносным сосудам (стимулируя ангиогенез), и новообразованной костной ткани [2]. Способность материала к остеокондуктивности реализуется путем формирования трехмерной сквозной пористой архитектуры, причем наиболее точным методом является стереолитографическая 3D печать, для которой необходима разработка фотоотверждаемых полимерных/композитных суспензий [3].

Для реализации подхода к стереолитографической печати композитных имплантатов на основе фотоотверждаемого поликапролактона, наполненного фосфатами кальция, был произведен синтез разветвленных олигомеров поликапролактона и частиц фосфатного компонента размером 200-300 нм. Было определено, что введение хорошо растворимого фосфатного компонента может привести к повышению остеоиндуктивности, эффективности адгезии клеток на поверхности материала и улучшению механических свойств. В дополнение к этому было показано, что введение фосфатных частиц приводит к росту гидрофильности поверхности. Разработанные полимер-неорганические материалы также могут выполнять роль матрицы для высвобождения факторов роста для стимуляции клеточной пролиферации и остеогенной дифференцировки в условиях *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-10103).

Список литературы

[1] Wu, A. M. et al. // Lancet Heal. Longev. 2021, 2, e580–e592
[2] Golubchikov D.O. et al. // Mendeleev Commun. 2024, 34, 6, 947-849
[3] Golubchikov D. et al. // Materials 2023, 16, 8, 3077

Фосфогипс как источник редкоземельных металлов и способы их извлечения

Гончаров А.С., Либерман Е.Ю.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: andru8xa@gmail.com

В наши дни всё острее встаёт вопрос обеспечения человечества достаточным количеством продовольствия, что, в свою очередь, вызывает потребность в интенсификации сельского хозяйства путём рационального землепользования. Это утверждает актуальность удобрений NPK-триады, в том числе – фосфорных удобрений, для производства которых требуется экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Побочным продуктом производства ЭФК является сульфат кальция – так называемый фосфогипс (ФГ). По статистике, при производстве ЭФК образуется вплоть до 6 тонн ФГ в расчёте на одну тонну ЭФК. На сегодняшний день в России складировано по различным оценкам около 200 млн. тонн фосфогипса, что представляет существенную угрозу для окружающей среды. Однако фосфогипс – продукт, обладающий потенциалом для повторного использования. Также, ФГ является источником редкоземельных металлов (РЗМ), широко применяемых в различных отраслях промышленности, что представляет существенный интерес для их целенаправленного извлечения.

В ходе работы были рассмотрены особенности извлечения редкоземельных металлов из отвального фосфогипса производства АО «Воскресенские минеральные удобрения». Исследованы химический и фазовый состав, текстурные и дисперсные характеристики фосфогипса. Установлены зависимости степени извлечения редкоземельных металлов от концентрации выщелачивающего агента, температуры и продолжительности выщелачивания (рис. 1-А, -Б). Сформулированы рекомендации по переработке техногенно-опасного отвального фосфогипса (с попутным выделением редкоземельных металлов) в сырьё для стройматериалов или его конверсии.

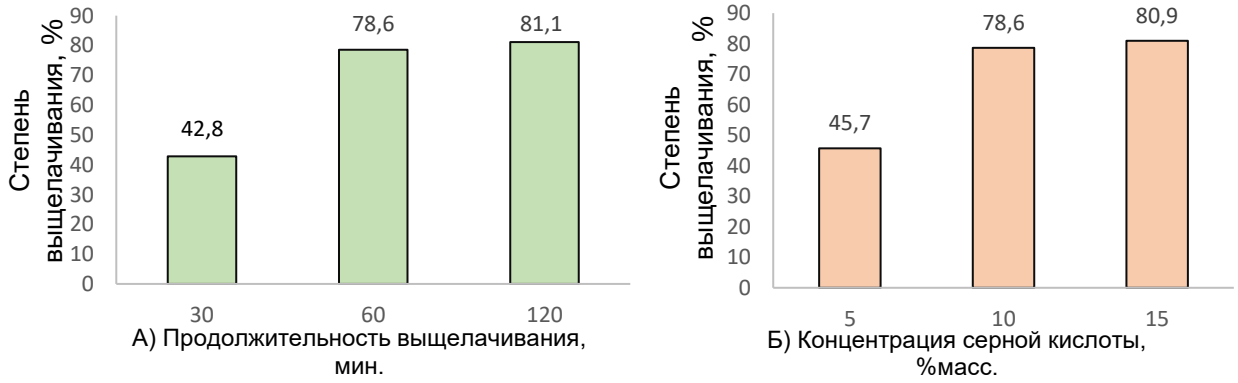


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания РЗМ от:
А) длительности процесса, Б) концентрации серной кислоты

Приготовление гидрогелей на основе альгината натрия и изучение их реологических свойств

Гребенева Т.Е.[1], Крапивко А.Л.[1], Скурихина Д.Д.[1]
[1] *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: grebenevatanya@yandex.ru

Гидрогели используются для контролируемой доставки лекарств, имплантируемых устройств с памятью формы, тканевой инженерии и регенеративной медицины. Альгинат натрия является классическим компонентом гидрогелей. Традиционно гидрогели на его основе могут быть получены введением ионов кальция в раствор альгината натрия [1].

Была проведена серия опытов получения гидрогеля с разными концентрациями альгината натрия и хлорида кальция в качестве сшивающего агента и проведены измерения вязкости на ротационном вискозиметре (табл. 1).

Таблица 1. Приготовление гидрогелей с разными концентрациями альгината натрия и хлорида кальция.

№ опыта	Альгинат натрия		Хлорид кальция		Конц. альгината натрия, %масс.	Конц. $CaCl_2$, моль/л	Вязкость, сП
	m, г	V, мл	m, г	V, мл	C, %масс.	C, моль/л	η, сП
1	0,2	100	0,052	4,65	0,2	0,1	1640
2	0,4	100	0,11	9,5	0,4	0,1	11350
3	0,6	100	0,16	14	0,6	0,1	11500
4	0,2	100	0,052	9,3	0,2	0,05	1520
5	0,4	100	0,11	19	0,4	0,05	2340
6	0,6	100	0,16	28	0,6	0,05	9550

Увеличение вязкости гидрогелей при увеличении концентрации сшивающего агента связано с увеличением молекулярной массы гидрогеля. В дальнейшем данные гидрогели и пленки, которые можно из них получить, могут быть использованы в качестве биосенсоров. В гидрогель возможно вшить электроды, которые будут определять содержание глюкозы в поте.

В дальнейшем планируется на основе гидрогеля альгината натрия делать токопроводящие мембраны путем введения в них углеродных нанотрубок.

Список литературы

[1] А.Л. Верещагин, Е.А. Морозова. Южно-сибирский научный вестник №5 (33) октябрь 2020.

Получение флуоресцирующих нанокластеров золота с синей и красной эмиссией в присутствии 5'-аденозинмонофосфата

Губанов А.С., Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: alexgubanov265@gmail.com

Нанокластеры золота (НК Au) — ультрамалые частицы золота, диаметр которых не превышает 2 нм, и по своим свойствам занимающие промежуточное положение между наночастицами и молекулярными комплексами золота [1]. В частности, НК Au обладают флуоресценцией, что позволяет потенциально использовать их в аналитических и медицинских целях [2].

Нуклеотид 5'-аденозинмонофосфат (АМФ) в последнее время широко используется в качестве стабилизатора при синтезе НК Au. При этом у описанных в литературе НК Au, синтезированных в присутствии АМФ или других нуклеотидов, длина волны испускания флуоресценции (λ_{em}) не превышает 600 нм. В то же время НК Au, обладающие флуоресценцией с красной эмиссией, наиболее интересны для применения в области диагностики состояния клеток и тканей организма [3].

Ранее мы сообщали, что нам удалось получить НК Au в присутствии АМФ и аскорбиновой кислоты, оптические свойства которых зависят от pH среды синтеза [4]. В частности, при pH 4 были получены НК Au с λ_{em} 485 нм, а при pH 7 — смесь НК Au с λ_{em} 485 нм и 665 нм. В рамках этой работы нам удалось найти способы раздельного получения НК Au с разными видами эмиссии, а также подобрать оптимальные соотношения реагентов и условия для синтеза НК Au с λ_{em} 485 нм (Au:AMP = 1:60, pH 4.2, нагревание в течение 150 мин при 60℃) и НК Au с λ_{em} 665 нм (Au:AMP = 1:300, pH 6.8, нагревание в течение 150 мин при 80℃). Также нами была обнаружена чувствительность этих НК Au к различным катионам металлов.

Работа финансово поддержана по государственному заданию научно-исследовательских работ (№ ЦИТИС: 121031300084-1).

Список литературы

[1] Qian H., Zhu M., Wu Z., Jin R. // Acc. of Chem. Res. 2012. Vol. 45. No. 9. P.1470-1479.
[2] Halawa M.I., Lai J., Xu G. // Mat. Today Nano. 2018. Vol. 3. P. 9-27.
[3] Kang H., Kang M.-W., Kashiwagi S., Choi H.S. // J. Immunother. Cancer. 2022. Vol. 10. No. 7. P. e004936.
[4] Karpushkin E.A, Gubanov A.S., Sergeyev V.G. // Rev. and Adv. in Chem. 2024. [В печати].

Изучение условия образования в тройных системах со смешанным растворителем

Гудыменко А.В. [1, 2], Коморников В.А. [1], Тимаков И.С.[1], Волошин А.Э. [1, 2,3]
[1]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2]*Национальный университет науки и технологий «МИСиС», Москва, Россия*
[3]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: alex-gudym@bk.ru

Из низкотемпературных (преимущественно, водных) растворов получают кристаллы, имеющие важное техническое значение. Некоторые кристаллы, несмотря на возможность их получения различными методами, могут использоваться только при условии их получения именно из низкотемпературных растворов.

Однако, на сегодняшний момент не до конца известен вклад компонентного состава и природы компонентов раствора на кинетику роста кристаллов. С целью определения особенностей влияния добавки апротонного растворителя на условия роста в качестве объекта исследования был использован смешанный растворитель вода - диметилсульфоксид.

Хорошо изученными объектами, полученными из водного растворителя, являются кристаллы солей Туттона и сульфаты переходных элементов [1], а также соли типа ADP и KDP ($NH_4H_2PO_4$ и KH_2PO_4) [2]. В качестве объектов исследования были использованы соли сульфата никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (NSH)) и дигидрофосфата аммония ($NH_4H_2PO_4$ (ADP)).

В данной работе были проведены исследования условий фазообразования в системах $NiSO_4$–DMSO–H_2O и $NH_4H_2PO_4$–DMSO–H_2O. Это позволило построить тройные фазовые диаграммы для каждой системы и изучить кривые температурной растворимости.

Была проведена отработка методики получения кристаллов из сложных по составу растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта российского научного фонда (РНФ) (Проект № 24-23-00320).

Список литературы

[1] Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. // Успехи химии, 85:6 2016, 585–609.
[2] Желудев И. С. //Успехи физических наук. – 1966. – Т. 88. – №. 2. – С. 253-286.

Системы на основе имидазольных ионных жидкостей и этаноламинов как потенциальные эвтектические растворители для поглощения CO_2

Давранова А.Ш., Стельмах Н.М., Фадеева Ю.А., Макаров Д.М.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия.
E-mail: davranowaasal@yandex.ru

Улавливание, утилизация и разделение углерода является одной из основных стратегий сокращения выбросов углерода и борьбы с глобальным изменением климата. Поэтому в настоящее время активно разрабатываются функциональные растворители для эффективного улавливания CO_2. Эвтектические смеси (ЭС) на основе ионных жидкостей (ИЖ) все чаще исследуются в качестве таких поглотителей, т.к. они обладают высокой поглощающей способностью в отношении CO_2 и низкой вязкостью, что делает их весьма перспективными кандидатами для использования в системах очистки выбросов.

Основной задачей нашей работы является разработка и получение эвтектических смесей на основе ионных жидкостей, предназначенных для применения в качестве жидких поглотителей CO_2. На данном этапе, в качестве в качестве акцепторов водородной связи (HBA) выбраны 3 ионные жидкости с температурой плавления выше 100°C, а в качестве доноров водородной связи (HBD) взяты три моноэтаноламина. Структуры всех используемых веществ приведены в таблице.

Таблица 1.Структуры и ключевые свойства исходных компонентов

		Тпл, °C
Имидазолия трифлат (HBA)	[Im/TfO]	195
Имидазолий дигидрофосфат (HBA)	[Im/H3PO3]	111
трифлат метилимидазолия (HBA)	[MIm/TfO]	89 (109)
Моноэтаноламин (HBD)	MEA	10
2(метиламино) этанол (HBD)	2MAEt	-4.5
1-амино-2-пропанол (HBD)	1A2Pr	-2

Из этих исходных компонентов было приготовлено 9 смесей с одинаковой мольной долей моноэтаноламина (x(HBD)=0.875). Для всех полученных смесей проведены эксперименты по поглощению CO_2. Измерены ключевые свойства этих смесей до и после поглощения CO_2: термическая устойчивость, температуры фазовых переходов, вязкость. На основе полученных результатов предложены смеси, которые демонстрируют наибольшую поглощающую способность в отношении CO_2. Наилучшие кандидаты в растворители для поглощения CO_2 будут исследоваться дальше с целью выявления механизма поглощения в них углекислого газа.

Разработка метода создания диагностических реагентов на основе нанозимов $LaNiO_3$ и их применение в иммуноанализе

Девятов С.О.[1], Заморина С.А.[1,2], Раев М.Б.[1,2]
[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия*
E-mail: devyatovso@psu.ru

Одним из традиционных и широко используемых методов лабораторной диагностики является иммуноферментный анализ, в котором связывание аналита количественно определяется с помощью колориметрических ферментных меток. Однако применение ферментов в составе диагностического реагента сопряжено с определенными трудностями.

Наночастицы $LaNiO_3$ показали перспективность для использования в биомедицинских анализах благодаря их ферментоподобным каталитическим свойствам. Установлено, что нанозимы $LaNiO_3$ обладают самой высокой пероксидазоподобной активностью [1]. В 2016 году был разработан метод синтеза сферических наночастиц $LaNiO_3$ и продемонстрирована их высокая стабильность [2]. Однако диагностические реагенты на основе наносфер еще не были протестированы в иммуноанализах.

В ходе работы впервые был разработан оптимизированный метод синтеза диагностического реагента, исследованы физико-химические характеристики нанозимов $LaNiO_3$ и их конъюгатов с антителами (рис. 1). Функциональная активность полученных диагностических реагентов была продемонстрирована в иммунонанозимном анализе. Определены параметры анализа, включая предел обнаружения (178 пг/мл), чувствительность, специфичность и межсуточную воспроизводимость. Проведено сравнение с референсным методом.

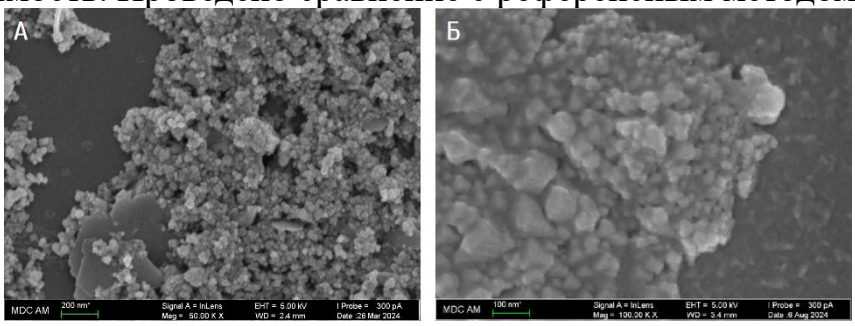


Рис. 1. СЭМ-изображение нанозимов $LaNiO_3$ (А) и диагностического реагента (Б)

Данное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер № 124020500027-7).

Список литературы

[1] Wang X., Gao X.J., Qin L. et al. // Nature Communication. 2019. Vol. 10. P. 704.
[2] Singh S., Zubenko D., Rosen B.A. // ACS Catalysis. 2016. Vol. 6. P. 4199–4205.

Синтез и характеризация нанофильтрационных мембран с тонким полиамидным селективным слоем, модифицированным металлорганическими каркасными структурами

Джакашов И.П.[1], Микулан А.Я.[1], Раковская Н.С.[1], Кузьминова А.И.[1], Дмитренко М.Е.[1], Пенькова А.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: st117543@student.spbu.ru

Среди методов очистки воды от красителей выделяется процесс мембранного разделения, сочетающий простоту, экономичность, высокую селективность и экономичность. Развитие и совершенствование данного подхода сегодня представляет собой одну из наиболее перспективных научных задач. В последние годы нанофильтрация (НФ) вызывает особый интерес у исследователей благодаря своей высокой эффективности, особенно в процессах очистки водных и спиртовых растворов. Одним из методов, заслуживающих внимание, является метод межфазной полимеризации для формирования тонкого селективного полиамидного (ПА) слоя. Однако, отсутствие высокопроницаемых мембран с эффективным задержанием препятствует широкомасштабному внедрению нанофильтрационных мембран с ПА слоем в промышленность. Решением этих проблем может стать синтез тонкопленочных мембран с введением металлорганических каркасных структур (MOF) при формировании селективного слоя. В рамках данной работы были получены мембраны с тонким полиамидным селективным слоем, модифицированным металлорганическими каркасными структурами на основе Cu (HKUST-1). Селективный слой был нанесен на разработанную пористую подложку из смеси ацетата целлюлозы и нитрата целлюлозы. Для проведения межфазной полимеризации была выбрана следующая система: пиперазин (PIP) в воде и тримезоилхлорид (TMC) в нефрасе. Характеризация полученных образцов осуществлялась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной Фурье-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) и измерением углов смачивания водой. Проверка транспортных свойств проводилась в процессе нанофильтрации водных растворов пищевых красителей. Было показано, что тонкоплёночные мембраны, модифицированные HKUST-1 обладают высокой задерживающей способностью и производительностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект №20-79-10064). https://rscf.ru/project/20-79-10064/. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Электрохимический темплатный синтез электрокаталитических и фотоактивных 3D материалов для реакции выделения водорода

Дмитриев Д.С., Теневич М.И.
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: elchemorg@gmail.com

Методика электрохимического темплатного синтеза представляет собой сочетание технологии нанесения гальванических покрытий и использование термически удаляемого субстрата – темплата. В работах [1-5] представлен цикл работ, содержащий результаты получения полиметаллических и металлоксидных систем в виде 3D структур – микротрубок диаметром 20 мкм и толщинами стенок от 500 нм до 1 мкм. Данные структуры демонстрируют улучшенные электрокаталитические и фотокаталитические свойства в качестве электродных материалов в реакциях разложения воды. Схема синтеза представлена на рис.1.

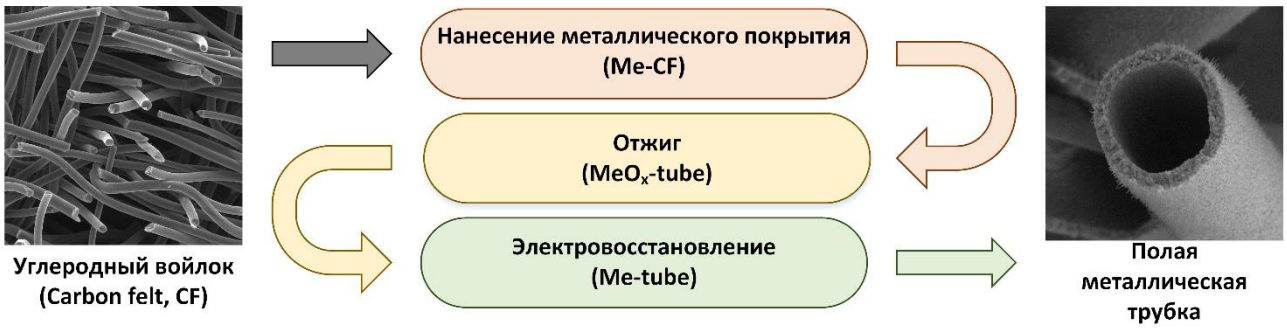


Рис. 1. Схема электрохимического темплатного синтеза.

В частности, были получены биметаллические микротрубки Cu-Ni обладающие низким номинальным перенапряжением реакции выделения водорода (-61 мВ), допированные серебром микротрубки меди (Ag-Cu) в качестве фотокатода с фототоком 7.6 мкА/см^2 (λ=410 нм), а также исследован процесс получения фотоактивных микротрубок ZnO.

Список литературы

[1] Dmitriev D.S., Tenevich M.I., Lobinsky A.A, Popkov V.I. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2022. V. 911. P. 116216.
[2] Dmitriev D.S., Tenevich M.I. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2022. V. 141. P. 104591.
[3] Dmitriev D.S., Tenevich M.I., Popkov V.I. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 17971-17981.
[4] Dmitriev D.S., Tenevich M.I. // Chimica Techno Acta. 2024. V. 11(4). P. 202411417.
[5] Dmitriev D.S., Tenevich M.I., Khrapova E.K. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2025. V. 976. P. 118813.

Крекинг гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки и доноров водорода

Докучаев И.С., Ажищева О.С., Шарипова Э.Т., Максимов Н.М., Тыщенко В.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: e2.71@mail.ru

В нефтепереработке актуальна разработка процессов крекинга тяжелого нефтяного сырья с использованием дисперсных катализаторов с высокой эффективностью и низкой стоимостью, улучшенной растворимостью водорода и гидродинамикой во время реакции [1].

Проведено исследование превращения гудрона (ρ=0,996 кг/м^3, υ_{100}=670 мм^2/с). В качестве катализатора процесса был использован регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки (24,95 % масс. MoO_3 и 4,21 % масс. CoO). Также применялись растворители (легкий газойль каталитического крекинга и гидрированный легкий газойль каталитического крекинга) в количестве 5 % масс. на сырье процесса.

Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный материальный баланс серии экспериментов

Статья баланса	Выход, % масс.			
	Без растворителя		С растворителем	
	ТК[1]	КАТ[2]	КАТ+ЛГКК[3]	КАТ+ГИД ЛГКК[4]
Приход:				
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:				
Газ	0,9	1,0	1,2	1,4
фр. нк-180 °С	12,4	13,1	13,3	13,3
фр. 180-350 °С	20,8	21,4	20,1	20,5
фр. 350-кк	25,3	25,5	32,0	32,3
Кокс + потери	40,5	39,0	33,4	32,5
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0

ТК[1] – термический крекинг
КАТ[2] – крекинг в присутствии катализатора
КАТ+ЛГКК[3] – крекинг в присутствии катализатора и ЛГКК
КАТ+ГИД ЛГКК[4] – крекинг в присутствии катализатора и гидрированного ЛГКК

Применение растворителей-доноров водорода в процессе крекинга гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки способно понизить выход кокса и при дальнейших исследованиях, направленных на увеличение выхода светлых продуктов может быть рекомендовано для применения в промышленности при модернизации установок висбрекинга.

Список литературы

[1] Hu X, Wang J, Wang T, Wang C, Zhang H, Yuan P, et al //Fuel. 2023. V.332.

Определение кислородосодержащих функциональных групп в углеродных материалах

Долженко А., Потапов К.А., Кузнецова А.Р., Печенкина Е.С., Бобров М.Н.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Dolzh-N4@yandex.ru

Наиболее часто используемым материалом для суперконденсаторов с двойным электрическим слоем (СК ДЭС) являются активированные угли (АУ), в которых, как известно, содержится большое количество различных функциональных групп. Эти группы принимают участие в редокс- реакциях и вносят свой вклад в емкость СК.

Для количественного и качественного определения кислородосодержащих функциональных групп (КФГ) наиболее широкое применение нашел титриметрический метод Боэма. В данной работе для определения количества КФГ использовался модифицированный метод Боэма с использованием ультразвука и выдерживанием АУ в течении 3 суток [1]. Данная методика сравнивалась с методикой [2], где использовалось перемешивание, а угли выдерживались 30 минут. При каждом анализе проводилось 3 параллельных опыта и 3 параллельных измерений. Для каждого результата высчитывалась относительная погрешность. Полученные значения сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Содержание КФГ

	Содержание, ммоль/г	Σ КФГ	Гидроксильные группы	Лактонные и карбонильные группы	Карбоксильные группы
УЗ	NoritDLC Supra30	1,35 ± 0,03	0,10 ± 0,01	Менее 0,01	1,25 ± 0,02
УЗ	NoritDLC Super50	1,47 ± 0,01	0,18 ± 0,01	Менее 0,01	1,26 ± 0,01
Перемеши-вание	NoritDLC Supra30	0,40 ± 0,13	0,07 ± 0,02	Менее 0,01	0,33 ± 0,08
Перемеши-вание	NoritDLC Super50	1,67 ± 0,31	0,84 ± 0,16	Менее 0,01	0,83 ± 0,15

Выявлено, что относительная погрешность из методики [1] меньше, а результаты остаются сопоставимыми.

Список литературы

[1] Петренко Д. Б. //Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета. – 2012. – Т. 1. – С. 157-160.
[2] Дмитриев Д. С., Ивахив М. В., Агафонов Д. В. //Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – №. 44 (70). – С. 21-25.

Количественное описание фазовых переходов в молекулярных кристаллах высших и средних сингоний

Дрожилкин П.Д.[1], Сомов Н.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pddrozhilkin@yandex.ru

Согласно феноменологической теории Ландау фазовые переходы 2-го рода сопровождаются искажением симметрии системы [1]. Для количественного описания искажения системы вводится некоторый малый параметр порядка, который принимает значения $s \geq 0$ в низкосимметричной фазе. Также группы симметрии низкосимметричной H и высокосимметричной G фаз соотносятся как группа подгруппа $H \subset G$.

В данной работе в качестве величины степени искажения симметрии структуры в низкосимметричной фазе используется степень инвариантности электронной плотности η относительно некоторого изометрического преобразования $\hat{q}_i$ группы высокосимметричной фазы (1), предложенная ранее в [2]. Предполагается, что данная величина может использоваться для введения параметра порядка в рамках теории Ландау.

$$\eta[\rho(\mathbf{r})]_{\hat{q}_i} = \frac{\int_V \rho(\mathbf{r})\rho(\hat{q}_i\mathbf{r})\,dV}{\int_V \rho^2(\mathbf{r})\,dV} \quad (1)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – функция электронной плотности кристалла в низкосимметричной фазе, а V – объем его элементарной ячейки.

Целью работы являлось определение диапазона значений степеней инвариантности электронной плотности в низкосимметричных фазах структур, претерпевающих фазовые переходы 2-го рода.

Были исследованы структурные фазовые переходы всех молекулярных кристаллов кубической, гексагональной, тригональной и тетрагональной сингоний, представленных в банке данных CCDC-2023. Рассматривались только те кристаллы, род перехода в которых не указан однозначно, как первый.

Всего было рассмотрено 39770 записей структур, представляющих высшие и средние сингонии. Из них 4217 кубических, 18524 гексагональных и тригональных, и 17038 тетрагональных. Рассматривались только структурные записи с корректной кристаллографической информацией: указаны координаты атомов, группа симметрии совпадает с заявленной в статье (наличие ссылки также обязательно), отсутствует разупорядоченность фрагментов структур.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.

Список литературы

[1] Kitaev Yu. E., et.al. // Phys. Sol. State. 2015. V. 57. No. 11. P. 2297-2304
[2] Чупрунов Е.В., и др. Кристаллография. 1988. Т. 33. №3. 759

Влияние добавки Gd_2O_3 на структуру и свойства литиевого феррита

Елькина Ю.С., Власов В.А., Лысенко Е.Н.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ysm7@tpu.ru

Несмотря на высокую намагниченность насыщения и температуру Кюри использование незамещенного литиевого феррита в некоторых областях промышленности ограничено. Поэтому в большинстве случаев литиевый феррит замещают различными ионами металлов (Ni^{2+}, Ti^{3+} Zn^{2+}, Mn^{2+} и др.), что позволяет применять литий-замещенные ферриты в качестве магнитного материала для сердечников трансформаторов, антенн, устройств магнитной записи и т.д. При этом научных работ, посвященных исследованиям влияния различных редкоземельных элементов на свойства литиевых ферритов, ограничено [1, 2].

В данной работе проведены исследования структурных и магнитных свойств литиевого феррита, модифицированного оксидом гадолиния. Данные образцы были получены путем твердофазного синтеза химических реагентов $Fe_2O_3/Li_2CO_3/Gd_2O_3$ в определенном весовом соотношении при температуре 900 °C в течение 240 минут, а затем спечены в лабораторной печи при 1100 °C.

Результаты рентгенофазового анализа после синтеза феррита показали наличие в образцах двух фаз: α-$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $GdFeO_3$. Дальнейшее спекание образцов привело к структурному превращению орторомбической фазы $GdFeO_3$ в кубическую фазу $Gd_3Fe_5O_{12}$ и к уменьшению количество шпинельной фазы литиевого феррита. Изучение образцов методом гидростатического взвешивания после спекания показало, что с введением гадолиния происходит снижение экспериментальной плотности и увеличение пористости. Совокупность данных характеристик оказало значительное влияние на электрические и магнитные свойства полученного феррита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Список литературы

[1] Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2015. V.54 P. 31–39.
[2] Лысенко Е.Н., Суржиков А.П., Власов В.А., Николаев Е.В., Минина (Елькина) Ю.С., Шевелева Е.А. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2024. Т. 67(3). С. 63-72.

Покрытия на основе полиорганосилоксанов модифицированных синтетическими низкомолекулярными каучуками

Журавлев П.А.[1], Буробин Н.К.[1], Солдатов М.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: zhuravlevpaul@mail.ru

На сегодняшний день известно множество лакокрасочных покрытий с различными свойствами. С их помощью решены задачи по защите разнообразных поверхностей материалов и конструкций от коррозии, эрозии, высоких температур и других воздействий окружающей среды.[1]

Помимо высоких защитных и декоративных характеристик лакокрасочные покрытия зачастую должны обладать специфическими свойствами. Например, покрытия, используемые для защиты металических конструкций и агрегатов в промышленной технике.

Так, для защиты поверхностей материалов и конструкций из пористой кварцевой керамики используют кремнийорганические полимеры. Они как нельзя лучше подходят для этого типа поверхности. Покрытия на их основе обладают высокой гидрофобностью, термостойкостью и имеют хорошие диэлектрические свойства.[2] Однако они обладают слабой стойкостью к механическим воздействиям окружающей среды. Наиболее перспективными и распространёнными являются покрытия на основе полиорганосилоксанов. Для создания улучшенных аналогов в качестве испытуемых систем были выбраны электроизоляционные кремнийорганические лаки на основе полиорганосилоксанов. К лакам добавляли силиконовые термостойкие низкомолекулярные каучуки с целью улучшения физико-механических свойств путём эластификации и для повышения инертности покрытия. В испытуемые лаки добавляли СКТН марок А, Б, В и Г в различных соотношениях. В результате покрытия на основе полифенилсилоксана модифицированные СКТН-А обладали лучшими физико-механическими и диэлектрическими свойствами за счёт пластификации и взаимодействия гидроксильных групп.

Таким образом модификация полиорганосилоксанов при помощи СКТН перспективна для создания новых покрытий с повышенной прочностью и хорошими деэлектрическими характеристиками.

Список литературы

[1] Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. М. Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия. 1989. –480 с., ISBN 5–7245–0242–9

[2] Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. _ Л: Химия, 1981. - 352 с.

Комплексное соединение европия (III) с хлорином Е6 для фотодинамической терапии

Задорожный Н.П., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Шевченко О.В.[1,2]
[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия,
[2]Тихоокеанский государственный медицинский университет,
Владивосток, Россия
E-mail: npnmizvl@mail.ru

Метод фотодинамической терапии (ФДТ) с высокой степенью избирательности разрушает опухолевые и иные, патологически активные клетки и ткани. Данный метод лечения основан на селективном накоплении в поврежденных тканях специальных веществ - фотосенсибилизаторов (ФС), которые при облучении светом определенной длины волны способны стимулировать образование активного кислорода.

Однако, целый ряд нозологических форм первичной опухоли и ее метастазов недоступны для воздействия света, что ограничивает возможности применения ФДТ. Одним из решений данной проблемы считается создание фармакологических препаратов на основе комплексов органических фотосенсибилизаторов с наночастицами, которые, помимо доставки фотосенсибилизатора в опухоль, могут выполнять роль эффективного донора энергии фотовозбуждения. В качестве сцинцилляторов предложено использовать соединения лантаноидов, которые способны активировать фотосенсибилизатор под действием рентгеновского или гамма-излучения.

Синтезирован комплекс европия (III) с хлорином Е6 - фотосенсибилизатором в методе ФДТ. Соединение изучено методами инфракрасной, люминесцентной и фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что люминесценция комплекса проявляется полосами эмиссии в широкой области спектра от 400 до 700 нм, характерной как для Eu^{3+} в комплексных соединениях, так и для хлорина Е6. Показано увеличение интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} в красной области при комплексообразовании с хлорином Е6, что может быть использовано для направленного подведения светового излучения к хлорину Е6 и, как следствие, более эффективному образованию реактивных форм кислорода и являться перспективным для использования в методе наружной фотодинамической терапии.

Токсичность синтезируемых субстанций в отсутствие воздействия света определяли invitro на культуре клеток асцитной аденокарциномы Эрлиха. Показано, что для дальнейших исследований биологической эффективности безопасными являются концентрации препарата от 50 мкг/мл и ниже.

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0001 и в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России).

Синтез титаносиликатов с двумя катионами при помощи микроволнового излучения для эффективного удаления ^{137}Cs

Зайкова А.Р.[1], Иванов Н.П.[1], Ринчинова В.Б.[1], Бархударов К.В.[1], Цыганков Д.К.[1]
[1] *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
E-mail: zaikova.alena2006@yandex.ru

Загрязнение воды радионуклидами Cs^+ в ядерном топливном цикле является одной из актуальных экологических проблем, так как они представляют наибольшую опасность из-за их высокой удельной активности, длительного периода полураспада и радиотоксичности. Перспективным методом переработки жидких радиоактивных отходов является селективная адсорбция радионуклидов на неорганических сорбентах цеолитной структуры.

Особый интерес представляют титаносиликаты, прочный каркас которых состоит из атомов титана, кремния и кислорода, образующие двух- или трехмерные системы каналов (пустоты между точками кристаллической решетки), обеспечивающих эффект ионного сита и селективность к катионам Cs^+, что делает их перспективными ионообменными материалами для переработки ЖРО с последующей долговременной иммобилизацией радионуклидов ^{137}Cs. Кристаллический титаносиликат фармакосидеритового типа был получен гидротермально-микроволновым синтезом при температурах 180°C, 200°C и 220°C и давлении 1,3 МПа в течение 24 часов. Синтезированные титаносиликаты характеризуются высоким уровнем структурной стабильности, а их сорбционные свойства подтверждены определением фазового состава, элементного состава, удельной площади поверхности и размера пор.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов распределения микроколичеств радионуклида ^{137}Cs в растворах $NaNO_3$ с концентрацией 0,1 моль/дм3 на разных типах полученных сорбентов. Анализ данных показал, что лучшую селективность по отношению к радионуклидам ^{137}Cs, находящимся в высокосолевом растворе, проявляют образцы GTS-M-200 и GTS-M-220.

Таблица 1 - Значения коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах

Наименование образца	Значения K_d ^{137}Cs, $см^3/г$ при сорбции из раствора
	0,1 моль/$дм^3$ $NaNO_3$
GTS-M-180	47100±5350
GTS-M-200	92500±6440
GTS-M-220	72700±8690

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных в атомной промышленности».

Исследование плазмохимической конверсии метана в присутствии оксида алюминия

Занозин И.Д., Логунов А.А., Прохоров И.О., Маслов А.А., Белоусов А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ewanzanozin@yandex.ru

Плазмохимическая технология вносит значительный вклад в развитие таких областей, как сухая переработка метана, химический синтез, конверсия биомассы и переработка отходов. Она предлагает устойчивые, более чистые и эффективные операции по сравнению с традиционными методами. Плазменные реакции более эффективны при интеграции с катализаторами [1, 2]. Пиролизу метана, в последние годы уделяется особое внимание, поскольку считается, что он является чистым методом получения водорода из природного газа.

Целью настоящей работы было исследовать синергетические эффекты воздействия плазмы и каталитического действия поверхности оксида алюминия на процесс конверсии метана при пониженном давлении.

В качестве катализатора был выбран порошок корунда. Конверсию метана проводили в трубчатом реакторе, выполненном из высокочистого кварцевого стекла. Порошок оксида алюминия загружался в горизонтальную часть реактора. Перед проведением эксперимента оксид алюминия активировали прокаливанием в течении 2 ч при 200 °C в динамическом вакууме порядка 0,1 мБар. Ввод газа осуществлялся через вакуумные линии из нержавеющей стали. Расход газа 500 мл/мин поддерживался постоянным при помощи регуляторов расхода газа РРГ-12 компании «Элточприбор». При наложении электромагнитного поля внутри реактора формировался разряд низкотемпературной не равновесной плазмы.

Химически активные компоненты плазмы исследованы методом оптической эмиссионной спектроскопии.

Образец катализатора после воздействия плазмы метана исследован методом рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10115, https://rscf.ru/en/project/24-79-10115/.

Список литературы

[1]. Ado, M. R., Greaves, M. and Rigby, S. P. (2022), Petroleum Research, pp. 155–164.

[2] Cui, Y. et al. (2014) International Journal of Coal Science & Technology, 1, pp. 70–80.

Сцинтилляционные и люминесцентные свойства литий кальциевого силиката

Захарова А.В.[1,2], Комендо И.Ю.[1,2], Борисевич Е.А.[3], Коржик М.В. [1,3]
[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ФГБУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3]Институт ядерных проблем БГУ, Минск, Беларусь
E-mail: anna.v.zaharova@mail.ru

В настоящее время ведется поиск сцинтилляционных материалов, подходящих для создания качественного нейтронного детектора, обладающего быстрой кинетикой сцинтилляций и высоким значением светового выхода. Рассматриваемое в настоящей работе соединение $Li_2CaSiO_4:Eu^{2+}$, обладает значительными преимуществами, в сравнении с другими сцинтилляционными материалами для регистрации нейтронного излучения. Эффективный заряд соединения 15, что обуславливает его низкую чувствительность к гамма-квантам. Кинетика сцинтилляций 480 нс — это является довольно низким показателем для группы Eu^{2+}-активированных сцинтилляторов, кроме того, соединение прозрачно в диапазоне длин волн излучения собственных сцинтилляций, что позволяет уменьшить световые потери детектора. Однако по значению светового выхода оно уступает существующим аналогам, например, световыход ZnS:Ag 160 000 фотонов/нейтрон, а для LCS:Eu 106 000 фотонов/нейтрон. Для создания конкурентоспособного материала провели работу по улучшению люминесцентных и свойств $Li_2CaSiO_4:Eu^{2+}$.

Были исследованы методы стабилизации иона Eu в двухвалентном состоянии. Было предложено несколько механизмов стабилизации европия в двухвалентном состоянии. Обнаружено, что добавление Si_3N_4 и Al_2O_3 позволяет увеличить интенсивность люминесценции $Li_2CaSiO_4:Eu^{2+}$ на 50%. Были получены значения светового выхода сцинтилляций для каждой из экспериментальных серий.

Также был рассмотрен метод композиционного разупорядочения с помощью замещения части ионов Ca^{2+} ионами Sr^{2+}, что также привело к увеличению интенсивности люминесценции соединения. Кроме того, было обнаружено, что стронций полностью встраивается в структуру литий кальциевого силиката в концентрации до 0,1 формульных единиц.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Автор выражает Благодарность всему коллективу отдела неорганических технологий, курчатовского комплекса химических исследований НИЦ «Курчатовский институт».

Гибридный материал на основе модифицированного кремнезема и углеродных точек для сорбции ионов никеля

Знаменская Е.А., Бекетова А.М., Рябченко Е.О.
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики.
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: znamenskaya@scamt-itmo.ru

Никель - один из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, относящийся к первой группе канцерогенов. Значительные количества никеля поступают в водоемы вместе со сточными водами промышленных предприятий. Высокая концентрация тяжелых металлов в почвах и воде является серьезным сдерживающим фактором развития сельского хозяйства и обеспечения благополучия здоровья человека, что создает необходимость в очистке окружающей среды. Адсорбция является финансово-эффективным, хорошо изученным и обратимым способом для выделения металлов, что обуславливает популярность применения сорбции как способа очистки сточных вод. Кремнезем, являясь эффективным сорбентом, уже нашел свое применение в водоочистке. Однако, малое количество функциональных групп на его поверхности делает его потенциал нераскрытым. Углеродные точки (УТ) также активно применяются как сорбенты, но имеют противоположную кремнезему проблему – сложность сепарации от воды при наличии огромного количества функциональных групп. Синтез УТ на поверхности кремнезема способен одновременно раскрыть сорбционный потенциал обоих материалов [1]. Гибридный наносорбент, модифицированный углеродными точками, был получен с помощью гидротермального синтеза из модифицированного аминогруппами кремнезема. На его поверхности был проведен прямой синтез углеродных точек. Полученный сорбент продемонстрировал высокую сорбционную способность по ионам Ni^{2+} на уровне 250 мг/г показала, что полученный сорбент имеет сложную мезопористую пенообразную структуру. Кроме того, была также проявлена селективность к Ni^{2+} , что позволяет применять данный материал не только для водоочистки, но также и для потенциального разделения кобальт-никелевых пар в гидрометаллургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда ИТМО НИОКТР (№ 42405)

Список литературы

[1] Podkolodnaya, Y.A.; Kokorin etc.// Luminescent Composite Carbon/SiO2 Structures: Synthesis and Applications. Biosensors 2022, 12, 392.

Исследование сорбционной способности оксида графена, модифицированного магнитными наночастицами

Ибрагимова В.Р.[1,2], Иони Ю.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия*
E-mail: vika.ibragimova.2002@bk.ru

За последние годы наблюдается рост научных публикаций в области изучения углеродсодержащих сорбентов, что обусловлено их уникальной структурой (развитой площадью поверхности, различным типом пор, наличием активных поверхностных групп и т.д.). Оксид графена представляет собой монослой атомов углерода, находящихся в sp^2- и sp^3- гибридизированном состоянии, покрытый большим количеством кислородсодержащих групп. Уже было показано, что данный материал обладает различной морфологией и сорбционными свойствами в зависимости от содержания кислорода [1].

Возможность проведения рецикла в процессе сорбции является одним из наиболее важных вопросов. Использование ферромагнитных наночастиц способно решить обозначенную проблему за счет облегчения введения/выведения сорбентов из растворов, повысить эффективность сорбции, уменьшить время поглощения и расширить спектр органических веществ [2].

В данной работе изучен процесс модификации поверхности переокисленного оксида графена, синтезированного из синтетического графита, наночастицами магнетита методом соосаждения. Образец композита охарактеризован комплексом методов физико-химического анализа. Полученный композит апробирован в модельной сорбции катионного красителя метиленового голубого.

Согласно результатам УФ-спектроскопии, полное удаление органического красителя происходит менее чем за 10 минут. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности поверхностной модификации оксида графена магнитными наночастицами, а также об увеличении сорбционной способности, что может открыть пути для получения коммерчески доступного прототипа материала для водоочистки.

Список литературы

[1] Ioni Y., Ibragimova V., Sapkov I., Dimiev A.M. // Diamond & Related Materials. 2024. V. 149. 111550.
[2] Lingamdinne L. P., Koduru J. R., Karri R. R. //Journal of environmental management. 2019. V. 231. PP. 622-634.

Исследование возможностей применения электролитно-плазменных разрядов в современных научных и технических задачах

Иванов В.Р., Крючков А.И., Петрова Д.А., Пальмин Н.В., Рябков Е.Д.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: ivarointime@yandex.ru

Электролитно-плазменные разряды представляют собой уникальный физико-химический феномен, который активно изучается в различных областях науки и техники. Их применение открывает новые перспективы для решения сложных задач в таких сферах, как материаловедение, экология и химия.

Одной из ключевых сфер применения катодных электролитно-плазменных разрядов является полировка металлов. Кроме того, модификация поверхности с использованием таких разрядов способствует изменению её структуры, что может повысить износостойкость и другие эксплуатационные характеристики [1].

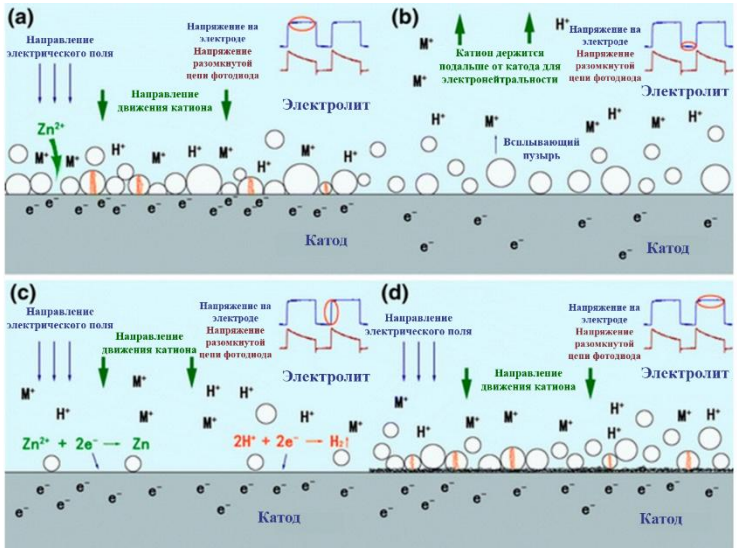


Рис. 1. Процесс электролитно-плазменного нанесения покрытия: (a) Этап высокого уровня предыдущего импульса; (b) Этап низкого уровня предыдущего импульса; (c) Этап повышения следующего импульса; (d) этап высокого уровня следующего импульса

Технология также активно применяется для нанесения коррозионностойких слоев, что особенно актуально в условиях агрессивных сред, таких как морская вода или химическая промышленность.

Таким образом, электролитно-плазменные разряды обладают значительным потенциалом, открывая широкие возможности для развития технологий, направленных на повышение эффективности процессов и улучшение качества материалов и среды.

Список литературы

[1] Lu S. et al. Review of Cathode Plasma Electrolysis Treatment: Progress, Applications, and Advancements in Metal Coating Preparation //Materials. – 2024. – Т. 17. – №. 16. – С. 3929.

Влияние условий хранения катодных материалов типа NCM811+ на их физико-химические и электрохимические характеристики

Иванова Е.А.[1], Богатырев Д.М.[1], Косов Я.И.[1], Олязаев А.Э.[2], Яфарова Л.В.[1]
[1]*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*
[2]*АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Мурманская область, Россия*
E-mail: IvanovaElAn@nornik.ru

Катодные материалы типа $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ с высоким содержанием никеля ((1-x-y)≥0.8) становятся все более востребованными материалами для использования в литий-ионных аккумуляторах. Несмотря на известные преимущества, одним из существенных недостатков данных материалов является их деградация и ухудшение электрохимических характеристик при хранении на воздухе или/и среде, содержащей воду и углекислый газ. Поэтому всесторонний анализ влияния условий хранения и исследование способов регенерации материала является актуальной задачей при переходе к крупнотоннажному и серийному производству прекурсоров (PCAM) и катодных материалов (CAM).

В данной работе проведены исследования влияния условий хранения (атмосфера, длительность и др.) PCAM и CAM, синтезированных в ООО «Институт Гипроникель» на физико-химические и электрохимические характеристики. Полученные материалы исследованы методами ICP, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, кислотно-основного титрования, титрования по Карлу Фишеру и др.

В рамках проведенных исследований установлено, что контакт с атмосферным воздухом PCAM отрицательно влияет на электрохимические характеристики материала в связи с образованием на поверхности примесных фаз, которые в дальнейшем препятствуют внедрению ионов лития в структуру в ходе высокотемпературного обжига, при этом, степень ухудшения характеристик коррелирует с длительностью контакта материала со средой. При исследовании CAM, полученных из свежеприготовленных PCAM, установлено, что при хранении на воздухе происходит ухудшение электрохимических характеристик, при этом наблюдается четкая зависимость между содержанием образующегося карбоната лития и электрохимическими характеристиками. В ходе проведенных работ подтверждена эффективная методика и определены условия регенерации катодных материалов, потерявших востребованный уровень электрохимических характеристик, до начального уровня.

Окисление *пара*-трет-бутил-*втор*-бутилбензола до гидропероксида

Изотова С.Е., Баёв Е.И., Курганова Е.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: reborn38829@mail.ru

Процесс окисления широко применим для получения кислородсодержащих соединений. В промышленном синтезе особое значение имеет гидропероксидный метод, основанный на жидкофазном аэробном окислении ароматических углеводородов до их гидропероксидов и последующем кислотном разложении последних. Изначально метод стал применяться в кумольной технологии для получения фенола и ацетона [1].

Однако рост потребности в других фенолах и кетонах побудил исследователей модернизировать гидропероксидный метод. Важно отметить, что показатели процесса окисления непосредственно влияют на следующую технологическую стадию – кислотное разложение [1]. Поэтому в данной работе изучен процесс окисления *пара*-трет-бутил-*втор*-бутилбензола (ПТБВББ) при различных температурах и времени реакции.

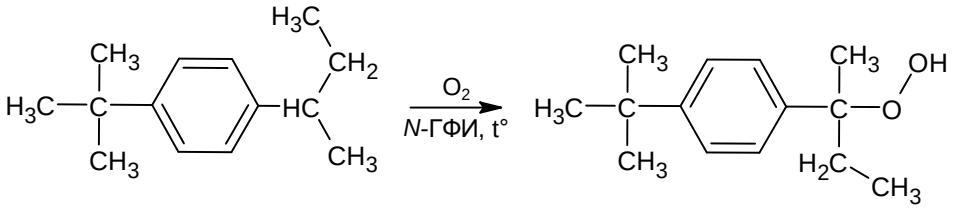


Рис. 1. Схема процесса окисления ПТБВББ.

В присутствии *N*-гидроксифталимида, температуре 140 °С, времени реакции 120 минут удаётся накопить 24 % гидропероксида ПТБВББ.

Кислотное разложение гидропероксида ПТБВББ приводит к образованию *пара*-трет-бутилфенола (ПТБФ) и метилэтилкетона (МЭК). ПТБФ – алкилфенол, применяемый для получения каликсаренов, в биохимии – в качестве соединений-аналогов ферментов [2]. Метилэтилкетон используется для депарафинизации топлив, а также в производстве лакокрасочной продукции, покрытий и антисептиков. Кроме того, в России МЭК производится в не покрывающем спрос количестве, что повышает актуальность исследования окисления ПТБВББ до гидропероксида.

Список литературы

[1] Закошанский В.М. Фенол и ацетон. Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций // СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. С. 21-39.
[2] Курганова Е.А., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. // Neftegaz.RU. 2023. № 5. С. 90-95.

Конверсия биоэтанола в высокооктановые компоненты моторных топлив в присутствии биметаллических Ni-Co-содержащих цеолитов типа ZSM-5

Мамедов Э.С.[2], Иманова А.З.[1], Ахмедова Н.Ф.[1], Мамедов С.Э.[1]
[1]*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*
[2]*Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан*
E-mail: nargizakhmedova19@gmail.com

Разработка процессов и катализаторов для получения олефинов C_2-C_4, ароматических углеводородов C_6-C_8 высокооктановых компонентов с целью получения экологически чистых моторного топлива из возобновляемого сырья является актуальной стратегической задачей. В последние годы особое внимание исследователей привлекает использование в качестве возобновляемого сырья этанола, получаемого из биомассы.

Наиболее перспективными катализаторами превращения биоэтанола в продукты нефтехимии оказались высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5. Модифицирование цеолита ZSM-5P, Fe, Ga, In, Zr и лантаноидами (Ln) приводит, в основном, к увеличению выхода олефинов C_2-C_4 и углеводородов бензинового ряда. Высокое октановое число катализата достигается в основном за счет высокого содержания ароматических углеводородов. Для получения экологически чистого моторного топлива необходимо уменьшения в нем содержания ароматических углеводородов (не более 30 об.%), что может быть достигнуто увеличением изомеризующей активности катализатора.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации кобальта и никеля в составе цеолита ZSM-5 на его изомеризующие и ароматизирующие свойства в процессе конверсии биоэтанола.

Опыты проводили в интервале температур 300-450 ^{0}C в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (3.0 см^3). Объёмная скорость подачи сырья – 2 ч$^{-1}$. Установлено, что концентрация кобальта, никеля и температуры реакции играют определяющую роль в его селективности по продуктам и каталитической активности. На исследуемых образцах наибольшая изомеризующая активность достигается в интервале температур 300-450 ^{0}C.

Наибольшая изомеризующая селективность достигается на катализаторе 2%Co-HZSM-5 (41,6-42,8%). Увеличение температуры реакции выше 350^{0}C и содержания кобальта до 3,0 мас.% способствует, в основном, росту ароматизирующей селективности. Модифицирование катализатора 2% Co-HZSM-5 никелем в количестве 0,5-1,0 мас.% улучшает его изомеризующую селективность. Селективность по продуктам изомеризации C_5-C_8 достигает до 48,6%. Модифицирование монометаллического катализатора никелем снижает также содержание бензола в жидком продукте.

Таким образом, биметаллический катализатор 1%Ni2%Co-HZSM-5 в интервале температур 300-350 ^{0}C демонстрирует высокую изомеризующую селективность и обеспечивает высокое октановое число (102-110 по исследовательскому методу).

Коррозионное поведение сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в различных структурных состояниях в растворе кислот

Исхакова Э.И.[1,2], Чуракова А.А.[1,2]
[1]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*
E-mail: elmira.iskhakova.74@mail.ru

Нитинол – это сплав с памятью формы, который характеризуется способностью восстанавливаться после значительной деформации и возвращаться к предварительно подготовленной форме при нагревании выше температуры превращения [1]. Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине (в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов) и технике. Это стимулировало широкие исследования коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. В качестве материала исследования был выбран сплав $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$. Сплав имеет ОЦК решетку, упорядоченную по типу B2 и фазу, обогащенную никелем Ti_2Ni_3, с крупнозернистой структурой. Для получения крупнозернистой структуры проводили закалку сплава в воду с последующими отжигами при температуре 430 ℃ 1 час, 3 часа и 10 часов. Исследование коррозионного поведения проводились гравиметрическим методом, образцы выдерживались в серной кислоте (H_2SO_4) различной концентрации (1М и 3М) в течение месяца. Коррозионный процесс протекал во всех растворах с частичным или полным растворением образцов. В 3М серной кислоте примерно на 11-12 сутки образцы теряли 80 % своей массы. Наилучшие свойства проявил сплав $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ после отжига при температуре 430 ℃ в течение 3 часов (рис. 1).

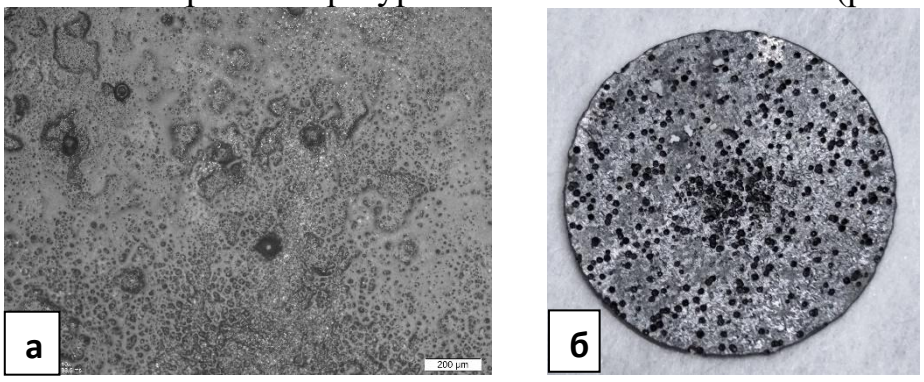


Рис. 1. Структура сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ после отжига при температуре 430 ℃ в течение 3 часов, после выдержки в 3М серной кислоте: а) 1 сутки; б) 11 сутки

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № № 22-73-00289, https://rscf.ru/project/22-73-00289/).

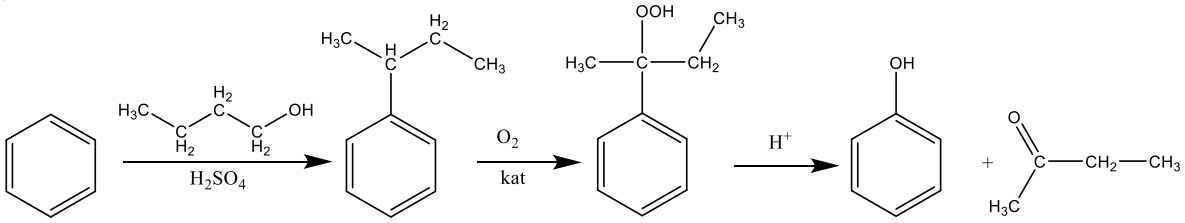
Список литературы

[1] Sanders JO, Sanders AE, More R, et al. A preliminary investigation of shape memory alloys in the surgical correction of scoliosis. Spine (Phila Pa 1976) 1993 18:1640-6.

Аэробное жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола до гидропероксида

Кабанова В.С., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kabanovavs@ystu.ru

Аэробное жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов является ключевой стадией гидропероксидного способа получения фенола и его алкильных производных совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда. Одним из примеров такой технологии является гидропероксидный способ получения совместно с фенолом метилэтилкетона – коммерчески важного промышленного растворителя, широко используемого в производстве полимерных и лакокрасочных материалов, синтетической кожи, клея и магнитных лент. Разрабатываемый метод получения данного соединения основывается на аэробном жидкофазном окислении *втор*-бутилбензола до гидропероксида, подвергаемого сернокислотному разложению до целевого продукта:



Именно от эффективности протекания стадии аэробного окисления *втор*-бутилбензола зависит экономика всего процесса в целом. Исследованы закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до его гидропероксида в присутствии инициаторов, органических катализаторов, а также в отсутствие каких-либо добавок. Установлено, что самопроизвольное и инициированное окисление *втор*-бутилбензола протекает крайне медленно (за 1 час реакции удается накопить не более 2 мас. % гидропероксида). Интенсификация изучаемого процесса становится возможной за счет использования эффективного органического катализатора *N*-гидроксифталимида: в его присутствии удается окислить *втор*-бутилбензол до конверсии 35-40 % за 40-50 мин реакции при селективности образования его гидропероксида свыше 95 %, что в значительной степени превышает показатели инициированного окисления данного углеводорода. Определена возможность повторного использования *N*-гидроксифталимида как катализатора процесса окисления в течение, как минимум, 5 циклов с сохранением высоких показателей процесса. Обоснована роль данного соединения в качестве катализатора в процессе окисления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Ярославской области в рамках научного проекта № 4НП/2024.

Композиции на основе блок-сополимера хитозана с поливинилпирролидоном и наночастиц золота и TiO_2, способные к генерации активных форм кислорода

Калинина О.Ю.[1], Зуев Д.Н.[1], Саломатина Е.В.[1], Елагин В.В.[2], Смирнова Л.А.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kalinina.o1@yandex.ru

Разработка препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ) – одна из актуальных задач развития современных методов лечения онкологических заболеваний. ФДТ – это терапия, в которой для разрушения опухолевых клеток используют активные формы кислорода (АФК), образующиеся при действии света на фотосенсибилизаторы. Эффективными фотосенсибилизаторами и носителями лекарственных препаратов являются наночастицы (НЧ) металлов: Au, Pt, Pd, TiO_2. Их применение в биомедицинских целях требует использования биосовместимых и нетоксичных стабилизаторов. Перспективным в этом отношении является хитозан (ХТЗ), благодаря биосовместимости, гипоаллергенности, хелатообразующей способности, однако необходима его модификация для растворимости при нейтральных значениях pH среды. Кандидатом для решения этой проблемы является водорастворимый поливинилпирролдон (ПВП), который одобрен для использования в фармацевтической промышленности. Цель работы - синтез композиций, способных генерировать АФК, на основе НЧ TiO_2, легированных НЧ золота, стабилизированных водорастворимым сополимером ХТЗ и ПВП; изучение размерных характеристик НЧ. Блок-сополимеры (БСП) ХТЗ и ПВП с различным соотношением блоков от 1:1 до 1:5 получены при ультразвуковом воздействии на водные растворы смесей гомополимеров. Образование БСП доказано методами ИК-спектроскопии, ГПХ и ДСК. НЧ Au в растворах БСП формировались при восстановлении $HAuCl_4$, что доказано методом УФ – спектроскопии. Методом ДЛС установлено влияние условий синтеза НЧ Au на их размерные характеристики. Впервые показано, что при формировании НЧ Au в растворах БСП происходит сжатие клубков их макромолекул. Доказана возможность управления размерами НЧ Au от 10 до 80 нм. Отработаны условия получения НЧ TiO_2 и их легирования НЧ Au в растворах БСП. Композиция способна к генерированию АФК при световом воздействии, что доказано в опытах с использованием сенсора, чувствительного к синглетному кислороду (Singlet Oxygen Sensor Green) при световом воздействии и дополнительно при разложении метилового оранжевого при УФ – облучении. Полученная композиция перспективна для разработки материалов для ФДТ опухолевых клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-74-10069.

Разработка технологии получения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта

Канашин А.С., Красных Е.Л., Фетисов Д.А.
Самарский государственный технический университет,
Самара, Россия
E-mail: rrr8099@gmail.com

Фенольные антиоксиданты – малотоксичные соединения на основе замещенных экранированных фенолов, эффективные в борьбе с процессом термоокислительной деструкции. [1] В России единственным крупным производителем фенольных антиоксидантов является АО «СНХЗ». Продукция данного предприятия представлена антиоксидантами первого поколения, при этом предприятием производится Агидол-0, являющийся исходным соединением для производства соединений с более сложной структурой. [2]

Для производства сложных структур, способных выступить в качестве конкурентов для зарубежных аналогов, необходимо получить пространственно-затрудненный фенол с реакционноспособными функциональными группами. [3] Одним из таких соединений является 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензиловый спирт, который может вступать, например, в реакцию этерификации с карбоновыми кислотами.

Опубликованные ранее методики не позволяли получать целевое соединение с высокой степенью конверсии при продолжительности синтеза от 4 часов. Разработанная методика позволила сократить время синтеза до нескольких десятков минут, при этом удалось свести к минимуму димеризацию с образованием 4,4-метиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола). [4]

На основе полученных в лаборатории данных составлена принципиальная технологическая схема промышленной установки получения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта.

Список литературы

[1] Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н. // Химия и технология продуктов тонкого органического синтеза: учебное пособие. 2013. Казань: Изд-во КНИТУ. 268 с.
[2] Платонова К.Ю., Исхакова Д.Д. // АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ-2018. 2018. Казань: Изд-во КНИТУ. 182 с.
[3] Mayer J., Metzsch-Zilligen E., Pfaendner R. // Polymer Degradation and Stability. 2022. V. 200. P. 109954.
[4] Фетисов Д.А., Красных Е.Л., Соколов А.Б. *и др.* // RU 2828573 C1. 2024.

Износостойкие полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов

Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А., Лазарева Н.Н.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
E-mail: kapitonova-kirillina@mail.ru

Разработка полимер-силикатных композитов является перспективным направлением полимерного материаловедения благодаря возможности получения материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Среди конструкционных полимеров политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из перспективных материалов, благодаря низкому коэффициенту трения, химической стойкости, неизменности функциональных свойств в широком диапазоне температур. Привлекательность слоистых силикатов в качестве модификаторов ПТФЭ заключается в возможности создания триботехнических материалов, характеризуемых многократно повышенной износостойкостью при сохранении деформационно-прочностных свойств на уровне исходного ПТФЭ. В связи с этим разработка технологий и способов переработки, способствующих созданию износостойких полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ и слоистых силикатов, представляет большой практический интерес.

В работе представлены результаты физико-механических и трибологических испытаний композитов на основе ПТФЭ, содержащих слоистые силикаты (серпентин, флогопит, каолинит), а также результаты исследований методом рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии.

Результаты показали, что износостойкость композитов, содержащих слоистые силикаты увеличивается до 1100 раз относительно ненаполненного ПТФЭ, коэффициент трения составляет от 0,21 до 0,33. Физико-механические показатели при этом сохраняются на достаточно высоком уровне. Исследования структуры ПКМ показали, что износостойкость повышается благодаря образованию вторичной структуры на поверхности трения композитов вследствие участия частиц наполнителей, продуктов трибораспада ПТФЭ и окружающей среды в процессах трения. Различия в структуре и составе силикатов также оказывают влияние на характеристики получаемых материалов. Методами ИКС и РФЭС зарегистрировано образование новых связей, соответствующих карбоксильным группам и фторидам металлов, выступающих конечными продуктами трибоокисления и ингибирующими окислительный процесс. В конечном итоге образуется прочная, износостойкая структура поверхности трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № FSRG-2024-0004).

Влияние высокоэнтропийных оксидов на механические свойства алюмоматричного композиционного материала

Капланская Л.Ю., Нарзуллоев У.У., Барилюк Д.В., Матвеев А.Т., Штанский Д.В.

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Россия

E-mail: luda.kaplanskaja@gmail.com

Новым направлением в области создания алюмоматричных композиционных материалов (АМК) является армирование алюминиевых матриц частицами высокоэнтропийных оксидов (ВЭО). ВЭО представляют собой новый класс энтропийно-стабилизированных оксидов, содержащих пять или более основных катионов металлов и имеющих однофазную кристаллическую структуру. Подобное сложное строение обусловливает высокие показатели механических и трибологических свойств за счет высокой энтропии смешения, которая обеспечивает повышенную химическую и термическую стабильность фазового состава и структурного состояния. Это позволяет рассматривать ВЭО, как перспективную дисперсную систему для дисперсно-упрочненных АМК. Однако, на сегодняшний день исследования в области АМК, армированных ВЭО, ограничены несколькими работами. Целью данной работы является изучение влияния наночастиц ВЭО на механические свойства АМК.

АМК с наночастицами ВЭО были получены методом высокоэнергетического шарового размола (ВШР) с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС). Исследовано влияние содержания ВЭО (0, 1, 3 и 5 масс. %) и параметров ВШР на микроструктуру и механические свойства АМК. Установлено, что с увеличением содержания ВЭО наблюдается повышение микротвердости на 73% (при 5 масс. % ВЭО). Наибольшее повышение механических свойств при комнатной температуре наблюдается в материале с 3 масс. % ВЭО; увеличение прочности на растяжение, сжатие и изгиб составило 69%, 49% и 86%, соответственно.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FSME-2023-0004.

Синтез и исследование свойств функционально-градиентного материала для создания костных имплантов

Капустина О.В.[1], Белов А.А.[1], Колодезников Э.С.[1], Зернов Я.Г.[1], Писарев С.М.[1]
[1] *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Росиия*
E-mail:kapustina.ov@mail.ru

Травмы и инфекции костной ткани могут приводить к возникновению значительных дефектов, требующих заполнения. В настоящее время одним из наиболее применяемых материалов для создания имплантов является сплав на основе титана (Ti–6Al–4V), который обладает высокой биосовместимостью. Однако, сплавы на основе титана, во-первых, не могут адгезивно взаимодействовать с нативной костной тканью, а во-вторых, имеют отличный от кости модуль упругости, поэтому актуализируется создание градиентных материалов на основе этих сплавов.

Для повышения способности к связыванию кости с титановыми (Ti–6Al–4V) искусственными имплантатами используется гидроксиапатит кальция (ГАП), который за счет качественного и структурного сходства с костной тканью, обладает высокой биосовместимостью и способностью к остеогенезу [1].

Таким образом, целью данной работы является создание импланта на основе титанового сплава с покрытием, содержащим гидроксиапатит кальция, методом искрового плазменного спекания.

Метод получения керамики заключается в синтезе ГАП методом осаждения из раствора с последующей гидротермальной обработкой при 180 °С в течение 6 ч, смешивании с диоксидом титана в шаровой мельнице и напеканием на титановый сплав при помощи искрового плазменного спекания.

Согласно рентгенофазовому анализу полученного исходного материала (рис. 1), синтез в гидротермальных условиях позволяет получить чистую фазу гидроксиапатита кальция.

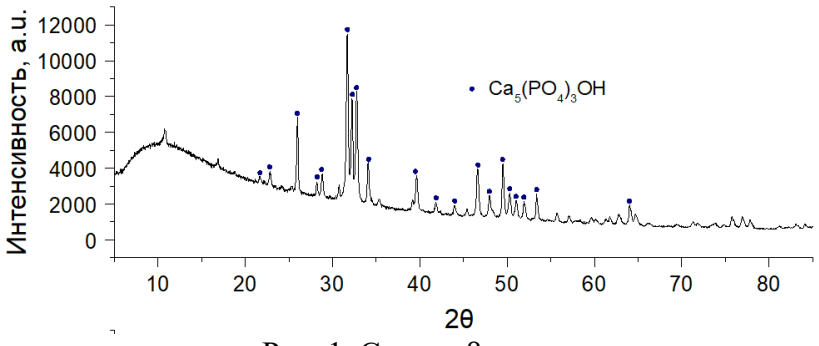


Рис. 1. Спектр β-частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00215).

Список литературы

[1] М. Нагентрау, А.Л. Мохд Тоби, С. Джамиан, Ю. Оцука, Р. Хуссин /Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2021. Article number 104657.

Иммобилизация квантовых точек на модифицированных трековых мембранах для применения в иммунохроматографии

Капцов Т.Б.[1,2], Сидоров Е.А. [1], Новикова С.А. [1], Фадейкина И.Н. [1,2]
[1]*Государственный университет Дубна, Дубна, Россия*
[2]*Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
E-mail: t.kaptsov@yandex.ru

Иммунохроматография (ИХА) – это аналитический метод, основанный на специфическом взаимодействии антител с антигенами для быстрого обнаружения целевых веществ в биологических жидкостях. Основной материал мембран в ИХА – нитроцеллюлоза (НЦ), однако, НЦ создаёт высокий уровень фоновой флуоресценции в видимой области, которое оказывает мешающее влияние на результат анализа [1]. В работе рассматриваются трековые мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) плёнки с заданными размерами и формами пор, которые обладают низким уровнем фоновой флуоресценции. ТМ дополнительно могут быть модифицированы для связывания с целевыми веществами в ИХА.

В работе использовались КТ CdTe-CdS-ZnS, покрытые стабилизирующим лигандом, меркаптопропионовой кислотой (MPA). ТМ ПЭТФ модифицировали водным раствором полиэтиленимина (PEI) и 3-аминопропил-3-этоксисилана (APTES). Иммобилизацию КТ на ТМ проводили с помощью фильтрации 300 мкл водного раствора КТ. Результаты исследований люминесценции образцов с КТ и растровой электронной микроскопии (РЭМ) представлены на рис.1.

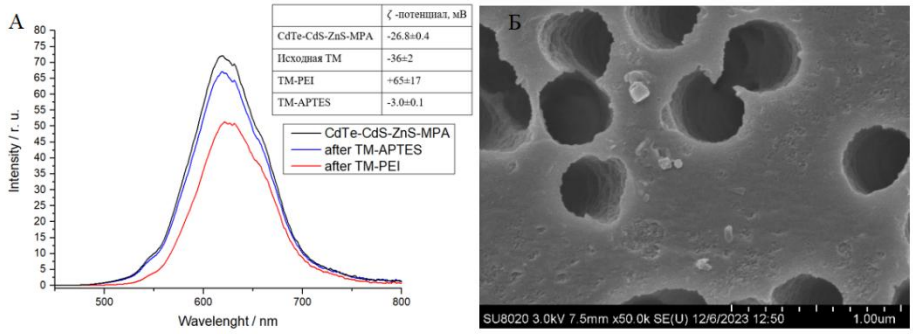


Рис. 1. Уменьшение спектра люминесценции КТ после пропускания через модифицированные ПЕИ и АПТЭС ТМ и немодифицированную ТМ (А); Микрофотография РЭМ ТМ с осажденными КТ (Б)

В ходе исследования было обнаружено, что модифицированные ТМ не оказывают мешающего влияния на флуоресценцию КТ.

Список литературы

[1] Новикова С.А. и д.р. Флуоресцентный ридер для иммунохроматографического анализа. В сборнике: Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем. Под общей редакцией П.П. Гладышева. Дубна, 2021. С. 113-120.

Пробоподготока фторидных систем при определении кислорода методом восстановительного плавления. Уравнение Демонда-Хальфердаля и константа пробоотбора

Карташова Е.С.[1], Данилов Д.А.[1]
[1]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия*
E-mail: k543lena5@yandex.ru

Пробоподготовка – важный этап при установлении состава объекта анализа и представляет собой совокупность операций по переводу аналита в форму удобную для измерения аналитического сигнала. Данная работа проводилась с целью исследования влияния пробоподготовки солей на определение содержания кислорода методом восстановительного плавления. В методе восстановительного плавления порошкообразные, предварительно измельченные и гомогенизированные материалы упаковывают в контейнеры (капсулы) из: олова, никеля, графита. Реже применяют прессование.

Объектом анализа в данной работе является фторид лития (LiF). LiF – дисперсный материал, характеризующийся неоднородностью по гранулометрическому и количественному составу. Эта неоднородность вносит свой вклад в погрешность определения кислорода в основном на стадии пробоподготовки.

Суть метода восстановительного плавления заключается в высокотемпературном извлечение газообразующих примесей под действием углерода с конверсией кислорода в монооксид углерода. Выделившаяся газовая смесь транспортируется в ИК-детектор потоком газа-носителя (аргон, гелий). Для реализации метода применялась система определения газообразующих примесей Horiba EMGA620W/C.

По результатам экспериментов определен гранулометрический состав фторида лития с применением набора лабораторных сит, рассчитаны константы пробоотбора (K_S). Для рассчитанных K_S и $S_{отн}$=5 % были определены надежные массы проб. Коэффициенты в уравнении Демонда-Хальфердаля для фторида лития определены графическим методом.

Влияние температуры охлаждающей воды на скорость роста и показатель преломления тонких пленок TiO_2 при их синтезе методом PEALD

Коваленко В.В., Амбарцумов М.Г., Чапура О.М.
Северо-Кавказский Федеральный Университет, Ставрополь, Россия
E-mail: slavik.koval3355@yandex.ru

Пленки диоксида титана (TiO_2) – это полупроводниковый химически стабильный материал, обладающий коррозионной стойкостью, высокими шириной запрещенной зоны и удельным электрическим сопротивлением, биосовместимостью, фотокаталитической активностью. Это позволяет использовать их в качестве пассивирующих и защитных покрытий, а также при изготовлении функциональных нанокомпозитных гетероструктур и солнечных элементов.

Пленки TiO_2 были получены методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) с использованием $TiCl_4$ и O_2 в качестве исходных компонентов. Один цикл процесса состоял из четырех последовательных стадий: 1) подача $TiCl_4$ (0,05 – 0,5 сек), 2) продувка реактора после $TiCl_4$ (10 сек), 3) плазменная экспозиция (15 сек), 4) продувка после плазменной экспозиции (20 сек). При этом температура охлаждающей воды ($T_{вода}$) устанавливалась 16 °C и 21 °C. Более подробно с условиями синтеза можно ознакомиться в работе [1].

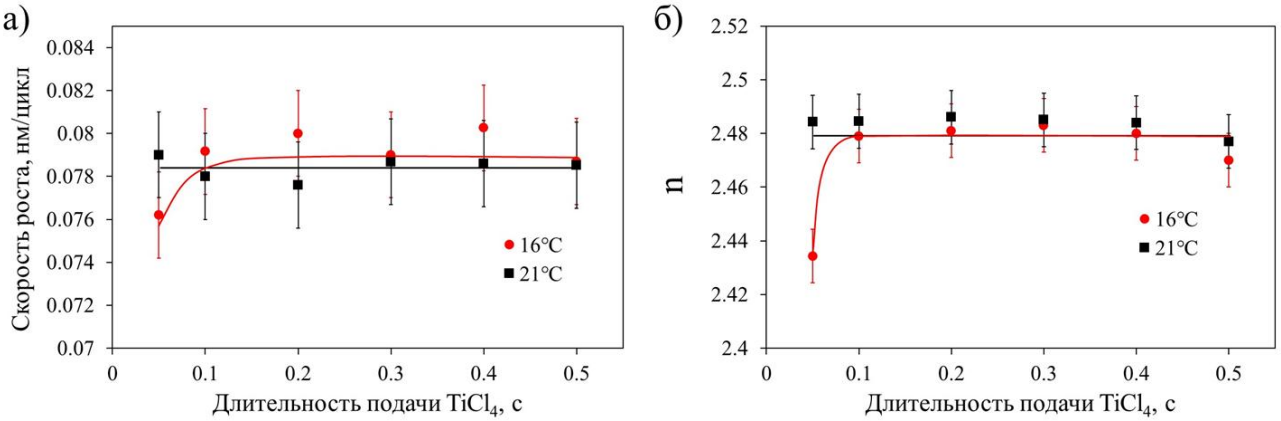


Рис. 1. Зависимости скорости роста пленок диоксида титана (а) и показателя преломления (б) от длительности подачи $TiCl_4$.

Как видно из рисунка 1а, снижение скорости роста при $\tau(TiCl_4) = 0,05$ сек и при $T_{вода} = 16$ ℃ указывает на то, что при более низкой температуре охлаждающей воды выбранной длительности подачи первого прекурсора было недостаточно для насыщения поверхности подложки реакционно способными радикалами $TiCl_n$ ($1 \leq n \leq 3$) для формирования однородного и равномерного покрытия диоксида титана. Кроме того, полученные в этих условиях синтеза пленки TiO_2 были менее оптически плотные (рисунок 1б).

Список литературы

[1] Ambartsumov M.G., Chapura O.M., Tarala V.A. // Applied Surface Science. 2024. Vol. 672. 160822

Влияние состава связующего на истираемость композиционного полировального материала

Кожевникова О.В., Асметков И.Д., Бокова Е.С., Дедов А.В.
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
E-mail: efgenikum@gmail.com

Композиционные полировальные материалы (КПМ), полученные пропиткой нетканых иглопробивных полотен находят широкое применение в качестве полировальных дисков для обработки различных поверхностей стекол, керамики, полупроводниковых пластин и др. Одним из основных параметров, определяющих продолжительность обработки, является истираемость полирующего материала.

Целью работы – исследование влияние степени пропитки нетканого иглопробивного полотна из полиацетальных волокон линейной плотности 0,33 текс водными дисперсиями анионного стабилизированного алифатического полиуретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с концентрацией полиуретана 38±2 % % и анионного стабилизированного ароматического полиуретана марки Аквапол-11 (ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир) с концентрацией полиуретана 40±2 % на истираемость КПМ.В ранее проведенных нами работах установлено, что зависимости уменьшения массы образцов от продолжительности действия абразива имеют линейный вид, что позволяет определить скорость истирания (w, кг/(ч×м^2)), которая нелинейно зависит от степени пропитки (C_M, масса полимера к массе полотна) (рис.1)

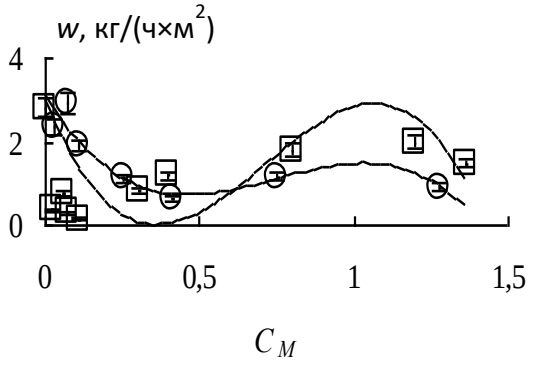


Рис 1. Зависимости скорости истирания от степени пропитки полотна дисперсиями IMPRANIL DL 1380 (1) и Аквапол-11 (2)

При степени пропитки менее 0,5 происходит фиксация волокон полимерным связующим с трансформацией когезионного взаимодействия между волокнами в адгезионное через полимер. При степени пропитки от 0,5 до 1,0 между волокнами появляются свободное связующее, которое легко извлекается из КПМ, что вызывает рост скорости истирания. При степени пропитки более 1,0 возникает структура типа «сетка» в «сетке», что ведет к снижению потери массы КПМ.

Влияние борсодержащей добавки на свойства кварцевой керамики

Конкина К.А.[1,2], Маслова Е.В. [2], Перкин Ю.А. [1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия*
E-mail: konkina.ks@mail.ru

Наличие пористости в керамических изделиях ограничивает области применения [1]. Введение добавки является перспективным способом улучшить спекаемость кварцевой керамики и приблизить открытую пористость к нулю. Для исключения кристаллизации при обжиге вводится бескислородный борсодержащий активатор, окисляющийся до оксида при температуре до 1000°С и перемещающий частицы за счет хороших смазочных свойств.

В данной работе было исследовано влияние концентрации вводимой добавки нитрида бора (0,0 - 0,9 мас.%) и температуры обжига (1125-11250 °С) на пористость получаемой керамики (Рис.1)

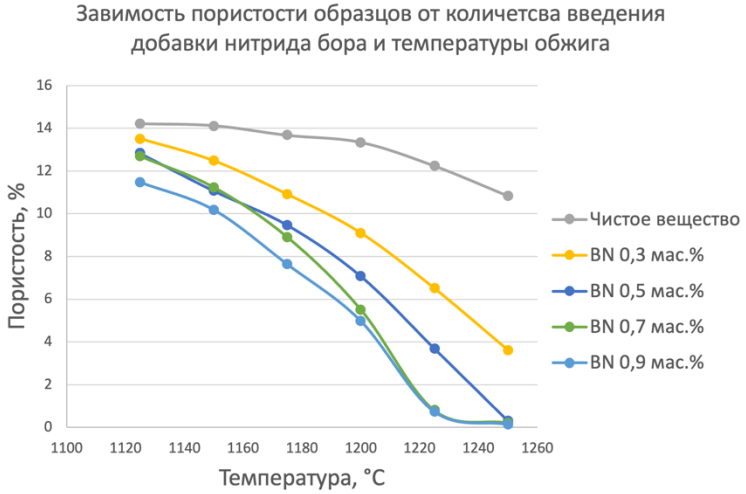


Рисунок 1. Влияние различных факторов на пористость заготовок из кварцевой керамики

Установлено, что порошок BN следует добавлять в количестве менее 1 мас.%, для получения значений пористости приближенных к нулю. По результатам РФА в материале отсутствуют следы кристаболита, а данные СЭМ подтверждают плотноспекшуюся структуру после термообработки.

Список литературы

[1] Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Каменская Т.П., Суслова М.А., Ипатова Н.И. Способ изготовления антенного обтекателя из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. Патент на изобретение RU 2326094 C1, 10.06.2008. Заявка № 2006134797/03 от 02.10.2006.

Возможность контролирования времени набухания пакерной манжеты при помощи водорастворимого эластомерного слоя

Коробейников Г.В.
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия
E-mail: georgii_kor@vstu.ru

При установке пакера на глубокие участки скважины известна проблема преждевременного набухания материала манжеты и, как следствие, закупорки скважины. В идеальных условиях, эластомер должен начинать набухать спустя 24-48 часов после контакта с водоносными горизонтами. Попытка с помощью модификации рецептуры пролонгировать индукционный период набухания может привести к недостаточной герметизации межпластовых перетоков, что негативно скажется на дебите углеводородного сырья.

Одним из возможных вариантов решения проблемы может стать защитный резиновый слой для манжеты, главным свойством которого должна быть его растворимость в пластовых флюидах, такие как вода и водно-солевые растворы различной концентрации. Согласно существующим патентам рецептура такой эластомерной композиции должна базироваться на уретановом каучуке с водорастворимой добавкой.

Альтернативой ранее предложенным рецептурам может стать материал на основе вальцуемого уретанового каучука и хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ). Принцип выбора ХСПЭ был обусловлен его высокой масло- и бензостойкостью, а также хорошей совместимостью с синтетическими каучуками. Данную смесь изготавливали на высокоскоростном микросмесителе типа «Брабендер», после чего вулканизовали на гидравлическом прессе при температуре 150 °С с использованием серной вулканизующей системы. Для оценки времени растворения производилась экспозиция материала при комнатной и повышенной температурах в воде согласно ГОСТ 9.030-74. В качестве объекта сравнения использовалась классическая эластомерная композиция для пакерных манжет на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука и водонабухающей добавки Na-карбоксиметилцеллюлозы.

Исследование набухания и растворения полученных резин показали, что образцы начинали растворяться спустя 35 часов после начала экспозиции в среде активации при температуре 23±2 °С и 28 часов при температуре 60 °С. Процесс растворения выражался потерей массы образца и визуальным разрушением структуры материала. На основе данных, полученных при исследовании свойств описанной композиции можно отметить потенциал подобных композиций для создания защитных слоев уплотнительных элементов пакерных устройств нефтегазодобычи.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 7/638-24.

Жидкофазное окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона в присутствии *N*-гидроксифталимида и ацетата кобальта

Косицына А.В., Смурова А.А., Мальцева А.М., Курганова Е.А., Фролов А.С.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kositsynanastya03@gmail.com

Циклогексанон является крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза и находит свое применение в производстве капролактама, различных полимерных волокон, а также в других важных отраслях химической промышленности. Циклогексанол применяется в органическом синтезе, в производстве пластификаторов, как реагент при флотации сильвинитовой руды, как растворитель. С каждым годом возрастает потребность в данных соединениях.

Основным методом получения циклогексанола и циклогексанона как у нас в стране, так и за рубежом является аэробное окисление циклогексана. Этот метод отличается ярко выраженными недостатками: конверсия циклогексана не превышает 4-5 %, а селективность его образования 70 %. Окисление циклогексана проводят кислородом воздуха при температуре 150-170 ℃. В качестве катализаторов используют соли (нафтенаты, стеараты, ацетаты) металлов переменной валентности (кобальта, марганца, меди и др.).

Несмотря на имеющиеся недостатки, данный процесс является ведущим методом получения циклогексанона и циклогексанола. В этой связи актуальна разработка путей усовершенствования имеющейся технологии получения данных соединений на основе окисления циклогексана.

Перспективным направлением интенсификации процесса является использование фталимидных катализаторов совместно с солями металлов переменной валентности.

Так, в данной работе представлено влияние различных технологических параметров на процесс жидкофазного окисления циклогексана в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и ацетата кобальта.

Окисление циклогексана проводилось воздухом под давлением 0.5-5 МПа, в интервале температур 115-150 ℃, в присутствии *N*-ГФИ и ацетата кобальта. Совместное применение *N*-ГФИ и ацетата кобальта при температуре 135 °С приводит к повышению конверсии циклогексана до 9 %. При этом, содержание циклогексанона в продуктах окисления примерно в два раза больше, чем циклогексанола. Такое увеличение содержания циклогексанона по сравнению с циклогексанолом связано с возможностью последующего окисления циклогексанола до циклогексанона.

Установлено, что наибольшего содержания циклогексанола и циклогексанона – 2,5 и 6,3 % масс. соответственно удается достичь при температуре 135 °С, давлении 20 атм., массовом соотношении *N*-ГФИ : ацетат кобальта (II) 10:1.

Алгоритм отбора лигандов из CIF-файлов

Кочетков А.Е., Абдульмянов А.Р.
Самарский университет, Самара, Россия
E-mail: dqartem180903@mail.ru

В Кембриджском банке структурных данных (CCDC) к настоящему моменту накоплена информация о строении 1,25 млн веществ, в том числе металлорганических. Строение и свойства комплексов переходных металлов с органическими лигандами во многом определяются геометрией последних. Сбор данных для поиска взаимосвязей “структура-свойство” является трудоемкой задачей, автоматизация которой позволяет быстро и без ошибок получать большие датасеты в том числе и для обучения QSPR-моделей. На языке Python с использованием библиотек Pymatgen [1], RDKit [2] и OpenBabel [3] нами был разработан программный код для поиска лигандов в кристаллических структурах и создания базы данных с трехмерными координатами атомов в найденных фрагментах.

Скрипт перебирает cif-файлы в указанной папке, генерируя структуры в pymatgen. Для каждой структуры создается надъячейка и рассчитываются объемы полиэдров Вороного-Дирихле (**ПВД**) металлических атомов, их телесные углы и длины связей с донорными атомами лигандов. Значения сохраняются в виде меток на донорных атомах. Из структуры формируется несвязанный молекулярный граф путем удаления вершин, соответствующих атомам металлов. В результате сравнения структур графов и параметров **ПВД** выбираются оригинальные и неповторяющиеся лиганды, координаты атомов которых сохраняются в виде mol-файлов. Для каждого лиганда определяется дентатность, которая вместе с полученными параметрами **ПВД** записываются в свойствах mol-файла. Получаемый в результате работы скрипта набор лигандов пригоден для дальнейших исследований.

Список литературы

[1] S. P. Ong, W. D. Richards, et all. Python Materials Genomics (pymatgen): A Robust, Open-Source Python Library for Materials Analysis / Computational Materials Science, 2013, 68, 314–319.
[2] RDKit: Open-source cheminformatics. https://www.rdkit.org
[3] N. M. O’Boyle, M. Banck, et all. Open Babel: An open chemical toolbox. *J. Cheminf.* 2011, *3*, 33.

Повышение тропикостойкости уреатных пластичных смазок

Кочубеев А.А.[1], Во Куен[2], Лядов А.С.[1]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
[2]*Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам*
E-mail: a.kochubeev@ips.ac.ru

В ходе длительных натурных испытаний (более 30 месяцев) пластичных смазок с уреатными загустителями различного назначения на климатических испытательных станциях Тропического центра было установлено, что при длительном воздействии неблагоприятных факторов тропического климата смазки быстро теряет свою структурно-механическую прочность (предел прочности уменьшается на 80-90%), что обусловлено разрушением трехмерного каркаса смазки, образованного загустителем. С целью повышения устойчивости уреатных смазок к неблагоприятным факторам окружающей среды тропического климата в ее состав был введен неорганический гидрофобизированный модификатор на основе органомонтмориллонита марки Cloisite-20. Модифицированные смази и контрольные образцы экспонировались в условиях тропического климата в течение 18 месяцев. Установлено, что основные изменения физико-химических свойств у модифицированных смазок происходит в первые 7 месяцев и такие изменения не являются критическими для обеспечения ее работоспособности, а через 12 и 18 месяцев экспонирования эти свойства изменялись незначительно. Показано, что введение структурного модификатора позволяет сохранять предел прочности смазки при длительном экспонировании без существенного изменения (относительное снижение предела прочности не превышало 20-25%). Сохранность структуры смазки также подтверждается условным улучшением коллоидной стабильности, выражаемое снижением количества оделяемого масла при проведении испытаний, которое обусловлено наличием в составе смазочной композиции структурного наполнителя совместимого со смазочным материалом. Снижение количества отделяемого масла при экспонировании, как и следовало ожидать несколько ухудшило противоизносные свойства, что в некоторых случаях потребует введения модификаторов трения. Таким образом, при создании композиций уреатных пластичных смазок можно рекомендовать вводить в их состав структурные модификаторы, для увеличения рабочего ресурса при эксплуатации в условиях тропического климата.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН совместно с Российско-Вьетнамским Тропическим научно-исследовательским и технологическим центром (проект «Эколан Т-1.8»).

Влияние послеростовой обработки на состав и свойства углеродных нанослоев

Кравченко А.С.[1], Данилов Ю.А.[1,2], Крюков Р.Н.[1,2], Лесников В.П.[2], Нежданов А.В.[1]

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

[2]*Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: alina272002@mail.ru

Углеродные и, в частности, графеновые слои перспективны как материалы современной электроники из-за уникальных физических и химических свойств.

В настоящей работе для получения углеродных слоев непосредственно на поверхности полупроводника используется метод импульсного лазерного нанесения (ИЛН) в вакууме. Излучение лазера АИГ:Nd (длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс, энергия импульса 250 мДж, частота повторения 10 Гц) вводится в вакуумную камеру (давление ~10^{-6} Торр) и фокусируется на пластине пирографита. Распыленный поток атомов С падает на полупроводниковую подложку, температура которой равна 500°С. Толщина С-слоя составляет 4–20 нм. Для модифицирования свойств структур использован термический отжиг при температурах 550–750°С в течение 20 с или отжиг импульсом эксимерного лазера (длина волны 248 нм, длительность импульса 30 нс, плотность энергии P=100–400 мДж/см^2). Для исследования свойств С-слоев использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и комбинационное рассеяние света (КРС). Установлено, что в спектрах КРС наблюдается система пиков, соответствующая многослойному графену (при ~1600 см$^{-1}$ пик G, типичный для графитоподобных материалов с sp^2 связями между атомами С; пик D, ассоциируемый с наличием дефектов в графеновой плоскости; линия 2D – обертон D-пика и линия D+D', характерная для С-слоев). Расшифровка данных КРС показывает, что получен 5-слойный графен с размером зерна ~7 нм. Спектроскопия РФЭС подтверждает преобладание связей sp^2 над sp^3 в С-слое; других элементов, кроме С и следов О, не обнаружено. Термический отжиг привел к возрастанию отношения sp^2/sp^3 и уменьшению концентрации О. Результат лазерного отжига существенно зависит от подложки, на которую нанесен С-слой. Для системы C/GaAs характерно утонение С-слоя после отжига при 300 мДж/см^2, что может быть связано с десорбцией углерода из-за нагрева GaAs выше 1000°С. Для системы C/SiO_2/Si при P=300–400 мДж/см^2 наблюдали кристаллизацию С-слоя и увеличение размеров зерен.

Основным химическим свойством полученных методом ИЛН углеродных нанослоев является их стойкость по отношению к кислотам, включая плавиковую. Поэтому для создания топологического рисунка в С-слое на поверхности полупроводниковых пластин применялось его травление в кислородной плазме.

Кинетика хемосорбции 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,4-бис(трифторметил)пентилтриэтоксисилана на нитевидных кристаллах нитрида алюминия

Крапивко А.Л.[1], Яштулов Н.А.[1]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: al.krapivko@gmail.com

В настоящее время большой интерес вызывают теплопроводящие композиционные материалы на основе фторированных полимеров [1]. Для придания функциональных свойств композиту необходимо обеспечить адгезию наполнителя к полимерной матрице. Данная работа посвящена исследованию кинетики хемосорбции перфторалкилзамещенных силанов на поверхности нитевидных кристаллов нитрида алюминия. На рис. 1 представлена зависимость площади пика метиленовых групп на ИК-спектре от времени проведения модификации.

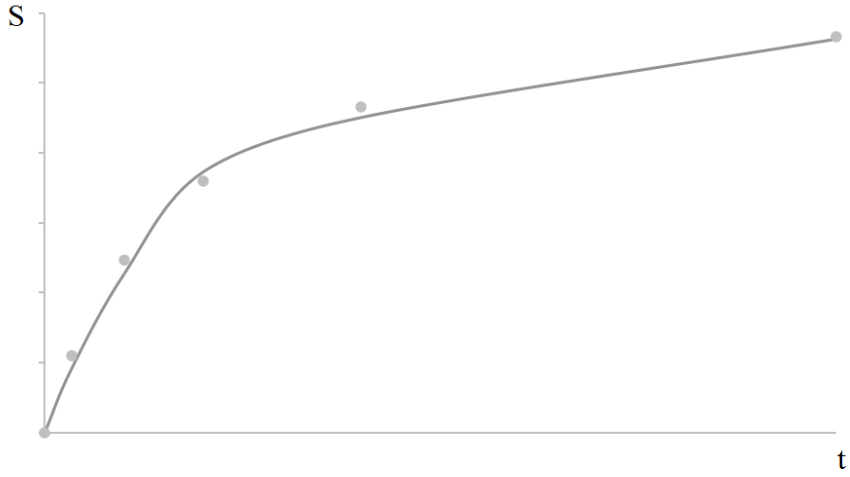


Рис. 1. Зависимость площади пика метиленовых групп от времени модификации

Зависимость площади пика метиленовых групп от времени проведения модификации наполнителя отвечает уравнению Ленгмюра.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания РФ (проект № FSFZ-2023-0003).

Список литературы

[1] Maqbool M. et al // Nanoresearch. 2020. 13(10) С. 2741-2748

Удельный коэффициент поглощения хрома(+3) в стекле $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$

Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.v.krasnov@unn.ru

Стекла, основным компонентом которых является TeO_2, имеют широкую полосу пропускания, высокие значения линейного и нелинейного показателя преломления, а также потенциально низкие оптические потери в видимой, ближней и средней области спектра, из-за чего они представляют значительный интерес как оптические материалы. Подходящие стекла должны иметь низкое содержание примесей, вызывающих оптические потери. Одной из групп лимитируемых примесей являются ионы переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), которые имеют интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК спектральной области.

В качестве исходных реактивов для синтеза стекол состава $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$ использованы: ортотеллуровая кислота и паравольфрамат аммония, которые смешивались в заданном мольном соотношение. Введение поглощающей добавки в виде ионов хрома(+3) производилось точным дозированием водного раствора бихромата аммония заданной концентрации. Полученная расплавным методом серия образцов полировалась с использованием алмазного порошка, а их толщина измерялась при помощи электронного микрометра.

Спектры пропускания образцов регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 350 до 2700 нм. На них наблюдалась интенсивная полоса поглощения с максимумом при ~660 нм, обусловленная электронным переходом $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ иона хрома(III).

На основании оптических измерений была рассчитана спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения. В максимуме полосы поглощения его величина составила $(0.189\pm 0.064) \times 10^3$ см$^{-1}$/масс.%. Из этого следует, что примесь хрома(+3) необходимо отнести к категории сильно поглощающих примесей, содержание которых необходимо тщательно контролировать.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).

Синтез пористых сорбентов на основе крахмала и хитозана для сорбции ионов кальция и магния из воды

Крохина Е.А.[1], Качалова Е.А. [1], Апрятина К.В.[1], Ковылин Р.С.[1,2], Смирнова Л.А.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: lizaveta.krohina@yandex.ru

В настоящее время актуальна проблема качества потребляемой воды, которое напрямую влияет на здоровье человека. Важным параметром является жесткость воды – содержание в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Целью исследовательской работы стал синтез пористых сорбентов на основе полисахаридов для эффективного извлечения ионов металлов.

В качестве основы для сорбента были выбраны природные полисахариды: крахмал (КР) и хитозан (ХТЗ), биоразлагаемые, нетокисчные и имеющие возобновляемые сырьевые источники. Разработан способ получения высокопористых композиций на основе модифицированного КР и ХТЗ с использованием в качестве сшивающего компонента - формальдегида. Систему подвергали ультразвуковому воздействию (УЗ) с последующей обработкой гидрокарбонатом натрия. Изучено влияние ультразвукового воздействия, режима сушки на степень пористости и диаметр пор образцов (порядка 167 мкм). Изучено набухание образцов в воде, термомеханические свойства (температура стеклования и деструкции). Сорбционную способность исследовали, погружая определенную навеску образцов в растворы, содержащие ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, концентрация которых превышает их содержание в природных водах в несколько раз. Анализ выполняли титриметрическим методом. Результаты для образцов с оптимальными сорбционными свойствами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты сорбции образцов при соотношении КР:ХТЗ 1:1 по массе (исходная концентрация Ca^{2+} 0,05 М, Mg^{2+} 0,01 М).

Ультразвуковая обработка, мин	Масса сорбированных ионов на массу образца, мг/г		Общая жесткость уменьшилась в Х раз
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
-	24.2	3	1.26
3	56	8	2
15	36	1.5	1.4

Степень извлечения ионов металлов зависит от времени ультразвуковой обработки в процессе синтеза композиции. Максимально достигнутая степень извлечения составляет 56 мг/г и 8 мг/г для ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно. Доказана способность к рециклингу, не менее 3 циклов сорбции/десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №23-13-00342.

Синтез и свойства сложных эфиров себациновой кислоты и линейных спиртов C_1-C_5

Крюков А.В.[1], Хихлун М.Н. [1], Емельянов В.В. [1], Красных Е.Л. [1]
[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
E-mail: Wasisom@gmail.com

В настоящее время, в связи с развитием технических агрегатов и ужесточением условий их эксплуатации, предъявляются более высокие требования к вспомогательным жидкостям – например, к смазочным материалам.

Одними из соединений, широко использующихся в промышленных масштабах в качестве масел, являются сложные эфиры себациновой кислоты и насыщенных спиртов различной структуры. Данные компоненты обладают рядом необходимых эксплуатационных свойств: низкой температурой плавления, хорошими смазывающими свойствами, адекватными показателями термоокислительной и термической стабильности. [1]

Промышленное производство сложных эфиров себациновой кислоты является высокотемпературным каталитическим процессом, жесткие условия которого приводят к образованию побочных продуктов и, как следствие, снижению качества целевого соединения, а также усложнению технологических схем. При этом, анализ литературы по свойствам данных соединений, кинетики протекания процесса этерификации себациновой кислоты – крайне низок, что делает исследования в данных областях актуальной задачей, позволяющей оптимизировать процесс получения рассматриваемых компонентов.

Целью данной работы является получение сложных эфиров себациновой кислоты и линейных насыщенных спиртов C_1-C_5 в различных условиях; выделение из реакционной системы и очистка целевых соединений; определение температур плавления и кипения данных соединений; определение кинематической вязкости, плотности, индексов вязкости.

Список литературы

[1] Исрафилова К.О. // Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. №. 7. С. 16-20.

О фазовых переходах в кристаллах сульфата гидразина

Кудряшов М.В.[1], Дрожилкин П.Д.[1], Лысый В.С.[1], Чирков Р.О.[1], Сомов Н.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru

Сульфат гидразина находит применение в медицине в качестве препаратов, используемых при лечении онкологических заболеваний. Также сульфат гидразина вызывает интерес, как материал с ярко выраженными квантовыми магнитными (спиновыми) свойствами.

Сульфат гидразина кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: ромбической (α-сульфат гидразина, пр. гр. $P2_12_12_1$) [1] и моноклинной (β-сульфат гидразина, пр. гр. $P2_1/c$) сингоний [2]. Вызывает интерес изучить возможные фазовые переходы в этих кристаллах.

Кристаллы обеих полиморфных модификаций сульфата гидразина синтезированы из водного раствора, насыщенного при температуре 20°C, методом температурного перепада при температуре роста 5°C. Идентификация кристаллов осуществлялось по их огранке.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) проведены исследования термодинамических и структурных характеристик фазовых переходов в данной системе.

Работа была выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РФ (госзадание FSWR-2023-0035)

Список литературы

[1] Nitta, I., Sakurai, K., Tomiie, Y. // Acta Cryst. 1951. Vol. 4. p. 289-293.
[2] Martin, T., Fleissner, J., Milius, W., Breu, J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017, Vol. 643. p. 2019-2023.

Исследование особенностей синтеза силицидов переходных металлов Si(Mn, Ni, Co, Fe, Cr) в процессе спекания порошков методом электроимпульсного плазменного спекания

Кузнецов Ю.М.[1,2], Дорохин М.В.[1,2] Воронин А.В.[2], Трушин В.Н.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: y.m.kuznetsov@unn.ru

Силициды переходных металлов привлекательны с точки зрения термоэлектрических приложений – преобразования тепловой энергии в электрическую. Преимущества этих материалов заключаются в возможности создания на их основе многосекционного термоэлектрического модуля с высокими коэффициентами термоэлектрической эффективности *ZT* в широком диапазоне температур. Согласно [1] фаза высшего силицида марганца ($MnSi_{1,72-1,75}$) рассматривается в качестве высокотемпературного термоэлектрика, дисилициды железа, хрома и никеля (β-$FeSi_2$, $CrSi_2$, $NiSi_2$) – среднетемпературного термоэлектрика и моносилицида кобальта (CoSi) – низкотемпературного термоэлектрика. Получение однофазных образцов подобных составов – сложная технологическая задача по причине сложного вида фазовых диаграмм этих соединений.

Основной технологией получения таких материалов в последнее время стали методы спекания порошков, давно известные в области порошковой металлургии. Такой подход позволяет синтезировать материалы со сложной «зернистой» структурой, приводящей к снижению коэффициента теплопроводности – основного фактора, ограничивающего величину *ZT*. Интересным представляется способ спекания порошков в установке электроимпульсного плазменного спекания, в которой за счёт экстремально высоких скоростей разогрева порошковой смеси возможен синтез материала в неравновесных условиях.

В работе приводится анализ параметров спекания (временная зависимость усадки, скорости усадки и температуры порошковый смеси), из которого установлено, что формирование фаз силицидов происходит за счёт твёрдотельной химической реакции, вызванной реактивной диффузией атомов переходных металлов в кремний. Контроль формирования фаз осуществлялся из анализа спектров рентгеновской дифракции как исходной порошковой смеси, так и образца после спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-79-00065).

Список литературы

[1] Lange H. Physica Status Solidi B. 1997. T. 201. V. 1. P. 3-65.

Эмульсионный синтез альгинатных микросфер как потенциальных носителей радионуклидов для противораковой терапии

Кузнецова Д.В.[1], Черных И.Н.[1], Гопин А.В.[1], Николаев А.Л.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: daryakuznetsova2012@gmail.com

Радиоэмболизация – это метод терапии онкологических заболеваний, который заключается в локальном введении микросфер с радионуклидом в артерию, снабжающую опухоль питательными веществами [1]. Перспективными носителями радионуклидов для данного метода являются сферы на основе альгинатных гидрогелей, сшитых ионами металлов (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+} и т.д.), ввиду их высокой сорбционной емкости и биосовместимости [2]. Одним из главных требований к носителям радионуклидов для радиоэмболизации является микрометровый размер частицы для обеспечения ее транспорта по сосудистому руслу к опухоли. Данная работа посвящена эмульсионному синтезу микросфер на основе альгинатных гидрогелей – потенциальных носителей радионуклидов для ядерной медицины.

В ходе работы был оптимизирован эмульсионный синтез микросфер с внутренней инициацией гелеобразования. В качестве источника ионов Ca^{2+} был выбран $CaCO_3$. С помощью данного метода были синтезированы композитные микросферы, дополнительно содержащие минеральную фазу гидроксиапатита (ГАП), который проявляет хорошие сорбционные свойства по отношению ко многим радионуклидам [3]. Было исследовано влияние различного количества ГАП на состав, размер и морфологию альгинатных микросфер. Все синтезированные образцы были охарактеризованы методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. По данным микроскопии были получены частицы размером от 10 до 60 мкм. Было показано, что при увеличении концентрации добавленного в систему ГАП происходит частичное сохранение фазы $CaCO_3$, в то время как для более низких концентраций ГАП наблюдается полное растворение фазы карбоната. Для высушенных микросфер была исследована кинетика набухания в дистиллированной воде и изотоническом растворе. В изотоническом растворе набухание происходит практически до исходного размера, что усиливает потенциальный эмболический эффект, необходимый в рамках терапии.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения эмульсионного метода для синтеза носителей радионуклидов на основе альгинатных микросфер.

Список литературы

[1] S.P. Kim, C. Cohalan et al. // Physica Medica. 2019. V. 68. pp. 132–145.
[2] A. Alrfooh, A. Patel et al. // Nucl. Med. Mol. Imaging. 2021. V. 55. pp. 162–172.
[3] V.K. Dolgova, A.V. Gopin et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. pp. 281–282.

Оптико-электрические свойства прозрачного покрытия, построенного на системе оксид цинка + сеть волокон никеля

Кузнецова В.В.[1,2], Низамеева Г.Р.[1,2], Лебедева Э.М.[1,2], Низамеев И.Р.[1,2]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: viktori.a_kuznetsova@mail.ru

Оксид цинка (ZnO) является одним из перспективных прозрачных проводящих оксидов [1]. Однако, ZnO обладает низкой проводимостью, что делает актуальными исследования, направленные на улучшение электрических свойств ZnO с сохранением оптической прозрачности в видимом диапазоне. В рамках данной работы для улучшения электропроводности оксида цинка предлагается внедрить в матрицу пленки оксида цинка сеть из ориентированных волокон никеля. Для этого были синтезированы волокна никеля (NiSF) и в виде сетки нанесены на поверхность стеклянной подложки. Далее на поверхность сетки был нанесен оксид цинка. В результате было получено композитное покрытие на основе NiSF и ZnO (NiSF-ZnO). Для оценки прозрачности покрытия NiSF-ZnO были получены спектры пропускания покрытия в области длин волн λ = 350-720 нм (рис. 1). Четырёхзондовым методом Ван дер Пау измерено поверхностное сопротивление R_s, которое составило 637 кОм/кв для покрытия NiSF-ZnO и 3,64 МОм/кв для покрытия из чистого ZnO.

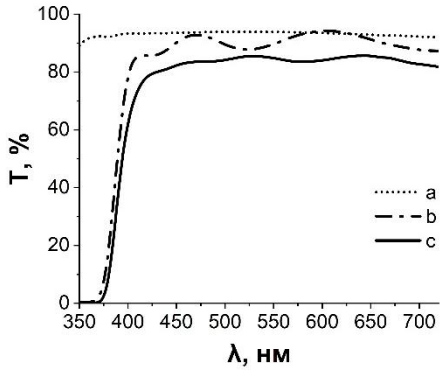


Рис. 1. Спектры пропускания (a) стекла, (b) покрытия ZnO, (c) композитного покрытия NiSF-ZnO на поверхности стекла.

Таким образом, включение сети ориентированных волокон никеля в пленку ZnO увеличивает электропроводимость покрытия из чистого оксида цинка с сохранением высокого значения коэффициента пропускания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-00072.

Список литературы

[1] Sharma D. K., Shukla S., Sharma K. K., Kumar V. // Materials Today: Proceedings. 2022. Т. 49. С. 3028-3035.

Фотоактивные органо-неорганические сополимеры, содержащие наоструктурированные TiO_2 и ZrO_2. Свойства и потенциальное применение

Куранова А.С., Саломатина Е.В., Фукина Д.Г., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lina.kuranowa@yandex.ru

Высокая фотокаталитическая активность (ФКА), экологическая безопасность, химическая стабильность и низкая стоимость порошкообразного TiO_2 делает его одним из активно изучаемых фотокатализаторов. При УФ-воздействии на поверхности TiO_2 в присутствии кислорода воздуха и паров воды генерируются активные формы кислорода (АФК), которые эффективно разрушают органические загрязнители воды и воздуха. Однако промышленное применение TiO_2 ограничено рядом серьезных недостатков: низкой фоточувствительностью в видимом диапазоне спектра, связанной с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) ~ 3,2 эВ, невысоким квантовым выходом фотопревращения, обусловленным высокой скоростью рекомбинации зарядов, низкой удельной поверхностью и слабой адсорбционной способностью материала. Перспективными стратегиями повышения фотоактивности TiO_2 являются его наноструктурирование и модификация добавками различной природы, например, оксидами других полупроводниковых металлов. Цель работы - получение органо-неорганических композитов, содержащих наночастицы (НЧ) полититаноксида (ПТО), модифицированные НЧ ZrO_2, в полимерной матрице на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и гидроксипропилметакрилата (ГПМА); исследование композитов в качестве фотокатализаторов. Были подобраны условия проведения полимеризационно-поликонденсационного синтеза материалов, позволяющие получить оптически прозрачные образцы. ПТО в материалах формируется в виде НЧ среднего размера 10 нм анатазной полиморфной модификации. УФ-облучение образцов приводит к нарастанию полосы поглощения в диапазоне 600-700 нм в их спектрах, что указывает на способность ПТО к фотохромному одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$. Скорости процессов определяются соотношением компонентов в материале. Методом ЭПР доказано, что ПТО способен к генерированию АФК. Модификация ПТО наночастицами ZrO_2 позволяет снизить его ШЗЗ с 3,35 эВ до ~ 2 эВ, а, следовательно, и использовать видимое излучение для активации фотокаталитических процессов. ФКА композитов была изучена в реакции разложения метиленового оранжевого в водной среде. Выявлены оптимальные условия проведения процесса. Световое воздействие на раствор азо-красителя в присутствии разработанных материалов в течение 6 часов позволяет снизить его концентрацию на 96% и 71% в случае УФ- и видимого излучения, соответственно. Окисление метиленового оранжевого происходит вплоть до CO_2 и воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ- 23-74-10069.

Синтез германатов на основе системы $MgO-NiO-GeO_2-H_2O$

Кургузкина М.Е.[1,2], Деркачева Е.С.[1]
[1]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: kotovamaria715@gmail.com

Германаты по типу серпентина с химической формулой $Me_3Ge_2O_5(OH)_4$, где Me = Mg, Ni, Co и др., обладают слоистой структурой, состоящей из нанопластин, в которых германийсодержащие тетраэдры идут в связке с металлсодержащими октаэдрами через общие атомы кислорода [1]. Наночастицы $Ni_3Ge_2O_5(OH)_4$ содержат электрохимически активные элементы и в последнее время нашли применение в производстве высокоэффективных анодных материалов [1,2]. Серпентин $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$ в настоящее время остается мало изученным.

В данной работе исследуются процессы формирования наночастиц гидрогерманатов на основе системы $MgO-NiO-GeO_2-H_2O$. Гидротермальный синтез наночастиц предполагаемого состава $(Mg_{(1-x)}Ni_x)_3Ge_2O_5(OH)_4$, где x = 0.0, 0.2…1.0, производили по аналогии с методом получения гидросиликатных наночастиц со структурой хризотила ($Me_3Si_2O_5(OH)_4$, где Me = Mg, Ni) [3]. В среде 1.5 % раствора NaOH посредством ультразвуковой обработки смешивали порошки соосажденных гидроксидов состава $Mg_{(1-x)}Ni_x(OH)_2$, где x = 0.0, 0.2…1.0, с GeO_2 в соотношении 3 к 2. Полученные суспензии выдерживали в герметичных автоклавах при температуре 350 °C и давлении 70 МПа, в течение 48 часов.

По результатам данных, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, серпентин гидрогерманата с пластинчатой структурой подобной лизардиту и химической формулой $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$ [4] при условиях гидротермальной обработки, описанных выше, получен только из чистого гидроксида магния. При увеличении содержания никеля в гидроксиде помимо лизардитоподобной фазы в образцах формируется фаза шпинели Ni_2GeO_4 [5].

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.

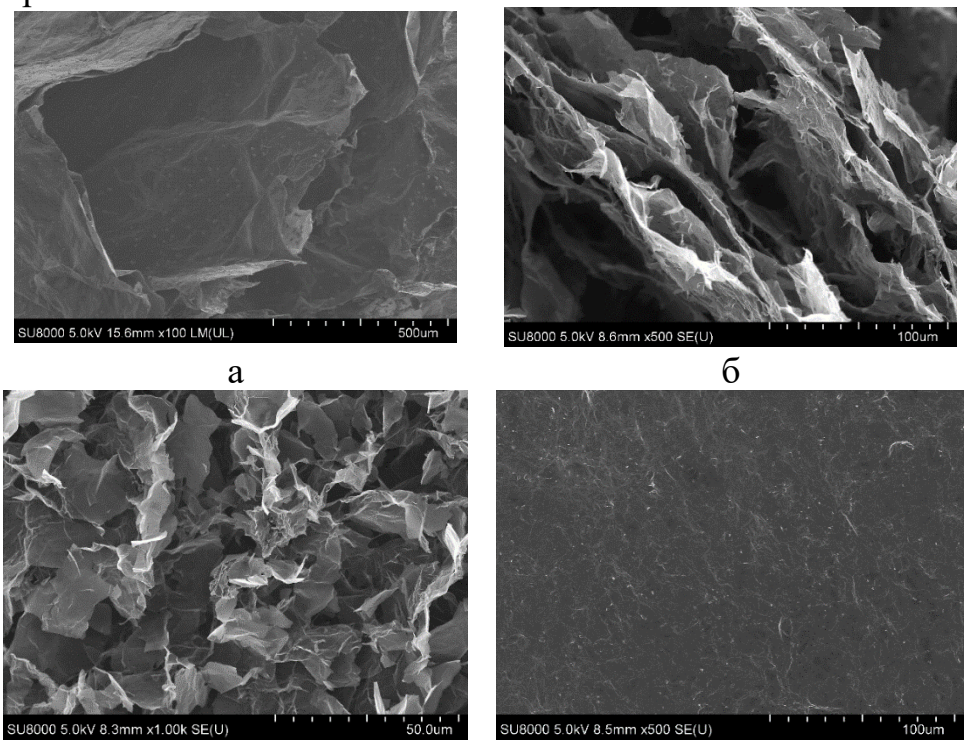
Список литературы

[1] Yang Y., Liang Q., Li J. et al. // Nano Res. 2011. V. 4. P. 882-890.
[2] Wen N., Zhang K., Feng J., et al. // J. Electroanal. Chem. 2021. V. 887. 115171.
[3] Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N., et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. №. 7. P. 743-749.
[4] Yamaguchi O., Matumoto H., Morikawa S., Shimizu K. // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. №. 9. P. 169-170.
[5] Wang, Y., Guo, Y., Wu, J. et al. // J. Electron. Mater. 2024. V. 53. P. 6563-6574.

Изучение влияния восстановителей на сорбционные свойства аэрогелей оксида графита

Куриленко Д.Т.[1], Осколкова О.Н.[1], Гнатовская В.В.[1], Хомутова Е.В.[1], Ларин А.А.[1,2]
[1] ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко», ДНР, Донецк
[2] ФГБНУ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: ipocc.dn@yandex.ru

В работе рассматриваются методики получения аэрогелей на основе оксида графита (ОГ) с восстановителями (тиомочевина (ТМ), аскорбиновая кислота (АК) и этилендиамин (ЭДА). Эти образцы были получены путем восстановления оксида графита (ОГ), синтезированного модифицированным методом Хаммерса, с целью получения улучшенных углеродных материалов для применения в качестве сорбентов.



а б в г

Рис.1 СЭМ –изображения аэрогелей, восстановленных ТМ (а), АК (б), ЭДА (в) и ОГ (г)

По результатам СЭМ полученные аэрогели имеют различную морфологию, а значит обладают разными сорбционными свойствами. Максимальной сорбцией обладал ОГ восстановленный ТМ.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Создание нового поколения нанесенных функциональных материалов, FRES- 2024-0002».

Функциональные материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов рения и молибдена

Лаппи Т.И.[1], Гайфулин Я.М.[1], Гайфулина В.К.[1], Наумов Н.Г.[1]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: tanya.lappi2@gmail.com

Октаэдрические кластерные комплексы состава $[\{M_6Q_8\}L_6]$ (M = Re, Mo; Q = S, Se; L = галоген, CN и др.) зарекомендовали себя как перспективные объекты для создания функциональных материалов благодаря сочетанию уникальных физических и химических свойств [1, 2, 3]. Эти комплексы демонстрируют яркую люминесценцию в красной и ближней ИК-областях, рентгеноконтрастность, обратимые электрохимические переходы, сопровождающиеся значительными изменениями оптических характеристик. Гибкость их свойств достигается за счет возможности тонкой настройки состава кластерного ядра и лигандного окружения. Изменение типа внутренних (Q) и внешних лигандов (L) позволяет адаптировать спектроскопические и электрохимические параметры для конкретных приложений. Благодаря этим характеристикам кластеры могут найти применение в электрохромных и фотоэлектрических устройствах, таких как умные окна, дисплеи и фотогальванические системы.

В данной работе были впервые получены фотоэлектроды на основе кластерных комплексов с ядрами $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ (Q = S, Se), нанесенных на полупроводниковую подложку легированного фтором оксида олова (FTO). Установлено, что фотоэлектроды демонстрируют амбиполярное поведение либо свойства полупроводников p-типа в зависимости от состава, что открывает новые возможности их применения в фотокаталитических и фотогальванических системах.

В свою очередь, впервые полученные электрохромные ячейки на основе $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ (Q = S, Se) демонстрируют стабильные обратимые окислительно-восстановительные переходы с изменением окраски в течение нескольких циклов, что подтверждает их потенциал для дальнейшего развития функциональных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 22-73-10181).

Список литературы

[1] Nguyen T. K. N., Dumait N., Grasset F., Cordier S., Berthebaud D., Matsui Y., Ohashi N., Uchikoshi T. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 40495-40509.
[2] Kirakci K., Nguyen T. K. N., Grasset F., Uchikoshi T., Zelenka J., Kubat P., Ruml T., Lang K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 52492-52499.
[3] Ly, G. T., Choi, J., Kim, Y., Kim, Y., Kim, S., Yang, S.-H., Kim, S.-J. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 24580–24587.

Особенности формирования сидерита на стали в водно-спиртовых средах

Лаптев А.М.[1,2], Вагапов Р.К.[2], Запевалов Д.Н.[2], Чумаков К.В.[1], Олиференко Г.Л.[1]
[1]*МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), Мытищи, Россия*
[2]*ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия*
E-mail: alptv30@gmail.com

На газовых месторождениях могут применяться спирты, например, метанол, для предотвращения образования гидратных пробок при транспортировке добываемого газа. В связи с этим методом рентгеновской дифракции было изучено воздействие спиртовой фазы на формирование в водных средах сидерита, являющегося основным продуктов коррозии в присутствии CO_2 в газе. Состав и свойства образующихся на поверхности стали отложений при внутренней углекислотной коррозии играют важную роль в коррозионном процессе. Как видно, в водной CO_2-содержащей среде совместно кристаллическими образуются и рентгеноаморфные соединения (рис. 1А). Добавление 10% спирта в данную водную среду приводит к изменению фазового состава образовавшихся продуктов коррозии, препятствуя образованию рентгеноаморфных соединений и способствуя кристаллизации веществ (рис. 1Б).

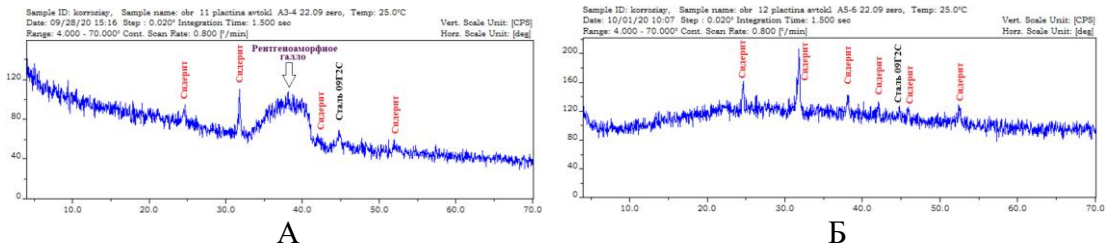


Рис. 1. Дифрактограмма сидерита, полученных в водной среде без (А) и со спиртом (Б) соединений железа

По результатам другой серии коррозионных опытов было установлено, что с увеличением концентрации спирта ($C_{спирт}$) происходит замещение Fe на Ca, Mg и Mn в структуре сидерита с образование двух его модификаций (табл. 1). Наблюдается симбатное увеличение степени замещения ионов железа в составе сидерите с ростом $C_{спирт}$. Такая же прямая зависимость от $C_{спирт}$ зафиксирована и для показателя «ширина рефлекса химического соединения на половине абсолютной высоты», часто называемого полушириной. Основными факторами, обуславливающими изменения полуширины, являются структурные особенности минералов (размер кристаллитов, микроискажения и дефекты).

Таблица 1. Состав и свойства сидерита, полученного при 60°С в динамических условиях

$C_{спирт}$, %	Модификация $Ca_xFe_yCO_3$	Модификация $M_xFe_yCO_3$*	Полуширина, ^{O}
0	$FeCO_3$	-	0,099
30	$Ca_{0,04}Fe_{0,96}CO_3$	$M_{0,09}Fe_{0,91}CO_3$	0,372
55	$Ca_{0,09}Fe_{0,91}CO_3$	$M_{0,18}Fe_{0,82}CO_3$	0,520
80	$Ca_{0,19}Fe_{0,81}CO_3$	$M_{0,32}Fe_{0,68}CO_3$	1,014

Исследование влияния содержания микропримесей на физико-химические характеристики катодных материалов типа NMC

Ларина М.В.[1], Коржаков А.А.[1], Пакальнис В.В.[1], Пешков А.М.[2], Яфарова Л.В.[1]
[1]*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*
[2]*АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия*
E-mail: LarinaMV@nornik.ru

Катодные материалы литий-ионных аккумуляторов (CAM) на основе слоистых оксидов переходных металлов состава: $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (1-x-y≥0.6) благодаря своим характеристикам нашли широкое применение в различных областях [1]. Основные стадии получения катодных материалов типа NMC в промышленности: получение прекурсора катодного материала (PCAM) методом соосаждения и последующий литирующий обжиг. Производителями PCAM/CAM предъявляются высокие требования к сырью, использующемуся на всех стадиях технологии, что существенно влияет на конфигурацию технологии и ее стоимость. При этом в литературе отсутствуют работы, описывающие систематический анализ допустимого предела содержания и влияния микропримесей на характеристики материала.

В данной работе в периодическом режимы получены прекурсоры катодных материалов (PCAM) состава $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)_2$ (1-x-y≥0.8), при получении материалов использованы сульфаты переходных металлов различной чистоты по содержанию микропримесей – K, Na, Ca, Fe, Cu («батарейный сорт», «ХЧ», «Ч», «ЧДА» и состав в котором содержание микропримесей в 1000 раз превышает их содержание в реактиве класса «ХЧ») при синтезе варьировали pH среды (10.8÷11.2). Полученные материалы исследованы методами ICP, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, также определены электрохимические характеристики и др.

Согласно полученным результатам, можно предположить, что загрязнение исследованными примесными элементами (в определенных пределах), которые находятся в неметаллической форме, может благоприятно сказываться на характеристиках материала. Также установлено, что загрязнение PCAM состава примесными элементами в 1000 раз, не сказывается на результатах электрохимических характеристик материала на первом цикле, однако значительно сказывается на морфологии PCAM, что, в свою очередь, напрямую влияет на плотность намазки при сборке ячеек и механическую стабильность материала при длительном циклировании.

Список литературы

[1] Meng, X.; Wang, J.; Li, L. // Molecules. 2023. V. 28. P 4007-4019.

Композит на основе полианилина, многостенных нанотрубок и серы в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов

Латыпова Л.Р., Усманова Г.С., Мустафин А.Г.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: lesa06091991@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются как источники энергии для портативных электронных устройств, электрических и гибридных двигателей. Несмотря на достигнутые успехи, как емкость ЛИА, так и их долговечность требуют дальнейших значительных улучшений. Важно также учитывать тот факт, что литий не является распространенным элементом, и его распределение в земной коре весьма неравномерно [1]. Использование в аккумуляторах материалов на органической основе потенциально может решить проблемы современных аккумуляторов. В последнее время в качестве электродных материалов активно исследуются и применяются композиты на основе проводящих полимеров, серы и углеродных наночастиц [2].

Так, нами путем окислительной полимеризации *in situ* анилина в присутствии многостенных нанотрубок (MWCNTs) и серы был получен композитный материал MWCNTs/S/PANI (рис. 1).

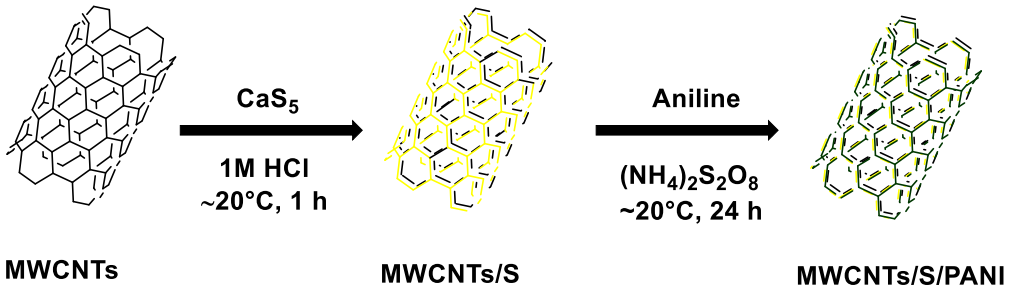


Рис. 1. Синтез композита MWCNTs/S/PANI.

Полученный материал был исследован в качестве катода для литий-металлических аккумуляторов. Результаты, полученные для различных систем, показали, что использование как нанотрубок, так и серы благоприятно для электродных материалов на основе полианилина (PANI) и позволяет повысить стабильность циклирования, обратимость окислительно-восстановительных процессов и увеличить емкость. В результате композит MWCNTs/S/PANI продемонстрировал удельную разрядную емкость 165 мАч/г при плотности тока 100 мА/г и среднем потенциале разряда 2.4 В.

Список литературы

[1] Frith J.T., Lacey M.J., Ulissi U. // Nature Communications. 2023. V. 14. P. 420.
[2] Li X., Rao M., Chen D., Lin H., Liu Y., Liao Y., Li W. // Electrochimica Acta. 2015. V. 166. P. 93-99.

Исследование модифицированных фосфатов кальция для костной регенерации

Лебедев В.Н.[1], Дейнеко Д.В.[1,2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия*
E-mail: vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Кальцийфосфатные материалы в регенеративной медицине остаются наиболее подходящими для лечения патологий и поврежденных участков костной ткани [1], [2]. Наибольший интерес представляет низкотемпературная модификация трикальцийфосфата. Структура β-$Ca_3(PO_4)_2$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из металл кислородных полиэдров и изолированных фосфатных тетраэдров с пространственной группой R3c. Кристаллографическое разнообразие позиций позволяет включать в структуру β-$Ca_3(PO_4)_2$ различные катионы. Замещенные фосфаты позволяют запускать необходимые факторы для правильного роста нативной костной ткани, повышать биорезорбируемость, биологическую совместимость и антибактериальный эффект.

Методом твердофазного синтеза были получены фосфаты различного состава, содержащие катионы Sr^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}. Порошкообразные образцы исследованы методом рентгеновской дифракции. Для всех серий был найден предел существования твердых растворов. Определены параметры элементарных ячеек *a*, *c* и объем *V*. Структуры были уточнены методом Ритвельда.

Определено, что влияние катионов металлов оказывает положительное влияние на пролиферацию мезенхимальных стволовых клеток (МСК). Получены положительные результаты по ингибированию роста микроорганизмов: *S. aureus, E. coli, P. aeruginosa, E. faecalis* и *C. albicans* в присутствии модифицированных фосфатов кальция. Таким образом, замещенные фосфаты кальция с катионами Sr^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} могут стать перспективными материалами для создания костных имплантатов с биосовместимыми и антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 23-73-10007).

Список литературы

[1] Dorozhkin S.V. // J. Mater. Chem. B. 2019. V. 7. № 47, P. 7471–7489.
[2] Wang W., Yeung W. K. // Bioact. Mater. 2017. V. 2. №. 4. P. 224–247.

Исследование влияния помольного агрегата на свойства реактивного глинозема

Левин Г.Э., Виноградова Л.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново Россия
E-mail: glevin2009@yandex.ru

Экономические санкции, введенные против Российской Федерации со стороны западных стран, показали влияние на все отрасли российской экономики, среди которых металлургическая отрасль не является исключением. Одной из серьезных проблем для Российских металлургических компаний стало прекращение поставок импортных огнеупоров, что отрицательно повлияло на выпуск стали из-за падения стойкости печных агрегатов. Падение стойкости вызвано снижением качества огнеупоров, поставляемых Российскими компаниями, данная тенденция также вызвана также уходом с рынка европейских материалов, что привело к снижению качественных характеристик как формованных, так и монолитных огнеупоров, что дает толчок Российским огнеупорным компаниям к активным разработкам, направленных на процесс импортозамещения. Одним из самых востребованных материалов стал реактивный глинозем, который используется в корундовых огнеупорных бетонах для футеровки сталеразливочного ковша. Качество отечественного реактивного глинозема по техническим характеристикам в России сильно уступает импортному аналогу СТС - 20 фирмы «ALMATIS» [1]. В связи с чем, проведен ряд работ на улучшение качества данного заполнителя [2]. Одной из главных задач, является достижение мономодального распределения частиц, путем помола реактивного глинозема в различных мельницах для этого апробированы такие помольные агрегаты как: струйная мельница, трехступенчатая мельница, вибрационная мельница, трёхступенчатая ударно отражательная мельница, мельница мокрого помола. В результате выявлено, что струйная мельница позволяет получать схожий продукт помола с иностранным аналогом. Данное исследование выполнено при поддержке АО «Боровичский комбинат огнеупорв».

Список литературы

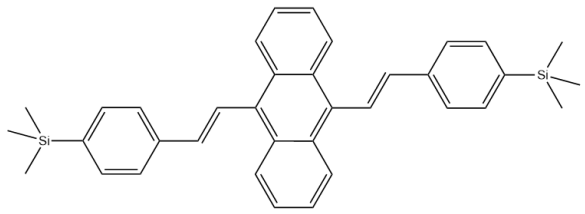
[1] Г.Э. Левин, Виноградова Л.А. // XXVII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ-ХИМИКОВ (с международным участием). 2024. – С. 652
[2] Г.Э. Левин, Виноградова Л.А. // XXV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ-ХИМИКОВ (с международным участием). 2022. – С. 319

Рост, структура и свойства кристаллов триметилсилильного производного 9,10-дистирилантрацена

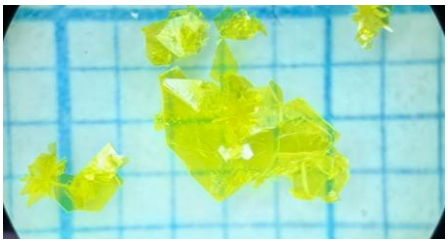
Лесников А.С.[1,2], Сорокина Н.И.[1], Юрасик Г.А.[1], Борщев О.В.[3], Постников В.А.[1,2]
[1] *НИЦ «Курчатовский институт» РАН, Москва, Россия*
[2] *НИТУ МИСиС, Москва, Россия*
[3] *ИСПМ РАН, Москва, Россия*
E-mail: alex-sax02@mail.ru

9,10-Дистирилантрацен и его производные известны как эффективно флуоресцирующие полупроводниковые соединения [1]. Кристаллы на их основе представляют интерес для разработки органических оптоэлектронных устройств. Настоящая работа посвящена исследованиям роста, структуры, термодинамических и флуоресцентных свойств кристаллов 9,10-бис((*E*)-4-(триметилсилил)стирил)антрацена (**TMS-DSA**) [2] (рис. 1а).

Полученные монокристаллы TMS-DSA в виде желтых пластинок (рис. 1б) исследованы методом монокристального рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре. Структура кристаллов TMS-DSA определена в триклинной системе с пр. гр. P-1 (Z=1). Параметры плавления и термической стабильности исследованы методами ДСК и ТГА. Проанализированы спектры оптического поглощения и флуоресценции растворов и кристаллических пленок TMS-DSA.



а)



б)

Рис. 1. Химическая структурная формула (а), фотоизображение кристаллов на миллиметровке (б).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

[1] Zhao J. et. al. Mater. Chem. Front. **2018**, 2, 1595–1608.
[2] Пятаков Д. А. и др. Журнал органической хими.и **2019**, 55, 1619–1626.

Оптимизация коллоидного метода получения планарных керамических сцинтилляторов

Ли Я.Р.[1,2], Карпюк П.В.[1], Комендо И.Ю.[1,2]
[1]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2]*ФГБУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия*
E-mail: thisislee.yan@mail.ru

Функциональные материалы на основе сложнооксидных соединений со структурой граната, активированные церием могут служить преобразователями излучения в люминесцентных источниках освещения и детекторах ионизирующего излучения в качестве сцинтилляторов. Наиболее распространённой формой сцинтилляторов является монокристалл, однако, керамическая форма даёт больше свободы в варьировании состава и геометрии изделий [1].

В данной работе рассматривалось получение керамики методом литья, схожим с методами шликерного литья и литья на ленту, но лишённым их недостатков: литьё ведётся на непористую пластиковую поверхность, а в качестве связующего используется низкомолекулярное органическое соединение. Это позволяет исключить загрязнение материала компонентами пористой литьевой формы в случае шликерного литья и снизить количество высокомолекулярных связующих для метода литья на ленту. Дальнейшая доработка метода может позволить получать планарные керамические изделия самых разнообразных форм и размеров.

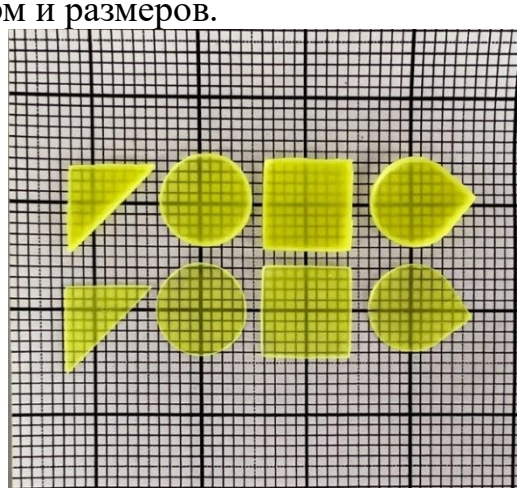


Рис. 1. Фотоизображение образцов керамики GYAGG:Ce разной геометрической формы.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт». Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

[1] Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. – Springer: Berlin, Germany, 2017.

Координационные полимеры на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения как потенциальные прекурсоры для мультифункциональных материалов

Литвинова Ю.М. [1],-Гайфулин Я.М. [1], Брылев К.А. [1]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*
E-mail: litvinova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) интенсивно исследуются последние несколько десятков лет. В литературе представлено большое количество работ, посвященных не только синтезу и исследованию структур полученных соединений, но также исследованию их физико-химических свойств и поиску подходов для получения МОКП с заданными свойствами с целью получения прекурсоров для мультифункциональных материалов. Одним из подходов для синтеза таких соединений является сборка из предварительно синтезированных строительных блоков с известными физико-химическими свойствами. Октаэдрические цианидые комплексы рения и молибдена, обладая яркой фосфоресценцией в красной области спектра и способностью к обратимым редокс переходам, являются перспективными строительными блоками для синтеза МОКП с люминесцентными и сенсорными свойствами. В рамках данной работы был получен ряд соединений на основе кластерных комплексов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ и катионов 4*f*-металлов, демонстрирующих обратимые редокс переходы в твердом теле, а также хорошие сорбционные свойства. Было показано, что включение в структуру полимера на основе $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) катионных комплексов Ag^+ с лигандами пиридинового ряда приводит к увеличению квантовых выходов эмиссии кластера рения в твердом теле в сравнении с солями исходных кластерных комплексов. Аналогично, включение катионных комплексов серебра и анионов $[Mo_6I_8(CN)_6]^{4-}$ в структуру МОКП привело не только к значительному увеличению квантовых выходов, но и значительному увеличению радиационной стабильности соединений в сравнении с солью исходного кластерного комплекса, что делает такие соединения перспективными прекурсорами для красных сцинтилляционных материалов. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20196-П).

Сорбция ионов Zn и Cu осадками водоподготовки

Малышев А.Н.[1,2], Курмачева В.С.[2], Апакашев Р.А.[2], Киселева Д.В.[1,3]
[1]*УрФУ, Екатеринбург, Россия*
[2]*УГГУ, Екатеринбург, Россия*
[3]*ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: malyshev.k1b@gmail.com

Осадки водоподготовки (ОВ) являются перспективным материалом для иммобилизации тяжелых металлов в почве. ОВ не обладают токсичными свойствами, сложены из органических и неорганических образований. Неорганическая составляющая данного сырья представлена алюминием, кремнием, железом, кальцием, магнием и марганцем.

Исходные концентрации модельных растворов выбирали, оперируя данными о подвижных формах Zn и Cu в грунте Левихинского рудника. Так, для Zn и Cu были выбраны 10 и 50 ПДК соответственно.

Для проведения сорбции отбирали 0,1, 0,25, 0,5, 1, 5 г ОВ в плоскодонные колбы вместимостью 250 см^3, добавляли 100 см^3 модельного раствора (имитируя навеску грунта равную 100 г) и оставляли на 72 часов. Затем фильтровали растворы, а полученный фильтрат разбавляли и анализировали.

Определение концентрации в модельных растворах до и после сорбции проводили на ИСП-АЭС Shimadzu ICPE-9820. На рисунке 1 приведены степени извлечения ионов Zn и Cu в зависимости от навески ОВ.

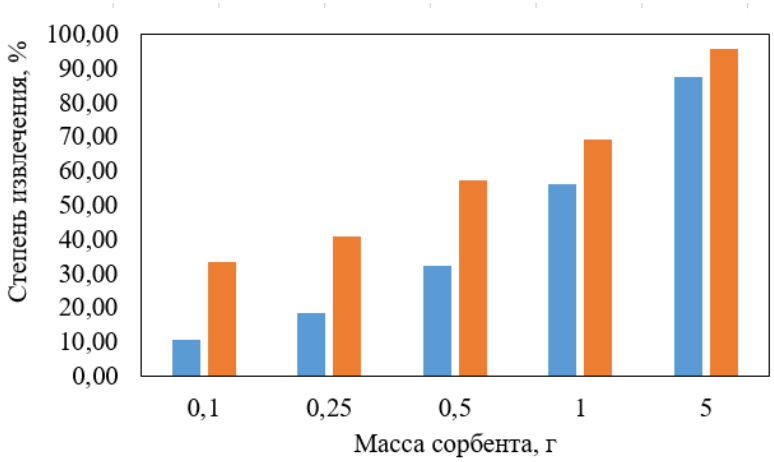


Рис. 1. Степень извлечения ионов Zn^{2+} (синий) и Cu^{2+} (оранжевый) в зависимости от навески.

Исходя из полученных результатов, выявлена большая сорбционная способность к ионам Cu^{2+}, чем Zn^{2+}.

Также рекомендуется применять для полевых испытаний на Левихинском руднике навеску осадков равную 50 г на кг грунта для полного связывания ионов рассмотренных тяжелых металлов.

Идентификация состава рулонных материалов на основе поливинилхлорида

Маринин Д.Д.[1], Бокова Е.С.[1], Константинова Н.И.[2], Евсюкова Н.В.[1]
[1] *Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия*
[2]*ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России», Балашиха, Россия*
E-mail: daniil.marinin.00@mail.ru

Искусственные кожи (ИК) на основе поливинилхлорида (ПВХ) представляют собой композиционные материалы, широко применяемые в различных областях. В зависимости от функционального назначения, ИК классифицируются по ряду признаков, включая структуру (однослойные, многослойные), морфологию (монолитные, пористые) и тип основы (тканевая, трикотажная). Стандартная ИК, как правило, состоит из основы, адгезионного слоя и финишного (лицевого) покрытия. Состав композиции ИК помимо ПВХ включает пластификаторы, например, фталатные и фосфатные, стабилизаторы – соли металлов, органические стабилизаторы, наполнители – каолин, мел, пигменты и другие функциональные добавки. Существенным недостатком ИК является их повышенная пожарная опасность, обусловленная, прежде всего, горючестью пластификаторов и потенциальным выделением токсичных продуктов горения [1].

Работа посвящена исследованию пожарной безопасности ИК на основе ПВХ, используемых для производства тентов, баннеров и обивочных материалов, нормативно-технические требования к пожарной безопасности которых регламентируются различными документами. Так, для баннерных материалов применяются требования пункта 33 Правил противопожарного режима, а для тентов – СП 384.1325800.2018. Однако, диапазоны допустимых значений контролируемых параметров этих документов часто унифицированы, что не всегда оправдано с учётом специфики эксплуатации готовых изделий.

В качестве объектов исследования использованы образцы искусственных кож на основе пластифицированного ПВХ отечественного и зарубежного производства в пожаробезопасном исполнении (по данным производителей АО «Ивановоискож», ОАО "Ручайка", Mehler Texnologies GmbH)

Методом ИК-спектроскопии (спектрометр IRSpirit фирмы Shimadzu (Япония)) проведена идентификация химического состава образцов. Установлено наличие в образцах ПВХ, фталатных и фосфатных пластификаторов, а также наполнителей, гидроксидов металлов и, предположительно, металлсодержащих добавок. Выявлено, что все образцы содержат фосфорсодержащие антипирены.

Список литературы

[1] Копылов В.В., Новиков С.П., Оксентьевич Л.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью / под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия. 1986. – 224 с.

Композиционный материал на основе крахмала и хитозана с наночастицами диоксида титана в качестве упаковочного материала

Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Зарубин Д.М., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: masrita1414@gmail.com

Мировое производство пластмасс в 2023 году достигло 400,3 млн. тонн, из них – около 40%, используется в качестве упаковочного материала, время жизни которого в среднем составляет несколько дней и в большей своей массе – 77%, является неперерабатываемым.

Весь неперерабатываемый пластик под действием антропогенных факторов разрушается до микро- и нанопластика (МП и НП). МП и НП попадают в воду, воздух, организмы рыб, млекопитающих, и по пищевой цепочке в организм человека с пагубными последствиями. Для уменьшения негативного влияния МП и НП проводятся исследования по созданию упаковочных материалов на основе биосовместимых природных материалов.

Целью работы являлось получение композиционного материала на основе полимеров природного происхождения - крахмала (КР) и хитозана (ХТЗ) с включением наночастиц (НЧ) TiO_2 как структурообразующего компонента. Определено оптимальное соотношение компонентов в пленках на основе указанной композиции. Исследованы физико-механические, теплофизические, барьерные, УФ-защитные и бактерицидные свойства пленок. Свойства пленок оптимального состава приведены в таблице.

Таблица. Некоторые свойства пленок состава ХТЗ:$КР_{АА}$ 1 к 3 соответственно, с различным содержание НЧ TiO_2 и глицерина (ГЛЦ).

TiO_2, %	ГЛЦ, %	σ, МПа	ε, %	P, barrer	Остаточное содержание влаги, %	Cos Θ	
						до обработки	после обработки
-	-	17,9	4,3	-	1,19	0,93	0,66
2	-	47,4	6,45	0,001	0,84	0,83	0,81
2	25	40,2	10,9	0,001	1,11	0,79	0,75

Существенно, что пленки, как упаковочный материал, будут защищать продукты от воздействия УФ-света. Для использования композиций в качестве упаковочного материала наряду с высокой прочностью, барьерными свойствами по отношению к кислороду и УФ-свету они должны удовлетворять требованиям по гидрофобности, содержанию влаги, биодеградации. Поверхностная обработка пленок монослоями льняного масла позволила повысить гидрофобность пленок. Пленки являются биоразлагаемыми, что доказано при воздействии на них микромицетов *Aspergillus niger*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-74-10069).

Изучение пиролиза метана в низкотемпературной неравновесной плазме

Маслов А.А., Логунов А.А., Прохоров И.О., Занозин И.Д., Белоусов А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alexey_andreevich_maslov@mail.ru

Плазменная технология вызывает все больший интерес к конверсии метана с целью получения водорода, преодолевая большинство недостатков термических процессов, однако производительность с точки зрения конверсии и селективности по отношению к различным углеводородам различна для разных типов плазмы, и основные механизмы еще не полностью поняты [1].

Конверсия метана была проведена при различных входных значениях мощности разряда плазмы. На полученных ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности характерных для метана линий по мере увеличения мощности, говорящее об увеличении его конверсии. При этом, основным регистрируемым продуктом на ИК-спектрах является ацетилен, выход которого увеличивается по мере увеличения мощности. Линии характерные для других продуктов отсутствуют, либо трудно идентифицируемы, в связи с малыми их концентрациями в анализируемых продуктах реакции. Также, в ходе анализа проб с использованием криоловушки методом ГХ, было подтверждено получение водорода.

При достижении максимальной мощности интенсивности линий ацетилена уменьшаются, что говорит об его разложении, при этом на стенках реактора наблюдается осаждение углеродсодержащего вещества, рентгенограмма которого показала, что продуктом является алмазоподобный углерод.

На основании полученных данных из ИК-анализа, эмиссионного анализа, ГХ и ГХ-МС, можно предположить следующую схему протекания реакций, согласующуюся с литературными сведеньями о процессах разложения CH_4 [2]:

$$CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^* + e^-$$
$$CH_4^* \rightarrow {\bullet}CH_3 + H{\bullet};\ 2CH_3 \rightarrow C_2H_6$$
$${\bullet}CH_3 \rightarrow {\bullet}CH_2 + H{\bullet};\ 2CH_2 \rightarrow C_2H_4$$
$${\bullet}CH_2 \rightarrow {\bullet}CH + H{\bullet};\ 2CH \rightarrow C_2H_2$$
$$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \rightarrow C_2 + 2H{\bullet}$$
$$H{\bullet} + H{\bullet} \rightarrow H_2.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-79-10115).

Список литературы

[1] Stijn Heijkers, Maryam Aghaei, and Annemie Bogaerts. // The Journal of Physical Chemistry, C 2020 124 (13), 7016-7030

[2] Minea T, van den Bekerom DCM, Peeters FJJ, et al. // Plasma Process Polym. 2018;e1800087

Пленочные материалы для стоматологии на основе водорастворимых полимеров

Медведева Д.А.[1], Полетаева А.Н.[1], Бокова Е.С.[1], Олтаржевская Н.Д.[2]
[1]*Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*
[2]*ООО «Колетекс», Москва, Россия*
E-mail: darinamedvedeva49@gmail.com

Биорастворимые лекарственные пленки (БЛП), применяемые в стоматологии, предназначены для местного лечения заболеваний слизистой оболочки полости рта. Для создания БЛП применяют синтетические и природные полимеры с высокой мукоадгезивностью при введении широкого круга лекарственных препаратов [1].

БЛП для стоматологии представляют собой тонкие, эластичные и прочные изделия, легко и надежно фиксируемые на тканях слизистой оболочки полости рта, пролонгировано высвобождающие лекарственные препараты с последующим растворением, удобны и безопасны в использовании.

При выборе полимеров для БЛП необходимо учитывать их биофизические и биохимические свойства: биосовместимость, биоразлагаемость и биоадгезию [2].

Исходя из этого, в качестве объектов исследования в работе использовали альгинат натрия (АН): АН1 – (ММ 380 кДа) («Qingdao Bright Moon Seaweed Group Co. LTD» КНР); АН2 – (ММ 143 кДа) (ОАО «Архангельский опытный водорослевый комбинат» РФ) (АН); поливиниловый спирт (ПВС) марки: 05-88 (ММ 32 кДа) (Китай), а также глицерин пищевой (ГОСТ 6824-96) в качестве пластификатора.

Концентрация водных растворов АН и ПВС составила 2,5 и 5%. Готовые композиции представляли собой смесь растворов АН и ПВС в соотношении 1:1 с содержанием глицерина – 5 масс.ч. на 100 масс.ч. смеси. *pH* композиции регулировали 0,1*M HCl*. Пленки получали методом отлива с последующей сушкой на воздухе. В качестве выходных параметров определяли внешний вид, однородность, прочность, гибкость, эластичность.

Установлено, что оптимальными показателями обладают пленки, полученные из слабокислых композиций (*pH* 5) при концентрации исходных растворов 5%. У пленок отсутствует хрупкость и липкость, при многократном изгибе они проявляют эластичность и восстанавливают форму без образования заломов.

Список литературы

[1] Аверьянов С. В. и др. //Успехи современной науки. 2017. Т. 5. №. 1. С. 99-104.
[2] Oleksy M., Dynarowicz K., Aebisher D. Advances in biodegradable polymers and biomaterials for medical applications—a review //Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 17. – С. 6213.

Оптические керамические материалы со структурой фторапатита

Мельников С.А., Назмутдинов М.Д., Пермин Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergey.melnikov@unn.ru

Оптические керамические материалы находят применение в качестве изоляторов Фарадея, сцинтилляторов, твердотельных лазеров и др. В настоящее время наиболее широко для оптических применений используются керамические материалы с изотропной кристаллической структурой, что позволяет избежать двулучепреломления, приводящего к потерям светового потока.

Тем менее, известно, что получение оптически прозрачных анизотропных поликристаллов возможно при ограничении размера зёрен при спекании на уровне не более 100-200 нм. В работе [1] отмечено, что сечение люминесценции ионов иттербия в матрице фторапатита стронция имеет рекордное значение, что определяет интерес к кристаллам Yb:SFAP как к материалам мощных лазеров.

Задачей данной работы являлось получение прозрачных керамик на основе фторапатита стронция $Sr_5(PO_4)_3F$ (SFAP) и фтороарсената стронция $Sr_5(AsO_4)_3F$ (SFAs), использование которого в качестве оптического материала ранее не упоминалось, а также сравнение их свойств. Для спекания керамики были получены высокодисперсные порошки SFAP и SFAs методом осаждения из раствора. Образование фазы фторапатита определяли методом рентгенофазового анализа. Методами электронной микроскопии и БЭТ было установлено, что средний размер полученных частиц составляет 100 – 200 нм.

Полученные порошки были спечены методом горячего прессования в вакууме в графитовой пресс-форме при максимальной температуре 1000 ^oC и давлении 50 МПа.

Методом ИК-спектроскопии было выяснено, что керамика SFAs имеет более широкий диапазон прозрачности (до ~6 мкм), чем керамика SFAP (до ~5мкм), а также обладает более высоким максимальным пропусканием в среднем ИК-диапазоне: 89,5% для SFAs и 85,8% для SFAP.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть государственного задания, проект № FSWR-2023-0025)

Список литературы

[1] K. I. Schaffers // Optical Materials. 2004. Vol. 26, No. 4. P. 391-394.

Создание новых композиционных первапорационных мембран на основе карбоксиметилцеллюлозы

Микулан А.Я.[1], Кузьминова А.И.[1], Дмитренко М.Е.[1], Дубовенко Р.Р.[1], Пенькова А.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский Государственный Университет,*
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st097675@student.spbu.ru

Первапорация привлекает большое внимание как перспективный метод разделения, концентрирования и очистки веществ с низкой молекулярной массой, смесей изомеров и азеотропных смесей. В настоящее время первапорация активно используется как в качестве индивидуального метода разделения, так и в гибридных процессах, например, в гибридном процессе получения сложных эфиров (“реакция + первапорация”). Успешное проведение реакции этерификации заключается в смещении равновесия реакции в сторону продуктов реакции. Гибридный метод “реакция + первапорация” позволяет сместить равновесие в сторону продуктов реакции путем удаления одного из них. Успешная реализация гибридного процесса требует поиска новых мембран для первапорации с желаемыми свойствами. Особое внимание уделяется созданию мембран со смешанной матрицей (МСМ). МСМ могут обладать большей эффективностью, по сравнению с полимерными немодифицированными мембранами. Дальнейшее развитие этого направления позволит решить множество проблем в различных отраслях промышленности. В ходе работы были получены первапорационные композиционные мембраны на основе карбоксиметилцеллюлозы, модифицированной металлоорганическими каркасными структурами на основе цинка (Zn-MOF), на подложке из полиакрилонитрила. Модифицированные мембраны обладают улучшенными транспортными свойствами по сравнению с не модифицированными мембранами из КМЦ. Изучения структуры и физико-химических свойств мембран было проведено с использованием таких методов, как сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, ИК Фурье-спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс и термогравиметрический анализ, а также измерением углов смачивания водой. Транспортные свойства полученных композиционных мембран были изучены при первапорационном разделении четырехкомпонентной этерификационной смеси. Было показано, что модифицированные мембраны КМЦ/Zn-MOF обладают значительно более высокой проницаемостью по сравнению с не модифицированной мембраной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10064, https://rscf.ru/project/20-79-10064/. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Гриб аспергилл окисляет красный фосфор до фосфата

Миндубаев А.З. [2], Гоголашвили Э.Л. [1], Бабынин Э.В.[3], Бадеева Е.К. [1]
[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия.*
[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ КХТИ), Казань, Россия*
[3] *Лаборатория МГММ ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

В представленной работе исследовалась возможность использования метода биотрансформации для ликвидации последствий загрязнения красным фосфором с использованием грибов черных аспергиллов *Aspergillus niger*. Ранее данный метод использован для окисления белого фосфора, который имеет первый класс опасности, до безвредных фосфат-ионов. В представленной работе впервые показаны количественные данные по биотрансформации красного фосфора *A. niger* AM1 ВКМ F-4815D.

Фосфат-ионы являются конечным продуктом окисления под воздействием метаболизма растущего в культуральной среде аспергилла. Для точной оценки биотрансформации красного фосфора проводилось сложение содержания фосфатов в биомассе гриба, который интенсивно поглощает фосфат-ионы из окружающей среды, и измеренной концентрации фосфат-ионов в культуральной среде [1]. Соответственно, можно предполагать, что с учетом фосфатов в биомассе разница между контролем и опытом должна быть существенной. По сравнению с контролем – стерильной средой, содержащей красный фосфор, скорость возрастает в 1.25 раз. Разница достоверная и проявляется в каждом повторе эксперимента.

Работа проведена на средства Инвестиционно-Венчурного Фонда Республики Татарстан. Заявка №4277-23092021. Договор № 13/71/2022 от 26 07 2022 г. Способ обезвреживания техногенных загрязнений токсичными соединениями фосфора при помощи микробных культур.

Список литературы

[1] Миндубаев А.З., Галимова А.Р., Кузнецова О.Н., Ахбарова Л.И., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К. // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26. №10. С. 41-45.

Модификационные подходы для создания первапорационных мембран на основе альгината натрия с улучшенными свойствами

Михайловская О.А.[1], Кузьминова А.И.[1], Пенькова А.В. [1], Дмитренко М.Е. [1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: mihajlovskaya.olga.1@yandex.ru

Мембранные технологии, в частности первапорация, в последнее время становятся альтернативой традиционным методам разделения, в особенности для дегидратации биоспиртов, используемых в качестве устойчивых источников энергии. Создание новых материалов и мембран из них необходимо для развития и улучшения процесса первапорации. Разработка и использование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в качестве мембранного материала является одним из наиболее перспективных направлений, что позволяет получать заданные характеристики мембран с увеличенной производительностью и/или селективностью. Также, в настоящее время модификация мембран наночастицами, в частности углеродными, для создания мембран со смешанной матрицей продемонстрировала актуальность.

В данной работе были разработаны и изучены новые высокоэффективные мембраны на основе ПЭК, изготовленного из полиэтиленимина (ПЭИ) и альгината натрия (АН), модифицированного оксидом графена (ОГ), для дегидратации биоспиртов. Было изучено влияние соотношения ПЭИ/АН и концентрации ОГ в составе ПЭК на характеристики мембран. Для повышения производительности мембран были разработаны композиционные мембраны с тонким плотным селективным слоем из композита ПЭК/ОГ, нанесенным на пористую подложку из полиакрилонитрила. Структура и физико-химические свойства мембран и композитов были изучены с помощью микроскопических и спектроскопических методов, измерением углов смачивания водой, термогравиметрического анализа. Транспортные свойства мембран были оценены в процессе первапорационной дегидратации этанола в широком диапазоне концентраций (4-90 масс.% воды).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01070, https://rscf.ru/project/23-73-01070/. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

К вопросу об использовании отходов пластика в качестве добавки в шихту при производстве кокса

Моисеенко Н.В., Бондаренко А.В.
ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
E-mail: nikita.moiseenko.2013@mail.ru

В настоящее время остро стоит вопрос утилизации полимерсодержащих отходов, доля которых ежегодно увеличивается в среднем на 3,6 – 5 млн. тонн [1]. В тоже время, сокращение невозобновляемых ресурсов способствует актуализации исследований по вопросу частичной или полной замены традиционного сырья в различных технологических процессах на отходы пластика. Так, частичная замена дорогих спекающих марок каменных углей в составе шихты на полимерную добавку весьма привлекательна с экономической точки зрения.

В ходе исследования в лабораторных условиях проводили коксование в муфельной печи в закрытых термостойких тиглях, варьируя долю полимеров в каменноугольной шихте от 3 до 15 % масс. В качестве критерия оценки был выбран показатель механической прочности кокса (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость прочности кокса от содержания полимеров в шихте.

Вид полимера	Содержание полимера в шихте, % масс.				
	0	3	5	7	15
	Прочность кокса, Дж/дм^2				
ПЭВД	112,19	115,18	118,96	106,74	102,9
ПЭТ	112,19	119,56	120,03	119,21	97,876
ПП	112,19	115,54	126,8	116,38	101,91

Для всех видов полимеров отмечается увеличение прочности кокса при их доле в шихте, не превышающей 5 % масс. Так, в зоне концентраций (3 - 5 % масс.) полимеры, по-видимому, благоприятно влияют на спекающую способность шихты, однако дальнейшее увеличение их содержания ведет к росту показателя выхода летучих веществ, что способствуют вспучиванию угольной массы в интервале пластического слоя. Таким образом, отмеченная тенденция позволяет судить о конкурирующем влиянии ряда факторов на процесс коксования, а также о перестройке процесса пиролиза под влиянием физико-химических характеристик добавляемых полимеров.

Список литературы

[1] Сперанская, О., Понизова, О., Цитцер, О., Гурский, Я. // Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей (International Pollutants Elimination Network), 2021.

Металл-органические полимеры на основе бензол-1,3,5-трикарбоксилатов кобальта и никеля в поглощении метана

Муштаков А.Г.[1], Анистратов Н.А.[1], Маркова Е.Б.[1], Кузьмичева Г.М.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия*
[2]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: plumbus_x@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (MOF), представляющие собой каркас из ионов металлов и органических мостиковых лигандов, зарекомендовали себя как потенциальные сорбенты, катализаторы, биосенсоры, благодаря гибридному строению и пустот вне каркаса. Поглощение метана (CH_4) сорбентами - более выгодная альтернатива энергозатратному традиционному сжижению газа для его хранения и транспортировки. Цель работы – рассмотрение адсорбции метана на MOF M^{2+}BTC (M=Co, Ni; BTC – $C_6H_3(COO^-)_3$ с выявлением наиболее оптимальных для применения объектов.

Образцы M^{2+}BTC с M=Co, Ni получены гидротермальным в автоклаве (M^{2+}BTC-1), открытом реакторе (M^{2+}BTC-2) и сольвотермальным в автоклаве (M^{2+}BTC-3) методами из бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты (H_3BTC-$C_6H_3(COOH)_3$) и $M^{2+}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M^{2+}=Co, Ni). M^{2+}BTC-1,2,3 однофазные (по данным рентгеновского эксперимента) и изоструктурны [$M_3^{2+}(BTC)_2 \cdot 12H_2O$] с пространственной группой C2 (Z=4) [1]: a=17.77(4) Å, b=12.91(3) Å, c=6.59(3) Å, β=113.53(3)° (CoBTC) и a=17.35(3) Å, b=12.87(3) Å, c=6.54(3) Å, β=111.69(3)° (NiBTC).

Найдено, что CoBTC-3 поглощает CH_4 больше, чем другие образцы (табл. 1) и их аналоги [2]. Увеличение максимальной величины адсорбции ($a_{макс}$) при уменьшении T K вызвано физической адсорбцией, причем теплота адсорбции (Q) увеличивалась при снижении $a_{макс}$; практически одинаковые константы адсорбционного равновесия ($k_{абс}$) указывают на одинаковые механизмы адсорбционного процесса.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики M^{2+}BTC с M=Co, Ni

Образец	$a_{макс}$, ммоль/г	$k_{абс}$, МПа$^{-1}$	$a_{макс}$, ммоль/г	$k_{абс}$, МПа$^{-1}$	$a_{макс}$, ммоль/г	$k_{абс}$, МПа$^{-1}$	Q, Дж/моль
	T = 298 K		T = 273 K		T = 195 K		
CoBTC-1	7.41	1.36	7.58	1.36	8.77	1.36	2197.6
CoBTC-2	8.26	1.36	8.47	1.36	9.80	1.36	1969.0
CoBTC-3	8.62	1.36	8.85	1.36	10.20	1.36	1887.0
NiBTC-1	0.62	1.36	0.62	1.39	0.74	1.37	25558.1
NiBTC-2	1.51	1.36	1.54	1.37	1.79	1.37	10771.6
NiBTC-3	2.63	1.37	2.70	1.37	3.12	1.37	6156.7

Результаты работы и их анализ свидетельствует о перспективности образцов CoBTC в качестве сорбентов метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSFZ-2024-0003).

Список литературы

[1] Yaghi O. M., Li H., Groy T. L. // Journal of the American Chemical Society. 1996. Vol. 118. No. 38. P. 9096-9101.
[2] Anbia M., Hoseini V., Sheykhi S. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. Vol. 18. No. 3. P. 1149-1152.

Получение композиционных материалов на основе никеля, упрочнённого аморфным бором

Нарзуллоев У.У., Матвеев А.Т., Кутжанов М.К., Штанский Д.В.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия,
E-mail: umedjon.20129798@gmail.com

Одним из методов повышения механических свойств никеля (Ni) является создание на его основе композиционных материалов (КМ) путем введения упрочняющих добавок в металлической матрице. Использование наночастиц для армирования материалов является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Ni используется в качестве металлической матрицы в КМ благодаря своим высоким термомеханическим свойствам. В качестве армирующей фазы для композитов на основе Ni исследовались углеродные нанотрубки, графит, графен, h-BN и др. Такие КМ позволяют расширять области их применения в автомобильной и аэрокосмической промышленности для изготовления конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах. Процесс гомогенизации порошков является одним из важнейших этапов подготовки материала, в значительной степени способствующим повышению физико-механических свойств КМ. В работе предложена методика гомогенизации порошковых смесей для синтеза Ni-КМ с добавлением небольшого количества аморфного бора. Определены параметры высокоэнергетического шарового размола (ВЭШР): соотношение массы шаров к порошку, скорость и время размола, позволяющие получить однородное распределение упрочняющий добавок и никеля.

В представленной работе в качестве исходных материалов использовались сферические частицы карбонильного Ni марки ПНК-УТ1, и размером частиц 2-20 мкм. В качестве упрочняющий добавок использовались частицы аморфного бора с размером 100-700 нм; содержание упрочняющий добавок составляло от 0.001 до 0.1 вес.%. Гомогенизация порошков проводилась в ВЭШМ в интервале скоростей от 300 до 800 об/мин. в течение 4 часов, соотношение массы шаров к порошку составляло 20:1. Консолидация порошков методом искрового плазменного спекания (ИПС) проводилась в вакууме на установке Labox 650 SPS (Sinter Land Inc.). Морфология и элементного состава полученных смесей после ВЭШР и ИПС исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДРС) на микроскопе JSM-7600F (JEOL Ltd., Япония). Рентгенофазовый анализ до и после ИПС проводился на дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия).

Добавление малого количества аморфного бора привело к улучшению механических свойств композитов Ni-B. ВЭШР приводит к улучшению предела прочности при растяжении как при комнатной температуре, так и при 750 ℃, а также приводит к увеличению твердости за счет измельчения размера зерна, при сохранении пластичности, не уступающей Ni без аморфного бора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FSME-2023-0004.

Функционализация гидрофильных наночастиц углерода для экспресс-методов лабораторной диагностики.

Никитина М.Д.[1,2]
[1]*ИЭГМ УрО РАН-филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия*
[2]*ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия*
E-mail: kropanevamasha@gmail.com

Суммируя имеющуюся информацию об использовании коллоидного углерода в качестве колориметрических меток в иммуноанализах, становится очевидным, что данный наноматериал является привлекательным для создания тест-систем для point-of-care диагностики. Однако, при проведении экспресс-анализов с использованием углеродных наночастиц (УНЧ) наблюдается формирование фонового сигнала в зонах, свободных от образовавшихся иммунных комплексов. Данный феномен влияет на аналитические характеристики подобных тестов. Одной из причин описываемой проблемы является гидрофобность наночастиц коллоидного углерода [1].

Таким образом, целью исследования являлась разработка и оптимизация метода гидрофилизации углеродных наночастиц для создания высокоэффективных колориметрических экспресс-иммуноанализов. Проведено сравнение функциональной активности конъюгатов на основе модифицированных и необработанных УНЧ в иммунофильтрационном анализе для детекции С-реактивного белка. Показано, что использование гидрофильных наночастиц углерода приводит к повышению уровня аналитического сигнала. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-75-00076).

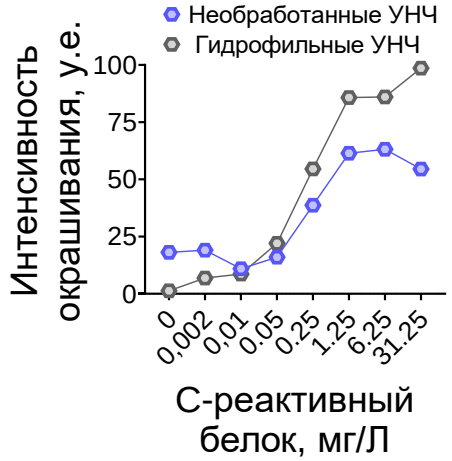


Рис. 1. Сравнение функциональной активность диагностических реагентов на основе УНЧ, полученных различными методами в иммунофильтрационном анализе

Список литературы

[1] Mattsson L., Jungmann C., Lieberzeit P.A., Preininger C. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017, T.58.C.1092-1099.

Пероксидазоподобная активность нанодисперсного диоксида гафния

Новоселова К.Н.[1,2], Попков М.А.[1], Шейченко Е.Д.[1,2], Таран Г.С.[1], Баранчиков А.Е.[1,2]
[1] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
[2] НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия
E-mail: knnovoselova@edu.hse.ru

В последние годы на ряде примеров установлено, что неорганические вещества в нанодисперсном состоянии могут участвовать в биохимических процессах, выполняя при этом функции природных ферментов, такие вещества выделили в отдельный класс “наноэнзимы”.

Материалы на основе HfO_2 хорошо поглощают рентгеновское и гамма-излучение, что открывает возможности их применения в качестве радиосенсибилизаторов в ядерной медицине [1]. Оценка ферментоподобных свойств нанодисперсного HfO_2 важна в контексте изучения его влияния на организм и потенциального применения в препаратах для лучевой терапии. Большинство известных методов синтеза золей HfO_2 не выгодны с точки зрения длительности протекания реакции, широкого распределения частиц по размерам, а также низкой стабильности полученных золей.

В ходе работы был осуществлён синтез стабильных водных золей нанокристаллического оксида гафния путем гидротермальной обработки комплекса лактата гафния с добавлением мочевины при температуре 180°C и 220°C в течение 2 и 4 суток. Пероксидазоподобная активность полученного золя по отношению к пероксиду водорода была изучена хемилюминесцентным методом, с использованием люминола в качестве молекулы-зонда. Измерения проводили в условиях, приближенных к физиологическим. В результате синтеза образуется нанокристаллический HfO_2 в моноклинной сингонии вне зависимости от температуры и продолжительности синтеза. При промывке продукта ГТ-синтеза водой образуется стабильный водный золь с ζ-потенциалом = - 29 мВ и радиусом частиц 17 нм. Золи HfO_2 обладают выраженной люминесценцией при облучении УФ-светом, а также пероксидазоподобной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)» (проект № 24-00-036).

Список литературы

[1] Popova N. P. et al. //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, V. 66, №. 6, pp. 931-937.

Влияние наночастиц серебра на свойства фотокаталитически активных полимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид

Носкова А.С., Саломатина Е.В., Фукина Д.Г., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: noskova_alna@ro.ru

Фотокаталитическая очистка сточных вод различных предприятий является эффективной и экологически безопасной стратегией сохранения водных ресурсов планеты. Самым распространенным фотокатализатором на сегодняшний день является TiO_2 анатазной полиморфной модификации. Однако ряд факторов сдерживает его повсеместное применение в фотокаталитических процессах, а именно – ограниченный лишь УФ-областью спектра рабочий диапазон длин волн, сильное рассеивание света на крупных частицах порошкообразного материала. В совокупности это является причиной низкого квантового выхода фотокаталитических процессов. Для устранения этих недостатков можно создавать оптически прозрачные материалы, содержащие наноструктурированный TiO_2, а также модифицировать TiO_2 наночастицами (НЧ) с плазмонным резонансом в видимой области спектра, в частности, НЧ Ag. Легирование диоксида титана НЧ Ag одновременно приведет и к изменению всего комплекса эксплуатационных свойств материала, среди которых наиболее важными характеристиками являются теплофизические и физико-механические характеристики. В работе получены оптически прозрачные органо-неорганические сополимеры, содержащие наноструктурированный полититаноксид (ПТО), легированный НЧ Ag. Образцы получены поликонденсационно-полимеризационным методом из изопропоксида титана, гидроксиэтилметакрилата и акрилонитрила. НЧ Ag формировали в полимерной матрице при УФ-восстановлении $AgNO_3$ с последующей термической обработкой, процесс контролировали спектрофотометрически. В зависимости от соотношения компонентов методами РФА и СЭМ было доказано образование НЧ ПТО анатазной полиморфной модификации размером ~ 10 нм, и НЧ Ag размером от 12 до 30 нм. Установлено, что введение НЧ Ag в состав материала приводят к увеличению их прочности в 2 раз, деформации при разрыве в 13 раз; снижению температуры стеклования материалов на 60 – 70 °C, что доказано методами ДСК и ДМА. Выявлено снижение ширины запрещенной зоны ПТО с 3,35 эВ до 2,1 эВ при легировании его НЧ Ag, что свидетельствует о возможности использования светового излучения видимого диапазона для активации фотокаталитических процессов. Высокие фотокаталитические свойства материалов были доказаны реакциях разложения фенола в водных растворах при действии как УФ-, так и видимого света. Выявлены оптимальный состав, концентрация фотокатализатора, размер его частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-74-10069.

Сравнение сорбционной способности синтетических глин группы смектита и активированного угля по отношению к антибиотику

Парих К.А.[1,2], Аликина Ю.А.[2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: ksusha.parikh@gmail.com

С каждым годом наблюдается рост применения антибиотиков в различных областях. Чрезмерное использование этих антибактериальных средств представляет серьезную угрозу как для здоровья людей, так и для окружающей среды, способствуя развитию антибиотикорезистентности. Повышение эффективности очистки сточных вод подбором нового адсорбента позволит решить глобальную проблему. Глинистые минералы группы смектита, в частности монтмориллониты, могут являться перспективными сорбентами, поскольку обладают способностью внедрения в межслоевое пространство различных молекул, а наличие поверхностного, зависящего от pH, и структурного заряда позволяет им адсорбировать положительно- и отрицательно-заряженные ионы из водных растворов.

В ходе работы были синтезированы алюмосиликаты группы смектита следующих составов: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}H_2O$ MT(Al0), $Na_{0.2}Al_{1.8}Mg_{0.2}Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}H_2O$ MT(Al1.8), в качестве адсорбента сравнения применялся активированный уголь (АУ). В качестве адсорбтива был выбран широко используемый препарат в медицинской практике – тетрациклин. Сорбционную способность определяли в водном растворе тетрациклина с концентрацией 0,3 г/л в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Концентрацию антибиотика определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения по величине оптической плотности на длине волны 357 нм.

Таблица 1. Сорбционные характеристики исследуемых сорбентов

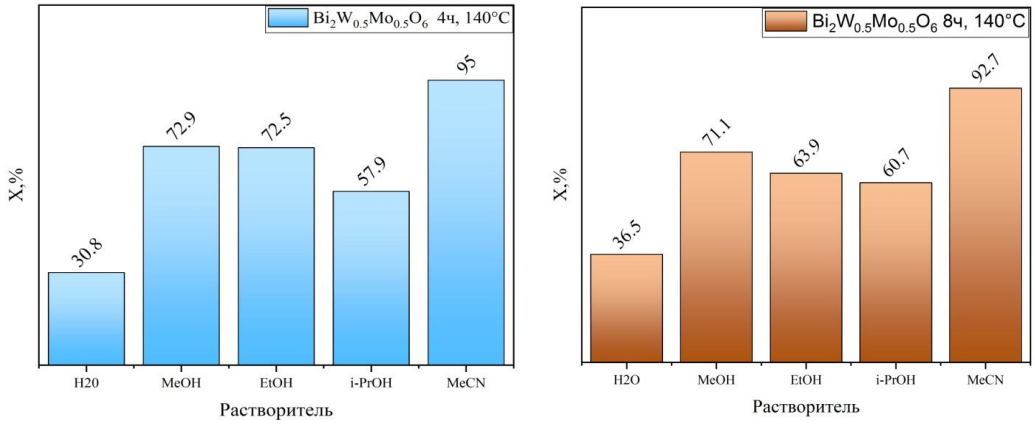
Адсорбент	MT(Al0)	MT(Al1.8)	АУ
Адсорбционная емкость, мг/г	60±2	305±7	120±1
Степень извлечения, %	15	99	36

Включение алюминия в структуру монтмориллонита оказывает влияние на заряд поверхности, что улучшает сорбционную активность к заряженным молекулам (табл. 1). При этом синтетический монтмориллонит MT (Al1.8) превосходит почти в три раза используемый сорбент для сточных вод (АУ), поэтому в перспективе MT(Al1.8) может быть использован для удаления антибактериальных препаратов в сточных водах, сохраняя эффективность применения препаратов.

Влияние растворителя на фотокаталитическую активность соединений $Bi_2W_xMo_{(1-x)}O_6$ (x = 0.75; 0.5)

Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Белоусов А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alinaparhaceva64802@gmail.com

Фотокаталитическое окислительное обессеривание является перспективным процессом «зеленой» химии и привлекает значительный интерес в связи с постоянным ужесточением требований к содержанию серы в моторных топливах и недостатками промышленного процесса гидрообессеривания. В данной работе было исследовано влияние растворителей (вода, метанол, этанол, изопропанол и ацетонитрил) на фотокаталитическую активность твердых растворов $Bi_2W_{0.5}Mo_{0.5}O_6$, синтезированных при температуре 140 °C и выдержкой 4 ч и 8 ч (условия получения фотокатализаторов были оптимизированы ранее). Фотокаталитические эксперименты проводили при следующих условиях: начальная концентрация дибензотиофена (ДБТ) – 200 ppm, масса фотокатализатора – 200 мг, продолжительность процесса – 4 ч, мольное соотношение H_2O_2/ДБТ – 10, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт. На рис. *1* представлены результаты фотокаталитического окисления в присутствии твердых растворов $Bi_2W_{0.5}Mo_{0.5}O_6$, синтезированных при температуре 140 °C и выдержкой 4 ч *(а)* и 8 ч *(б)*. Как видно из представленного рисунка, использование апротонного растворителя (ацетонитрил) приводит к наилучшим результатам в разложении ДБТ, что может быть связано с лучшей экстрагирующей способностью по отношению к ДБТ. Кроме того, полярные апротонные растворители слабо адсорбируются на поверхности фотокатализатора, что улучшает адсорбцию органического загрязнителя и его взаимодействие с электронно-дырочными парами и образующимися активными радикалами ($^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$ и др.).



(*а*) (*б*)

Рис. 1. Фотокаталитическая активность твердого раствора $Bi_2W_{0.5}Mo_{0.5}O_6$, полученного при 140 °C и 4 ч *(а)* и 8 ч *(б)*, в разложении ДБТ в присутствии различных растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).

Анализ состава полировальной суспензии для процесса химико-механической планаризации щелевой изоляции (ХМП STI)

Плотников Д.С., Малкова К.А., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В.
Московский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
E-mail: karina.malkova.01@mail.ru

В настоящее время в процессах химико-механической планаризации (ХМП) щелевой изоляции (STI) для технологических норм менее 90 нм применяются высокоселективные суспензии на основе оксида церия (CeO_2) импортного производства, приобретение которых вследствие ужесточения экспортного контроля передовых технологий и санкционного режима становится невозможным. Поэтому для обеспечения дальнейшего развития технологических маршрутов с уменьшением топологических норм, а также поддержания существующих производств интегральных схем необходимо проведение разработок современных отечественных полировальных селективных суспензии. Цель работы – анализ состава полировальной суспензии иностранного производства, применяемой в процессе ХМП STI. В качестве объекта исследования в работе использовали суспензию Seimicron CES-333F-2,5 производства Hitachi (Япония). Согласно данным СЭМ, большинство частиц церия находятся в агломерированном состоянии, имеют сферическую форму и размер в диапазоне от 40 до 50 нм (рис.1).

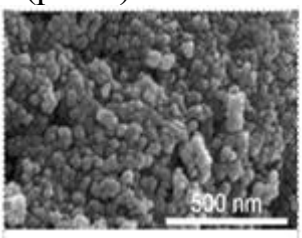


Рис.1- Микрофотографии частиц церия.

Результаты определения основных характеристик суспензии, необходимых для разработки условий их применения в процессе ХМП приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики абразивной суспензии Seimicron CES-333F-2,5.

Содержание твердых веществ (масс. %)	*pH*	Добавки *	Размер кристаллитов (нм) **	Удельная площадь поверхности ($м^2/г$) ***	Элементный состав ****	
					Элемент	масс, %
40	6,5	аминокислоты	30	7,5	церий кислород лантан аллюминий силикон	56 10 23 6 5

*По данным производителя, **рентгеноструктурный анализ (анализатор XRD, Bruker, New D8 Advance), *** Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по N_2,****рентгенофлуоресцентный элементный анализ (анализатор СПЕКТРОСКАН МАКС – GVM).

Синтез, особенности молекулярной структуры и термическое поведение координационных соединений РЗЭ с N,N-диметилацетамидом

Полухин М.С.[1], Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2]
[1]*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: polukhin.max2019@yandex.ru

Получение оксидов РЗЭ в наноразмерном состоянии представляет особый интерес для технологии функциональных материалов: компонентов ТОТЭ, катализаторов, люминофоров, полупроводников и др. Одним из методов получения оксидов РЗЭ является «метод горения в растворе», одной из особенностей которого является присутствие в системе как окислителя (нитраты РЗЭ), так и восстановителя (топливо, роль которого выполняют органические вещества: карбамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид (DMAA) [1, 2]). Это может являться предпосылкой для протекания внутримолекулярной ОВР в образующихся комплексных соединениях. Также преимуществом данного метода является интенсивное выделение газов (CO_2 и N_2), что способствует формированию гомогенных образцов высокой степени дисперсности.

Целью данной работы является синтез и выделение ряда комплексных соединений РЗЭ с DMAA, изучение их термического поведения в широком температурном интервале.

В настоящей работе были синтезированы, выделены и охарактеризованы совокупностью инструментальных методов исследования серии комплексных соединений составов: $[La(DMAA)_4(NO_3)_3]$, $[Ln(DMAA)_3(NO_3)_3]_{(монокл.)}$, (где Ln = Pr–Dy), $[Ln\ (DMAA)_3(NO_3)_3]_{(ромб.)}$ (где Ln = Ho–Lu) $[Sc(H_2O)(DMAA)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)(DMAA)_2(H_2O)Sc](NO_3)_2$, $[Ce(DMAA)_5(NO_3)_2][Ce(DMAA)_2(NO_3)_4]$.

Исследование термического поведения методом ТГА-ДСК показало схожесть термического разложения выделенных веществ, температуры формирования оксидных фаз лежат в интервале 450–650°C. Методом РФА было показано, что образуются фазы Ln_2O_3 пр.гр. *Ia*3, а также фазы CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7 пр.гр. Fm3m. Результаты ПЭМ свидетельствуют о средней степени агломерации, размер блоков составляет 50–100 нм. Удельная площадь поверхности находится в интервале от 18 до 65 $м^2/г$.

Список литературы

[1] Petrichko M.I., et.al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 415.
[2] Savinkina E.V., et.al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 150759.

Изучение деградации Pr, Gd, Sm-замещенного гидроксиапатита кальция в модельных биологических средах

Полыгалова В.В., Чиканова Е.С., Ахмадуллина Д.Р., Кучеряев К.А., Штанский Д.В.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

E-mail: victory_noah@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений в сфере восстановления костной ткани является использование так называемых «каркасов» из биодеградируемых полимеров, наполненных неорганическими соединениями из группы фосфатов кальция, например, гидроксиапатитом (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Особый интерес вызывают порошки ГА с различными видами замещения за счёт высокой вариативности.

В данной работе по реакции осаждения был получен ГА, в котором катионы кальция замещены ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как Sm, Gd и Pr в количестве 6% и 9% (по массе). Синтез проводили из водных растворов нитратов кальция, РЗЭ и гидрофосфата аммония при pH=11 и температуре 70˚C с последующим прокаливанием при температуре 800˚C. Изучена растворимость замещённых ГА в модельных биологических средах – изотоническом растворе (0.9%-ый NaCl) и трис-буфере (pH=7.4) – в статических термостатируемых условиях при температуре 37˚C в течение 21 дня. В процессе растворения определяли pH, концентрацию ионов кальция, фосфат-ионов. Данные о растворении показали, что все РЗЭ-замещённые ГА растворяются в модельных средах на 40-50% хуже, чем незамещённые. На основании кинетических кривых графическим методом были рассчитаны константы скорости растворения ГА. Замечено, что РЗЭ-ГА лучше растворяются в среде трис-буфера. Полученные образцы охарактеризованы несколькими методами. В результате рентгенофазового анализа все продукты совместного допирования были идентифицированы как чистая фаза гидроксиапатита, дифракционных пиков вторичной фазы редкоземельных элементов не обнаружено; с увеличением процента катионного замещения наблюдаются изменения в структуре ГА, о чем свидетельствуют угасания пиков от совокупностей плоскостей (002), (211), (102). По данным ИК-Фурье спектроскопии наблюдаются полосы, характерные для валентных и деформационных колебаний фосфатных и карбонатных групп, а также воды в структуре. По результатам СЭМ выявлено, что синтезированные частицы представляют собой агрегаты из наноразмерных частиц с большим количеством межагрегатных пор, что сказывается на значениях удельной площади поверхности: она изменяется от 16 до 22 $м^2/г$ с увеличением процента замещения. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» в НИТУ МИСИС.

Изучение структуры пленок оксинитрида кремния полученного из неорганического полисилазана

Потапов С.А. [1], Барышева А.В.[1], Суворов С.С.[1], Воротынцев А.В.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: stepanen54@gmail.com

Ключевым аспектом фотоэлектрических технологий является обеспечение надежной защиты солнечных батарей от воздействия окружающей среды, так как материалы солнечных батарей чувствительны к воздействию воздуха и влаги.

Неорганический полисилазан – это полимер-прекурсор для получения керамики из оксинитрида кремния SiOxNy. Оксинитрид кремния обладает низкой проницаемостью паров воды и регулируемым коэффициентом преломления в зависимости от соотношения x/y. Полученные из полисилазана пленки оксинитрида кремния применяются для инкапсуляции гибких органических солнечных батарей, за счет своих свойств, возможности проведения процесса низкотемпературного УФ-индуцированного отверждения, а также как материала для многослойных антиотражающих покрытий.

Строение цепи неорганического полисилазана влияет на его свойства. В зависимости от отношения содержания кремния к азоту Si:N меняется степень разветвления цепи, и как следствие – величина усадки пленки при полимеризации. Минимальное значение усадки имеет разветвленная структура, в которой отношение Si:N близко к 3.

Потеря массы пленки неорганического полисилазана, измеренная при помощи термогравиметрического анализа составила 1,2 % в интервале температур от 70 до 180 °C, что означает низкую усадку пленки оксинитрида кремния.

Раствор полисилазана с массовой долей 1,5% наносили центрифугированием на стеклянные подложки, при этом получали пленки толщиной от 0,05 до 0,15 мкм, которые высушивали при температуре от 60 до 200 °C на воздухе. Воздух, подаваемый в сушильную камеру, пропускали через фильтр-вентиляционный модуль с фильтром HEPA 14 для очистки от взвешенных частиц.

Для исследования дефектности пленки оксинитрида кремния применяли метод сканирующей электронной микроскопии. Были получены равномерные и сплошные пленки без трещин и других дефектов структуры.

Новый метод описания механических свойств наполненных резин в сложном напряжённо-деформированном состоянии

Потапова А.И.[1], Гамлицкий Ю.А.[1,2]
[1]РТУ МИРЭА, Москва, Россия
[2]ООО НПКЦ ВЕСКОМ, Москва, Россия
E-mail: apalika@yandex.ru

При эксплуатации резинотехнических изделий и шин резины находятся в сложном напряжённо-деформированном состоянии (НДС). Это необходимо учитывать при проведении лабораторных экспериментов для определения констант определяющих уравнений.

Уравнения, связывающие напряжения с деформациями (определяющие уравнения) существенно нелинейны, т.е. не подчиняются закону Гука [1]. Для решения задачи более точного описания количественной связи между напряжениями и большими деформациями наполненных активным наполнителем резин предложен новый теоретико-экспериментальный подход, позволяющий с высокой точностью описывать свойства наполненных резин в однородном сложном НДС. Эксперименты проводили для брекерной резины, широко используемой в легковых шинах радиальной конструкции. В таблице 1 приведены рассчитанные на основе данных экспериментов константы уравнений часто используемого потенциала Муни-Ривлина и одного из новых потенциалов, выведеных коллективом под руководством Ю.А.Гамлицкого [1], основанных на эффекте Пейна, а также величины δ, характеризующие отклонение рассчитанных напряжений от эксперимента. Полученные по новому расчётно-экспериментальному методу результаты имеют гораздо более высокую точность δ при описании механических свойств резины. Практическое применение предлагаемый метод находит при расчётах и проектировании перспективных пневматических и массивных шин с использованием метода конечных элементов.

Таблица 1. Результаты расчетов

Вид определяющего уравнения	Значения констант, МПа	Отклонение расчета от эксперимента
Потенциал Муни-Ривлина $\mathbf{U = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)}$ I_1 и I_2 – инварианты тензора больших деформаций	C_1 = -0.056 C_2 = 1.049	δ = 0.077
Потенциал Гамлицкого № 4 $\mathbf{U^{(4)}(J) = E_1 \frac{J^2}{2} + \frac{E_2}{E_3} J + \frac{E_2}{E_3^2} e^{-E_3 J} - \frac{E_2}{E_3^2}}$ $\mathbf{J = \sqrt{\lambda_1^{1.5} + \lambda_2^{1.5} + \lambda_3^{1.5} - 3}}$. λ_i – удлинения по главным осям	E_1 = 13.207 E_2 = 176.85 E_3 = 2.5507	δ = 0.013

Список литературы

[1] Каблов В.Ф., Гамлицкий Ю.А., Тышкевич В.Н. // Физика и механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография. ВПИ ВолгГТУ – Волгоград. 2020. 472 с.

Влияние температуры на эффективность получения импринтированных белковых молекул

Пресняков К.Ю., Куприянова В.Л., Ленивая А.А., Пиденко П.С.
Институт химии, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru

Метод получения биосинтетических рецепторов на основе импринтированных белков (ИБ), включает ряд стадий: протонирование белковой молекулы для изменения её конформации, добавление молекулы–шаблона, депротонирование с последующей фиксацией конформации и удаление шаблона. Включение дополнительных этапов повышает стоимость конечного продукта, усложняет производственный процесс, требует применения дополнительных реактивов. Использование температуры для конформационных изменений является одним из подходов к упрощению процесса получения ИБ.

В работе оценено влияние кислотности (pH 2, 5, 8) и температуры (20–80°C), используемых на этапе обратимой денатурации белка, на эффективность образования комплексов «белок–лиганд», их стабильность, количество сайтов связывания. Структурные изменения в белках коррелируют с изменениями в их спектральных характеристиках. Агрегация, комплексообразование и денатурация белка приводят к смещению положения полос и снижению интенсивности флуоресценции. Установлено, что при pH 2 происходит наибольшее тушение флуоресценции для нативного белка и смеси белок—лиганд, что свидетельствует об образовании комплекса во всём диапазоне температур. Для pH 5 и pH 8 наибольшее тушение флуоресценции происходит при 50 °C, повышение температуры до 70 °C приводит к необратимой денатурации.

Получены биосинтетические рецепторные элементы с использованием термического импринтинга. Проведена оценка и сравнение сорбционных и аналитических свойств при использовании в твердофазной экстракции по сравнению с рецепторами, полученными методом «классического» импринтинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 24–73–00250).

Изучение влияния температуры на активность маннаназы в составе кормовой добавки

Прийма А.Д., Сафронова В.А., Бакай К.А., Нестеренко И.С., Дёмина Е.Ю.
Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия
E-mail: a.priima@vgnki.ru

В настоящее время в сельском хозяйстве широко применяются кормовые добавки на основе ферментных препаратов для повышения перевариваемости кормов и усвояемости питательных веществ. Чаще всего используются карбогидразы, такие как глюканаза, целлюлаза и ксиланаза, для расщепления полисахаридов, липазы для расщепления жиров и фитаза для улучшения усвоения фосфора. Перспективной для использования является маннаназа – карбогидраза (ЕС 3.2.1.−), способствующая расщеплению маннана, входящего в состав клеточных стенок сои и шрота, использующихся в качестве кормового сырья. Особый интерес представляет изучение влияния температуры на активность фермента в добавке, так как в процессе смешивания добавки с кормовым сырьем могут использоваться повышенные температуры (до 85°С). Для определения активности ферментов используются разные подходы. Для карбогидраз основным методом является вычисление количества редуцирующих сахаров, образующихся в процессе гидролиза, через измерение оптической плотности продукта реакции с окрашивающим агентом, например, динитросалициловой кислотой (ДНС). Так, в данной работе в качестве субстрата использовалась камедь рожкового дерева, растворенная в ацетатном буфере (pH 5,5), которая смешивалась в равных объемах с ферментом, экстрагированным из кормовой добавки и разведенным этим же буфером. Для остановки реакции добавляли ДНС, кипятили, затем после охлаждения измеряли оптическую плотность и рассчитывали концентрацию сахаров. Результаты представлены на рисунке 1. Из полученных данных видно, что при температурах 37°С и 60°С первые 15 минут реакции накопление продукта незначительное и только после наблюдается линейная зависимость. Оптимальная температура работы фермента – 50°С. При 70°С концентрация образующихся сахаров выше, чем в остальных случаях, но это связано с побочным разрушением субстрата без участия фермента, что подтверждается холостыми опытами. Таким образом, показано, что кормовая добавка наиболее активна при 50°С и повышение температуры может приводить к инактивации фермента.

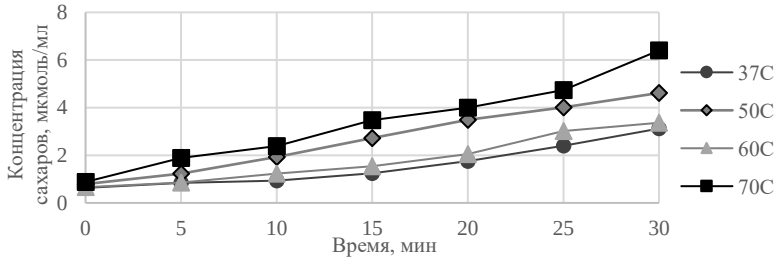


Рис. 1. Зависимость концентрации образующихся сахаров от времени реакции

Влияние соотношения Zn/Al на структурные и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Zn/Al

Проваторова В.В.[1], Зайкова А.Р.[1], Ринчинова В.Б.[1], Цыганков Д.К.[1], Иванов Н.П.[1]
[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
E-mail: provatorova.vv@dvfu.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) Zn/Al являются эффективными сорбентами благодаря простоте получения и высокой сорбционной емкости. В данной работе исследуются сорбционные ёмкости материалов при различных соотношениях Zn/Al (3:1, 2:1 и 1:1) для определения наиболее эффективной структуры адсорбента.

Цели работы: (i) получение сорбционного материала на основе Zn/Al-СДГ методом прямого осаждения; (ii) изучение влияния весового соотношения Zn/Al на сорбционные свойства, фазовый состав, морфологию, удельную поверхность и размеры пор.

Для получения сорбентов хлорид алюминия (III) и хлорид цинка (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 были взвешены на аналитических весах и смешаны. После растворения солей добавляли щелочь для достижения оптимального pH во избежания формирования цинкита. Осадок отфильтровали, высушили и обожгли при 500 °C, затем измельчили и просеяли. Для каждого соотношения Zn/Al были определены массовые доли элементов методом ЭДС.

Экспериментальные данные показывают, что изменения в соотношении фаз при варьировании весового соотношения Zn/Al значительно влияют на сорбционную обменную емкость к U(VI). Сорбционная емкость по уравнению Ленгмюра убывает от Zn/Al-СДГ (3:1) до Zn/Al-СДГ (1:1), который демонстрирует наименьшую сорбционную емкость к урану U(VI), как показано в Таблице 1.

Таблица 1 Сравнительная характеристика исследуемых сорбентов для извлечения урана U(VI)

Сорбент	Емкость q, мг/г по Ленгмюру
Zn/Al-СДГ 3:1	31,07
Zn/Al-СДГ 2:1	47,22
Zn/Al-СДГ 1:1	44,0

Исследование сорбционных свойств Zn/Al-СДГ (2:1) показало высокую сорбционную емкость к урану U(VI) (q = 47,22 мг/г), что подтверждает перспективность оптимизации процессов адсорбции и их промышленного применения.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов, востребованных в атомной промышленности»

Разработка и исследование новых пористых мембран со смешанной матрицей на основе ацетата целлюлозы, модифицированных углеродными наночастицами

Пузикова М.Е., Кузьминова А.И., Дмитренко М.Е., Дубовенко Р.Р., Пенькова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: St095099@student.spbu.ru

Одним из наиболее перспективных методов разделения жидких смесей является мембранная фильтрация, в частности, ультрафильтрация. Для изготовления мембран в качестве полимерной матрицы часто используют ацетат целлюлозы, обладающий такими преимуществами, как биоразлагаемость, гидрофильность, высокая устойчивость к поверхностным загрязнениям. Однако мембраны из ацетата целлюлозы обладают низкой устойчивостью к агрессивным средам и химическим воздействиям, а также крайне низкой механической прочностью. Устранение этих недостатков достигается модификацией мембран полимерными добавками и/или наночастицами.

В данной работе в качестве модификаторов использовались углеродные наночастицы: однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), оксид графена (ГО) и фуллерен С60). Их введение в полимерные матрицы приводит к существенным изменениям морфологии, механических и физико-химических свойств мембран за счет их функциональных групп и структуры, в результате чего улучшаются эксплуатационные характеристики мембраны и ее устойчивость к загрязнению.

Структурные и физико-химические свойства разработанных мембран были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения угла смачивания. Транспортные свойства разработанных мембран были оценены в ходе ультрафильтрации бычьего сывороточного альбумина (БСА), причем оптимальные значения наблюдались у мембран, модифицированных фуллереном С60 (поток 212 л/(м^2 ч) и максимальный коэффициент удержания БСА 59%).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10064, https://rscf.ru/project/20-79-10064/). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр СПБГУ.

Создание биологически активных веществ из Pyrola Rotundifolia с использованием глубоких эвтектических растворителей

Рагузина Д.В.[1], Андрусенко Е.В.[1], Шишов А.Ю.[2]
[1] *Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет*
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: daryaraguzina@mail.ru

В последние годы исследователи все чаще рассматривают растения как перспективный источник биологически активных веществ, для создания функциональных продуктов питания. Признанный безопасный статус и широкая доступность делают растения привлекательным объектом для использования в данной области. Разработка эффективных методов выделения биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья с минимальными потерями их свойств является одной из приоритетных задач в области создания функциональных продуктов питания. Выбор оптимального метода и параметров процесса экстракции играют ключевую роль в повышении эффективности производства биологически активных добавок. В настоящее время применяются различные методы экстракции, включая перколяцию, мацерацию, экстракцию с использованием аппарата Сокслета и другие [1]. Среди них особый интерес вызывает использование глубоких эвтектических растворителей, которые демонстрируют высокий потенциал экстракции за счет своей экологичности и эффективности извлечения биоактивных соединений. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), или DES (Deep Eutectic Solvents), представляют собой бинарные или многокомпонентные системы, в которых образуются водородные связи, что приводит к значительному снижению температуры плавления смеси по сравнению с отдельными веществами [2]. На текущем этапе исследовательская деятельность направлена на разработку и оптимизацию методов экстракции БАВ при помощи ГЭР.

В настоящем исследовании синтезированы ГЭР, с помощью которых из растения «Pyrola rotundifolia» (грушанка круглолистная) были экстрагированы полифенольные соединения и БАВ, определено общее количество фенольных соединений, а также изучены антиоксидантная активность и микробиологическая активность в отношении E.Coli и Staphylococcus aureus.

Список литературы

[1] Абашкин И.А. и др. // Химия и технология органических веществ. – 2021. – №. 2. – С. 43-59.
[2] Шишов А. Ю. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 278-282.

Получение и исследование восстановленного оксида графена на поверхности микросфер Al_2O_3

Рассказов И.Е.[1,2], Иони Ю.В.[2]
[1]*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: rasskazov.iv@yandex.ru

Современное материаловедение требует постоянного поиска новых материалов, способных усилить свои характеристические свойства, либо придать новые. С этой целью широко используются композиционные материалы, которые способны сочетать в себе свойства основного материала, и введенного компонента, который может как раз позволить покрытию приобрести новые уникальные свойства [1]. К одним из наиболее часто используемых компонентов для создания композитов относятся углеродсодержащие наноразмерные материалы, в том числе оксид графена и восстановленного оксида графена. Оксид графена (ОГ) – это монослой атомов углерода, находящихся в sp2 и sp3 гибридизации, покрытый большим количеством кислородсодержащих функциональных групп. Удаление кислородсодержащих групп химической или термической обработкой приводит к получению восстановленного оксида графена (ВОГ), материала, имеющего аналогичное графену строение.

В настоящей работе керамические микросферы с фракцией 50-80 микрон были покрыты монослойным ОГ. С этой целью в дисперсию оксида графена с массовой концентрацией 1 мг/мл помещали микросферы Al_2O_3, перемешивали в течение 24 часов, далее промывали водой с целью удаления неосажденного оксида графена. Полученный композиционный материал выдерживали в сверхкритическом изопропаноле (СКИ) и в водном растворе гидразина с целью восстановления ОГ до ВОГ. Образцы композиционных материалов были исследованы при помощи Раман-спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что после обработки в СКИ моно- и двуслойный ВОГ сохраняется на поверхности микросфер. Латеральный размер ОГ и ВОГ совпадает и достигает нескольких микрометров. Полученный материал может быть использован для создания функциональных электроизоляционных материалов и покрытий, а также использоваться в качестве сорбента для селективного удаления катионных красителей из водных растворов.

Список литературы

[1] Preparation of Gas-Thermal Coatings Based on Nickel-Containing Powder with Introduced Graphite Oxide. High Energy Chemistry (2024) Vol. 58, pp. S155–S160

Механизмы адсорбции U(VI) слоистыми двойными гидроксидами Zn-Al-СДГ

Ринчинова В.Б.[1], Шичалин О.О.[1], Проваторова В.В.[1], Бархударов К.В.[1]
[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
E-mail: rinchinova.vb@dvfu.ru

Извлечение радионуклидов урана из водных растворов с сложным составом представляет собой перспективную задачу в материаловедении. Изучение механизмов адсорбции урана и актинидов активно развивается в фундаментальной химии. Для оптимизации сорбционных характеристик слоистых двойных гидроксидов (СДГ) необходимо глубокое понимание адсорбции U(VI) и влияния структурных параметров, таких как соотношение Zn2+/Al3+. В исследовании применяются лабораторные методы анализа и современные техники рентгеновской и ИК-дифракции для определения механизма адсорбции и оптимизации структурных параметров материала.

Данные рентгеновской дифракции показывают, что после адсорбции урана существенного искажения кристаллической структуры или появления новых фаз не наблюдалось. TEM и SEM снимки демонстрируют неизменность морфологии материала и размера кристаллитов до и после адсорбции урана. По совокупности этих данных можно сделать вывод, что адсорбция урана U(VI) путем механизмов, связанных с разрушением кристаллического каркаса Zn-Al СДГ, в данном случае не характерна. По полученным данным отсутствие существенных изменений вейвлет- и фурье-спектров EXAFS вблизи Zn K-края для U(VI)-насыщенных образцов свидетельствует о том, что адсорбция по восстановительно-изоморфному механизму замещения не характерна для Zn-Al СДГ. Также были получены спектры XANES вблизи края урана L3, свидетельствующие о том, что степень его окисления остается равной 6+ и никакого процесса восстановления в этом случае не наблюдается.

Для исходных и сорбционно-насыщенных образцов Zn-Al-СДГ были получены спектры EXAFS вблизи L3 края поглощения атома урана, полученные данные свидетельствуют о том, что основным механизмом адсорбции U(VI) на Zn-Al-СДГ является внутрисферное комплексообразование карбонатных UO2(CO3)22- и гидроксильных UO2(OH)n(2-n)- урановых комплексов с депротонированными OH-группами на поверхности СДГ. С помощью ИК-Фурье спектроскопии изучались структурные изменения в сорбенте Zn-Al-LDH-3/1 до и после адсорбции урана. Согласно полученным данным, наблюдается повышенная интенсивность полосы поглощения карбонатной функциональной группы на 1360 см-1 указывает на участие карбонат-ионов в процессе сорбции урана синтезированными материалами на основе СДГ.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов, востребованных в атомнойпромышленности»

Криоформирование и физико-химические свойства систем контролируемого высвобождения антибактериального препарата диоксидина из биополимерных матриц на основе хитозана

Рыжкова А.С.[1], Макеева А.А.[2], Верная О.И.[1,2], Шабатин А.В.[3], Шабатина Т.И.[1,2]
[1]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия*
E-mail: ryzhkova_as@mail.ru

Важным направлением исследований современной фармакологии является создание систем, обеспечивающих контролируемое высвобождение лекарственного средства в целевых органах и тканях. Такие лекарственные формы могут быть получены путем связывания фармакологически активных компонентов с матрицей биополимера. Биополимеры нетоксичны и биоразлагаемы, что выгодно отличает их от синтетических аналогов. Хитозан (деацетилированное производное хитина) обладает также мукоадгезивными, гемостатическими, и антибактериальными свойствами [1].

В настоящей работе получены системы контролируемого высвобождения лекарственного вещества диоксидина из полимерных матриц на основе биополимера хитозана. Диоксидин – антибактериальный препарат, обладающий широким диапазоном противоинфекционного действия (от гнойных ран до ЛОР-инфекций), легко отслеживаемый спектрофотометрически.

Изучаемые системы получены с использованием криохимических технологий. С целью установления влияния условий криохимической модификации на формирование биополимерных систем варьировали следующие параметры: концентрацию хитозана (1,5 – 6 масс.%), вид сшивающего агента (триполифосфат натрия, глутаровый альдегид, формальдегид), а также время сшивки полимерной матрицы альдегидами (от 1 до 4 суток).

Степень влияния условий синтеза на структуру, свойства и состав полученных гибридных композитов оценивали методами УФ-, Фурье ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Согласно микрофотографиям СЭМ, полимерные матрицы имеют пористую структуру. Время высвобождения антибактериального компонента увеличивалось с увеличением концентрации полимера в системе, а также с увеличением времени сшивания. Образцы, сшитые триполифосфатом, демонстрировали наименьшее время высвобождения, что может быть связано с изменением их внутренней структуры.

Список литературы

[1] Sung Y. K., Kim S. W. // Biomaterials Research. – 2020. – Т. 24. – №. 1. – С. 12.

Механохимический синтез массивных сплавных никель-медных катализаторов пиролиза метана

Сайгареев Р. А. [1,2], Афонникова С.Д. [2], Бауман Ю.И. [2], Шубин Ю.В. [1,3], Мишаков И.В. [1,2]

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
[2]Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: r.saigareev@g.nsu.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) все чаще находят свое применение в различных областях науки и промышленности, чем привлекают пристальное внимание исследователей по всему миру. Одним из распространенных способов получения УНМ является каталитический пиролиз углеводородов (CCVD). В качестве сырья для синтеза можно использовать попутный нефтяной газ, утилизация которого является актуальной проблемой для нефтегазового сектора.

Катализаторы на основе Ni, допированные Cu, показывают высокую активность при разложении легких углеводородов C_{2+} [1]. Обычно для разложения метана применяют нанесенные катализаторы. Для этого Ni-Cu частицы наносят на носитель, либо вводят структурный промотор на этапе синтеза сплавов [2]. В данной работе был использован массивный никель-медный сплав без текстурных промоторов, полученный методом механохимического сплавления (МХС). При высокотемпературной обработке в углеродсодержащей среде массивный Ni-Cu сплав подвергается процессу углеродной эрозии, в ходе которого происходит его дезинтеграция с образованием центров роста углеродных нановолокон субмикронного размера.

В докладе будет показано влияние условий процедуры МХС на морфологию и дисперсность Ni-Cu (C(Cu) = 12-60 мас.%) образцов. Также будет подробно обсуждена зависимость активности массивных сплавов в процессе разложения CH_4 от концентрации меди и времени активации их предшественников (3-19 мин). Кроме того, будет показано влияние условий проведения процесса CCVD (температура, нагрузка на катализатор) на выход УНМ.

Будет уделено внимание морфологии и текстурным параметрам образующегося углеродного материала и их зависимости от условий синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ для Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0034).

Список литературы

[1] Afonnikova S.D., et al. // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 6. P. 238.
[2] Karimi S., et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 20435-20480.

Синтез и фотокаталитические свойства β-пирохлоров $CsM_{0.33}W_{1.67}O_6$ (M = Fe, Cr)

Сакова А.М., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Белоусов А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sakovaanastasiya@yandex.ru

Пирохлороподобные соединения находят широкое применение в различных отраслях, в том числе в фотокатализе (очистка воды от органических загрязнителей, получение водорода, восстановление CO_2 в CO, CH_3OH, CH_4 и др.). В данной работе дефектные пирохлоры состава $CsM_{0.33}W_{1.67}O_6$ (M = Fe, Cr) были синтезированы твердофазным методом и испытаны в качестве фотокатализаторов разложения антибиотиков (изониазид и левофлоксацин). Полученные фотокатализаторы подвергались измельчению в планетарной мельнице для получения наноразмерных порошков и использовались для дальнейших исследований. Структура соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа, который показал формирование необходимых фаз в ходе твердофазного синтеза. Разложение органических изониазида и левофлоксацина в водном растворе при следующих условиях: начальная концентрация загрязнителей – 20 мг·л$^{-1}$, концентрация фотокатализатора – 0.6 г·л$^{-1}$, продолжительность процесса – 6 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт. Эксперименты также проводили в присутствии и отсутствии пероксида водорода (H_2O_2). Результаты фотокаталитических экспериментов представлены на рис. *1*. Из представленных на рисунке данных видно, что дефектные пирохлоры $CsFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ (CsFeWO-nano) и $CsCr_{0.33}W_{1.67}O_6$ (CsCrWO-nano) обеспечивают высокую степень превращения антибиотиков при воздействии видимого света. При этом добавление H_2O_2 в реакционную смесь позволяет существенно повысить степень удаления антибиотиков за счет дополнительного образования гидроксильных радикалов (•OH).

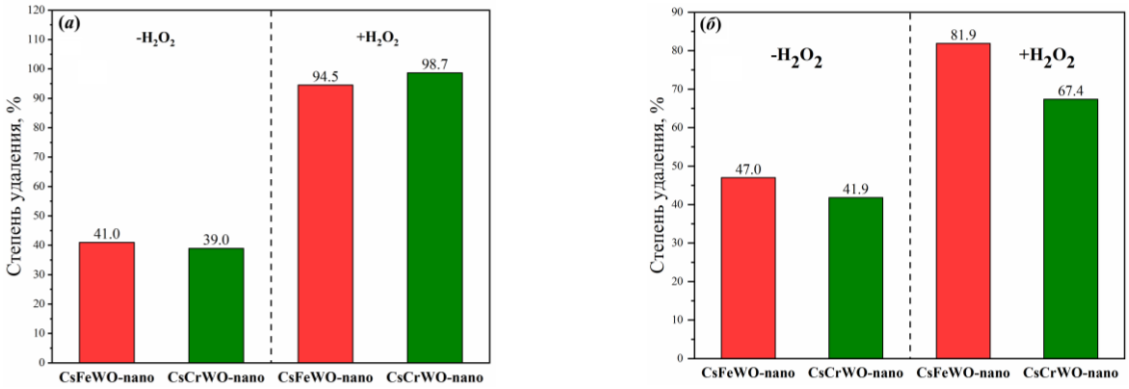


Рис. *1*. Фотокаталитическая активность β-пирохлоров $CsM_{0.33}W_{1.67}O_6$ (M = Al, Fe, Cr) в разложении левофлоксацина (*а*) и изониазида (*б*).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).

Изучение кинетики восстановления селена L-цистеином

Назаретова Е.Д., Рехман З.А., Блинов А.В., Самоволов А.В., Литвинов А.А.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
E-mail: ekaterina.nazaretova@mail.ru

В современном мире дефицит микроэлементов является распространенной проблемой. По статистическим данным дефицит микроэлемента селена распространен во многих странах, включая Россию [1]. В зависимости от региона, у 25-45% жителей России наблюдается дефицит селена [2]. Недостаточное потребление селена приводит к заболеваниям иммунной системы, сердечно-сосудистой системы, а также эпителиальных тканей [3]. Являются актуальными исследования в области разработки биологически активных форм селена для дальнейшего применения в качестве пищевых добавок.

Целью работы является изучение кинетики восстановления селена L-цистеином. Для получения наноразмерной формы селена использовали метод химического восстановления в водной среде. Прекурсором является селенистая кислота, в качестве восстановителя использовали L-цистеин. Для стабилизации частиц использовали Koliphor 15 HS. Сначала навеску прекурсора и стабилизатора растворяли в дистиллированной воде. Отдельно готовили раствор восстановителя и добавляли к первому раствору. Синтез проводили при постоянной температуре и перемешивании. Эксперимент составляли при помощи матрицы планирования. Входными параметрами являлись мольные соотношения реагентов и температура нагревания. В результате были получены данные о времени протекания реакций. При мольном соотношении прекурсора и восстановителя 1:8 и нагревании на 20°С время протекания реакции составило 17 минут 36 секунд. Максимальная скорость реакции была зарегистрирована при мольном соотношении 1:32 и нагревании на 60°С. Время протекания реакции составило 1 минуту 18 секунд. Полученные результаты могут быть использованы при выводе константы скорости реакции восстановления селена L-цистеином.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-16-00120), https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/

Список литературы

[1] Маюрникова Л. А. и др. //Техника и технология пищевых производств. – 2020. – Т. 50. – №. 1. – С. 124-139.
[2] Navarro-Alarcon M., López-Martınez M. C. //Science of the Total Environment. – 2000. – Т. 249. – №. 1-3. – С. 347-371.
[3] Shimada B.K., Alfulaij N., Seale L.A. // International journal of molecular sciences. – 2021. – V. 22. – №. 19. – P. 10713.

Кинетические закономерности процесса ферментативного гидролиза биомассы скорлупы грецкого ореха

Севастьянова А.Д.[1], Базарнова Ю.Г. [1]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: anna-julija@rambler.ru

Перспективным сырьевым источником для получения сорбентов являются лигноцеллюлозные отходы переработки орехов с высокими нативными сорбционными свойствами по отношению к различным поллютантам природных и промышленных водных сред. Методы, направленные на повышение селективности таких биосорбентов, связаны с направленной биоконверсией растительного сырья.

Целью данной работы являлось определение кинетических закономерностей процесса ферментативного гидролиза биомассы скорлупы грецкого ореха.

В качестве объектов исследования использовали биомассу скорлупы грецкого ореха (БС) и целлюлолитические ферментные препараты (ФП): «Агроцелл Плюс» (ООО «Агрофермент»), «Целлолюкс А» (ООО «Брендимастер») и «Целлолюкс F» (ООО ПО «Сиббиофарм»).

Изучение глубины протекания процесса ферментолиза БС осуществляли в модельном реакторе объемом 0,5 л при соотношении ФП:БС — 1:20, температуре 55±2 °С и скорости перемешивания 300 об/мин. Общая продолжительность ферментолиза составляла 80 мин. В качестве контрольного опыта проводили гидролиз БС без применения ФП в тех же условиях.

Кинетику процесса ферментативного гидролиза БС изучали с помощью модели Авраами-Колгоморова-Ерофеева (АКЕ) с помощью расчета показателя степени гидролиза целлюлозы, которую определяли по накоплению глюкозы в реакционной смеси согласно ГОСТ 31662-2012 (метод с железосинеродистым калием) [1].

Установлено, что процесс ферментолиза БС грецкого ореха подчиняется кинетике нулевого порядка и протекает по диффузионному механизму, свойственному для гетерогенных процессов, идущих на поверхности раздела фаз. При использовании ФП для конверсии БС диффузионные ограничения реакции гидролиза целлюлозных остатков снижаются, а вклад кинетического фактора в интегральную скорость процесса возрастает. Установлено, что скорость ферментолиза не зависит от содержания целлюлозы в БС, но определяется концентрацией катализатора (ферментного препарата), что означает влияние на скорость процесса как диффузионных, так и кинетических факторов.

Список литературы

[1] Иоелович, М. Я. // Химия растительного сырья. - 2014. - № 1. - С. 61-64.

Синтез и свойства модифицированных стекол стронцийалюмосиликатного состава

Северенков И.А.[1], Зайчук Т.В.[1], Спиридонов Ю.А.[2]
[1]*АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия*
[2]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: info@technologiya.ru

Трёхкомпонентные кристаллизующиеся стекла, содержащие щелочноземельные металлы, широко применяют в качестве конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью, низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. В последнее время особый интерес представляют кристаллизующиеся стекла стронцийалюмосиликатного состава, поскольку уникальность комплекса свойств открывает возможности их применения в авиационной технике [1].

В работе исследовано влияние добавок-модификаторов на синтез и процесс кристаллизации стекол стронцийалюмосиликатного состава. В качестве добавок-модификаторов использовали: 1 % CaF_2 (1C), 1 % CaF_2 + 1 % ZnO (1C1Z) и 2 % CaF_2 + 1 % ZnO (2C1Z). Применение таких добавок, позволило снизить температуру варки стекол на 50-60 °C, а также улучшить их кристаллизационную способность и снизить температуры образования кристаллических фаз, что можно наблюдать на ДСК-кривых. Так, из рисунка видно, что для изученных составов температуры пиков второго экзоэффекта, соответствующего образованию основной кристаллической фазы Sr-анортита, лежат в диапазоне от 991 до 1039 °C, что на 13-61 °C ниже, чем для стекла без добавок [2].

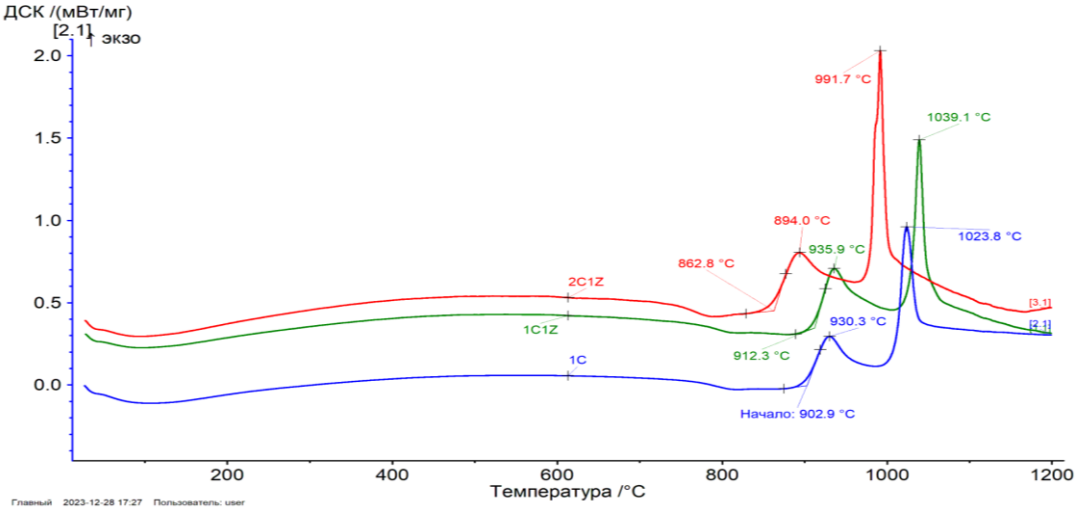


Рис. 1. ДСК-кривые стронцийалюмосиликатных стекол составов 1C, 1C1Z и 2C1Z

Список литературы

[1] Каблов Е. Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33.
[2] Саркисов П. Д. и др. // Доклады академии наук. 2012. Том 446. №5. С. 544–546.

Разработка вяжущего материала на основе сульфата кальция, модифицированного пластифицирующей добавкой

Северенкова В.В.
АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия
E-mail: info@technologiya.ru

В керамической промышленности существует множество способов формования. При изготовлении крупногабаритных изделий сложной конфигурации чаще всего применяют шликерное литье в пористые формы, которые как правило получают из гипсовых вяжущих, т.к. они обладают низкой стоимостью, просты в использовании и широко доступны на отечественном рынке. Несмотря на ряд преимуществ, одним из недостатков гипсовых форм является низкий срок их эксплуатации. В связи с этим поиск эффективных способов увеличения срока службы гипсовых форм – одна из основных задач в области производства керамических изделий методом шликерного литья [1].

В работе исследованы свойства и структура вяжущих на основе α- и β-полугидратов (α-ПГ и β-ПГ) сульфата кальция. Получены материалы на основе α-ПГ и β-ПГ в различном соотношении, изучены их физико-механические свойства, выбран оптимальный состав смеси, удовлетворяющий требованиям относительно высокой прочности и пористости одновременно. Для регулирования свойств оптимальный состав гипсовой смеси модифицировали путем введения современных пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной (СМФ) и поликарбоксилатной (ПК) основе.

Максимальную эффективность при минимальной концентрации проявили добавки поликарбоксилатного типа, позволившие увеличить сроки схватывания и прочность материалов при сохранении водопоглощающей способности. Отличия в эффективности действия добавок связаны с различиями в строении и механизмах их действия в гипсовых системах. Изучение микроструктуры гипсовых образцов показало, что при введении пластифицирующих добавок в состав смеси структура материала становится более компактной и упорядоченной, а кристаллы дигидрата сульфата кальция расположены ближе друг к другу [2]. На основании комплексной оценки результатов экспериментальных данных установлено, что наилучшими свойствами обладает материал состава 60% α-ПГ + 40% β-ПГ + 0,1% ПК. Из данной гипсовой смеси были изготовлены пористые формы для литья крупногабаритных керамических изделий из водных шликеров. Положительным результатом стало увеличение срока эксплуатации этих форм до 2 раз и повышение качества получаемых керамических изделий.

Список литературы

[1] Федорова В.В., Сычева Л.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Белова А.И. // Стекло и керамика. 2020. № 5. С. 47-50.
[2] Северенкова В.В., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, № 11. С. 82-86.

Оптимизация цифровых моделей для повышения разрешения 3D-печати методом стереолитографии

Сергеев А.М.[1,2], Ермакова Л.В.[1], Соколов П.С.[1]
[1] *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2] *ФГБУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия*
E-mail: sergeevAl11@yandex.ru

Многокомпонентные гранаты состава $(Gd, Y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$:Ce (GYAGG:Ce) являются перспективными сцинтилляционными и люминесцентными материалами, получаемыми в форме керамики [1]. Применение 3D-печати методом стереолитографии позволит придать деталям сложную геометрическую конфигурацию с высоким качеством поверхности.

В работе применяли синтезированный в лаборатории порошок GYAGG:Ce, 1,6-гександиол диакрилат (Sigma-Aldrich), коммерческий дисперсант и УФ-фотоинициатор. Первоначально применяли модель типа пластина с 85 отверстиями диаметром 240 мкм и внешними размерами 4,5×4,5×0,3 мм. Для компенсации анизотропии спекания из неё изготовили две модифицированные структуры: одна растянута по оси Z на 5%, а вторая сжата на 5% в латеральной плоскости X-Y. Параллельно варьировали толщину слоя от 15 до 25 мкм с шагом 5 мкм для повышения разрешения печати. Изображения напечатанных сырцов представлены на рисунке 1.

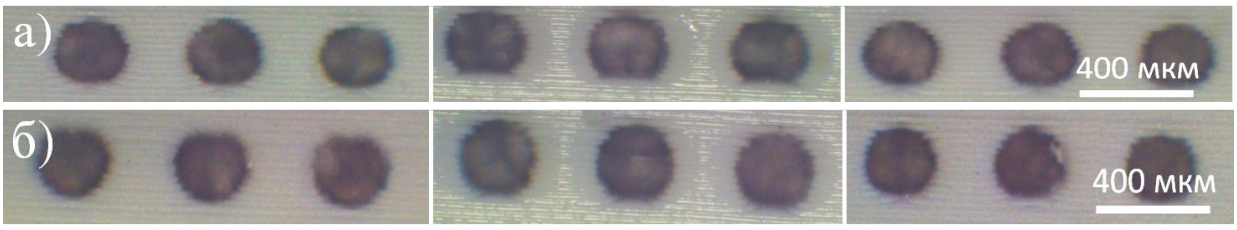


Рис. 1. Изображения сырцов а) с толщиной слоя: 15 мкм, 20 мкм и 25 мкм и б) обычной, растянутой и сжатой модели слева направо соответственно

Отклонение от заданного значения диаметра связано с нехваткой времени засветки, но с уменьшением слоя печати удалось достичь большего разрешения как по форме отверстий, так по их диаметру. Кроме того, сжатие модели в латеральной плоскости позволило получить более округлые отверстия, чем в остальных моделях. В спеченной в кислороде при 1720℃ керамике наблюдались те же тенденции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-13-00172).

Список литературы

[1] Dubov V., Gogoleva M., Saifutyarov R. et al. // Photonics. MDPI. 2023. V. 10. № 1. P. 54.

Высокотемпературная кристаллохимия оксоборатов семейства $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (*Ln* = La ÷ Gd)

Сизов Г.С.[1,2], Кржижановская М.Г.[1,2], Власенко Н.С.[1], Бубнова Р.С.[2], Филатов С.К.[1]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия*
[2] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: st087348@student.spbu.ru

Бор в структурах боратов может быть как в треугольной, так и в тетраэдрической координации, благодаря чему кристаллохимия боратов очень разнообразна, что в свою очередь, делает B-содержащие фазы весьма привлекательными для синтеза и дизайна новых, в частности оптических, материалов [1]. Нами методом твердофазных реакций синтезирован ряд оксоборатов $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Для монокристаллов (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm) и порошков (*Ln* = Eu, Gd) расшифрованы и уточнены кристаллические структуры, методом порошковой рентгенографии изучено термическое поведение при 30-1200°C. Показано, что бораты с *Ln* = Pr – Eu, выше 1100°C начинают преобразовываться в высокотемпературную фазу близкой стехиометрии и структурного типа. Отмечено небольшое увеличение температуры перехода при уменьшении радиуса *Ln*. Соотношение Ca/*Ln* в составе новых боратов подтверждено с помощью микрозондового анализа.

Оксобораты $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Gd) изоструктурны ранее известному борату $Eu_2CaO(BO_3)_2$ (триг. сингония, пр. гр. *R*-3*c*) [2]. Структура представлена псевдослоями из (*Ln*,Ca)O_9 и трёхчленных колец *Ln*O_8 в плоскости *ab*, чередующимися вдоль направления [001]. Треугольники BO_3 расположены в плоскости *ab* в каналах // оси *c*. При уменьшении радиуса катиона от La к Gd параметры и объем ячейки линейно уменьшаются (V_{La} = 2707, V_{Gd} = 2477 Å^3). Средние длины связи (*Ln*,Ca) − O и *Ln* − O также закономерно уменьшаются от 2.612 (La) до 2.547 (Gd) и от 2.523 до 2.417 для полиэдров (*Ln*,Ca)O_9 и *Ln*O_8, соответственно. По данным терморентгенографии все образцы стабильны в диапазоне 30-1100°C, максимальное расширение наблюдается вдоль оси *c*, ⊥ плоскости треугольников и псевдослоям. В ряду от Gd к La отмечается слабый рост КТР в плоскости слоя и небольшое сжатие ⊥ псевдослоям. Объемные КТР при этом слабо растут.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317). Исследования проведены в ресурсных центрах «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» СПбГУ.

Список литературы

[1] Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S. // Chemical Reviews. 2021. Vol. 121(3). P. 1130-1202.

[2] Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38(6). С. 917-921.

Синтез и свойства наноразмерных материалов на основе магнетита и наночастиц серебра

Сизова А.А., Исаева Е.И.
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: miss.truvor2014@yandex.ru

Дезинфекция воды является важнейшим этапом подготовки воды к использованию в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, а также в быту. Наночастицы серебра известны своими антибактериальными свойствами, но их использование в качестве бактерицидных агентов затруднено сложностью их удаления из очищаемой среды. Модификация данных наночастиц магнетитом позволяет получать уникальные материалы, легко извлекаемые из системы с помощью магнитной сепарации. Целью данного исследования является разработка методики фотохимического синтеза нанокомпозита Fe_3O_4/Ag, а также изучение его морфологии и свойств. Магнетит получали сольвотермальным способом из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в этиленгликоле в присутствии ацетата натрия по модифицированной литературной методике [1]. Модификацию магнетита наночастицами серебра осуществляли фотохимическим методом. Выбор методики синтеза наночастиц серебра обусловлен возможностью проведения фотохимического восстановления нитрата серебра в водно-спиртовых растворах в присутствии додецилсульфата натрия, цитрата натрия или тартрата натрия-калия в качестве стабилизаторов, приводящего к образованию наночастиц с характерной полосой плазмонного поглощения при 420, 440 и 410 нм соответственно. Для синтеза нанокомпозита Fe_3O_4/Ag к магнетиту добавляли водно-этанольный раствор нитрата серебра и стабилизатора, затем облучали 20 минут монохроматическим УФ-светом с длиной волны возбуждения 254 нм. Полученные нанокомпозиты исследовали методами электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что после магнитной сепарации в объеме фотолита остается незначительное количество наночастиц серебра. Большая часть наночастиц серебра с размерами в диапазоне 50-200 нм осаждается на поверхность магнетита (d=500 нм) при использовании стабилизатора тартрата натрия-калия, о чем свидетельствуют данные РЭМ и элементного анализа. В работе рассматривается влияние концентрации нитрата серебра, природы стабилизатора и растворителя на морфологию, размер, степень монодисперсности образующихся наночастиц серебра. Также проведена оценка антибактериальной активности полученных нанокомпозитов Fe_3O_4/Ag по влиянию на сокращение и рост популяции бактерий E. coli DH10B.

Список литературы

[1] Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J., Li, Y // Angewandte Chemie. 2005. Vol. 117. №. 18. P. 2842-2845

Функциональные покрытия, наносимые электролитно-плазменным методом

Силинг Е.Д., Седова С.П., Замотин В.А., Рябков Е.Д., Иванов В.Р.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: silingED@yandex.ru

Электролитно-плазменный метод является современным и перспективным подходом к созданию функциональных покрытий, обладающих уникальными свойствами. Благодаря сочетанию электрохимических и плазменных процессов, этот метод обеспечивает высокую точность и возможность модификации покрытия в зависимости от требований.

Покрытия, наносимые таким способом, обладают высокой адгезией к поверхности и устойчивостью к механическим повреждениям. Важной особенностью метода является возможность изменения состава покрытия, что позволяет создавать материалы с особыми физическими и химическими характеристиками, например, высокой термостойкостью или биосовместимостью [1].

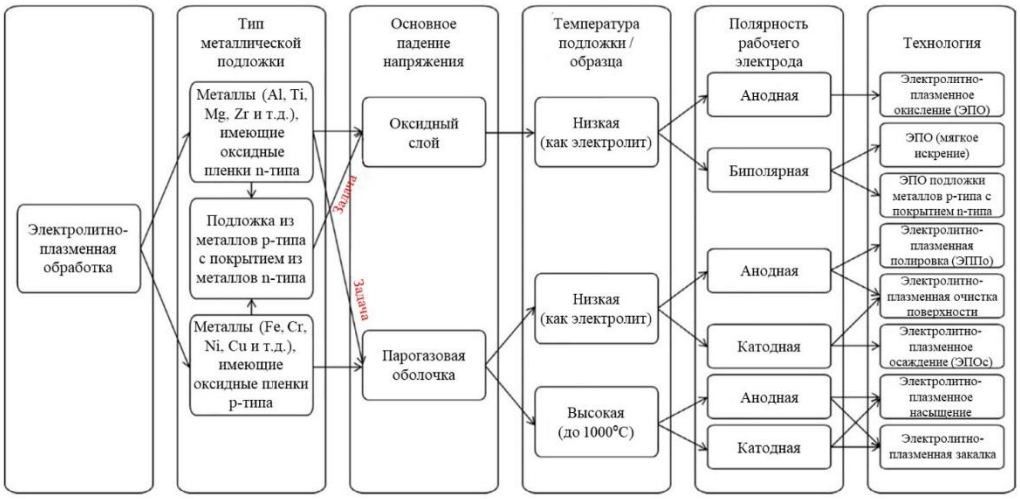


Рис. 1. Классификация электролитно-плазменных технологий с указанием основных факторов, влияющих на механизм процесса

Эта технология нашла применение в машиностроении, энергетике, медицине и многих других областях, где требуется повышенная надежность и долговечность материалов. Развитие электролитно-плазменного метода открывает новые горизонты для создания инновационных покрытий, способных удовлетворить самые сложные требования современной науки и техники.

Список литературы

[1] Lu S. et al. Review of Cathode Plasma Electrolysis Treatment: Progress, Applications, and Advancements in Metal Coating Preparation //Materials. 2024. Т. 17. №. 16. С. 3929.

Терморегулирующие композиты на основе наноцеллюлозы и фазово-переходных материалов

Ситмуханова Э.А.[1], Винокуров В.А.[1]
[1] *Российский государственный университет (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
E-mail: eliza.sit@mail.ru

Фазово-переходные материалы (ФПМ) представляют собой уникальные вещества, способные накапливать и выделять тепловую энергию в процессе фазовых переходов, таких как плавление и кристаллизация. С практической точки зрения, эти материалы становятся все более актуальными в качестве функциональных добавок для создания новых энергосберегающих решений и покрытий с активными терморегуляционными свойствами. Особенно интересны терморегулирующие добавки для строительных материалов. Концепция активной терморегуляции и энергосбережения с использованием ФПМ предполагает аккумулирование тепловой энергии в периоды её доступности и её высвобождение в ответ на изменения температуры окружающей среды. Это позволяет использовать как возобновляемые источники энергии (например, солнечную), так и вторичные энергетические ресурсы (такие как отработанное тепло от технологических процессов), что открывает новые горизонты для рационального использования энергии.

В данной работе мы исследуем процесс формирования эмульсий Пикеринга, в которых используется модельный органический ФПМ — парафин октадекан, находящийся в масляной фазе и стабилизированный наноцеллюлозой. В результате проведенных экспериментов были получены инкапсулированные фазово-переходные материалы с энтальпией плавления в диапазоне 50-134 Дж/г, содержанием фазово-переходного компонента от 25 до 67% по массе и размером частиц от 9,4 до 16,2 мкм [1]. Установлено, что теплоаккумулирующие свойства материала, определяемые значением энтальпии плавления, могут быть регулированы в широких пределах. Кроме того, мы исследовали взаимосвязи между составом, структурой и свойствами полученных терморегулирующих контейнеров с помощью комплексного анализа их стабильности, физико-химических и теплофизических характеристик, используя методы электронной и конфокальной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Список литературы

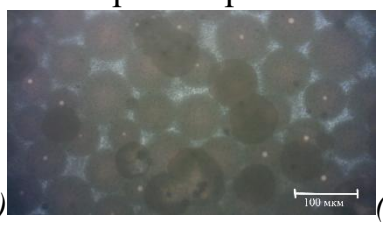
[1] Воронин Д. В., Зайцева Н. Е., Ситмуханова Э.А., Бардина К. А., Рубцова М.И., Чередниченко К. А., Новиков А. А., Винокуров В. А. // Polymer. 2024. Т. 309. С. 127452.

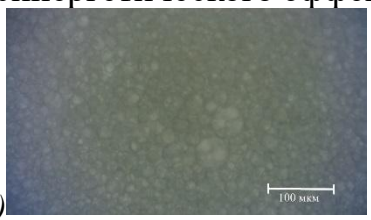
Получение и исследование эмульсий Пикеринга, стабилизированных наноразмерным TiO_2, влияние на систему добавки ПАВ.

Скурихина Д.Д.[1], Крапивко А.Л.[1], Гребенева Т.Е.[1]
[1] *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, 119571, Москва, Россия*
E-mail:daria.skurikhina03@gmail.com

Была получена серия прямых (масло в воде) эмульсий. В качестве масляной фазы был взят гексадекан, обладающий сильно гидрофобными свойствами. Была исследована их стабильность в зависимости от концентрации стабилизатора – TiO_2. Также была исследована стабильность эмульсий в зависимости от времени. Спустя 24 часа эмульсии не расслоились полностью, под оптическим микроскопом были видны капли масла, покрытые диоксидом титана (рис. 1, а).

Была так же приготовлена эмульсия с добавлением только катионного ПАВ (Поли-N.N-диметилдиаллиламмоний хлорид), эмульсия сразу же расслоилась, стабильным остался только тонкий слой на границе раздела двух фаз (рис. 1, б). В системе, стабилизированной и TiO_2, и ПАВом, капли масла в воде оказались меньшего размера, чем при добавлении только TiO_2 (рис. 1, в). Эта система проявила большую стабильность, в отличие от эмульсии, стабилизированной только наноразмерным TiO_2, а также в сравнении с системой, содержащей только катионный ПАВ, без наночастиц TiO_2. Доля стабильной эмульсии спустя 24 часа в системе только с TiO_2 составила 67% по объёму, а для системы с TiO_2 и ПАВ – 93%, что говорит о проявлении синергетического эффекта двух стабилизаторов.

(а) 

(б) 

(в)

Рис. 1. Эмульсии под оптическим микроскопом, стабилизированная TiO_2(а), ПАВ (б), и стабилизированная TiO_2 с добавлением ПАВ(в).

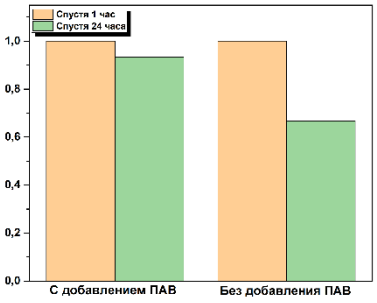


Рис. 2. Доля стабильной эмульсии с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ в объёме.

Исследование применимости новых материалов для Лаборатории-на-Чипе

Смирнов Е.А.[1,2]
[1]*ФГБУ Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: sea222777@yandex.ru

Стремительно развивающиеся технологии в сфере лаборатории-на-чипе, требуют совершенствования структур применяемых микрореакторов. Т.к. многие процессы проходят в агрессивных средах: кислоты, щелочи, органические растворители и т.д., формовка каналов из химически стойкого стекла длительна и трудоемка. Соответственно, решением проблемы является создание микрореакторов из полимеров методами термопластичной формовки и 3Д-печати.

Наиболее подходящими материалами для термопластичной формовки являются полиметилметакрилат (ПММА) и полиэтилентерефталат (ПЭТ), методом 3Д-печати – фотополимерные смолы. Фотополимерные смолы перед реакцией всегда находятся в жидком состоянии и обычно состоят из четырех основных компонентов: олигомеров, мономеров, фотоинициаторов и сенсебилизаторов.

Все материалы демонстрируют схожую химическую стойкость. Различия присутствуют в других параметрах. Коэффициент оптической прозрачности ПММА и ПЭТ до воздействия температуры близок к 1, после нагрева ПЭТ мутнеет, что все еще позволяет формировать прозрачные области из ПММА для дальнейших спектрофотометрических исследований. В случае фотополимерных смол, из-за особенностей технологии 3Д-печати, формируется микрорельеф, объясняемый конечными размерами пикселя или пятна лазерного луча, отверждающих полимер, соответственно свет, падающий на неровную поверхность, активно рассеивается. Повышение пропускных способностей требует дополнительных процедур шлифовки и полировки. Несмотря на сильно меньший коэффициент оптической прозрачности, особенность имеет свои преимущества: увеличивается полезная площадь микрореактора, соответственно возможна регистрация большего выхода сигнала.

Таким образом, заменой химически стойкого стекла для лабораторий-на-чипе являются ПММА и ПЭТ в случае замера выходного сигнала спектрофотометрическими методами, фотополимерные смолы при использовании поверхности микрореактора как промежуточной ступени, например перед лункой планшета.

Влияние концентрации катализатора в синтезе Штобера на размер и удельную площадь поверхности наночастиц SiO_2

Смирнова Д.Н.[1], Отвагина К.В.[1], Марков А.Н.[1], Докин Е.С.[1], Воротынцев А.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: d.smirnova03@mail.ru

Химико-механическая планаризация (ХМП) – один из ключевых этапов производства устройств микро- и наноэлектроники. Этот процесс сочетает в себе действие абразивных частиц и химических реагентов для достижения минимальной шероховатости поверхности полупроводника, которая является обязательным условием для последующих этапов производства микросхем. В процессе ХМП используются суспензии различных абразивных частиц: SiO_2, Al_2O_3, CeO_2, а результат планаризации материала непосредственно зависит от природы, размера, формы, морфологии и упругих свойств применяемых частиц.

В настоящей работе изучалось влияние концентрации катализатора реакции Штобера и состава смешанного растворителя этанол-вода на размер (D, нм) и удельную площадь поверхности ($S_{уд}$, $м^2/г$) наночастиц диоксида кремния.

Синтез наночастиц SiO_2 проводился одностадийно с использованием тетраэтоксисилана в качестве прекурсора и гидроксида аммония в качестве основного катализатора при T=40°C. Концентрация катализатора изменялась в диапазоне от 0,13 до 1,04 моль/л. Концентрация воды в составе смешанного растворителя изменялась в диапазоне от 3,65 до 9,37 моль/л. Оценка размера и удельной площади поверхности проводилась методом низкотемпературной адсорбции азота. Контроль размера и морфологии частиц проводился с применением метода просвечивающей электронной микроскопии.

Анализ полученных данных показал, что с увеличением концентрации катализатора увеличивается средний диаметр наночастиц и уменьшается удельная площадь поверхности. При концентрации катализатора 0.13 моль/л средний диаметр наночастиц SiO_2 составляет 58 нм, в то время как при концентрации 1.04 моль/л этот диаметр увеличивается до 235,85 нм. Кроме того, при концентрации катализатора 0,13 моль/л удельная площадь поверхности равна 39 $м^2/г$, а при концентрации 1,04 моль/л она уменьшается до 9,6 $м^2/г$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005.

Инжектируемые кальцийфосфатные гидратированные пасты для малоинвазивного введения

Смирнова П.В.[1], Смирнов И.В.[1], Тетерина А.Ю.[1], Фадеева И.С.[2], Комлев В.С.[1]
[1] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[2] *ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия*
E-mail: smirnova-imet@mail.ru

Создание инжекционных биосовместимых, резорбируемых, остеокондуктивных и биоактивных костевосстанавливающих паст или гелей представляет большой интерес для эффективного лечения дефектов костной ткани. Разработана инжекционная гидратированная костеподобная паста (ГКП) на основе необожженного гидроксиапатита с подходящими реологическими характеристиками и беспрепятственным введением через стандартные иглы 23G. Анализы *in vitro* показали цитосовместимость пасты с культурами мезенхимальных эмбриональных клеток C3H10T1/2. Было установлено, что ГКП состоит из агрегированных микроразмерных частиц сфероподобной формы с низкой степенью кристалличности. ГКП показала высокую адсорбционную способность к сывороточным белкам (FBS) , что указывает на потенциал в различных биомедицинских применениях. Результаты анализа *in vivo* при подкожном введении крысам Вистар показали нетоксичность и биосовместимость ГКП, а также постепенное рассасывание пасты, сопоставимое с периодом регенерации кости. Полученные данные представляют большой интерес для разработки коммерческих высокоэффективных остеопластических материалов для регенерации и наращивания костной ткани.

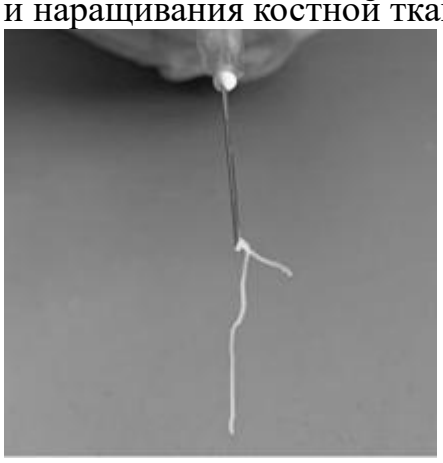


Рис. 1. Инжекционная способность полученной кальцийфосфатной пасты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10208).

Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексанола до циклогексанона

Смурова А.А., Шелия В.О., Курганова Е.А., Фролов А.С.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: smurovaaa@mail.ru

Циклогексанон является крупнотоннажным продуктом органического и нефтехимического синтеза и широко применяется, главным образом, для получения полиамидов – найолона-6 и найлона-6,6, мировое производство которых достигает более 6 млн. т. в год. Масштабы его производства и потребления постоянно растут.

В России циклогексанон в основном получают окислением циклогексана. Метод известен своей низкой конверсией циклогексана (4-5 %), что приводит к существенным затратам на выделение циклогексанона и рецикл исходного сырья. Другим способом получения циклогексанона является каталитическое дегидрирование циклогексанола при температуре 400-450 °С. Несмотря на достаточно высокую селективность образования циклогексанона (80 %), этот процесс сопровождается образованием большого количества побочных продуктов в виде смол и полимеров, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

В работе предлагается альтернативный метод получения циклогексанона жидкофазным окислением циклогексанола. К его преимуществам можно отнести резкое снижение температуры (до 90-100 °С) и повышение селективности образования циклогексанона (более 95 %).

Повысить эффективность процессов окисления, как известно, можно за счет их проведения в присутствии фталимидных катализаторов. Аэробное окисление циклогексанола до циклогексанона проводилось в отсутствии растворителей, в интервале температур 90-120 °С, в течении 0,5-1,5 часа с использованием *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ). Этот катализатор может быть легко получен на основе доступного сырья, обладает низкой стоимостью и высокой эффективностью, а также не теряет своей каталитической активности при повторном использовании. Наибольшего содержания циклогексанона в продуктах окисления (30-32 %) удается достичь при температуре 100 °С за 1 час реакции, при содержании *N*-ГФИ 6,7 % мол.

Другим направлением интенсификации окисления циклогексанола является использование в качестве катализаторов процесса солей металлов переменной валентности совместно с *N*-ГФИ. Установлено, что совместное использование *N*-ГФИ, стеарата или ацетата Co (II) в мольном соотношении 10:1 позволяет повысить конверсию циклогексанола до 45-50 % при селективности образования циклогексанола около 95-98 %. В то время как добавление ацетата Mn (II) и Cu (II) является малоэффективным.

Модификация нанокристаллической целлюлозы для улучшения свойств остеопластических материалов на основе биодеградируемых полимеров

Соломаха О.А., Степанова М.А., Гофман И.В., Добродумов А.В., Коржикова-Влах Е.Г.

Филиал «Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: solomanya@bk.ru

Среди различных типов биодеградируемых полимеров наиболее перспективными для эффективной регенерации костной ткани являются поли(ε-капролактон) (ПКЛ) и полилактид (ПЛА), однако они характеризуются рядом недостатков. Изготовление композитов на основе данных полиэфиров позволит улучшить функциональные свойства получаемых материалов. А именно, введение модифицированной нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) обеспечит усиление адгезии и пролиферативной активности остеобластоподобных (MG-63) и мезенхимальных стволовых клеток (МСК), а также послужит основой для образования неорганических кристаллов гидроксиапатита, что способствует стимулированию процесса остеогенеза.

Под модифицированной НКЦ в данной работе подразумеваются нанокристаллы целюлозы с ковалентно конъюгированной полиглутаминовой кислотой (ПГлу), содержащей звенья лизина (Лиз) в боковых цепях. Степень модификации ПГлу лизином в синтезированной ПГлу-Лиз составляла 18%. Успешность последующей модификации НКЦ ПГлу-Лиз была подтверждена методами ИК- и твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии. Количество ПГлу-Лиз конъюгированного с НКЦ составило 127 мг/г. Температура деструкции полученных частиц, соответствующая 5% потери массы, составляла 216°С, что говорит об их термостабильности и позволяет использовать данные частицы в качестве наполнителей для ПКЛ и ПЛА с целью получения композиционных матриц путем послойного наплавления или расплава полимера.

На основе ПКЛ и полученных частиц также были изготовлены композиционные пленки с содержанием 10 масс% модифицированных частиц НКЦ. Механические свойства в тестах на растяжение показали, что модуль упругости и прочность равны 364±19 и 8±1 МПа, соответственно. Данные параметры соответствуют некоторым механическим характеристикам костей, например, модуль упругости и прочность на растяжение губчатой кости (ребра, предплюсны, коленная чашечка, грудина) составляют 90 и 1.2 МПа, соответственно, а для трабекулярной кости – 50-500 и 10-20 МПа, соответственно.

In vitro исследования показали улучшение клеточной адгезии МСК человека и биосовместимость с MG-63. Таким образом, модифицированная НКЦ является перспективным наполнителем для ПКЛ и ПЛА с целью получения эффективных остеопластических материалов.

Протонные ионные жидкости на основе катиона этаноламмония с анионами различных кислот

Стельмах Н.М.[1], Давранова А.Ш.[1], Шмуклер Л.Э.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: nik.stelmakh.02@mail.ru

Продолжительное время протонные ионные жидкости (ПИЖ) привлекают большое внимание исследователей благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств, а именно низкое давление пара, негорючесть, высокая электропроводность, термическая и химическая стабильность. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости представляют собой соли, состоящие из органических катионов, содержащих аминогруппу с одной или несколькими гидроксильными группами, и органических/неорганических анионов. Эти ИЖ рассматриваются отдельно от других ПИЖ, поскольку наличие гидроксильных групп существенно влияет на образование водородных связей и, как следствие, на их термические и физико-химические свойства. В настоящей работе с использованием своих и литературных данных проведен анализ влияния структур 36 анионов карбоновых, неорганических и сульфоновых кислот на температуры фазовых переходов (стеклования (T_g), плавления (T_m)) и деструкции (T_d) ПИЖ на основе катиона этаноламмония (EtOHAm). Анализ большого числа экспериментальных данных показал, что T_g преимущественно находятся в диапазоне от –50°C до –90°C. Формиат, ацетат, лактат, пропионат, пентаноат, гексаноат, гептаноат этаноламмония находятся в метастабильном (застеклованном) состоянии. При переходе от формиата к ацетату T_g увеличивается, а при переходе к пропионат, бутират, пентаноат, гексаноат и гептаноат анионам температура стеклования резко снижается. ДСК образцов солей, синтезированных с использованием жирных кислот (октаноат, деканоат, лаурат, миристат, пальмитат, стеарат, линолеат, олеат), демонстрируют только плавление. Сравнение температур стеклования солей, образованных анионами различных кислот с катионами этиламмония (EA) и этаноламмония, показало, что наличие гидроксильной группы на катионе приводит к росту T_g. Для солей, содержащих алкильные радикалы большой длины, наблюдается рост T_m с удлинением цепи в ряду анионов: гексаноат < октаноат < деканоат < лаурат < миристат < пальмитат < стеарат из-за усиления Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. При переходе к солям с олеат и линолеат анионами наблюдается резкое снижение T_m по сравнению со стеаратом этаноламмония. Значения T_{dec} зависят от природы аниона. Для солей с карбоксилатными анионами значения T_{dec} в основном не превышают 200°C. Наиболее термически стабильными являются большинство солей с анионами сульфокислот. Самую высокую T_{dec} имеет бис(трифторметилсульфонил)имид этаноламмония.

Новые первапорационные мембраны на основе полиэфирблокамида, модифицированного MIL-125

Степанова А.С.[1], Кузьминова А.И., Дмитренко М.Е., Пенькова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st113221@student.spbu.ru

Первапорация – метод разделения жидких смесей низкомолекулярных компонентов. Движущей силой процесса является градиент концентрации. Первапорация применяется в различных отраслях промышленности, таких как химическая, фармацевтическая, нефтехимическая, а также является экологически чистым методом разделения, для её реализации не требуются дорогостоящее оборудование и высокие энергозатраты. Быстрое развитие метода требует поиска новых высокоэффективных мембранных материалов с необходимыми свойствами.

В данной работе были разработаны и исследованы новые высокоэффективные мембраны на основе полиэфирблокамида (ПЭБА), модифицированного металлоорганической каркасной структурой (MOF) на основе титана (MIL-125). Структура и физико-химические свойства мембраны были изучены с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно силовой микроскопии (АСМ), измерения углов смачивания водой, термогравиметрического анализа (ТГА), экспериментов по набуханию. Транспортные свойства полученных мембран исследовались в процессе первапорационной дегидратации смеси изопропанол/вода в широком диапазоне концентраций.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ №102591880. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Изменение шероховатости поверхности меди при действии обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор азотной кислоты

Стешенко А.А., Мамошин О.А., Мурашова Н.М.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: steshenko.arsenii@gmail.com

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые дисперсии масла, воды и поверхностно-активных веществ с каплями нанометрового размера. Такие системы с травящим агентом (например, раствором кислоты) в каплях водной фазы можно использовать для химического полирования металлов. Использование обратной (вода в масле) микроэмульсии для химического полирования позволяет более точно контролировать процесс благодаря более медленному растворению металла, чем при реакции с водным раствором реагента. Ранее применение микроэмульсий было опробовано для химического полирования алюминия [1]. Для полирования поверхности меди предлагается использовать микроэмульсию в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор азотной кислоты.

Поскольку микроэмульсии являются термодинамически стабильными системами, они образуются самопроизвольно, при смешивании необходимых компонентов. Получение микроэмульсии проводили при 25°C и перемешивании со скоростью 700 об/мин в течение 15-30 минут, до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной, гомогенной на макроуровне системы. Анализ шероховатости поверхности проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4, рассчитывали среднее арифметическое отклонение профиля Ra и наибольшую высоту профиля Rz. Перед анализом шероховатости пластинку очищали от компонентов микроэмульсии промыванием ацетоном, водным раствором соды и кипящей водой.

Было изучено влияние температуры полирования на кинетику изменения шероховатости поверхности медной пластинки. При концентрации азотной кислоты 1,0 моль/л наилучшее итоговое снижение шероховатости наблюдалось при 25°C и составило Ra – 9,7%, а Rz – 12,0% за 30 минут полирования.

При варьировании концентрации азотной кислоты наилучшее снижение шероховатости наблюдалось при 1,0 моль/л. При концентрации кислоты 0,5 моль/л изменений шероховатости не происходило, а при 1,5 моль/л произошло значительное увеличение средней шероховатости.

На основании полученных данных в дальнейшем могут быть разработаны новые процессы химического полирования и травления меди с помощью обратных микроэмульсий, содержащих азотную кислоту.

Список литературы

[1] Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. С. 309-316.

Биоразлагаемые нанокомпозиционные покрытия для упаковки пищевых продуктов на основе хитозана и наночастиц TiO_2: получение и свойства

Сундарева Ю.А., Думина И.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.

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

E-mail: sundareva2002@mail.ru

Разработка биоразлагаемых упаковочных материалов для пищевых продуктов – актуальная задача современности, связанная со снижением экологической нагрузки на окружающую среду вследствие с накопления небиоутилизируемых синтетических пластиков. Значительные перспективы практического применения в этой области имеет хитозан (ХТЗ) – полисахарид природного происхождения, обладающий комплексом ценных свойств. Однако прочностные и влагозащитные характеристики плёнок из ХТЗ неудовлетворительны и не могут конкурировать с коммерческой упаковкой из нефтяного сырья. Перспективной структурообразующей и функциональной добавкой к ХТЗ являются наночастицы (НЧ) TiO_2. Известно, что НЧ TiO_2 эффективно блокируют УФ-свет, что важно с точки зрения хранения пищевых продуктов, а их включение в полимерную матрицу может усилить прочность, обеспечить антимикробную активность и термостабильность материала.

Цель работы - получение пленок хитозана с включением наноразмерного TiO_2, исследование влияния природы кислоты со-растворителя ХТЗ, молекулярной массы полисахарида, концентрации диоксида титана на комплекс свойств композиционного материала. НЧ TiO_2 различного размера были получены золь-гель методом из изопропоксида титана и доказана их анатазная полиморфная модификация. Их введение в матрицу ХТЗ в концентрации от 0,5 до 10 масс.% приводит к одновременному увеличению прочности композиционных пленок при разрыве более с 20 до 100 МПа, снижению содержания влаги ~ в 2 раза и паропроницаемости по сравнению с ХТЗ. Структурообразующее действие диоксида титана по отношению к ХТЗ было доказано методом ИК-спектроскопии, по повышению модуля упругости композиционных пленок в условиях динамической механической нагрузки и их температуры стеклования. Существенно, что наличие TiO_2 в матрице ХТЗ с одной стороны, обеспечивает полное поглощение ими УФ-света, а, с другой - приводит к генерированию в них активных форм кислорода при УФ-воздействии, способных подавлять развитие патогенных бактерий - *S. Aureus* и *E. Coli*. Материалы являются биодеградируемыми, что выявлено при воздействии на них микромицетов *A. Niger*. Установлено увеличение срока хранения продуктов питания (яблок и сыра) при прокрытии их разработанными пленками.

Таким образом, копозиционные пленки демонстрируют высокий потенциал для разработки на их основе упаковочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-74-100-69.

Рост кристаллов суперпротонников и получение функциональных материалов на их основе

Тимаков И.С.[1], Коморников В.А.[1], Макарова И.П.[1], Гребенев В.В.[1], Обертышева П.С.[2]

[1] *Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

[2] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия*

E-mail: i.s.timakov@gmail.com

Твёрдые электролиты, обладающие высокой протонной проводимостью при относительно низких температурах, без сомнения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В настоящее время данный класс твердых протонных проводников является весьма разнообразным.

Перспективным объектом для исследований являются соединения со структурно-разупорядоченными фазами, характеризующиеся высоким значением протонной проводимости при средних и низких температурах. К ним можно отнести и кристаллы суперпротоники, представленные семейством с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (где M = K, Rb, Cs, NH_4; $AO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$). Одним из уникальных свойств кристаллов данного семейства является аномально высокая протонная проводимость при повышенной температуре.

Стоит отметить, что основные недостатки протонообменной мембраны на основе суперпротоников связаны со слабой механической прочностью, термической, а в ряде случаев и химической неустойчивостью непосредственно самого материала мембраны. К настоящему времени существует несколько способов решения этих проблем, и одним из них является создание композитных материалов.

Для получения функциональных материалов, а также для исследования влияния природы армирующего компонента на свойства получаемых материалов, были синтезированы протонпроводящие композитные материалы с тремя типами добавок. Подбор армирующего компонента производился в соответствии со способностью образовывать трехмерные армирующие сетки в объеме композитного материала. Немаловажным свойством армирующей добавки является возможность поверхностного взаимодействия с частицами проводящей фазы. В качестве армирующего компонента были выбраны следующие материалы: тефлон–42 $[-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-]_n$, формасил $[SiOR]_n$ и алюмофосфат $[Al_2(HPO_4)_3]$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

Модификация полилактида для усиления клеточной адгезии

Тимофеева Н.Ф., Артахинова С.Ф., Захарова С.Р., Исакова А.И., Егоров А.Н.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
E-mail: ninakswan@mail.ru

Разработка и исследование биосовместимых полимерных материалов является актуальной задачей регенеративной медицины. Отсутствие канцерогенности, аллергического воздействия, способность к биоразложению и технологичность полимерных материалов являются их преимуществами для применения в различных отраслях медицины. Одним из широко используемых биоразлагаемых полимерных материалов является полилактид. Известно, что полилактид является гидрофобным материалом. Модификация полилактида может привести к увеличению клеточного ответа, способствовать регенерации тканей и создавать композиционные материалы с заданными свойствами, такими, как прочность, сроки биорезобрции полимера в организме.

Целью работы является модификация полилактидных пленок гидролизатом коллагена омуля для повышения пролиферации фибробластов и усиления клеточной адгезии.

Объектом исследования является полилактид NatureWorks 4043D (NatureWorks, США). Данный полимер представляет собой полупрозрачные гранулы белого цвета, с плотностью 1,238 г/см3.

В качестве модификатора выбран гидролизат коллагена (ГК), полученный из плавательного пузыря северных рыб (омуля). Выбор модификатора обусловлен тем, что рыбный коллаген является сложным структурным белком, который относится к I типу коллагена. Данный тип коллагена наиболее распространен в организме человека, и, в отличие от существующих аналогов бычьего или свиного коллагена, рыбный коллаген всасывается практически в 1,5 раза эффективнее белков животного происхождения.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (JEOL, Япония), ИК-спектрометре FTIR 7000 Spectrometer (Varian, США) с использованием метода НПВО, дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch), атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra Prima (NT-MTD, Зеленоград, Россия), а также использовали методики исследования биосовместимости материалов.

Выявлено, что клетки на поверхности ПЛА не только прикрепляются, но и активно разрастаются, несмотря на относительную гидрофобность полимера. Однако, наблюдалось неравномерное прикрепление фибробластов на поверхности полилактидных пленок. Разработана методика нанесения гидролизата коллагена на поверхность полилактидных пленок, что способствует повышению адгезии клеточной культуры на поверхности матриксов.

Синтез композиционных материалов конструкционного назначения на основе системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$

Кораблева Е.А.[1], Тимохин И.Ю.[1,2], Харитонов Д.В.[1,3]
[1]АО "ОНПП "Технология" им. А. Г. Ромашина", Обнинск, Россия
[2] Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Обнинск, Россия
[3] Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: info@technologiya.ru

Система оксидов $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$ является одной из основных для создания конструкционных керамических материалов. Высокие эксплуатационные свойства данной керамики предопределяют широкий круг ее применения, например, в качестве фильер, сопел, сверлильного медицинского инструмента, пар трения и др. Вязкая конструкционная керамика с матрицей из диоксида циркония, стабилизированная оксидом иттрия и с твердыми включениями оксида алюминия, обладает высокими прочностными свойствами.

Создание вышеперечисленных материалов системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$ и изделий конструкционного назначения на их основе с целью импортозамещения становится возможным благодаря использованию нанокристаллических неагломерированных порошков заданных составов.

В рамках данной работы исследовалось влияние последовательности введения составляющих компонентов при получении исходных нанопорошков системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$ методом химического осаждения из раствора солей на микроструктуру и фазовый состав полученных керамических композиционных материалов.

Для получения высокоплотных керамических композиционных образцов на основе системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$, использовали следующий способ формования – одноосное и холодное изостатическое прессование с последующим спеканием на воздухе в диапазоне температур 1550 – 1650 °С.

Исследования порошков показали, что агрегатное состояние исходных солей и последовательность осаждения компонентов оказывают существенное влияние на их кристаллическую структуру, фазовый состав и размер агломератов. Проведение реакции с исходными солями в твердом состоянии уменьшает степень агломерации химически осажденных порошков системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$ с 1 – 7 мкм до 0,3 – 1 мкм, увеличивает степень тетрагональности частиц диоксида циркония и способствует получения оксида алюминия в высокотемпературной α-фазе.

Анализ экспериментальных данных по спеканию материалов на основе системы $ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3$, показал, что активирующее действие добавок зависит не только от их природы, фазового состава, размера частиц и от способа введения, но и от фазового состава матрицы. Для получения высоких значений прочностных свойств в системе $ZrO_2 – Al_2O_3$ необходимо, чтобы содержание тетрагональной фазы в материале матрицы после спекания было более 90%.

Разработка антибактериальных эпокси-аминных композитов с использованием тетраарилпорфиринов

Тимохова Н.В.[1], Цыклинская А.М.[2], Жаворонок Е.С.[1], Грамматикова Н.Э.[3], Сенчихин И.Н.[2]

[1] РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[2] ИФХЭ РАН, Россия, Москва, Россия

[3] НИИ по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

E-mail: timokhova.n.v@mail.ru

Предотвращение бактериальной колонизации на поверхностях материалов и изделий является ключевым аспектом в борьбе с распространением различных инфекций. Разработка модифицированных антибактериальных покрытий на основе полимеров вызывает большой интерес, что в значительной мере обусловлено возрастающей потребностью в альтернативах традиционным антибиотикам из-за резистентности к ним. В качестве модификаторов полимерных покрытий в настоящей работе рассмотрены производные порфиринов. За счет своего строения порфирины и их аналоги являются сильными фотосенсибилизаторами, которые способны вырабатывать активные формы кислорода ($^1O_2$), используемые, например, в фотодинамической терапии. В качестве основы покрытия использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (M_n=391), отвержденный олигооксипропилендиамином Jeffamine D230 (M_n=230). В качестве биоцидных модификаторов использовали специально синтезированные *мезо*-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирин, *мезо*-тетра-(4-октилоксифенил)-порфирин и *мезо*-тетра-(4-бутоксифенил)-порфиринат цинка (II), строение которых было подтверждено методом ^{1}H ЯМР. Для исследования физико-химических свойств покрытий использовали методы ИК-спектроскопии в режиме НПВО (*Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, США*), термического анализа – ТГ и ДСК (*TGA Q-500 и DSC Q-100, TA Instruments, США*) и тензиометрии (*PK243-02A, KRUSS, Германия).* Антибактериальную активность отвержденных пленок оценивали глубинным методом по отношению к G+ *S. aureus* ATCC 29213.

Результаты термического анализа свидетельствуют, что введение порфиринов принципиально не изменяет термофизические свойства покрытия. По данным ИК-НПВО и тензиометрии можно предположить склонность порфириновых модификаторов локализоваться вблизи поверхностей отвержденных эпоксиаминных систем. Микробиологические исследования показали выраженное антибактериальное действие образцов с концентрацией порфиринов ≈21 мкМ после предварительного облучения «розовым» светом (смешанное излучение в синем и красном диапазоне спектра).

Использование наноструткурированных металлических материалов в качестве катализаторов в органическом синтезе

Тихонова А.А.[1], Костенко Э.А.[1], Рябков Е.Д.[1]
[1] *МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: a.a.tikhonova@list.ru

Исследования, посвященные наноструктурированным материалам и наночастицам различной природы, их свойствам и методикам синтеза стремительно развиваются на протяжении десятилетий. В свою очередь поиск высокоактивных, селективных и дешевых каталитических систем не перестает быть одним из самых актуальных вопросов современной химии. Применению наноструткурированных материалов в качестве катализаторов посвящено множество работ, однако в большинстве случаев представляют собой многостадийный синтез наночастиц или металлокомплексов, с последующей их модификацией или нанесением на каталитически неактивную поверхность. Все описанные манипуляции сопровождаются не только потерями каталитически активного материала, но дорогостоящими исходными веществами и сложностью используемых методов [1-2].

В данной работе при создании наноструткурированного материала использовались электрохимические методы. Катализаторы на основе меди, никеля и кобальта получали путем их электрохимического осаждения на наноструктурированную подложку из наноперфорированного алюминия [3], таким образом получали металлическую поверхность в виде столбиков с диаметром порядка 200-250 нм. Полученные таким образом каталитические системы показали себя в реакциях селективного гидрирования непредельных альдегидов и окисления сульфгидрила до дисульфида.

Список литературы

[1] Domínguez-Domínguez S. et al. //Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – Т. 38. – С. 259-268.
[2] Asgari E. et al. //Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Т. 128. – С. 65-76.
[3] Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Ye.D., Yashtulov N.A., Mudrakova // P.N. Tonk. Khim. Tekhnol.Fine Chem. Technol. 2021;16(2):105–112

Исследование характеристик керамики состава GYAGG:Ce со спекающими добавками

Тонова Л.Д.[1,2], Смыслова В.Г.[1], Карпюк П.В.[1], Комендо И.Ю.[1,2]
[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ФГБУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия
E-mail: lyuba.tonova@mail.ru

Сегодня для получения сцинтилляционной керамики с требуемыми характеристиками разрабатываются новые перспективные материалы [1].

Целью работы являлось исследование влияния спекающих добавок на люминесцентные и сцинтилляционные свойства керамических образцов.

В ходе работы методом обратного совместного осаждения был получен и подготовлен порошок прекурсора, на основе которого изготовлены керамические образцы состава $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (GYAGG:Ce). В порошок вносили добавки в виде растворов и суспензий, содержащих бор, цирконий, кремний, магний и лития кальция силикат. Методом одноосного прессования получали компакты, спекание проводили в атмосфере кислорода.

Наилучшие результаты были достигнуты при введении B_2O_3, SiO_2 и MgO: оптическое пропускание увеличилось на 40%, а интенсивность люминесценции – в 1,5 раза. Все добавки, кроме бора и магния, замедляют кинетику затухания люминесценции. В таблице 1 приведены характеристики образцов, спеченных в атмосфере кислорода при 1700ºС, приведенная концентрация добавок составляет 0,01 масс%.

Таблица 1. Сравнение характеристик образцов GYAGG:Ce с добавками B_2O_3, ZrO_2, SiO_2, MgO, LCS (0,01 масс.%) и без добавок. Спекание при 1700ºС в атмосфере O_2.

Добавка	T (550 нм), %	I_{max}, усл.ед.	$\tau_{эфф}$, нс	Световыход, фотонов/кэВ
B_2O_3	61	4,57	61	34
ZrO_2	25	5,40	70	35
SiO_2	61	5,77	77	47
MgO	54	5,18	59	32
LCS	57	5,26	66	33
Без добавок	21	3,34	58	32

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт». Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

[1] Korzhik M., Tamulaitis G., Vasil'ev A. N. Physics of fast processes in scintillators. – Cham : Springer, 2020. – Т. 262.

Синтез и исследование свойств флюоритоподобных молибденсодержащих соединений номинального состава Na*Ln*$_4$Mo$_3$O$_{15}$F (*Ln* = Sm, Eu)

Трухачева М.П.[1,2], Орлова Е.И.[1,2], Харитонова Е.П.[1,2], Воронкова В.И.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия*
E-mail: trukhacheva.mp20@physics.msu.ru

Семейство молибденсодержащих соединений номинального состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (*Ln* = La-Gd) (δ = 0-0.5) [1] с флюоритоподобной кристаллической структурой, обладающих смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, представляет собой многообещающие материалы для использования в качестве электродов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). На механизм и величину проводимости соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ оказывает влияние размер редкоземельного катиона, количество сверхстехиометрического кислорода δ, а также гетеровалентное допирование. В данной работе объектом изучения являются содопированные натрием и фтором фазы номинального состава Na*Ln*$_4$Mo$_3$O$_{15}$F, содержащие редкоземельные катионы среднего радиуса *Ln* = Sm, Eu.

Для синтезированных твердофазным синтезом в эвакуированных кварцевых ампулах образцов номинального состава NaSm$_4$Mo$_3$O$_{15}$F и NaEu$_4$Mo$_3$O$_{15}$F были проведены рентгенофазовый анализ, полнопрофильный количественный анализ по методу Ритвельда, синхронный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, импедансная спектроскопия в сухой и влажной атмосферах, а также при различных парциальных давлениях кислорода.

Полнопрофильный анализ подтвердил, что содопированные фазы Na*Ln*$_4$Mo$_3$O$_{15}$F (*Ln* = Sm, Eu) изоструктурны кубическому материнскому соединению $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проанализированы термическая стабильность и полиморфизм синтезированных керамических образцов. Результаты импедансной спектроскопии подтверждают смешанный кислород-ионный и электронный характер проводимости содопированных соединений Na*Ln*$_4$Mo$_3$O$_{15}$F (*Ln* = Sm, Eu) и отсутствие протонного переноса при переходе к измерениям во влажной среде. Максимальное значение общей проводимости в сухой атмосфере для обоих соединений превышает 10^{-3} См/см при 800°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (проект № 23-12-00221).

Список литературы

[1] M. Tsai, M. Grenblatt. // Chem. Mater. 1989. Т. 1. С. 253.

Биомиметические материалы для ускоренного заживления ран на основе поли-3-гидроксибутирата, гемина и фибриногена

Тюбаева П.М.[1,2], Варьян И.А.[1,2]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Создание систем полимер-модифицирующая добавка-белковая молекула для регенеративной медицины – актуальная задача. Одним из наиболее перспективных подходов для ее решения является разработка биомиметических материалов с высокоразвитой пористой структурой, полученных методом электроспиннинга, позволяющих ускоряющих заживление ран на ранних стадиях. Для контроля скорости заживления кожной раны важно обеспечить контроль ряда ключевых факторов: контроль микробной нагрузки в ране, оптимальная скорость деградации полимерной матрицы (10-20 дней), выделение белковых факторов роста, стимулирующих регенерацию, стимулирование удаления клеточного мусора и отведения жидкости за счет высокой пористости и достаточной гидрофильности поверхности [1].

С учетом всех этих требований были подобраны комбинации модифицирующей добавки и белка-активатора ранозаживления и полимерной матриц: гемин, фибриноген и поли-3-гидроксибутират. За счет применения гемина был обеспечен катализ синглетного кислорода при дневном свете, а также выраженные антимикробным свойства в течение 10 дней регенерации. Белок гемостаза фибриноген обеспечивал ускорение процесса коагуляции в ране в первые 24 часа заживления. Поли-3-гидроксибутират отличается низкой температурой стеклования 6 ^{o}C, высокой устойчивостью к гидролизу, не тормозящей его биорезорбцию в живом организме, а также высокой биосовместимостью [2]. Полученные системы поли-3-гидроксибутират-гемин-фибриноген при исследовании с участием лабораторных животных продемонстрировали скорость закрытия раны на 30% выше, чем у контроля, покрытого тонкой стерильной марлей уже на 3 день.

Список литературы

[1] Mir M., Ali M. N., Barakullah A., Gulzar A., Arshad M., Shizza F., Maliha A. // Prog. Biomater. 2018. №7. P. 1-21.
[2] Muhammadi S., Afzal M., Hameed S. // Green Chemistry Letters and Reviews. 2015. №8. P. 56-77

Исследование адсорбционных свойств сополимеров на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина

Усманова Г.С.[1,2], Азнабаева М.Р.[2], Перминова А.А.[2], Латыпова Л.Р.[1], Мустафин А.Г.[1,2]
[1]*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*
E-mail: gulsum.dom@mail.ru

В последние годы обострились проблемы, связанные с загрязнением водного бассейна. Адсорбция является одним из перспективных способов очистки вод. Особую перспективу имеют сорбенты на основе полианилина (ПАНИ). ПАНИ обладает совокупностью свойств, необходимых сорбенту, и характеризуется высокой термостойкостью, отсутствием токсичности. Полимер хорошо смачивается водой, а также различными органическими и неорганическими средами, что повышает его сорбционную способность и проницаемость. Тем не менее, количество аминных групп на ПАНИ ограничено, что, следовательно, ограничивает его адсорбционную емкость [1].

Сополимеризация является одним из эффективных подходов для достижения большего количества аминных групп на полимерных цепях, тем самым улучшая адсорбционную емкость. Так, нами были получены сополимеры на основе анилина (Ani) и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (ClPA) и исследованы их адсорбционные свойства (рис. 1) [2].

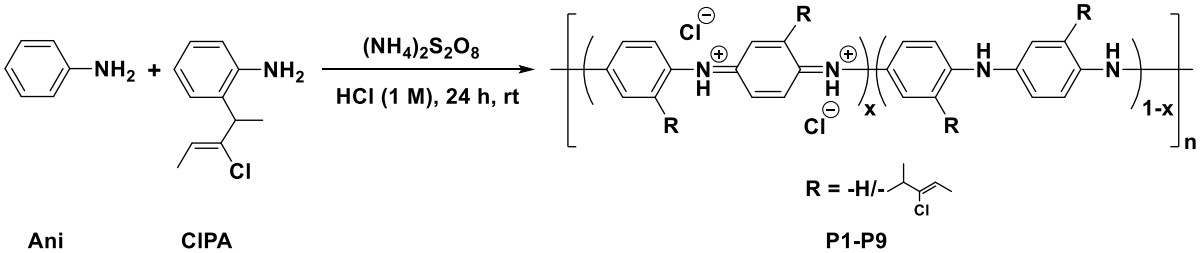


Рис. 1. Схема синтеза сополимеров P1-P9.

Для полученных сополимеров P1-P9 были оценены сорбционные свойства по отношению к метиловому оранжевому (МО). Установлено, что сополимеры P1-P4 являются эффективными сорбентами для азокрасителя МО и позволяет удалять из раствора до 99.8% красителя. Полученные сополимеры P1-P4 демонстрируют хорошую адсорбционную емкость 108.63-147.26 мг/г. Основными параметрами, влияющими на адсорбцию МО на сополимерах P1-P4, являются доза сорбента, концентрация красителя, pH, а также температура.

Список литературы

[1] Zhang K., Wang J., Wang Y., Zhao L., Xu Q. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 247. P. 50-58.
[2] Latypova L.R., Andriianova A.N., Usmanova G.S., Salikhov R.B., Mustafin A.G. // Polymer International. 2023. V. 72. P. 440-450.

Исследование эффективности фенольных антиоксидантов различного строения

Фетисов Д.А., Красных Е.Л., Канашин А.С.
Самарский государственный технический университет,
Самара, Россия
E-mail: fetis.dim@gmail.com

Термоокислительная деструкция – один из основных путей деградации полимерных материалов, смазок и масел, которые применяются в различных сферах деятельности человека. Главные преимущества современных продуктов – их массовость и доступность, при этом возникает необходимость защитить данные материалы как на этапах производства, так и в процессе повседневной эксплуатации. [1,2] Наиболее часто применяются антиоксиданты на основе пространственно-затрудненных фенолов, так как они обладают главным преимуществом – низкой токсичностью. С помощью данных антиоксидантов удается продлить срок службы в том числе упаковке продуктов питания.

Хотя механизм противостояния процессам окисления известен, необходима оценка эффективности антиоксидантов на основе пространственно-затрудненных фенолов в различных средах: маслах, полиолефинах, полиамиде, синтетических каучуках и т.д. [3]

В настоящий момент в России доступен ряд коммерческих антиоксидантов, представленный линейками Агидол (АО «СНХЗ») и Irganox® (BASF). Отечественные антиоксиданты принято считать менее эффективными, но более доступными.

В работе исследована окислительная стабильность масла ВМ-1 в присутствии различных антиоксидантов (Агидолы), в том числе и соединений с новой структурой – сложных эфиров дикарбоновых кислот и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта, синтезированных нами ранее. На основании изменения ряда показателей были сделаны выводы об эффективности в противодействии термоокислительной деструкции соединений в зависимости от структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Список литературы

[1] Pospíšil J. // Polymer Degradation and Stability. 1988. V. 20. P. 181-202.
[2] Lou J., He M., Liu Y., *et al* // Polymer. 2024. V. 290. P. 126553.
[3] Jia T., Zhao M., Pan L., *et al* // Chemical Engineering Science. 2022. V. 247. P. 117056

Газохроматографический анализ и определение индексов удерживания сложных эфиров себациновой кислоты и линейных спиртов C_1-C_5

Хихлун М.Н.[1], Крюков А.В. [1], Емельянов В.В. [1], Красных Е.Л. [1]
[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
E-mail: misha_hihlun@icloud.com

Сложные эфиры себациновой кислоты, благодаря своим физическим свойствам: низкой температуре плавления, низким значениям давления насыщенного пара при эксплуатации, смазывающим свойствам и термической стабильности – широко используются в качестве технических жидкостей – пластификаторов полимерных композиций или смазочных масел. [1,2]

Получают данные соединения, традиционно, в процессе этерификации одноатомных спиртов себациновой кислотой. Как правило, для преодоления термодинамических ограничений (равновесная концентрация диэфиров себациновой кислоты находится на уровне 40-70%), в промышленных условиях применяют следующие подходы: смещение равновесия путем отвода реакционной воды и ввод мольного избытка спирта по отношению к кислоте.

При этом, в ходе процесса образуются продукты неполного и полного замещения, что требует аналитического контроля, который, в основном, сводится к методам титрометрии, что не позволяет в полной мере доказать чистоту получаемого продукта и контролировать глубину протекания процесса.

Целью данной работы является разработка газохроматографического анализа и определение логарифмических индексов удерживания Ковача (данный параметр широко используется для идентификации компонентов в анализируемых смесях и является широко воспроизводимым в лабораторных условиях) для сложных эфиров себациновой кислоты и линейных спиртов C_1-C_5.

Соединения получали путем прямой этерификации спиртов C_1-C_5 себациновой кислотой при температуре кипения соответствующего спирта. Реакцию вели до появления 2 сигналов – сигналов, соответствующих моно- и диэфиру. Контроль за глубиной превращения соответствовал кинетическим законам. Анализ полученных образцов проводили с использованием программно-аппаратного комплекса «Хроматек-Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного капиллярной колонкой (60 м ×0.32 мм,× 0.5 мкм) с привитой неподвижной фазой BP-1 (100% диметилполисилоксан). Условия анализа: изотермический режим (493.15–543.15K); деление газового потока 1:50; газ носитель – гелий; объем вводимой пробы – 0.15 мкл.

Список литературы

[1] Исрафилова К.О. // Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. №. 7. С. 16-20.
[2] Unar I.N., Soomro S.A., Aziz S. // Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2010. V. 11. P. 271-277.

Кинетика твердофазного синтеза $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и диэлектрические свойства керамики на его основе

Хрусталев А.Н., Пономарев С.Г.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия
E-mail: lywn@yandex.ru

С 2002 года растет интерес к созданию материалов на основе $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Эти материалы привлекают большое внимание исследователей вследствие их исключительных свойств: высокая относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_r > 40000$), хорошая температурная стабильность, стабильность частоты, быстрый диэлектрический отклик. Однако природа такой высокой диэлектрической проницаемости до сих пор остается спорным вопросом. Для объяснения экстремально высокого значения диэлектрических свойств керамики $CaCu_3Ti_4O_{12}$ рассматривались теория конденсатора с внутренним барьерным слоем (IBLC), модель конденсатора с поверхностным барьерным слоем (SBLC), теория барьерного слоя наноразмерной величины, модель внутренней доменной структуры.

Целью данной работы было рассмотрение кинетики синтеза материала и влияния температуры синтеза на электрофизические свойства керамики. Согласно данным температурной зависимости дилатометрический кривой наблюдается аномальное термические поведение, которое является отдельным вопросом обсуждения причины ее возникновения. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии постарались объяснить данную аномалию (Рисунок 1).

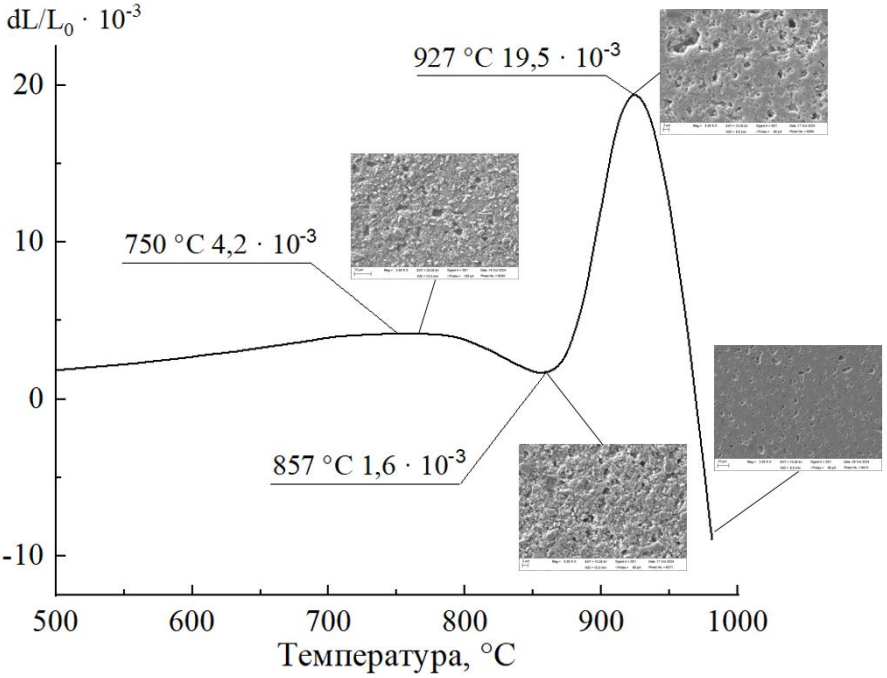


Рис. 1. Температурная зависимость диламометрической кривой с наложенными СЭМ-изображениями материала

Исследование процесса восстановления оксида урана UO_3 ДО UO_2 для получения керамического ядерного топлива

Цыганков Д.К.[1], Бархударов К.В.[1], Проваторова В.В.[1], Ринчинова В.Б.[1], Иванов Н.П.[1]

[1]*Дальневосточный федеральный университет*

Владивосток, Россия

E-mail: tcygankov.dk@dvfu.ru

Целью работы является: получение оксида урана UO_2 методом восстановления оксида урана UO_3 в токе водорода; исследование влияния температуры и продолжительности на процесс восстановления оксида урана UO_3, морфологии поверхности получаемого оксида урана UO_2 и его фазовый состав. Для получения оксида урана UO_2 исходным соединением является оксид урана UO_3, взят и взвешен точно на аналитических весах в количестве 3 г и помещённый в однозонную трубчатую горизонтальную печь SAFTherm. Восстановление проводили в атмосфере азотоводородной смеси при температуре в 400-500˚С в течение 15 – 180 минут.

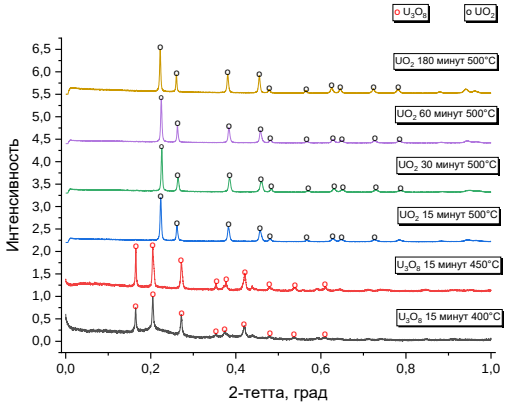


Рисунок 1. Дифрактограммы полученных образцов оксида урана UO_2

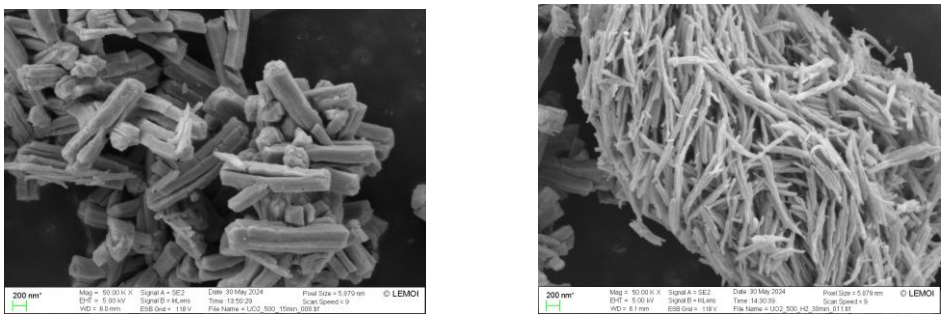


Рисунок 2. СЭМ полученных образцов оксида урана UO_2 в течение 15 и 30 минут

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных в атомной промышленности».

Комбинирование соединений Cu (II) с восстановителями для преодоления лекарственной устойчивости опухолевых клеток

Чернов К.В.[1], Барская Е.С.[2], Штиль А.А.[3], Белоглазкина Е.К.[2], Цымбал С.А.[1]
[1]*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*
E-mail: chernov@scamt-itmo.ru

Опухолевые клетки адаптируются к химиотерапевтическим воздействиям, что снижает эффективность лекарств, мишени которых – компоненты внутриклеточных сигнальных каскадов. Одно из решений – повреждение целостности цитоплазматической мембраны в обход клеточного сигналинга. Нами разработан способ индукции гибели устойчивых клеток в результате свободнорадикального окисления при электрохимическом восстановлении меди (II) в составе неорганических (наночастицы оксида, соли) и органических соединений [1].Обоснованы требования к созданию прототипов комбинаций соединений меди (II) с восстановителями: 1) доступность катиона Cu^{2+} восстановителю и отсутствие структурных ограничений со стороны органических каркасов; 2) возможность использования физиологических восстановителей (цистеин, аскорбат); 3) переносимость отдельных компонентов и их комбинаций, а также терапевтическая эффективность in vivo. Разработаны подходы к синтезу и получены серии соединений, в которых катион меди (II) координирует различные скаффолды. В бесклеточных системах установлен механизм перехода Cu^{2+} в Cu^{1+} с образованием активных форм кислорода. В культуре лидерные медь-органические производные вызывают гибель опухолевых клеток, устойчивых к другим воздействиям. Исследованы механизмы гибели при действии указанных комбинаций. Получены первоначальные результаты противоопухолевой эффективности в модели асцитной опухоли Эрлиха. Изучаются возможности направленной доставки соединений меди (II) в органы-мишени.

Работа выполнена при финансовой поддержке некоммерческой организации «Фонд поддержки научных исследований в онкологии» (Ракфонд, договор 1/2024).

Список литературы

[1] Цымбал С.А., Татарский В.В., Виноградов В.В., Штиль А.А. // «Применение композиции наночастиц оксида меди и N-ацетилцистеина для индукции гибели клеток хронического миелоидного лейкоза». Патент Российской Федерации № 2721771. Приоритет 19.04.2019 г.

Носители радионуклида фосфора-32 на основе модифицированных сфер альгината железа для применения в ядерной медицине

Черных И.Н.[1], Мальцева К.В.[1], Киселев И.Д.[1], Гопин А.В.[1], Николаев А.Л.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: ivanodino@mail.ru

Последние десятилетия активно разрабатываются различные способы доставки радионуклида к раковым опухолям с целью диагностики и лечения онкологических заболеваний. Одной из концепций, применяемых на практике, является использование носителей радионуклидов в виде микрочастиц различного состава [1]. Альгинатные сферы, сшитые ионами трехвалентного железа, являются перспективными материалами для создания на их основе носителей радионуклидов благодаря высокой сорбционной емкости, биосовместимости и биоразлагаемости [2]. Данная работа посвящена синтезу и модификации сфер из альгинатных гидрогелей железа с целью создания на их основе носителей ^{32}P, перспективного медицинского β-излучателя.

В ходе работы с помощью реакции сшивки были получены сферы альгината железа миллиметрового размера. Была разработана методика синтеза композитных сфер с наночастицами гидроксиапатита (ГАП), обеспечивающими возможность включения в сферы целевого радионуклида за счет сорбции и изотопного обмена ^{31}P – ^{32}P в форме фосфат-иона. Сферы были охарактеризованы методами оптической и электронной микроскопии, спектроскопии ЭДС, рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. На полученных образцах был опробован сорбционный метод включения радионуклида в виде фосфат-ионов в водном растворе. Полученные кинетические кривые характеризуются быстротой протекаемых процессов: за час наблюдается практически полное связывание с ^{32}P из раствора. При этом материалы, содержащие минеральную фазу ГАП, имеют наиболее оптимальные для медицины кинетические параметры связывания с радионуклидом. Была показана устойчивость данных материалов к десорбции радионуклида в воде и изотоническом растворе. В сыворотке крови при 36.6 °C композитные альгинатные сферы с ГАП продемонстрировали наименьший выход радионуклида, порядка 1% за 48 ч, и устойчивость к разрушению, в то время как для альгинатных сфер без ГАП наблюдалось постепенное разрушение сфер и значительный выход радионуклида в раствор.

Таким образом данная работа демонстрирует, что сферы на основе альгината железа и гидроксиапатита обладают необходимыми для практического применения в медицине свойствами такими как быстрое связывание с ^{32}P и устойчивость к десорбции и разрушению в среде близкой к человеческой крови.

Список литературы

[1] L.M. Kulik, B. Atassi et al. // J. Surg. Oncol. 2006. V. 94. pp. 572–586
[2] D. M. Roquero, A. Othman, et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. pp. 1849–1873

Термоэлектрические свойства композитов ZnO-V_2O_3, синтезированных методом горения реакционных аэрозолей

Чернышова Е.В.[1], Юдин С.Н. [1], Кузнецов Ю.М.[2], Здоровейщев Д.А.[2], Дорохин М.В.[2]
[1]*Университет науки и технологий МИСиС, Москва, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: evgeniachernyshova8@gmail.com

Термоэлектрические (ТЭ) оксидные материалы являются кандидатами на роль рабочих тел в высокотемпературных ТЭ генераторах [1]. ZnO привлекает особый интерес в связи с его небольшой стоимостью, стабильностью при высоких температурах и экологичностью, однако требуется дальнейшее повышение ТЭ эффективности, что, как правило, достигается за счет легирования трехвалентными элементами. В последнее время исследования были направлены также на изучение влияния метода получения на ТЭ свойства ZnO, поскольку электро- и теплопроводность сильно зависят от условий синтеза, которые влияют на образование дефектов в подрешетках Zn и O.

В данной работе исследуется влияние добавки V_2O_3 на электро- и теплофизические свойства ZnO, полученного методом горения реакционных аэрозолей, подробное описание которого можно найти в работе [2]. Затем производилось смешивание оксидов ZnO и V_2O_3 в планетарной мельнице в соотношениях $x = 0.02$, 0.04 и 0.06 с целью получения композитов $(ZnO)_{1-x}(V_2O_3)_x$. Консолидация осуществлялась методом искрового плазменного спекания с последующим отжигом в атмосфере Ar, чтобы избежать окисления V^{3+} до V^{5+}. При исследовании фазового состава после помола наблюдается фаза ZnO со смещением рентгеновских пиков, что связано с замещением Zn^{2+} на V^{3+} и фаза V_2O_3. После спекания во всех случаях было обнаружено наличие шпинели ZnV_2O_4, что говорит о взаимодействии матрицы с включениями V_2O_3. Показано, что из-за текстуры вдоль (002) и присутствия ZnV_2O_4, которая является центром рассеяния фононов, теплопроводность композитов падает более чем на 50 % относительно литературных данных с легированным ZnO [1]. Подвижность и концентрация носителей заряда были уменьшены, что снижает значения электропроводности и меняет характер ее температурной зависимости, в то же время коэффициент Зеебека также уменьшался. Для объяснения данного результата требуется дальнейшее исследование зонной структуры, используя расчеты из первых принципов.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда (проект № 22 79-10278).

Список литературы

[1] Fergus J. W. // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. №. 3. P. 525.
[2] Yermekova Z. S. et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2024. V. 33. №. 3. P. 214.

Влияние особенностей состава масла амаранта на процесс гидролитического экстрагирования сквалена

Чиликина Н.М., Калистратова А.В., Офицеров Е.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: tash18.12@yandex.ru

Сквален – природный тритепреноид, обладающий широкой биологической активностью, благодаря чему он применяется в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности, особенно привлекательно направление использования сквалена в качестве адъюванта вакцин. Перспективным источником сквален является масло амаранта, богатое данным веществом, а также фосфолипидами и фитостеринами.

Ранее нашей научной группой был предложен способ гидролитического экстрагирования сквалена из амарантового масла в гомогенной среде вода-изопропиловый спирт-петролейный эфир [1]. Концентрирование сквалена в ходе данного процесса осложнено образованием мицелл ввиду высокой эмульгирующей способности компонентов масла амаранта (сквалена и фосфолипидов). Наноассоциаты сквалена мигрируют между омыляемой и неомыляемой фазами, из-за чего сквален теряется в водной фракции наряду с накоплением солей жирных кислот в концентрате. Для оптимизации данного процесса необходимо определить влияние состава масла на разделение фаз и выход сквалена в неомыляемой фракции.

Чтобы изучить влияние индивидуальных компонентов масла на концентрирование сквалена, были проведены опыты с использованием в качестве матрицы подсолнечного масла с различными добавками сквалена и лецитина. В ходе выполнения экспериментов установлено, что присутствие в масле как сквалена, так и фосфолипидов по отдельности не отражается на процессе гидролиза, однако совместное присутствие в масле и сквалена, и лецитина в концентрациях близких к концентрациям этих компонентов в масле амаранта (7% сквалена и 2% фосфолипидов, соответственно) снижает концентрацию и выход сквалена в неомыляемой фракции, приближая гидролизат по составу к гидролизату масла амаранта.

Таким образом совместное присутствие в масле сквалена с фосфолипидами приводит к стабилизации эмульсий в процессе гидролитического экстрагирования сквалена и, как следствие его распределению между органической и водной фракциями. Можно предположить, что предварительное удаление фосфолипидов из масла амаранта в процессе дегуммирования может существенным образом повысить эффективность концентрирования сквалена.

Список литературы

[1] Е.Н. Офицеров и др. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 65, № 1. С. 120–128.

Синтез синтетических масел на основе тяжелых эфиров неопентилгликоля

Чичева Д.С., Красных Е.Л.
ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
E-mail: dasha00529@gmail.com

Неопентилгликоль (2,2-диметил-1,3- пропандиол, НПГ) является перспективным сырьём для получения специальных добавок для полимеров, а также смазывающих компонентов, моторных и трансформаторных масел. Основой смазочного материала и масла на основе неопентилгликоля являются его производные – сложные эфиры высших карбоновых кислот, содержащиеся преимущественно в растительных маслах в виде смесевых триглецеридов. Так, путём переэтерификации триглицеридов жирных кислот неопентилгликолем возможно получить сложные эфиры неопентилгликоля и жирных кислот в две стадии (рис. 1, рис. 2).

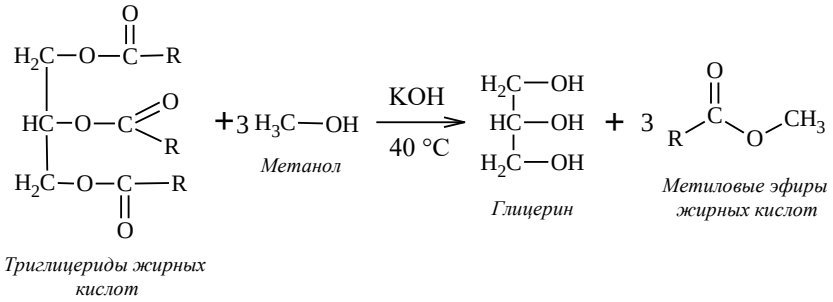


Рис. 1. Стадия 1 – переэтерификация триглицеридов жирных кислот метанолом

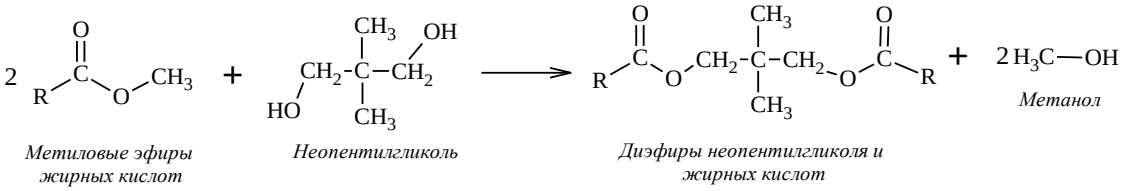


Рис. 2. Стадия 1 – переэтерификация метиловых эфиров жирных кислот неопентилгликолем

В данной работе в качестве исходного сырья было выбрано пальмоядровое масло. Состав пальмоядрового масла определен методом ГЖХ. Так, пальмоядровое масло содержит сложные эфиры октановой, декановой, лауриновой, миристиновой кислот и смесь кислот C_{16}. и C_{18}. Полученную смесь разделяли вакуумной разгонкой на фракции метиловых эфиров C_8-C_{14} и C_{16}-C_{18} кислот. Для дальнейшей переэтерификации неопентилгликолем была взята фракция метиловых эфиров C_8-C_{14} кислот. Катализатором переэтерификации выбран тетрабутоксититан. При этом реакционная масса представляет собой смесь сложных эфиров неопентилгликоля. Так, установлено, что в ходе превращений образуются не только смесевые диэфиры (например, диэфир неопентилгликоля и октановой и декановой кислот), но и чистый диэфир октановой кислоты и неопентилгликоля.

Карботермический способ переработки цирконового концентрата

Чукина Е.В., Киров С.С.
Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия
E-mail: chukina.ev@misis.ru

В мире основными источниками циркониевого сырья являются минералы циркон ($ZrSiO_4$) и бадделеит (ZrO_2). В соответствии со Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года сырье для производства циркония относится к группе дефицитных полезных ископаемых, потребление которых в значительной степени обеспечивается импортом. Началом постепенного перехода российской промышленности на отечественное цирконовое сырье положил ввод в эксплуатацию в конце 2021 года первой очереди Туганского россыпного месторождения в Томской области (АО «Туганский ГОК «Ильменит») с выходом на проектную мощность (3,3 тыс. т концентрата в год) к 2026 году [1]. Учитывая перспективу промышленного производства цирконового концентрата на Туганском ГОКе, становится актуальным освоение эффективной экологически безопасной технологии получения продуктов его переработки [2]:

- продукт 1 – 70,0 % ZrO_2 и 30,0 % SiO_2;
- продукт 2 – 96,0 % ZrO_2 и 4,0 % SiO_2;
- продукт 3 – 99,0 % ZrO_2 и не более 0,5 % SiO_2.

Карботермическое разложение циркона проводят при температурах 2000–2700 °С в электродуговых гарнисажных печах с графитовыми электродами с последующим восстановлением и удалением SiO_2 по реакции

$$ZrSiO_4 + C = ZrO_2 + SiO\uparrow + CO\uparrow.$$

В таблице 1 представлены экспериментальные плавки цирконового концентрата с использованием литейного кокса состава, %: углерод – 94,3; зола – 0,9; летучие – 4,8; графитоцирконового огарка ГЦО состава, %: С – 70, ZrO_2 – 10, SiO_2 – 20 и поликристаллического кремния, содержащего 99 % Si.

Таблица 1. Состав исходных материалов и продуктов электродуговой плавки.

Плавка	Исходные материалы, % по масс.				Плавленый продукт, % по масс.			масс. ZrO_2: SiO_2
	цирконовый концентрат	кокс	ГЦО	кремний	ZrO_2	SiO_2	примеси*	
1	100,0	–	–	–	66,8	30,9	2,3	2,2
2	95,0	5,0	–	–	80,2	16,9	2,9	4,7
3	90,0	10,0	–	–	85,9	10,9	3,2	7,9
4	86,8	–	–	13,2	79,8	16,8	3,4	4,7
5	91,0	–	9,0	–	77,9	18,9	3,2	4,1

По данным фазового анализа все полученные плавленые материалы состоят из кристаллической фазы ZrO_2 и стеклофазы.

Список литературы

[1] Соколов В.А., Киров С.С., Богатырева Е.В., Гаспарян М.Д. // Цветные металлы. 2023. № 3. С. 46-52.
[2] Соколов В.А., Киров С.С., Гаспарян М.Д. // Металлург. 2024. № 2. С. 65-70.

Комплексный подход к исследованию состава коррозионного осадка

Чумаков К.В.[1], Вагапов Р.К.[2], Запевалов Д.Н.[2], Лаптев А.М.[1,2], Олиференко Г.Л.[1]
[1] *МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), Мытищи, Россия*
[2] *ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Московская область*
E-mail: kirill.chumakov2018@mail.ru

Для анализа генезиса возникновения и механизмов развития коррозионных процессов важную роль играет изучение морфологии образующихся на стальной поверхности отложений. С помощью методов рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было проведено определение состава и свойств отложений, образующих в процессе коррозии на внутренней поверхности газопроводов, транспортирующих газ из подземных хранилищ газов. На рисунке 1 представлены внешний вид и СЭМ-изображение трех (1, 2 и 3) разных видов осадка, образовавшихся на газопроводе, на поверхности которых были обнаружены коррозионные дефекты.

А Б В Г Д Е

Рис. 1. Внешний вид и СЭМ-изображение осадков 1 (А, Б), 2 (В, Г) и 3 (Д, Е).

Результаты XRD-анализа показывают (табл. 1), что в наибольшей степени (от 70 до 100%) во всех осадках присутствуют кристаллические соединения. Среди них повышенное содержание и наличие в трех осадках демонстрирует α-сера (S_8). Было обнаружено также присутствие модификаций сульфида железа: грейгита (Fe_3S_4) и пирита (FeS). Обнаружение серы и серосодержащих компонентов в образовавшихся осадков свидетельствует о том, что коррозионное разрушение данного газопровода протекало по сероводородному механизму коррозии. В исследованных осадках в разных количествах были обнаружены α-(гётит), β-(акаганеит) и γ-FeO(OH) (лепидокрокит), сформировавшиеся при окислении в процессе контакта с воздухом. Было определено наличие в осадках в разных количествах гипса ($CaSO_4 \times 2H_2O$), ярозита ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) и графита (C), не связанные с процессом коррозии.

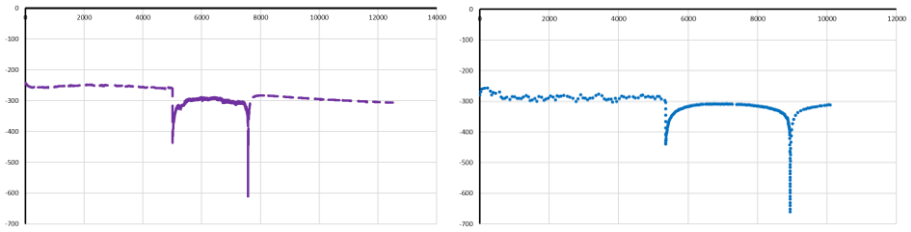
Таблица 1. Результаты XRD-анализа осадков

Соотношение фаз между собой и соединений в кристаллической фазе, %										
№	*К/РА	S_8	β-FeO(OH)	γ-FeO(OH)	α-FeO(OH)	Fe_3S_4	Ярозит	FeS	$CaSO_4 \times 2H_2O$	C
1	70/30	12,5	2,4	-	11,8	22,5	-	-	-	17,5
2	100/0	28,3	-	-	17,0	-	12,5	7,3	30,3	4,6
3	100/0	36,9	32,2	26,1	-	-	-	-	4,8	-
*К – кристаллическая фаза, РА – рентгеноаморфная фаза										

Особенности коррозионно-усталостной долговечности сплава TiNi в различных коррозионных средах

Чуракова А.А.[1,2], Исхакова Э.И.[1,2] Кадиров П.О.[3]
[1]*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*
[2]*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия*
[3]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
E-mail: churakovaa_a@mail.ru

Сплавы с памятью формы нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов [1]. В качестве материала исследования был выбран сплав TiNi с большим содержанием Ni относительно стехиометрии - $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$. Механоциклирование образцов проводилось при выдержке в растворе Хэнкса и в 0.9 % растворе NaCl для оценки коррозионно-усталостной долговечности, следовало после достижения стационарных значений электродных потенциалов (≈ 7000 с). После начала процесса механоциклирования наблюдается скачок потенциала в область отрицательных значений (для всех исследуемых образцов), что возможно связано с разрушением пассивной пленки на поверхности образца, сформированной в процессе установления стационарного потенциала. Последующий процесс механоциклирования приводит к анодной поляризации, что может быть связано с постепенным восстановлением разрушенной пассивной пленки. Монотонное смещение потенциала в отрицательную сторону дает основание полагать, что процессы разрушения пассивной пленки преобладают над процессами ее образования. По мере дальнейшего процесса механоциклирования, и соответственно распространения коррозионно-усталостной трещины, удельная нагрузка на образец увеличивается вследствие уменьшения эффективного сечения образца (рис. 1).



а б

Рис. 1. Коррозионно-усталостная долговечность сплава TiNi в растворе 0,9% NaCl (а), растворе Хэнкса (б).

Список литературы

[1] Sanders J.O., Sanders A.E., More R., et al. // Spine (Phila Pa 1976) 1993 18:1640-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № № 22-73-00289, https://rscf.ru/project/22-73-00289/).

Полиалкилметакрилаты линейной и разветвленной структуры, полученные методами контролируемой полимеризации и постполимеризационной модификации, в качестве вязкостных присадок к маслам

Шанвар С.,[1] Колякина Е.В.,[1] Перепелицина Е.О.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
[2]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*
E-mail: sameehshanwar.1995@gmail.com

К промышленно значимым горюче-смазочным материалам в последние десятилетия предъявляют все более строгие требования по эксплуатационным характеристикам. Повышение качества нефтепродуктов, в том числе нефтяных масел, является одной из важных задач нефтехимической отрасли. С целью улучшения вязкостно-температурных и противоизносных свойств нефтяных масел в их состав вводят многофункциональные присадки на полимерной основе, к которым предъявляют жесткие требования по загущающей способности и деструкции в различных условиях.

Разработаны три новых подхода контролируемого синтеза линейных и разветвленных полимеров. Первых два подхода контролируемой радикальной полимеризации осуществлялись либо в присутствии источника стабильных нитроксильных радикалов – С-фенил-N-трет.бутилнитрона, либо агента обратимой передачи цепи – 2-пропил-2-цианодитиобензоата (ОПЦ-агента). Третий подход заключался в постполимеризационной модификации полимеров, а именно в сочетании макромолекул, полученных в присутствии ОПЦ-агента. Предложенные подходы позволили сформировать макромолекулы различной архитектуры с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Строение разветвленных полимеров было оценено на основе анализа их молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ со светорассеивающим детектором, а также на основе гидродинамических и конформационных свойств (вязкостный фактор Зимма, кажущаяся плотность, константа Хаггинса, вязкостный гидродинамический радиус).

Синтезированные линейные и разветвлённые полимеры использовались в качестве вязкостных присадок для средневязкостного компонента масла или индустриального масла. Установлено, что высокомолекулярные линейные полимеры обладают большей загущающей способность в сравнении с низкомолекулярными образцами и разветвленными полимерами с сопоставимой молекулярной массой. С другой стороны, линейные полимеры с низкими значениями молекулярных масс и полидисперсностью независимо от выбранного способа получения обладают большей стойкостью к механической, термической и термоокислительной деструкциям. В случае механической деструкции разветвленных полимеров в масле наблюдается самокомпенсирование вязкостно-температурных свойств масла.

Микрокапсулирование эпоксидной смолы для создания самовосстанавливающихся материалов

Шеломенцев И.В.[1], Гребенева Т.А.[1,2], Дятлов В.А.[1]
[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[2]АО «Препрег-СКМ», Москва, Россия
E-mail: ilia.shelomentsev@gmail.com

С развитием технологий в последнее время создаются передовые материалы, которые позволяют достичь улучшенных свойств с точки зрения качества, надежности и срока службы. Разработка самовосстанавливающихся полимерных систем привлекает массовое внимание исследователей. Одним из подходов к созданию эффекта самовосстановления является использование микрокапсул, внутри которых находится залечивающий агент.

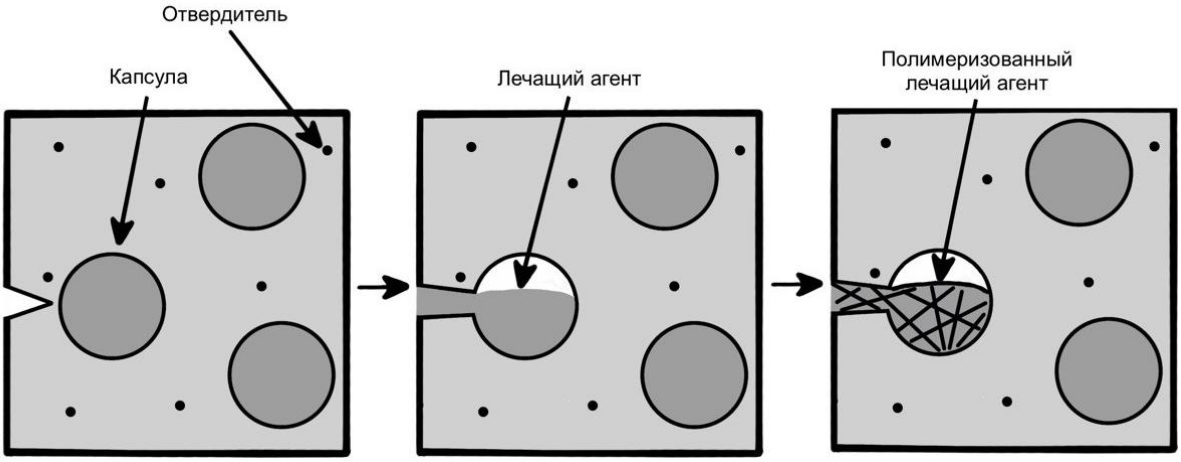


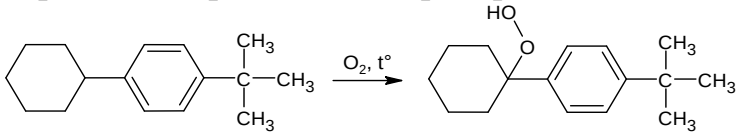
Рис. 1. Механизм самовосстановления с использованием микрокапсул, содержащих лечащий агент.

Настоящая работа посвящена созданию микрокапсул из поликарбамидформальдегида, наполненных эпоксидиановой смолой, которые будут находиться в эпоксидной матрице композиционных материалов и продлевать срок эксплуатации благодаря механизму самовосстановления. Данный механизм основан на разрушении капсул при образовании микротрещин с дальнейшим высвобождением эпоксидиановой смолы в место повреждения с последующим отверждением за счет избытка отвердителя в матрице, в результате чего достигается самозалечивание образовавшегося дефекта (рис. 1). Такой подход является перспективным и позволяет продлить срок эксплуатации изделия, которое применяется в областях, где ремонт слишком сложен или невозможен. Также в ходе данной работы подобраны оптимальные условия микрокапсулирования, исследована термостойкость, морфология и размеры полученных капсул.

Прогнозирование каталитической активности фталимидных соединений в процессе окисления *пара-трет*-бутилциклогексилбензола

Шестакова А.И., Баёв Е.И., Курганова Е.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: shestakovaai.19@edu.ystu.ru

Жидкофазным окислением *пара-трет*-бутилциклогексилбензола (ПТБЦГБ) может быть синтезирован его третичный гидропероксид по схеме:



Данная реакция является одной из стадий совместного способа получения *пара-трет*-бутилфенола и циклогексанона – ценных продуктов нефтехимического синтеза, которые находят применение в различных отраслях промышленности [1]. В настоящей работе исследовано влияние температуры, продолжительности реакции на окисление ПТБЦГБ в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и получен оксидат с содержанием гидропероксида 35 %. Известно, что для окисления углеводородов может быть использован не только *N*-ГФИ, но и его производные. В связи с этим была проведена оценка каталитической активности различных фталимидных соединений с помощью квантово-химических расчётов разности энергий однократно занятых молекулярных орбиталей ($\Delta E_{ОЗМО}$) радикалов субстрата ($R^{\bullet}$) и фталимидных соединений ($r^{\bullet}$). Результаты для некоторых катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчётов $\Delta E_{ОЗМО}$

Катализатор	$E_{ОЗМО}$ ($r^{\bullet}$), эВ	$E_{ОЗМО}$ ($R^{\bullet}$), эВ	$\Delta E_{ОЗМО}$, эВ
4-*трет*-бутил-*N*-ГФИ	-9,56	-7,77	1,79
N-ГФИ	-9,68		1,91
4-нитро-*N*-ГФИ	-10,91		3,14

Известно, что чем меньше численное значение величины $\Delta E_{ОЗМО}$, тем легче происходит захват углеводородного радикала, а, следовательно, эффективнее протекает инициирование цепи в ходе окислительных превращений углеводорода [2]. Исходя из этого 4-нитро-*N*-ГФИ, содержащий в своей структуре электроноакцепторный заместитель в ароматическом кольце, будет обладать меньшей каталитической активностью, нежели чем 4-*трет*-бутил-*N*-ГФИ с электронодонорным заместителем. Полученные в ходе квантово-химических расчётов данные послужат основой для проведения экспериментальных исследований процесса окисления.

Список литературы

[1] Курганова Е.А., Баёв Е.И., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., // Neftegaz.RU. 2024. № 5. С. 22-31.
[2] Мацуи С., Курода Х., Хирокане Н., Макио Х., Такаи Т., Като К., Фудзита Т., Камимура М. // Пат. № 2186767 РФ. 2002.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций в системе Si_3N_4-Lu_2O_3, Si_3N_4-Sc_2O_3

Шибаков И.А.[1], Закоржевский В.В.[1]
[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, Россия*
E-mail: ig.shibakov@yandex.ru

Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики является использование в качестве исходного сырья композиционных порошков, для получения которых, перспективно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Использование оксидов редкоземельных элементов при синтезе композиционных порошков позволит повысить высокотемпературную прочность керамики на основе нитрида кремния. Целью данной работы являлось получение СВС композиций Si_3N_4-Lu_2O_3, Si_3N_4-Sc_2O_3, Si_3N_4-Sc_2O_3-ZrO_2 с высоким содержанием альфа фазы нитрида кремния. Для синтеза композиционных порошков использовали СВС реактор объемом 30 литров. Рабочее давление процесса составляло 4 МПа. Состав исходной шихты включал следующие компоненты: Si (23 и 21 масс.%), α-Si_3N_4, ZrO_2 (1 масс.%), Lu_2O_3 и Sc_2O_3 рассчитанные так, что их количество в композициях составляло 12, 14, 16, масс.% и 5, 8, 10 масс.% соответственно.

При исследовании влияния количества оксидной добавки на температуру горения было установлено, что при увеличении доли оксида в шихте, температура горения возрастает с 1567 до 1614 °C для оксида скандия и с 1490 до 1618 °C для оксида лютеция. Увеличение температуры горения связано с образованием силикатных соединений лютеция и скандия.

Рентгенофазовый анализ показал, что при добавлении оксида скандия в шихту в количестве 5, 8 и 10 масс. %, на рентгенограммах присутствуют пики соединения, которое не удалось расшифровать, другие вторичные кристаллические фазы отсутствуют, содержание α-Si_3N_4 92 масс.%

При использовании добавки оксида лютеция состав вторичных фаз представлен моносиликатом и дисиликатом лютеция. Установлено, что при синтезе композиций возникает разница температур по вертикальному сечению шихты. Центральная область имеет максимальную температуру. РФА композиций Si_3N_4-Lu_2O_3 показал, что в верхней части спека образуется дисиликат лютеция моноклинной сингонии. В центральной части спека формируется дисиликат лютеция тетрагональной сингонии. Содержание α-Si_3N_4 в продукте синтеза составляет 86 масс. %.

Исследовано влияние оксида циркония на температуру горения реакционных смесей с содержанием оксида скандия 10 масс.%. Установлено, что при добавлении оксида циркония температура горения возрастает на 35 °C. В композиции с содержанием оксида циркония 1 масс. % вторичная фаза представлена дисиликатом скандия ($Sc_2Si_2O_7$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00085).

Электрокристаллизация сплава Pd/Cu в порах анодного оксида алюминия

Ширин Н.А., Росляков И.В., Напольский К.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: shirin.nikita@mail.ru

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) являются перспективным материалом несущей основы водород-селективных мембран, получаемых нанесением на поверхность АОА сплошного слоя палладия или его сплавов. Улучшить термическую и механическую стабильность слоя можно при помощи электрокристаллизации нанонитей палладия в порах АОА. Следует отметить, что водород-селективные мембраны на основе сплавов палладия обладают улучшенными функциональными свойствами. В данной работе в порах АОА с напыленным слоем палладия методом электрокристаллизации были сформированы нанонити из сплава Pd/Cu. На поверхность пористой пленки АОА со средним диаметром пор 43,8 ± 1,7 нм методом термического напыления наносили слой Pd толщиной 150 нм. Электрокристаллизацию нанонитей Pd/Cu проводили из смешанного нитратного электролита при постоянном потенциале – 0,15 В (относительно $Ag/AgCl_{нас.}$ электрода сравнения). При этом напыленный слой Pd выступал как токосъемник. На рис. 1а представлено изображение РЭМ скола пленки АОА после электрокристаллизации нанонитей с данными элементного анализа методом РСМА. Средняя длина нитей составила 2,2 ± 0,2 мкм при плотности заряда 2,8 Кл/см^2. Соотношение Pd:Cu в нанонитях равно 1:1, что отличается от соотношения элементов в электролите из-за более быстрого осаждения Pd. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1б), наблюдается формирование фазы CuPd при отсутствии заметных дифракционных пиков, соответствующих чистой меди. Интенсивные пики чистого Pd относятся к напыленному слою.

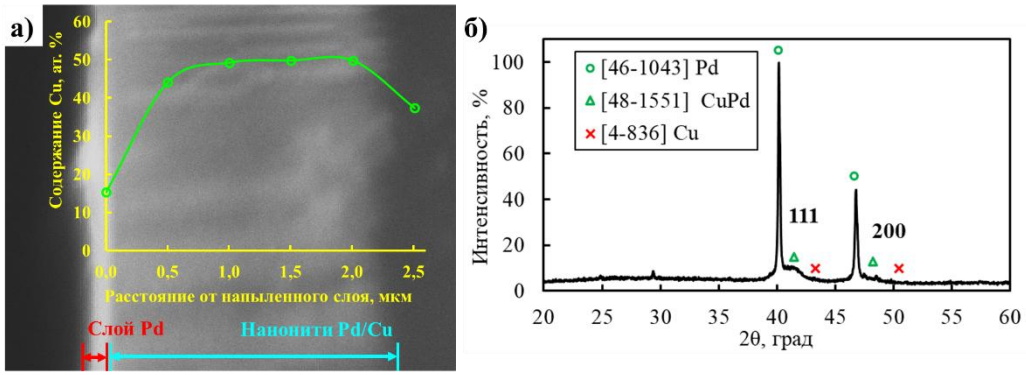


Рис. 1. РЭМ изображение скола пленки АОА после электрокристаллизации нанонитей Pd/Cu с наложенной зависимостью содержания Cu в нанонитях по данным РСМА (а) и данные рентгенофазового анализа для полученной мембраны (б). В квадратных скобках приведены номера карточек из базы ICDD PDF-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10147).

Прямые полюсные фигуры в графитовой фольге, полученной прессованием или прокаткой

Шуляк В.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ChVA-98@ya.ru

Гибкая графитовая фольга (ГФ) является производной природного графита, прошедшего обработку сильными кислотами Брэнстеда, гидролиз и термическую обратку. Образующийся терморасширенный графит подвергают воздействию давлением для образования механически прочного компакта – ГФ. Целью данной работы стало определение влияния способа уплотнения ГФ до плотности 1,6 г/см^3 прокаткой или прессованием на структурные параметры образующегося материала.

Преимущественная ориентация кристаллитов охарактеризовалась путём построение прямых полюсных фигур (ППФ) для плоскости отражений 0002 снятых по плоскости образцов, результаты представлены на Рисунке 1.

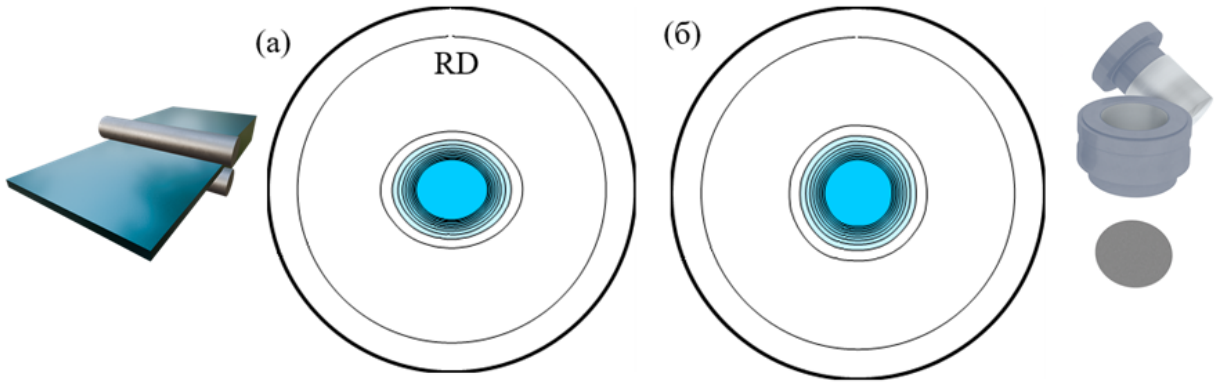


Рис. 1. ППФ для ГФ, полученных (а) прокаткой (б) прессованием, где RD – направление прокатки

Полученные ППФ указывают на различие вероятностей распределения ориентаций кристаллитов по направлениям. Прокатанный образец характеризуется выраженной асимметрией что задаёт анизотропию свойств [1,2] с максимумом между направлением прокатки и поперечным ему. Прессованный образец не имеет ярко выраженной асимметрии, что указывает на изотропность свойств в плоскости образца. Таким образом показано, что способ получения ГФ сказывается на структуре материала.

Список литературы

[1] Shulyak V.A., Morozov N.S., Ivanov A.V., Gracheva A.V., Chebotarev S.N., Avdeev V.V. // Nanomaterials. 2024. T. 14. C. 540
[2] Shulyak V.A., Morozov N.S., Gracheva A.V., Gritskevich M. D., Chebotarev S.N., Avdeev V.V. // Nanomaterials. 2024. T.14. C. 1162

Криоформирование и свойства наночастиц оксидов железа и их гибридных композитов с лекарственным препаратом

Шумилкин А.С.[1,2], Верная О.И [1,2], Семенов А.М.[1], Панкратов Д.А.[1], Шабатина Т.И.[1,2]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Московский государственный технический университет имени Баумана, Москва, Россия*
E-mail:alexpard99@gmail.com

Одно из активно развивающихся направлении современной медицины и фармакологии связано с использованием магнитных наночастиц, которые находят применение в диагностике (перспективные агенты для МРТ) и терапии (агенты для магнитной гипертермии, потенциальные носители и вектора в системах направленной доставки лекарственных веществ). Если размер ферромагнитных частиц уменьшается ниже критического размера магнитного домена, они переходят в суперпарамагнитное состояние. Низкая токсичность суперпарамагнитных частиц оксидов железа наряду с уникальными магнитными свойствами, в первую очередь с отсутствием остаточной намагниченности, делает их перспективными компонентами тераностических систем.

Методы криохимического синтеза и криохимическиой модификации используют как для получения наночастиц неорганических соединений и лекарственных препаратов, так и для получения гибридных наноматериалов. В рамках настоящей работы показано, что варьируя условия криохимического синтеза можно получать частицы оксидов железа микронного размера, ферромагнитные наночастицы или суперпарамагнитные наночастицы. Последние, методом криохимической модификации, включены в гибридные композиты с антибактериальным препаратом хлорамфениколом. Эти композиты представляют собой частицы лекарственного вещества размером 40-350 нм, включающие наночастицы оксидов железа размером 1-17 нм. Состав, морфология и свойства полученных материалов установлены методами ИК-, УФ-, Мессбауэровской спектроскопии, РФА, ПЭМ, СЭМ, ТГ, ДСК. Для полученных гибридных нанокомпозитов магнетита с хлорамфениколом получены кривые намагниченности, а также диско-диффузионным и кинетическими методами определена антибактериальная активность. Выявлен синергический эффект возрастания антибактериальной активности в исследуемых гибридных системах и рассмотрено влияние органического компонента на магнитные свойства наногибридного материала

Исследование влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики высоконикелевых прекурсоров катодных материалов

Коржаков А.А.[1], Ларина М.В.[1], Пакальнис В.В.[1], Махов С.В.[2], Яфарова Л.В.[1]
[1]*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*
[2]*АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия*
E-mail: KorzhakovAA@nornik.ru

Благодаря высокой плотности энергии катодные материалы (CAM) на основе $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ((1-x-y)≥0.6) используются в литий-ионных аккумуляторах для портативной электроники и электротранспорта [1]. Основные стадии получения высоконикелевых катодных материалов в промышленности: получение прекурсора катодного материала (PCAM) методом соосаждения и последующий литирующий обжиг. Известно [2], что многие характеристики CAM предопределены стадией получения PCAM и в дальнейшем влияют на основные характеристики материала.

В данной работе исследованы периодический и непрерывный режимы получения PCAM состава $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ((1-x-y)≥0.6), при варьировании следующих параметров: значение pH (10.8÷11.4), скорость перемешивания (300-500 об/мин), концентрация комплексообразователя. Полученные материалы исследованы методами ICP, растровой электронной микроскопии (Рис. 1), рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и др.

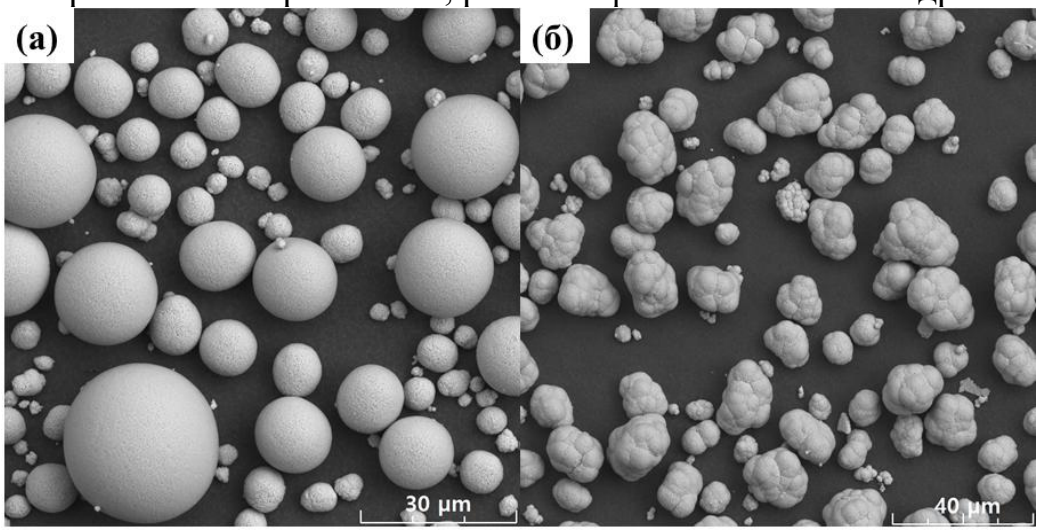


Рис. 1. Микрофотографии частиц PCAM полученных в непрерывном (а) и периодическом (б) режимах синтеза.

В ходе проведенных исследований установлены параметры и режимы, позволяющие получать материалы с контролируемой морфологией и воспроизводимыми физико-химическими характеристиками.

Список литературы

[1] Meng, X.; Wang, J.; Li, L. // Molecules. 2023. V. 28. P 4007-4019.
[2] Y. Ding, et al. // Ceramics International. 2020. V. 46. P 9436–9445.

СЕКЦИЯ 7.

КОНКУРС УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ШКОЛЬНИКОВ

Химия ароматов: исследование процесса получения эфирных масел и их синтетических аналогов

Бражникова А.Д.[1], Ульянова Д.М.[2]
[1]*Школа с углубленным изучением отдельных предметов №94, Тольятти, Россия*
[2]*Институт экологии Волжского бассейна РАН – филиал СамНЦ РАН, Тольятти, Россия*
E-mail: nsbrr0.0@mail.ru

В современном мире, наполненном стрессом, люди все чаще обращаются к натуральным методам улучшения самочувствия. Одним из таких методов является ароматерапия – искусство использования веществ, обладающих запахом, для воздействия на физическое и эмоциональное состояние человека. Интерес к эфирным маслам, их синтетическим аналогам и процессу ароматерапии неуклонно растет. В связи с этим, целью данного исследования стало выделение эфирного масла из натурального сырья в школьной лаборатории при оптимальных условиях, а также разработка синтеза сложных эфиров, обладающих схожим запахом с природным сырьем.

В ходе работы были выделены натуральные масла лимона и апельсина. Процесс выделения осуществляли с помощью метода паровой дистилляции. Выход целевого продукта составил 4,5 мас.% для апельсинового масла, в случае лимонного масла – 5.7 мас.%. Полученные эфирные масла были проанализированы с помощью метода тонкослойной и газовой хроматографии для установления примерного качественного состава. Обнаружено, что в состав выделенных масел входят следующие вещества: α-пинен; β-пинен; лимонен; оцимен. Также были проведены эксперименты по синтезу аналогов эфирных масел. Например, сложные эфиры являются производными карбоновых кислот и спиртов, и их структура может быть адаптирована для создания ароматов, похожих на натуральные эфирные масла. В работе были получены некоторые сложные эфиры уксусной и салициловой кислот. Так, полученный сложный эфир уксусной кислоты и октанола по запаху идентичен натуральному маслу апельсина. Однако выход целевого продукта в случае сложных эфиров выше, а методика синтеза проще, чем при выделении натуральных эфирных масел. Исследование показало, что синтетические аналоги эфирных масел могут успешно воспроизводить ароматы натуральных продуктов, к тому же отличаются улучшенной стабильностью и экономической эффективностью.

В заключение, результаты проведенных экспериментов подчеркивают актуальность исследований в области эфирных масел и их синтетических аналогов, открывая новые возможности для использования ароматов в различных отраслях. Полученные результаты могут стать основой для дальнейших исследований и помогут в разработке более эффективных и устойчивых методов производства душистых соединений.

Получение биоразлагаемых пленок на основе крахмала

Брызгалова А.А.[1], Ульянова Д.М.[2]
[1]*Школа с углубленным изучением отдельных предметов №94, Тольятти, Россия*
[2]*Институт экологии Волжского бассейна РАН – филиал СамНЦ РАН, Тольятти, Россия*
E-mail: bryzgalovarina@gmail.com

В настоящее время имеет место экологическая проблема, связанная с утилизацией отходов. Она усугубляется с каждым годом всё больше и больше, так как количество выбрасываемого мусора стремительно растёт. Очень большое количество полимерных плёнок, попадая в окружающую среду, загрязняют её. Это связано с тем, что плёночная упаковка – это трудно собираемый и сортируемый отход. Большие проблемы возникают при разложении синтетических материалов, ведь этот процесс занимает десятки и сотни лет, а захоронение полимерного мусора оказывает вредное влияние на окружающую среду – почву, воды и воздух, а следы токсичных веществ, добавляемых в синтетические полимеры, уже обнаружены в организмах всех позвоночных животных. Разработка новых синтетических материалов усугубляет экологическую ситуацию в мире, поэтому у людей стал возникать интерес к натуральным материалам, структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и быть экологически безопасными.

Цель данного исследования заключалась в создании метода получения биоразлагаемых пленок на основе растительного полимера – крахмала. В качестве основы для пленок были опробованы различные виды крахмала. В ходе проведённых экспериментов по изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов установили, что плёнки, изготовленные из пшеничного крахмала, оказались по свойствам лучше остальных. Вычислили, что у образцов полимерных плёнок из пшеничного крахмала, водопоглощение ниже на 31% по сравнению с картофельным и кукурузным и на 46% ниже по сравнению с кукурузным крахмалом, модифицированным желатином. Это обуславливает высокую прочность данной плёнки, что позволяет использовать её как упаковку для продуктов питания. Она может быть использована для широкого спектра продуктов: молочной продукции, круп, макарон, кофе и чая, замороженных овощей и фруктов, орехов. Минусом использования пшеничного крахмала для синтеза биоразлагаемой полимерной плёнки является высокая стоимость данного вещества в отличие от картофельного и кукурузного крахмалов.

Период разложения для каждой пленки в почве составил три недели. Быстрое разрушение плёнки в почве под действием микроорганизмов и воды приводит к снижению уровня загрязнения отходами, что способствует улучшению экологического состояния планеты.

Синтез L-валинового производного анестезина с потенциальным местноанестезирующим действием

Гаврилова Д.А. [1], Красникова Н.В. [2]
[1] *Муниципальное общеобразовательное учреждение "Средняя школа № 18",Ярославль, Россия*
[2] *ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия*
E-mail: dahagawrilowa@yandex.ru

Производные *п*-аминообензойной кислоты (анестезин, прокаин, тетракаин и т.д.) являются одними из самых распространенных лекарственных препаратов и относятся к местноанестезирующим средствам группы аминоэфиров. Проблема создания новых анестезирующих веществ актуальна, так как ни один из известных лекарственных препаратов однозначно не отвечает современным требованиям медицины (чаще всего из-за высокой токсичности, плохой растворимости и наркотического действия) [1]. При частом или длительном применении препаратов, содержащих анестетики, существует высокий риск формирования аллергических реакций: стоматиты, дерматиты, отек Квинке, анафилактический шок. Как известно, одним из путей снижения нежелательных побочных эффектов при применении производных *п*-аминообензойной кислоты является функционализация по амино-группе [2]. С помощью методов *in silico* были спрогнозированы вероятности наличия возможной местноанестезирующей активности и уровня токсичности целевых молекул. Наиболее перспективными являются производные гидрофобных аминокислот [3].

Синтез целевых соединений осуществлялся реакцией ацилирования трет-бутоксикарбонилпроизводным L-валина амино-группы *п*-аминобензойной кислоты и ее этилового эфира (анестезин) в присутствии N,N-карбонилдиимидазола в сухом тетрагидрофуране при нагревании. Выходы продуктов после очистки составили 75 и 81 %, соответственно.

Структура и однородность полученных соединений были подтверждены методами тонкослойной хроматографии, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

[1] Becker D.E. // Anesth. Prog. 2012. Vol. 59. P. 90-102.
[2] DzhamanbaevZh.A. // Adv. Curr. Nat. Sci. 2019. Vol. 3. P. 127-132.
[3] Красникова Н.В., С.В. Красников // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3. Вып. 4. С. 44-52.

Межлабораторный контроль качества результатов измерений

Денисов В.Д.[1], Колесникова Л.В.[2],
[1]*Муниципальное автономное образовательное учреждение «Школа №78», Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: degtirev.vovo2008@mail.ru

В настоящее время неизменно актуальными являются исследования, связанные с определением жесткости воды, применяемой в различных отраслях. Жесткость воды обусловлена содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния. Высокая и низкая жесткость воды (более 10 или менее 5 Ж) неблагоприятно сказывается на эксплуатации систем водоснабжения, а также влияет на здоровье потребителей.

Результаты определения жесткости могут быть рассмотрены как достоверные только в том случае, если все измерения проводятся в соответствии с аттестованными методиками, а средства измерений метрологически прослеживаемы. Межлабораторный контроль качества и оценку воспроизводимости результатов измерений проводят на регулярной основе все аттестованные химико-аналитические, а также исследовательские лаборатории.

Целью настоящей работы было проведение процедуры межлабораторного контроля качества результатов измерений жесткости в пробах воды питьевой в соответствии с [1] в условиях промежуточной прецизионности для оперативного контроля воспроизводимости. Жесткость воды определяли комплексонометрическим методом посредством титрования пробы раствором трилона Б при pH = 10 в присутствии индикатора эриохрома черного.

В соответствии с [2] пробы поступили нам и в лабораторию Х на анализ в зашифрованном виде. При проведении измерений применялся государственный стандартный образец состава общей жесткости воды (раствор хлоридов кальция и магния) с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 1,5 %.

За результат измерений принимали среднеарифметическое значение результатов двух определений. Приемлемость результатов определений оценивали, исходя из предела воспроизводимости R = 0,4 Ж, установленного в [1]. Полученное нами значение жесткости составило 2,0±0,3 Ж, в лаборатории Х – 1,9±0,4 Ж, абсолютное расхождение между результатами, полученными в разных лабораториях, составило 0,1 Ж, что не превышает R.

Таким образом, полученные результаты межлабораторного контроля качества являются согласованными и могут быть использованы лабораторией Х для подтверждения компетентности.

Список литературы

[1] ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости.
[2] РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

Оценка возможности получения цианоацетат-метакрилата три-пара-толилсурьмы

Долгов В.Д.[1], Вахитов В.Р.[2], Гущин А.В.[2]
[1] *Научно-Образовательное Объединение "Индивидуальное Обучение Наукам" ИПФ РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: vdolgov597@gmail.com

В настоящее время активно развивается химия карбоксилатных производных триорганосурьмы типа $Ar_3Sb(O_2CR)_2$. Данные соединения находят применение в различных областях науки, но наибольший интерес вызывают дикарбоксилаты, способные к сополимеризации. С их помощью возможно получение органических стекол и различных полимеров [1]. Однако в литературе отсутствуют сведения о несимметричных дикарбоксилатах триарилсурьмы.

В данной работе проведена попытка синтеза несимметричного дикарбоксилата три-*пара*-толилсурьмы, по реакциям переацилирования и диспропорционирования симметричных исходных дикарбоксилатов. Теоретически, производные, имеющие в составе насыщенный карбоксилатный лиганд в сочетании с ненасыщенным карбоксилатным фрагментом, могут быть использованы для получения металлосодержащих полимеров. Полученный несимметричный продукт определяли методом ЯМР по соотношению интегральных интенсивностей.

Список литературы

[1] А.В. Гущин, А.И. Малеева, В.Р. Вахитов, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // ЖОХ. 2023. Т. 93, № 2. С. 233-245.

Термическая устойчивость и особенности структуры соединения $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$

Жижина У.Я., Крашенинникова О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: zhizhina.uliana@yandex.ru

Одним из перспективных направлений в энергетике является аккумуляция солнечной энергии посредством химических ячеек различного типа, например, фотокаталитического разложения воды. Данное направление является многообещающим по причине неисчерпаемости солнечного излучения и экологической чистоты водородного топлива.

На данный момент лишь немногие полупроводниковые материалы для таких ячеек демонстрируют достаточную эффективность в силу величин их запрещённой зоны. В связи с этим необходимы материалы с меньшим размером запрещённой зоны, высокой химической стабильностью и низкой стоимостью. Таким образом, интерес представляют титанаты, которые часто характеризуются низкой подвижностью зарядов и, следовательно, их рекомбинацией. Но недавние исследования показали, что рекомбинация зарядов может быть существенно снижена в некоторых слоистых соединениях, где разрешено только плоскостное движение зарядов. Такими соединениями являются представители семейства Руддлесдена-Поппера. Общую формулу можно записать в виде $A_{m+1}B_mX_{3m+1}$ или $AX(A'BX_3)$, где A, A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры (m – количество октаэдрических слоев).

С помощью высокотемпературных твердофазных реакций получена фаза состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ (m = 3). С помощью высокотемпературных твердофазных реакций получена фаза состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ (m = 3). Для данного соединения впервые было выполнено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Установлено, что данное соединение имеют тетрагональную сингонию и кристаллизуются в пространственной группе I4/mmm. Особенностью структуры $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ является локальное искажение в октаэдре, ближайшем к катионам межслойного пространства. Искажение возникает при смещении катиона титана$^+$ из центра координационной сферы в сторону слоя каменной соли для компенсации недостатка электронного заряда аксиального атома кислорода. В результате в октаэдре одна связь титан-кислород существенно короче.

Было обнаружено, что с течением времени происходит изменение дифракционной картины данного соединения. Согласно литературным данным, некоторые слоистые титанаты способны гидролизоваться на воздухе. В связи с этим нами была изучена гидролитическая устойчивость полученного соединения. Предложен механизм дегидратации.

Ультрафильтрационные мембраны на основе нового полифениленсульфона для очистки воды

Канатьева В.С.[1]
[1]*Автономная некоммерческая организация «Общеобразовательная школа Центра педагогического мастерства», Москва, Россия*
E-mail: kanatevav@gmail.com

На сегодняшний день наблюдается растущий спрос на высококачественную питьевую воду. Причиной этого является возрастающее загрязнение пресных источников воды различными веществами, в том числе веществами биогенного происхождения. Методы очистки воды, которые преимущественно применяются – это обработка хлором, пастеризация и др. Все они имеют такие недостатки, как образование побочных вредных продуктов, а также высокие энергетические затраты. Именно поэтому мембранная фильтрация становится все более востребованным методом очистки пресной воды. Однако, необходимо учитывать, что при фильтрации загрязненных микроорганизмами сред, к мембранам так же предъявляют ряд требований, к которым относят способность к регенерации и стерилизации. В связи с этим полифениленсульфон (ПФСФ) является наиболее перспективным полимером для получения мембран, так как он обладает лучшими показателями термической стабильности, прочности и устойчивости к гидролизу среди мембранных материалов на основе полисульфонов, часто применяемых в этой сфере. В ходе данного исследования были приготовлены формовочные растворы на основе ПФСФов, синтезированных в ИНХС РАН. В результате изучения их реологических свойств был выбран состав формовочного раствора с динамической вязкостью 18000 мПа·с. Это позволило методом инверсии фаз с помощью экспресс-метода формования на его основе получить ультрафильтрационные половолоконные мембраны, обладающие показателями проницаемости по воде 96 л/м2 ч бар и коэффициентом задерживания 99,9% модельного красителя Blue Dextran (MW = 69 кг/моль), что делает их перспективным решением в процессах очистки воды.

Способ утилизации алюминиевых банок с получением изопропилата алюминия

Мурзаева Т.В.[1], Поздова Т.С.[2]
[1] *МАОУ «Школа №74» с УИОП, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: murzaevatatiana77@gmail.com

Алюминиевые банки являются одними из наиболее используемых тар для хранения, транспортировки и продажи напитков. Накопление отходов алюминия является одной из причин загрязнения нашей планеты. Нами предложен вариант утилизации алюминиевых банок в лабораторных условиях с получением изопропилата алюминия (ИПА), из которого в дальнейшем можно получить такие востребованные материалы как бёмит (γ-AlOOH), применяемый в качестве электронных подложек, огнеупоров и носителей катализаторов в нефтехимической отрасли, и оксид алюминия (Al_2O_3), являющийся основой для изготовления керамических материалов, адсорбентов, синтетических драгоценных камней и др.

Метод переработки алюминиевых отходов включает в себя их растворение в изопропиловом спирте с получением ИПА. Собранное алюминиевое сырье измельчили и прокалили при температуре 800 °С для удаления краски и лака. Затем была проведена активация поверхности алюминия для удаления оксидной пленки с его дальнейшим растворением в спирте с образованием ИПА и побочных продуктов реакции. Для извлечения чистого продукта из полученной смеси, была проведена перегонка под вакуумом. Полученный изопропилат алюминия был собран в отдельную емкость и взвешен для определения выхода продукта. Проведенная реакция характеризуется теоретическим выходом 96 %.

Определено содержание изопропилата алюминия в полученном продукте с применением весового анализа. Оно составило 99 масс. %. Определены массы ИПА необходимые для получения бемита и оксида алюминия. Так для получения 1 г бемита требуется 2,5 г ИПА, а 1 г Al_2O_3 образуется обработкой 4 г ИПА.

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было определено содержание основных примесей, содержащихся в полученном продукте. К ним относятся титан (59 ppm), магний (38 ppm), галлий (15 ppm), марганец (12 ppm), железо (2.1 ppm) и цинк (1.5 ppm). Данные элементы являются составляющими сплавов, из которых изготавливают алюминиевые банки.

Таким образом, предложенный метод утилизации алюминиевых банок может быть использован в качестве метода получения важного коммерческого сырья.

Синтез тройных полимеров на основе коллагена как материалов для разработки скаффолдов

Никольская К.Р.[1], Гущина К.С.[2]
[1]*Специализированный учебный научный центр ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Балахна, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: giraffeksux@yandex.ru

В современной регенеративной медицине остро стоит вопрос по созданию материалов, которые могут служить механическим каркасом для выращиваемых клеток – скаффолдов. Они необходимы для восстановления и улучшения функционирования тканей и органов. Такие материалы должны обладать рядом свойств: биосовместимостью, биоразлагаемостью, нетоксичностью и биологической активностью. Также у них должна быть пористая структура, позволяющая клеткам расти внутри. Почти всем этим критериям соответствуют биологические полимеры, например, коллаген - самый распространенный белок организмов млекопитающих. Наибольший интерес вызывает рыбный коллаген, так как он на 96% соответствует человеческому, а значит не вызовет аллергических реакций. Также рыбы не являются переносчиками опасных для человека заболеваний. Однако низкие механические характеристики не дают возможности использовать коллаген в скаффолдах без дополнительной модификации. Для улучшения механических свойств в систему вводят синтетические полимеры, например, акриловые (акриламид и N-изопропилакриламид). Синтез гибридных сополимеров помогает объединить характеристики биологических и синтетических полимеров и получить устойчивые гелеобразные материалы [1].

В данной работе был синтезирован ряд сополимеров коллагена, пектина и акриламида в присутствии инициирующей системы алкилборан – п-хинон. В качестве алкилборана использовался устойчивый на воздухе комплекс триэтилбор–гексаметилендиамин. Исследование характеристик показало, что данная инициирующая система способствует образованию сополимеров сшитой структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-01055).

Список литературы

[1] Кузнецова Ю.Л., Гущина К.С., Лобанова К.С., Румянцева В.О., Егорихина М.Н., Фарафонтова Е.А. Рубцова Ю.П., Семенычева Л.Л. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т. 14. № 3. 2024. С. 305–322.

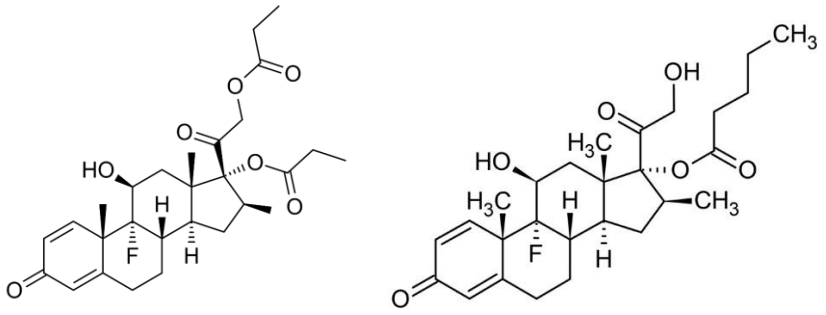
Сравнение термодинамических свойств бетаметазона дипропионата и бетаметазона валерата

Носова М.В.[1], Сармини Ю.А.[2], Сологубов С.С.[2]
[1]*МБОУ «Лицей №40», Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: MariiaNsv@yandex.ru

Глюкокортикостероиды – это стероидные гормоны, которые оказывают влияние на все виды обмена в организме, обладают противоаллергическим и противовоспалительным действием и широко используются для лечения аутоиммунных заболеваний, аллергии, включая экзему, а также расстройств сердечно-сосудистой и нервной систем.

Несмотря на клиническую значимость стероидов, их термодинамические свойства, особенно в контексте низкотемпературной теплоемкости, остаются недостаточно исследованными. Изучение этих свойств является ключевым для более глубокого понимания механизмов, лежащих в основе физико-химического поведения биологически активных молекул, а также для разработки стабильных и эффективных лекарственных форм.

Методами прецизионной адиабатической калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей синтетических стероидных гормонов: бетаметазона дипропионата (**I**) и бетаметазона валерата (**II**) (рис.1) в области 6–520 K. В работе изучена термическая стабильность гормонов методом термогравиметрического анализа. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции синтетических глюкокортикостероидов (**I**) и (**II**) [$C_p°(T)$, $H°(T)-H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T)-H°(0)$] для области от $T \rightarrow 0$ до 520 K.



(I) **(II)**

Рис. 1. Структуры бетаметазона дипропионата **(I)** и бетаметазона валерата **(II)**

Полученные термодинамические характеристики синтетических стероидных гормонов (**I**) и (**II**) сопоставлены между собой; установлены некоторые зависимости их изменения от природы функциональных заместителей.

Исследование сорбционных свойств плодовых тел высших грибов и овощей по отношению к ионам тяжелых металлов в водных растворах

Орлова А.В.
МБОУ «Средняя школа №27», Дзержинск, Россия
E-mail: orlovaorlova27022007@mail.ru

Экспериментально определены сорбционные свойства плодовых тел шампиньонов, высушенных плодовых тел белых грибов, соцветий цветной капусты, а также аптечного активированного угля, взятого для сравнения с "природными сорбентами", по отношению к катионам тяжелых металлов меди, свинца в растворах их солей в дистиллированной воде с концентрацией ~ 100 мг/л, что многократно превышает ПДК для питьевой воды. Пробы растворов на анализ содержания катионов отбирались из: приготовленных растворов их солей, растворов после фильтрования на бумажном фильтре синяя лента для отделения сорбентов по окончании выдержки в контакте с сорбентами. Определение содержания катионов тяжелых металлов в растворе проводилось методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на ИСП-спектрометре Shimadzu ICPE-9820. Расчеты удельной сорбции проводились исходя из предположения, что изменение концентрации катиона в растворе происходило только за счет сорбции. По результатам экспериментальных исследований определено, что соцветия цветной капусты, плодовые тела шампиньонов, белых грибов эффективно сорбируют катионы меди, свинца из водных растворов их солей при комнатной температуре. Они близки по величинам удельной сорбции к аптечному активированному углю.

Таблица – Определенные максимальные значения удельной сорбции при комнатной температуре, время выдержки 90 мин, мг/г (ммоль/г)

Катионы	Соцветия цветной капусты	Плодовые тела белых грибов	Плодовые тела шампиньонов	Активированный уголь
Cu^{2+}	0,211 (0,0035)	0,18 (0,003)	0,276 (0,0046)	0,532 (0,008)
Pb^{2+}	0,301 (0,0013)	0,71 (0,003)	0,116 (0,0004)	0,512 (0,0021)

Концентрация меди, свинца в соцветиях цветной капусты, плодовых телах белых грибов, шампиньонов после выдержки в водных растворах этих катионов в течение 90 мин при комнатной температуре повысилась и многократно превысила ПДК для данных продуктов питания. Выдержка “природных сорбентов” в кипящих растворах катионов меди, свинца в течение 30 мин не привела к снижению удельной сорбции. Такая эффективная сорбция создает опасность отравления катионами меди, свинца овощей, плодовых тел грибов при мытье их от загрязнений, вымачивании в воде, загрязненной солями данных катионов в концентрациях, существенно превышающих ПДК для питьевой воды.

Поиск и анализ стабильных конформаций биологически активного соединения

Родионова Ю.М.[1], Овсянников Д.В.[2]
[1]*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение Лицей №40 Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: julia.m.rodionova@gmail.com

Сердечная недостаточность (СН) является причиной смерти около 20 миллионов человек в год. Смертность при наличии симптомов составляет до 12 %. Около 67 миллионов людей в мире имеют симптомы СН. Заболевание связывают с изменениями функции сердечного миозина. Разработанный в 2022 году и проходящий 1 фазу клинических испытаний препарат CK-586 является перспективным лекарственным средством борьбы с СН. Его действие связано с подавлением гиперконтрактильности сердечной мышцы за счет снижения числа перекрестных мостиков сердечного миозина во время сердечного сокращения.

Новизна препарата и многообещающие клинические исследования требует внимательного исследования, в том числе, теоретического моделирования. Текущая работа ставит задачу конформационного анализа CK-586 с исследованием молекулярных дескрипторов. Была получена 2D и 3D модель молекулы. 2D структура представлена на рис. 1.

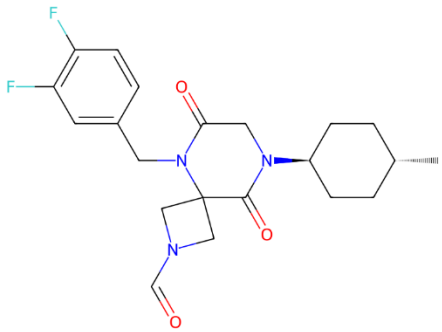


Рис. 1. Молекула CK-586

Средствами программы RDKit вычислены следующие дескрипторы молекулы: молярная масса 405.45 г/моль, число акцепторов водородной связи 3, LogP = 1.93. Обнаружены 4 свободно вращающиеся связи и 25 жестких связей. Вычислены молекулярные отпечатки пальцев по Моргану для дальнейшего поиска аналогичных соединений. Сравнение отпечатков пальцев с базами данных позволит найти альтернативы этому препарату, обеспечив патентную чистоту для производства на отечественных фармацевтических предприятиях. Анализ структуры сервисом way2drug предсказывает сильные ноотропные свойства препарата.

Конформационный поиск показал 5 различных конформеров. Дальнейшая работа планируется по анализу энергий и длинам связей. Будут вычислены заряды и электростатический потенциал молекулы. Будет определено число молекул воды, образующих гидратную оболочку.

Структурные особенности лантаноидсодержащих слоистых перовскитов

Томашова П.Д., Крашенинникова О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: tomashova.07@mail.ru

Соединения с общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ известны под названием фаз Диона-Якобсона (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв). В структуре данных соединений слои октаэдров разделены катионами щелочных элементов, занимающих позицию A'. Октаэдры могут быть образованы элементами 5 или 4 группы. Значение *n* определяется количеством перовскитных слоев и может принимать значения от 2 до 7. Представители данного семейства обладают рядом особенностей, среди которых можно выделить отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность, в связи с этим изучение данных соединений является актуальной задачей.

Фазы состава $RbPrNb_2O_7$ и $RbNdNb_2O_7$ были получены высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в тигель и проводили синтез в интервале при температуре 1373 K в течение 48 часов. Затем методом ионообменных реакций были получены протонированные формы данных соединений $HPrNb_2O_7$ и $HNdNb_2O_7$. Полноту протекания ионообменных реакций контролировали методом рентгенофлуоресцентного метода анализа. Результаты элементного состава полученных соединений показали практически полное отсутствие следов рубидия в образцах. Это также подтверждает, что замещение элементов в межслойном пространстве структуры произошло полностью. Методом аналитического индицирования были оценены параметры элементарных ячеек образцов. Установлено, что формирование перовскитоподобных слоев зависит от вида межслоевых ионов. При образовании протонированной формы не происходит смещения слоев октаэдров. Этот факт, по-видимому, связан с водородными связями, между двумя октаэдрами, обращенными друг к другу в межслоевом пространстве. Происходит повышение симметрии элементарной ячейки. Вероятно, в межслойном пространстве структуры протонированной формы находятся ионы гидроксония. Результаты ИК-спектроскопического исследования подтверждают эту гипотезу, о чем свидетельствуют полосы валентных и деформационных колебаний в областях 3600 и 1500 $см^{-1}$ соответственно. Для всех полученных образцов была определена изучена фотокаталитическая активность разложения красителя метиленового синего, который использовался в качестве модели органического загрязнителя.

Расчет ^{1}H ЯМР спектра модельных линейного и циклического Ru-карбенового комплекса, содержащих 8 бутадиеновых звеньев, методом DFT

Федоненко С.Э.[1], Топчий М.А.[2], Моронцев А.А.[2], Больщиков Б.Д.[2], Грингольц М.Л.[2]

[1]*ГБОУ «Школа № 1532», Москва, Россия*

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

E-mail: morontsev@ips.ac.ru

Увеличивающиеся загрязнение природы продуктами человеческой деятельности, в частности ненасыщенными каучуками, вызывает потребность в разработке новых подходов для их переработки. Например, в результате метатезисной деполимеризации полиенов можно получать либо олефины для повторной полимеризации, либо продукты, использующиеся в качестве диспергаторных присадок для дизельного топлива [1]. Следует отметить, что данный процесс сопровождается протеканием большого числа параллельных реакций, отличающиеся природой образующихся активных центров, а также большим разнообразием промежуточных и конечных продуктов, что делает невозможным их выделение в индивидуальном виде, и, таким образом, препятствует исследованию данной реакции и установлению её механизма. Решением данной проблемы может быть использование методов компьютерной химии, позволяющие построить модель химической структуры, потенциально образующейся в реакционной массе в результате метатезисной деполимеризации полиена. Расчет энергетических характеристик и ^{1}H ЯМР спектра химической модели, и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными могут в последствии быть использованы для установления механизма реакции метатезисной деполимеризации. Поэтому целью данной работы является построение моделей линейного и циклического Ru-карбеновых комплексов, содержащих в своей структуре 8 бутадиеновых звеньев и потенциально образующихся в результате взаимодействия катализатора Граббса первого поколения и линейного полибутадиена, а также расчет ^{1}H ЯМР спектра построенных моделей, сравнение расчетных и экспериментального спектров. На первом этапе работы был проведен конформационной поиск для построенных линейного и циклического Ru-карбеновых комплексов с использованием метода молекулярной механики в поле AMBER94. Далее геометрии конформеров уточнялись полуэмпирическим методом xTB и методом DFT с функционалом m06L и базисом LanLDZ. Расчёт ^{1}H ЯМР спектра был выполнен для структур, характеризующихся наименьшей энергией. Сравнение полученных спектров с экспериментальным позволило подтвердить наличие линейного и циклического Ru-карбеновых комплексов в реакционной массе. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

[1] Rudyak K.B., Polyanskii K.B., Vereshchagina N.V., *et al.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. V. 58, № 5. P. 741-748.

Влияние концентрации инициатора на молекулярную массу крахмала при сополимеризации с акриламидом

Чудинова И.С.[1], Качалова Е.А.[2]
[1]*Специализированный Учебный Научный Центр при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». Балахна, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: chudinova_2008@mail.ru

В последнее время стали очень востребованны исследования природных полисахаридов, таких как крахмал, хитозан, целлюлоза и др. Крахмал обладает ограниченной растворимостью, растворяется только в щелочной среде, не является пленкообразующим веществом, и его растворы очень вязкие, что затрудняет его применение. Для улучшения его свойств используют различные способы: химическую и физическую модификации. Целью данной работы стало изучение процесса химической модификации посредством привитой сополимеризации акриламида на крахмал, а именно влияние концентрации инициатора (персульфата аммония - $(NH_4)_2S_2O_8$) на длину полисахаридных цепей. Так как известно [1], что в ходе сополимеризации инициатор способен дробить длинные полимерные цепи и уменьшать молекулярную массу крахмала. Вследствие уменьшения молекулярной массы, уменьшается его вязкость, что расширяет диапазон его применения.

Синтез привитого сополимера акриламида на крахмал описан в статье [1]. Были проведены синтезы с различной концентрацией инициатора $5\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$, $0{,}25\cdot10^{-4}$ моль/л. Падение вязкости растворов проверяли на вискозиметре Брукфильда.

Были получены ИК-спектры привитых сополимеров и сополимера обработанного ферментом (альфа-амилаза), для исследования привитых цепей полиакриламида.

В результате исследования установлена прямая зависимость концентрации инициирующего агента на молекулярную массу крахмала, что открывает новые перспективы его использования.

Список литературы

[1] Kachalova E., Apryatina K., Smirnova L. //The International Conference on Advances in Emerging Trends and Technologies. – Cham : Springer International Publishing, 2021. – С. 106-113.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Argunov E.V. 584

B

Bagryanskaya I.Yu. 14
Belavusava H.A. 226
Belousov G.K. 225
Belyaev E.S. 18
Bochkanov F.Y. 584
Bulatov E.R. 17
Buravlev A.A. 14
Burova E.B. 312
Butko P.R. 313

C

Cherkasov A.V. 15
Chervonnaya T.A. 312, 313, 314
Chistyakov E.M. 583

D

Dar'in D.V. 16
Doroshenko I.V. 228, 494, 580
Dulaev N.K. 435

F

Fedorov F.S. 495
Fedotova A.V. 313
Filippova I.S. 228, 494, 580

G

Gattabria C. 494
Genaev A.M. 14
Goldt A.E. 495
Gumerov R.A. 226

H

Hein Myat Lwin 493, 581

K

Kantin G.P. 16
Ketkov S.Yu. 15
Khovaylo V.V. 584
Kondratenko G.N. 313
Kostjuk S.V. 225, 226
Krivoshapkina E.F. 228, 494, 580
Krutogolov N.M. 314
Kudryavceva A.N. 312, 313
Kudryavtsev Ya.V. 227
Kuznetsov Yu.M. 584
Kvashnin A.G. 495, 582
Kvashnina Yu.A. 582

L

Levshina D.I. 583
Litvinov A.M. 15
Lukoyanov A.N. 15

M

Makarov A.Yu. 14
Makhmutova A.A. 312
Maksimova E.V. 583
Markin G.V. 15
Moshkova M.A. 228, 494, 580

N

Nasibulin A.G. 495
Nazarova A.A. 17
Nikitin D.S. 582

P

Pak A.Ya. 582
Panova E.V. 434
Peshikova A.V. 314
Pisarenko Y.V. 314
Poponina N.A. 494

R

Radiupov V.E. 16

S

Saetgaraev A.R. 435
Safin D.A. 434
Salnikov E.G. 14
Saveliev I.M. 435
Senina M.O. 493, 581
Shanenkov I.I. 582
Shcherbakova K.A. 584
Skripnikov L.V. 435, 436
Sotnikov D.V. 312
Stoikov I.I. 17
Sultanaev V.R. 17

T

Tamboura B. 583
Tereshko A.E. 227

Tokmakova U.D. 314
Toms A.S. 18
Tupitsyn I.I. 435
Turchenko P.D. 436

U

Usov D.P. 435

V

Vaitusionak A.A. 226
Vaitusionak A.A. 225
Vasilenko I.V. 226
Vildanova A.R. 495

Y

Yakimova L.S. 17
Yarovaya O.V. 493, 581

A

Абакумов М.А. 111
Абарбанель Н.В. 516
Абдрайм А.А. 188
Абдуллин И.И. 386
Абдульмянов А.Р. 647
Абзалов Д.И. 586
Абрамова К.С. 229
Аверина Е.Б. 163
Агафонов М.А. 497, 550
Агафонцев А.М. 100
Агеенков А.Д. 230, 270
Агранат А.С. 19
Адамов Г.Е. 585, 593
Адыгамов М.Ш. 50
Ажищева О.С. 618
Азнабаева М.Р. 729
Азрапкин Я.И. 243
Акопджанян Т.Г. 586
Аксенов А.С. 513
Аксенов С.М. 83, 93, 328, 331, 422, 426
Аксентьева Е.Г. 424
Акшенцев Д.Ю. 250
Алабугин И.В. 23, 441
Аладьева А.В. 498
Алакаева Д.А. 231
Алаторцев О.А. 437
Албанов А.И. 176
Алексеева А.А. 232, 315
Алёшин Д.А. 438
Аликина Ю.А. 685
Алтунин А.С. 300
Алферова В.С. 587
Алыкова Е.А. 298, 304
Аль-Аззави Х.С. 588
Аль-Базили Н.М. 20
Аль-Карави А.М. 316
Аль-Карави Ф.Х. 233
Амбарцумов М.Г. 642
Амирова Г.А. 589
Амшеев Д.Ю. 499
Ананичева С.А. 439
Андреев П.В. 569
Андреенко И.В. 440
Андрианов Р.А. 560
Андрусенко Е.В. 696
Анистратов Н.А. 512, 680
Антаньязов М.Р. 441
Антина Е.В. 446, 455, 456, 475
Антипин И.С. 33, 156
Антоненко Т.А. 75
Антонкин Н.С. 126
Антонова М.М. 29, 125, 151, 162, 220
Антонович А.А. 203
Антонюк С.Н. 555
Апакашев Р.А. 670
Апицин К.Д. 500
Апрятина К.В. 264, 294, 652
Арбанас Л.А. 590
Аргунов Е.В. 591
Ардашева Л.П. 489
Арменков К.В. 501
Арсеньев М.В. 11, 147, 152, 535
Артамонов Г.В. 271
Артахинова С.Ф. 722
Артёменко А.А. 33
Артёмов А.В. 592
Артемьева Е.В. 167
Арутюнов А.И. 593
Асабина Е.А. 365
Асилова Н.Ю. 60
Аскеров Р.К. 206
Аскерова А.А. 478
Асметков И.Д. 643
Аулов М.С. 442
Афзалетдинов Р.Д. 317
Афинеевский А.В. 538
Афинеевский А.Д. 559, 576
Афиногентова А.В. 502
Афонникова С.Д. 700
Афонюшкина Е.Ю. 318, 333
Ахмадуллин Р.М. 20
Ахмадуллина Д.Р. 689
Ахмадуллина Н.С. 552
Ахмедов О.Р. 234

Ахмедова Н.Ф. 589, 632
Ахундзянова А.О. 549, 594
Ашина Ю.С. 327
Аюпова А.Р. 235

Б

Бабенко П.А. 530
Бабкин Р.А. 511
Бабынин Э.В. 677
Багавеев А.М. 20
Баданов М.А. 319
Бадеева Е.К. 677
Баёв Е.И. 631, 744
Бажева Р.Ч. 231
Бажева Э.А. 231
Бажина Е.С. 411
Базарнова Ю.Г. 703
Базарова В.Е. 595
Байдаченко В.Е. 21, 143
Байков С.В. 177
Байкова С.О. 177
Бакай К.А. 693
Баклагин В.Л. 39
Балабанова Е.А. 514
Балахонов Р.Ю. 124
Балыш З.С. 320
Банерджи Т. 341
Баранникова К.А. 22
Баранов М.С. 159
Баранова К.С. 236
Баранова С.А. 443, 469
Баранчиков А.Е. 683
Бардина М.А. 165
Бардонов Д. А. 205
Бардонов Д.А. 58
Барилюк Д.В. 638
Баринов Д.С. 21, 143
Барсегян Я.А. 23
Барская Е.С. 734
Бархударов К.В. 596, 624, 698, 733
Барыкин А.В. 321
Барышева А.В. 690
Бастраков М.А. 103
Басырева Л.Ю. 275
Батурова К.А. 24
Бауман Ю.И. 700
Бахметьев М.О. 352, 358, 421
Бачинская Н.А. 322, 385
Баширов Р.Л. 180
Бебякина А.П. 597
Бекетова А.М. 627
Беклемишев М.К. 409, 430
Белесов А.В. 598
Белецан О.Б. 444, 465
Беликов Ю.А. 445
Белобелецкая М.В. 623
Белов А.А. 639
Белов Д.В. 406
Белова С.А. 153
Белоглазкина Е.К. 95, 734
Белоносова В.А. 323
Белоусов А.С. 625, 673, 686, 701
Белоусов М.С. 25, 84, 179
Белых Д.В. 9, 137, 164, 213
Бельский А.С. 599
Беляев С.М. 595
Беляев С.Н. 406
Белянский И.С. 324
Беттельс Е.К. 325
Бикмухаметов А.А. 26
Биличенко Ю.В. 259
Бирин К.П. 101, 140, 153, 191, 603
Благовещенский Ю.В. 569
Блинов А.В. 478, 702
Блинов О.В. 237
Блинова И.П. 391
Блохина Ю.С. 27
Бобков А.С. 487
Бобров М.Н. 619
Боброва А.Ю. 28
Боброва М.С. 600
Бобрынина Е.А. 264
Богатырев Д.М. 630
Богачев В.Н. 29
Богачук Д.В. 223
Богданова Н.А. 88
Боголицын К.Г. 284
Богоносцева О.А. 238
Бойченко Е.С. 327, 346
Бокатый А.Н. 239
Бокова Е.С. 643, 671, 674, 687
Болицкая В.М. 326
Болматенков Д.Н. 503, 543
Болотин Д.С. 168
Болотько А.Е. 30
Большаков А.С. 32
Большаков Д.С. 372
Большаков К.М. 31
Больщиков Б.Д. 764
Бондарева А.М. 496
Бондарева Е.А. 33
Бондаренко А.В. 679
Боржицкая Е.О. 34
Борисевич Е.А. 626

Борисов А.В. 206
Борисов Д.Д. 70
Борисовская Е.П. 462
Боронин Е.Н. 32, 35, 92
Бортневская Ю.С. 171
Борщев О.В. 498, 667
Бочаров П.С. 446, 463
Боченкова А.В. 444, 465
Бочканов Ф.Ю. 591
Бочко Т.Н. 393
Бочкова О.Д. 597
Боярчук А.Б. 240
Брагина Н.А. 171
Бражникова А.Д. 751
Брегадзе В.И. 63, 102
Брызгалова А.А. 752
Брылев К.А. 669
Бубнова Р.С. 707
Буглак А.А. 464, 476
Будехин Р.А. 36, 174
Будников А.С. 37, 128, 214
Будруев А.В. 94
Будушина Е.М. 241, 255, 301
Будынина Е.М. 70
Бузанов Г.А. 325, 688
Булатов А.В. 317
Булгакова Е.В. 38
Буракова П.А. 125
Бурилов А.Р. 215
Бурилов В.А. 33, 156
Буркиева В.Д. 242
Бурко А.А. 243
Бурмистров И.Н. 260
Бурмистрова Н.А. 251
Буробин Н.К. 622
Бурова С.А. 447
Бурцев Б.С. 328
Бурцев И.Д. 65
Буторин И.И. 194
Буторлин О.С. 329
Бухалин В.В. 39
Бухаров М.С. 416
Бушнева Т.Д. 504
Бушуев В.А. 40
Бушуева С.А. 41
Быков А.Ю. 379
Быцкевич Ю.М. 112, 330

В

Вавилова А.С. 254
Ваганов Г.В. 285
Ваганова Л.Б. 274
Вагапов Р.К. 604, 662, 740
Вайтиева Ю.А. 331
Валеева А.А. 479
Валиева М.И. 167
Ваниев М.А. 298
Ванюшенкова А.А. 258, 272, 278
Вараксина Е.А. 30
Варгасова С.В. 244
Варьян И.А. 601, 728
Васильева Л.А. 557
Васильева Э.А. 511
Вахитов В.Р. 202, 755
Вахрушев А.Ю. 458
Вацуро И.М. 69, 212
Вашурин А.С. 22
Вдовина О.С. 245
Венер М.В. 488
Вердиев Н.Н. 531, 542
Вердиева З.Н. 542
Верещагин А.Н. 165
Верзун С.А. 112, 330, 332
Верная О.И. 699, 748
Верхова Е.Д. 602
Вершилов С.В. 204
Вершинина Ю.С. 333
Веселов А.А. 334
Веселова И.А. 318, 333
Виль В.А. 23, 36, 174
Виндижева М.К. 519
Виницкий Л.А. 335, 405
Виноградов С.А. 42
Виноградова Л.А. 666
Виноградова Л.В. 61, 72
Винокуров В.А. 710
Витовская О.П. 448
Вихирева А.Д. 245
Вихляева В.А. 246
Владимирова А.Е. 108
Власенко Н.С. 707
Власов А.М. 306
Власов В.А. 621
Власова А.О. 273, 295, 299, 302, 306, 308
Власова Ю.А. 336
Во Куен 648
Водянкина О.В. 530
Волков В.В. 595
Волков М.А. 389
Волков Т.М. 43
Волкова А.В. 526
Волкова Д.Д. 44
Володина Д.В. 449
Володина Н.Ю. 505

Волошин А.Э. 613
Волошин Н.А. 481
Волошин Я.З. 153
Волчек А.А. 337
Волчкова Е.В. 325
Воробьев И.И. 35
Воробьёва В.В. 338
Воробьева Д.С. 378
Воронин А.В. 655
Воронина Е.И. 265
Воронкова В.И. 727
Воронов В.В. 337
Воротынцев А.В. 343, 381, 690, 713
Ворошнина А.А. 247
Вострухина С.Ю. 45
Вощак П.Д. 603

Г

Гавриков М.В. 517
Гавриленок А.А. 450
Гаврилов В.К. 160
Гаврилова Д.А. 753
Газизов А.С. 215
Гайзуллин А.Д. 604
Гайнанова Г.А. 557
Гайфулин Я.М. 661, 669
Гайфулина В.К. 339, 661
Галаева З.Р. 605
Галанин Н.Е. 132
Галашев Р.Н. 46
Галеева А.И. 501, 506, 507, 574
Галяметдинов Ю.Г. 501, 506, 507, 574
Гамлицкий Ю.А. 691
Гамов Г.А. 355, 373
Ганов А.С. 324, 340
Гаранина В.А. 508
Гарибян А.А. 509
Гармонов С.Ю. 317
Гасаненко А.А. 202
Гатилов Ю.В. 200
Гатина Э.Н. 606
Гафарова Э.Б. 248
Гвозденко А.А. 478
Герасимов Д.Р. 47
Герасимова А.А. 341
Гилев А.Р. 566
Гилязетдинов Э.М. 416
Гимадиев Т.Р. 50
Гладаренко В.А. 48
Гладкова К.И. 570
Глазкова Д.А. 607
Глуховской Е.Г. 517, 540, 573
Гнатовская В.В. 660
Гнедина Е.С. 49
Говди А.И. 201
Гоголашвили Э.Л. 677
Гоголева Н.В. 40, 326
Гогунов М.Е. 608
Голик Д.Б. 420
Голованов И.С. 173
Голованова О.А. 408
Головачёва А.А. 249, 381
Головкина А.И. 249, 534
Головко Д.С. 283
Голубев А.А. 236
Голубев А.В. 379
Голубева Ю.А. 76, 166
Голубева Я.Н. 510
Голубчиков Д.О. 609
Голубь А.О. 50
Гольдберг М.А. 350
Гомзяк В.И. 250
Гончаренко А.А. 456
Гончаров А.С. 610
Гопин А.В. 656, 735
Горбунов А.Н. 69
Горбунова И.Ю. 276
Гордунов Г.А. 51
Горло В.Д. 251
Горячева Е.А. 342
Горячева И.Ю. 342, 382
Горячева О.А. 382
Гостева А.Н. 93
Гофман И.В. 716
Грамматикова Н.Э. 603, 724
Грачев П.П. 343, 349, 354, 381
Грачева А.С. 252
Грачева Ю.А. 75
Гребенев В.В. 721
Гребенева Т.А. 743
Гребенева Т.Е. 611, 711
Гречников А.А. 413
Грибанов П.С. 196
Грибова Г.П. 52, 107
Гривин А.В. 253
Григорьев Д.А. 452, 484
Григорьев М.С. 389
Григорьева М.О. 511
Грин М.А. ..34, 59, 71, 89, 91, 115, 117, 183, 208
Грингольц М.Л. 764
Грицкова И.А. 275
Гришин А.В. 54
Гришин Д.Ф. 233, 274, 742
Гришин М.Д. 53, 56

Гришина Н.Ю.....54, 192
Гришкова В.М.....451
Гришкова С.А. 303
Гроза Н.В.....219
Громов С.П.....437, 453, 486
Губанов А.С. 612
Губарева К.С. 254
Гудкова Е.Г. 541
Гудыменко А.В. 613
Гульман М.М. 55
Гурбанов М.Э.....344
Гурина Е.М.....154
Гусев С.А.....275
Гусева Г.Б.....455
Гусева Е.А. 512
Гусева Е.Н. 56
Гутров В.Н.....453
Гущин А.В.....202, 755
Гущина К.С. 254, 307, 759

Д

Давранова А.Ш. 614, 717
Давыдов Р.Э. 241, 255, 301
Данилов Д.А.....323, 641
Данилов Ю.А. 649
Данилова Д.А.....345
Дворецкий А. 96
Дворецкий В.А.....513
Девятов С.О.....615
Дегтерев Д.С. 57
Дегтярева С.С.....58
Дедов А.В. 643
Деев В.А. 346
Дейнека В.И. 391
Дейнеко Д.В. 665
Делягина Е.С. 509
Демаков П.А.....138
Демидов О.П.....481
Дёмин Д.Ю.....593
Демина А.И. 59
Дёмина Е.Ю. 693
Демина М.А.....60
Денискин Д.А.....61, 72
Денисов В.Д. 754
Денисова А.А. 347
Деревягина И.Д.....151, 162
Деркачева Е.С. 424, 659
Джагацпанян И.Э.....401
Джакашов И.П. 616
Джек Д.В.Р. 348
Диаалдаин Х.М. 316
Диалло А.....22
Диченсков В.В.....62
Дмитренко М.Е. 608, 616, 676, 678, 695, 718
Дмитриев Д.С. 617
Добродумов А.В.....716
Добрынин С.А. 55
Догадина А.А. 256
Докин Е.С. 349, 354, 381, 713
Докучаев И.С.....618
Долгов В.Д.....755
Долженко А. 619
Долинов Я.В. 141
Домосканов И.С. 359
Донская Н.О. 350
Донценко Н.А.....454
Дорогов Д.А. 351
Доронин М.М. 459
Дорофеев С.Г.....364
Дорохин М.В. 655, 736
Доценко В.В. 110
Дрожилкин П.Д. 620, 654
Дрозд Д.Д. 342, 382
Дроздов Е.О.....320, 449
Друзина А.А. 63, 102
Дубашинская Н.В. 239
Дубинина Т.В. 19, 25, 65, 84, 179
Дубовенко Р.Р. 676, 695
Дударова Н.В.....63
Дудкин С.В. 153
Думина И.С.....257, 720
Дыкина Е.В. 352
Дюкина Л.Р.....232
Дятлов В.А. 241, 255, 271, 272, 281, 296, 297, 743

Е

Евдокимов А.Н.....527, 551, 572
Евдокимов П.В. 384, 609
Евсюкова Н.В. 671, 687
Евтеева С.А. 301
Егин С.В.....134
Егоров А.Н. 722
Егоров Д.М. 38
Екимов Е.А. 526
Елагин В.В. 635
Елин А.Д. 112, 353
Елисеева А.А. 64
Елькина Ю.С. 621
Емельянов А.В. 349, 354, 381
Емельянов В.В. 653, 731
Емельянов С.В. 595
Емельянова Н.С. 482
Еняшин А.Н. 479

Еремеев Р.О. 65
Еремеева Ю.В. 455
Ерёменко И.Л. 30, 40, 369, 411
Еремин А.В. 284
Еремина Е.А. 409
Ермаков А.А. 368
Ермакова Л.В. 706
Ермакова Л.Э. 526
Ермолаев Н.Л. 438
Ермоленко Ю.В. 252
Ермолин И.Д. 66
Ерохин К.С. 67
Ершов А.К. 68
Ершов И.И. 69
Ершова А.А. 70
Ершова А.С. 592
Ершова М.Д. 258, 272, 296
Есипович А.Л. 143
Ефремова И.Е. 47
Ефремова М.М. 201

Ж

Жаворонок Е.С. 262, 603, 724
Жамбеева И.М. 71
Жарков М.Н. 161
Жданова К.А. 171
Жекамухов А.Б. 231
Жеребцов М.А. 152
Жиганшина Э.Р. 528
Жижин К.Ю. 252, 379
Жижина У.Я. 756
Жинкина О.А. 514
Жирнова К.Р. 369
Жукова А.Р. 263
Жукова Е.В. 310
Журавлев М.Е. 72
Журавлев П.А. 622

З

Заборский М.А. 73
Завалишин М.Н. 355
Завидовский И.А. 318
Заводянский М.А. 74
Заворотько А.Э. 501
Загидуллин К.А. 356
Задорожный Н.П. 623
Заздравных А.В. 75
Зайкова А.Р. 596, 624, 694
Зайкова Д.М. 269
Зайцев Н.П. 76
Зайцев С.Д. 273, 279, 295, 299, 302, 306, 308
Зайцева Ю.М. 515
Зайчук Т.В. 704
Закоржевский В.В. 745
Замалютин В.В. 546
Заморина С.А. 615
Замотин В.А. 709
Замятин О.А. 651
Занин А.Р. 77
Занозин И.Д. 625, 673
Запевалов Д.Н. 604, 662, 740
Запевалова М.В. 78, 169, 197
Зарганаев А.З. 259
Зарубин Д.М. 516, 563, 672
Захаревич А.М. 540
Захарина М.Ю. 528
Захаров А.В. 124
Захарова А.В. 626
Захарова В.А. 269
Захарова Г.В. 453
Захарова Е.М. 235
Захарова Е.Ю. 380
Захарова Л.Я. 511, 557
Захарова С.Р. 722
Зверева Ю.В. 79, 80
Здоровейщев Д.А. 736
Зеленов В.А. 260
Зеленцов С.В. 439, 483
Зернов Я.Г. 639
Зимина Д.М. 357
Знаменская Е.А. 627
Зорина-Тихонова Е.Н. 369
Зубин Е.М. 60
Зуев А.Ю. 558
Зуев Д.Н. 635
Зуев Ю.Ф. 574
Зуйкова К.А. 243

И

Ибрагимова В.Р. 628
Иванов А.А. 97
Иванов В.Р. 629, 709
Иванов Д.М. 82
Иванов И.Л. 577
Иванов И.Ю. 81
Иванов Н.П. 596, 624, 694, 733
Иванов С.А. 83, 93, 331
Иванова А.А. 261
Иванова Е.А. 630
Иванова Е.Е. 448
Иванова М.М. 84
Иванова О.А. 114, 187
Иванова О.О. 358
Иванцов А.И. 85

Ивашкина Л.Н. 238
Ивченко П.В. 291
Игнатов С.К. 438, 447, 471
Игошина В.И. 86
Изотова С.Е. 631
Иловайский А.И. 23
Ильин М.В. 168
Ильясова Л.К. 243
Иманова А.З. 632
Иони Ю.В. 392, 423, 628, 697
Ионов Д.С. 536
Ионова И.В. 536
Исаева Е.И. 708
Исаева Н.В. 569
Исаенкова Е.А. 262
Исакова А.И. 722
Исламова Л.Н. 185
Испирян А.З. 322, 359, 385, 412
Истомин В.А. 571
Исхакова Э.И. 633, 741

К

Кабанов Д.А. 253
Кабанова В.С. 634
Кавтрова В.Д. 263
Каддик П.П. 360
Кадиров П.О. 741
Каёткин В.Е. 361
Казакова Е.С. 118
Казарина О.В. 249, 534
Калинин А.А. 185
Калинин В.И. 87
Калинина О.Ю. 635
Калинкина В.А. 456
Калистратова А.В. 737
Калмыкова Е.Н. 334
Калягин А.А. 456
Каманцева А.С. 286
Каморина Н.С. 263
Канатьева В.С. 757
Канашин А.С. 636, 730
Капинос А.А. 343, 349, 354, 381
Капитанова О.О. 318, 333
Капитонова Ю.В. 637
Капланская Л.Ю. 638
Каплин А.В. 398
Капустина О.В. 639
Капцов Т.Б. 640
Караваев И.А. 325, 688
Каракулов В.А. 362
Карандеева А.С. 88
Карасев М.О. 360, 417, 450
Карасева И.Н. 360
Карасева Я.Е. 363
Каратышова Т.Я. 517, 540, 573
Каринская Э.А. 364
Кароткевич Е.И. 89
Карпенков Д.Ю. 591
Карпов И.Д. 90
Карпушкин Е.А. 612
Карпюк П.В. 668, 726
Картава Ю.С. 91
Карташинская Е.С. 457
Карташова Е.С. 641
Карцева М.Е. 521
Катленок Е.А. 458
Кауркина С.Е. 92
Каурова И.А. 590
Качаева Э.А. 20
Качалова А.И. 264
Качалова Е.А. 652, 765
Кашевский А.В. 499
Кашина А.В. 310
Каясова У.О. 290
Квашнин Д.Г. 460
Кедик С.А. 262
Кернер А.А. 462
Кетков С.Ю. 79
Ким К.А. 135
Киреев В.Е. 83, 93, 328, 422, 426
Кирилюк И.А. 55
Киров С.С. 739
Кирсанов В.Ю. 27
Кирсанов Д.О. 327, 346, 401, 431
Кирьянова Ю.Д. 265, 290
Киселев Е.А. 566
Киселев И.Д. 735
Киселева А.В. 518
Киселева А.И. 94
Киселева Д.В. 670
Кисель К.С. 473
Кискин М.А. 40
Китова К.Е. 266
Кишева Ф.А. 519
Киянкин П.А. 267
Кленов М.С. 37
Клеусов Б.С. 600
Кликушин А.С. 459
Климов В.В. 289
Климова Л.Г. 123
Климочкин Ю.Н. 45, 48, 211
Климчук И.А. 95
Клиньшова К.А. 414
Клюева В.С. 365

Клюшова Л.С. 166
Князев А.В. 316
Князева Н.А. 261
Кобзева С.А. 96
Ковалева М.А. 268
Коваленко В.В. 642
Коваленко Г.М. 599
Кованова М.А. 410
Ковтонюк В.Н. 200
Ковылин Р.С. 267, 652
Коганова Д.Г. 382
Кожанкина А.А. 520
Кожевникова О.В. 643
Козлов А.А. 513
Козлова Е.А. 113
Козлова К.С. 97
Козырева А.И. 366
Кокоренко А.А. 474
Колеватов Д.С. 98
Колесникова Е.Е. 99
Колесникова И.С. 271, 281, 297
Колесникова Л.В. 544, 754
Колобов А.В. 180
Колодезников Э.С. 639
Колтышев М.Е. 387, 388
Кольцова Д.М. 269
Колякина Е.В. 233, 742
Комарова К.Ю. 61, 72
Комендо И.Ю. 626, 668, 726
Комлев В.С. 350, 714
Коморников В.А. 613, 721
Коморников Н.А. 469
Кондратюк И.М. 531, 542
Конкина К.А. 644
Коннов А.А. 116
Коновалов А.П. 304
Кононов А.И. 464, 476
Конорев В.А. 100
Конорева Н.В. 182
Константинова Н.И. 671
Консурова С.А. 270
Конькова Т.В. 600
Копчук Д.С. 167
Копытов А.Е. 95
Копытов М.А. 282
Корабельникова В.А. 67
Кораблева Е.А. 723
Кордюкова А.П. 271
Коржаков А.А. 663, 749
Коржик М.В. 626
Коржикова-Влах Е.Г. 716
Корнев А.Н. 53, 56
Корнеев Н.А. 304
Коробейников Г.В. 645
Коробков С.М. 101, 191
Коробов М.В. 398
Коровина А.В. 460
Корокин В.Ж. 316, 588
Коростелева Д.А. 258, 272, 278, 297
Корохин Р.А. 276
Косенко Н.Ф. 319
Коситов С.В. 163
Косицына А.В. 646
Космычёв А.С. 367
Косов Я.И. 630
Костандян Е.С. 241, 255, 271, 281, 301
Костенко Д.В. 461
Костенко К.В. 300
Костенко Э.А. 725
Костикова Н.А. 29, 125, 151, 162, 220
Косяков Д.С. 598
Котельникова А.А. 267
Котовщиков Ю.Н. 46
Кочетков А.Е. 647
Кочубеев А.А. 648
Кошелев В.Н. 131
Кошель Г.Н. 634
Кошкин В.А. 368
Кравец К.Ю. 413
Кравченко А.С. 649
Кравчинский Д.М. 521
Крайкин В.А. 235
Крайник И.И. 253
Крапивко А.Л. 611, 650, 711
Красиков В.Д. 284
Красникова Н.В. 133, 223, 753
Краснов В.И. 200
Краснов М.В. 651
Краснов С.М. 102
Краснова В.В. 273
Краснопёров А.И. 522
Красных Е.Л. 636, 653, 730, 731, 738
Крашенинникова О.В. 321, 374, 756, 763
Крестова А.Н. 462
Кржижановская М.Г. 707
Кривдин Л.Б. 452, 484
Кривоколыско С.Г. 77, 110, 146
Крижановская А.И. 220
Криночкин А.П. 167
Крохина Е.А. 652
Крупин А.С. 501, 507
Кручинин А.А. 103
Крылов А.В. 510
Крылов В.Б. 106

Крылов И.Б.....37, 113, 128, 214
Крылова Л.В.....107
Крылова С.Г.....181
Крюк Т.В.....292
Крюков А.В.....653, 731
Крюков Д.М.....104
Крюков Р.Н.....649
Крючков А.И.....629
Ксенофонтов А.А.....446, 455, 463, 475
Ксенофонтова К.В.....462
Кубасов А.С.....252, 688
Кубенко В.Г.....464
Кудрявцева М.С.....565
Кудрявцева Т.Н.....123
Кудряшов М.В.....654
Кудряшова Е.С.....105, 222
Куземко М.В.....370
Кузнецов А.Н.....106, 380
Кузнецов В.В.....397
Кузнецов Д.М.....557
Кузнецов Н.Т.....379
Кузнецов П.М.....250
Кузнецов Ю.М.....655, 736
Кузнецова А.Р.....619
Кузнецова В.В.....657
Кузнецова Д.В.....656
Кузнецова И.В.....425
Кузнецова О.А.....396
Кузьмин В.А.....65
Кузьмина Н.С.....52, 107, 193
Кузьминова А.И.....608, 616, 676, 678, 695, 718
Кузьмичева Г.М.....590, 680
Кузюкин А.А.....108
Кулаков И.В.....109
Кулаков И.И.....109
Кулиев Р.Г.....465
Куликова Л.Н.....158
Куприянова В.Л.....692
Кураева Ю.Г.....570
Куранова А.С.....658
Курганова Е.А.....631, 634, 646, 715, 744
Кургузкина М.Е.....659
Куриленко Д.Т.....660
Курмачева В.С.....670
Курочкин А.В.....523
Курскова А.О.....110
Курьяков В.Н.....541
Кутепова П.Р.....386
Кутжанов М.К.....681
Куцевалова У.А.....466
Кучеряев К.А.....689
Кучина Д.Е.....524
Кушхов Х.Б.....519

Л

Лабус А.А.....371
Лавринова П.Е.....111
Лаврова М.А.....112, 330, 332, 353
Лаврухина О.И.....336
Лагунов В.С.....269
Лазарева Н.Н.....637
Лазарева Н.Ф.....176
Лазовский Д.А.....49
Ланцев Е.А.....569
Лаппи Т.И.....661
Лаптев А.М.....662, 740
Лапшин Д.А.....113
Ларин А.А.....660
Ларина М.В.....663, 749
Ларина О.Н.....405
Ласкова Е.А.....233
Латыпова Л.Р.....664, 729
Латышев Г.В.....46
Лашков А.Ю.....368
Лебедев В.Н.....665
Лебедев Д.С.....114
Лебедев И.С.....467
Лебедев Н.В.....204
Лебедева Э.М.....657
Лебедь Е.Г.....130
Левин В.В.....468
Левин Г.Э.....666
Левченко К.С.....585
Леднев Д.А.....525
Леднев И.Р.....279
Ленивая А.А.....692
Леонов А.В.....350
Леонов Н.Е.....37
Леонова В.Б.....115
Лесников А.С.....667
Лесников В.П.....649
Ли Я.Р.....668
Либерман Е.Ю.....600, 610
Лидер Е.В.....166
Лизякина О.С.....274
Лилица Д.С.....443, 469
Липатникова А.А.....275
Липин В.А.....527, 532, 551, 572
Липских М.В.....378
Лисицына Е.А.....242
Листратова А.В.....210
Лисюткин А.Д.....116
Литвинов А.А.....702
Литвинова Ю.М.....669

Лифаренко А.С. 89
Лихобабина Д.А. 117
Лобанов В.В. 118
Лобанов Н.В. 470
Лобанова Н.А. 293
Лобанова Я.В. 372
Логачева О.И. 373
Логинова С.М. 471
Логунов А.А. 625, 673
Ломаев Д.Д. 472
Ломакин М.С. 374
Лопатин С.И. 514
Лопатина Е.С. 526
Луканьков А.И. 119
Лукашкина А.В. 527
Лукашов Н.И. 246, 276
Лукин А.Ю. 61, 72
Лукина В.А. 120, 136
Лукоянов А.Н. 79, 80
Лыженков З.А. 283
Лысенко Е.Н. 621
Лысенко К.А. 57, 351, 380
Лысенков В.С. 528
Лысый В.С. 529, 654
Львова Д.А. 598
Львова Е.В. 499
Львова Е.С. 530
Любимов П.И. 276
Любов Д.М. 66
Лядов А.С. 648

М

Магаев О.В. 530
Магомедов М.М. 531
Мадиева С.Г. 473
Мазина Л.М. 121
Майзлиш В.Е. 157
Макаревич Ю.Е. 122
Макаренко С.В. 150
Макаров В.М. 175
Макаров Д.М. 614
Макаров С.В. 524, 548
Макарова И.П. 721
Макарова П.В. 375
Макеева А.А. 699
Макогон У.А. 376
Максимов Н.М. 618
Максимова А.Д. 377
Максимчук Н.В. 533
Макурин И.С. 532
Малахова Ю.Н. 237, 280
Малеева А.В. 144
Малеева К.А. 549, 594
Малкова К.А. 687
Малык Б.В. 277
Малышев А.М. 258, 272, 278
Малышев А.Н. 670
Мальцева А.М. 646
Мальцева Е.А. 279
Мальцева К.В. 735
Мальцева М.А. 355
Мамбетова Г.Ш. 212
Мамедов С.Э. 589, 632
Мамедов Э.С. 589, 632
Мамина М.С. 378
Мамошин О.А. 719
Манжуева А.А. 477, 487
Манцирева В.А. 379
Мариковская С.М. 533
Маринин Д.Д. 671
Маркин А.В. 518, 520, 529, 556, 575
Маркин З.А. 249, 534
Марков А.Н. 343, 349, 354, 381, 516, 713
Маркова Е.Б. 512, 515, 523, 680
Маркова Ю.А. 123
Мартынов А.Г. 10
Мартынов Л.Ю. 34
Мартынова Д.А. 535
Мартыновская С.В. 448
Масленников Д.В. 256
Масленникова М.С. 672
Маслий А.Н. 212
Маслов А.А. 625, 673
Маслова Е.В. 644
Матвеев А.Т. 638, 681
Матвеев В.С. 283
Матюхина А.К. 369
Маханёва А.Ю. 380
Махов С.В. 749
Махров Д.Е. 536
Машинцова С.В. 567
Медведев А.Г. 488
Медведев М.Г. 440, 441, 459, 472
Медведева Д.А. 674
Медков М.А. 623
Медов В.А. 343, 381
Медянкина И.С. 537
Мезенцев И.А. 440, 441
Мекеда И.С. 124
Меледин А.Ю. 538
Мелихова М.А. 29, 125
Мельников М.Я. 437, 486
Мельников С.А. 675
Мендгазиев Р.И. 571

Меньшова А.С. 539, 553
Мерещенко А.С. 329
Меркулов В.Г. 161
Метальникова Н.М. 126
Метелица А.В. 481
Мещерякова В.А. 474
Мещерякова С.А. 382
Микулан А.Я. 608, 616, 676
Микушева А.Д. 280
Милаева Е.Р. 75
Милошевская О.В. 475
Миляева О.Ю. 288
Миндубаев А.З. 677
Минеева И.В. 51, 199
Миронов В.Ф. 73
Миронюк В.Н. 517, 540, 573
Митин И.В. 333
Митюшев Н.Д. 383
Михайлец Э.С. 476
Михайловская О.А. 678
Михеев И.В. 398, 418, 427
Мишагина А.Ю. 414
Мишаков И.В. 700
Мишуринский С.А. 112, 330, 332, 353
Мкртчян С.С. 127
Моисеенко Н.В. 679
Молодцов П.А. 524, 548
Молчанов Е.Е. 462
Молькова А.В. 340
Монин Ф.К. 128
Морозов В.В. 148
Морозова М.Д. 262
Моронцев А.А. 764
Мосалева С.П. 129
Мосов Д.О. 130
Мосягин П.В. 335, 375, 405
Мохов В.М. 304
Мочалов Л.А. 404
Мочалова А.Е. 238
Мрачковская Д.А. 541
Мукожева Р.А. 519
Мукушева Г.К. 188
Мулина О.М. 459
Муминов Р.Ш. 131
Мурадова Л.С. 542
Мурашко А.М. 384
Мурашова Н.М. 719
Мурзаева Т.В. 758
Муссунда Л.Ф-Т. 133
Мустафин А.Г. 664, 729
Мустафина А.Р. 597
Мухаметзянов Т.А. 560
Муштаков А.Г. 512, 515, 680
Мызников Л.В. 120, 136
Мысина Ю.С. 322, 385
Мясищева А.С. 551
Мясникова М.Е. 281

Н

Набасов А.А. 132
Навроцкий А.В. 289
Нагдалян А.А. 420
Назаретова Е.Д. 702
Назарова И.С. 298
Назмутдинов М.Д. 675
Назыров М.И. 386
Наливайко К.А. 361, 387, 388
Нальгиева Х.В. 282
Наметкина А.А. 133, 223
Напольский К.С. 746
Нарзуллоев У.У. 638, 681
Наумов Н.Г. 661
Небогина С.И. 411
Нежданов А.В. 649
Немытов А.И. 134
Непочатый Г.Д. 135
Нестеренко И.С. 322, 336, 359, 385, 412, 693
Нестеренко С.Н. 380
Нечаева О.Н. 81
Нечкин М.А. 361, 387, 388
Низамеев И.Р. 657
Низамеева Г.Р. 657
Низамов И.И. 503, 543
Никитин Г.А. 355
Никитин К.А. 538
Никитина М.Г. 497
Никитина М.Д. 682
Никифорова А.А. 574
Николаев А.Л. 656, 735
Николаева В.Н. 570
Николашин С.С. 396
Никольская К.Р. 759
Никольский В.В. 108
Нипрук О.В. 347, 352, 358, 370, 414, 421
Нифантьев Н.Э. 43, 106, 172
Нифталиев С.И. 425
Ниязов М.Г. 120, 136
Ниязов Т.К. 544
Новиков А.П. 389
Новиков М.А. 28
Новиков Р.А. 70
Новикова В.О. 482
Новикова С.А. 640
Новокшонова А.Д. 390

Новоселова А.А. 137
Новоселова К.Н. 683
Ноев А.Н. 117, 183, 208
Носкова А.С. 684
Носов В.Г. 545
Носов З.К. 651
Носова М.В. 760
Нужных Т.Е. 391
Нурмаганбетова М.С. 188
Нючев А.В. 32, 35, 92, 221

О

Обертышева П.С. 721
Овсеенко С.Т. 427
Овсянников Д.В. 468, 485, 762
Овсянникова Ю.П. 472
Овчинников К.Л. 90, 180
Овчинников М.А. 392
Овчинникова А.А. 138
Овчинникова В.И. 291
Огиль А.Е. 549
Ожиганов Р.М. 139
Озерова О.Ю. 150
Окунева Е.В. 546
Олиференко Г.Л. 662, 740
Олтаржевская Н.Д. 674
Олязаев А.Э. 630
Опарина А.Д. 140
Орел В.Б. 477, 487
Орехов Д.В. 141
Орлов Т.С. 142
Орлова А.В. 761
Орлова Е.И. 727
Орлова Ю.С. 336
Осипов Р.Ю. 585, 593
Осипов С.Н. 196
Осколкова О.Н. 660
Османов В.К. 206
Осминина А.А. 547, 606
Осмоловская О.М. 12
Осокин В.С. 524, 548
Островерхов П.В. 34, 59, 60, 111
Отвагин В.Ф. 35, 52, 105, 107, 170, 193, 218, 221, 222
Отвагина К.В. 713
Отопков Д.В. 21
Отопкова К.В. 143
Офицеров Е.Н. 737
Охлопкова А.А. 637

П

Павельев С.А. 96
Павлов Д.И. 376
Павлова А.А. 549, 594
Павлова А.Д. 144
Павлова М.А. 190, 466
Падня П.Л. 26
Пакальнис В.В. 663, 749
Пальмин Н.В. 629
Палюлин В.А. 471
Панина М.В. 145, 377
Панкратов Д.А. 748
Пантелеев С.В. 447
Пануев Д.М. 550
Панфилова К.А. 393
Панченко П.А. 149, 190, 466
Панчук В.В. 431
Панюкова Д.И. 394
Парахина П.Б. 477
Паращенко Н.М. 283
Парих К.А. 685
Пархачева А.А. 686, 701
Паршина А.Э. 284
Пасечник Л.А. 537
Пахолка Н.А. 146
Пашанова А.В. 129
Пашанова К.И. 41
Пашков А.А. 147, 535
Пегушина А.С. 148
Пенькова А.В. 608, 616, 676, 678, 695, 718
Перевозчиков В.А. 149
Перепелицина Е.О. 742
Перкин Ю.А. 644
Пермин Д.А. 675
Перминова А.А. 729
Пестов С.М. 522, 568
Петракова В.В. 240
Петров Д.Н. 185
Петров К.А. 511
Петров М.Л. 127
Петрова А.А. 220
Петрова А.С. 329
Петрова Д.А. 629
Петрова Ю.А. 527, 532, 551, 572
Петухов А.Н. 516, 565
Печенкина Е.С. 619
Пешкина Е.А. 269
Пешков А.М. 663
Пешкова М.А. 539, 545, 553
Пиденко П.С. 251, 692
Пиковской И.И. 395
Пилипенко И.А. 150
Пиляк А.С. 151, 162
Пирогов М.А. 300, 478

Писарев С.М. 639
Пискунов А.В. 41, 98
Пискунова А.А. 152
Плеханов С.В. 396
Плотников Д.С. 687
Погорелый А.М. 293
Погорилый В.А. 59, 91
Подъячев С.Н. 212
Поздняков И.П. 445
Поздова Т.С. 758
Покидова О.В. 121, 482
Покровская А.В. 94
Полетаева А.Н. 674
Поливановская Д.А. 140, 153
Полиенко Ю.Ф. 55
Поликанина В.А. 378
Полотнянщиков К.С. 285
Полунин С.В. 296
Полухин М.С. 688
Полыгалова В.В. 689
Полякова А.С. 149
Полякова В.А. 552
Полякова Е.М. 409
Пономарев С.Г. 732
Пономарева Д.А. 286
Попков М.А. 683
Попов А.А. 59
Попов И.С. 479, 537
Попов К.Р. 298
Попов Л.Д. 489
Попова Е.Н. 285
Попова К.Р. 348
Постников В.А. 498, 502, 667
Потапов К.А. 619
Потапов С.А. 690
Потапова А.И. 691
Потапова А.П. 154
Потапова Е.Н. 415
Почивалов А.С. 317
Пресняков К.Ю. 692
Прийма А.Д. 693
Прихолько И.В. 505
Проваторова В.В. 694, 698, 733
Продаевич В.В. 287
Прожерин И.С. 539, 553
Прозоров Д.А. 559, 576
Прокопенко Ю.Р. 397
Прокопов Н.И. 286
Проломов И.В. 441, 480
Проскурина В.Е. 232
Проскурнин М.А. 418, 427
Прохоров И.О. 625, 673
Пудовик М.А. 215
Пузикова М.Е. 695
Пунтус Л.Н. 205
Путляев В.И. 384, 609
Путнин И.О. 155
Пучков А.А. 280
Пучкова Ю.А. 280
Пушкарева Е.А. 156
Пушкин Д.В. 360, 417
Пылинская Д.А. 62
Пырэу Д.Ф. 363

Р

Рагузина Д.В. 696
Радаев Д.Д. 156
Радель А.П. 19
Радченко Е.В. 471
Раев М.Б. 615
Раеси Г.Р. 158
Раковская Н.С. 608, 616
Рамм А.С. 506, 507
Расперетихина Е.В. 87
Рассказов И.Е. 697
Рассолова А.Е. 157
Ратова Д.-М.В. 398
Рафикова А.Р. 288
Рахимджанова М.Б. 158
Рахимова Е.Б. 27
Реброва А.А. 91
Ревенков А.Р. 289
Резников А.Н. 45, 211
Репин Д.А. 514
Реут Е.А. 293
Реутова Ю.С. 481
Рехман З.А. 300, 702
Ринчинова В.Б. 624, 694, 698, 733
Рогатко М.И. 554
Рогов Р.Ю. 399
Рогожкина М.А. 243
Родионова Ю.М. 762
Родосский К.К. 555
Родяшов М.Д. 556
Рожков А.В. 104
Рожков Д.Е. 265, 290
Рожкова Ю.С. 148
Ройтерштейн Д.М. 58, 205
Романенко Н.А. 292
Романова Э.А. 557
Росляков И.В. 746
Ротанова К.Ю. 288
Рощин И.С. 373
Рубанова Д.С. 378

Руденко А.Ю. 139
Рудик Д.И. 159
Рудь Е.С. 160
Руина К.С. 121, 482
Румянцева Т.А. 132
Русаков С.П. 161
Русалов М.В. 437
Русинов В.Л. 194
Рыбаков И.В. 162
Рыжикова О.В. 163
Рыжкова А.С. 699
Рыльченко Е.П. 164
Рындык М.П. 400
Рябков Е.Д. 305, 629, 709, 725
Рябов А.А. 165
Рябченко Е.О. 627

С

Савельев М.Ю. 401
Саверина Е.А. 165
Савинкина Е.В. 325, 688
Савиных П.Е. 166
Савонина Е.Ю. 394
Савченкова Д.В. 163
Сагдеев Д.О. 506
Садртдинова Г.И. 291
Сазонов И.М. 402
Сазонова Е.В. 54, 192
Сайгареев Р. А. 700
Сайфулин М.Ж. 403
Сайфутдинова Ю.М. 167
Сакова А.М. 701
Салахутдинов Н.Ф. 182
Салин А.В. 209
Салман О.Н. 573
Саломатина Е.В. 238, 257, 273, 635, 658, 672, 684, 720
Саломатина О.В. 182
Самаров А.А. 505
Самоволов А.В. 478, 702
Санина Н.А. 121, 482
Сапенок А.С. 198
Сапронов А.А. 206
Саратовский Н.С. 427
Сармини Ю.А. 544, 563, 564, 760
Сафинская Я.В. 168
Сафонов В.Е. 169
Сафронов А.Ю. 499
Сафронова В.А. 693
Сафронова С.С. 404
Светличный В.М. 285
Светлова Я.М. 170
Свистунова И.В. 74
Севастьянова А.Д. 703
Северенков И.А. 704
Северенкова В.В. 705
Седенкова К.Н. 163
Седова С.П. 709
Селиванова М.М. 515
Селивёрстов М.Е. 335, 405
Семейкин А.С. 483
Семенищев В.С. 344, 367
Семенов А.Г. 246
Семенов А.М. 748
Семенов А.П. 525, 571, 578
Семенов В.А. 452, 484
Семенычева Л.Л. 264, 287
Семченко В.В. 443, 469, 490
Сенчихин И.Н. 603, 724
Сеньков В.С. 171
Сергеев А.М. 706
Сергеев В.Г. 612
Сергеева Д.В. 578
Серебров Е.И. 406
Серегина Т.С. 278, 281, 297
Середа А.В. 558
Середа В.В. 558
Середина М.А. 591
Серкина К.С. 428
Серов А.М. 420
Серов Н.Ю. 50, 416
Серпокрылов З.В. 172
Серхачева Н.С. 286, 293
Сибиркин А.А. 396
Сиваев И.Б. 63, 102
Сиверский А.В. 292
Сидоренко А.О. 407
Сидоров Е.А. 640
Сизов Г.С. 707
Сизова А.А. 708
Сийдра О.И. 422
Силантьева Е.В. 293
Силинг Е.Д. 709
Синельщикова О.Ю. 424
Синицына Д.С. 60
Синицына Т.М. 294
Синюшин К.И. 173
Сипягина С.М. 408
Сиротин И.С. 240, 265
Сиротин М.А. 332, 353
Ситмуханова Э.А. 710
Скабицкий И.В. 85
Скитневская А.Д. 451
Скорб Е.В. 472

Скорик Ю.А. 239
Скоробогатов Е.В. 409
Скрипченко С.Ю....361, 387, 388
Скурихина Д.Д. 611, 711
Слаповская Е.А. 404
Слигузова Д.Ю....36, 174
Сметанин Г.Д. 124
Смирнов Е.А. 549, 594, 607, 712
Смирнов Е.П. 559, 576
Смирнов И.В. 714
Смирнов М.А. 21, 143
Смирнова В.С. 246
Смирнова Д.Н. 713
Смирнова К.С. 166
Смирнова Л.А. .257, 264, 279, 635, 652, 658, 672, 684, 720
Смирнова Н.Н. 544, 556, 563, 564, 575
Смирнова О.Н. 257, 294, 720
Смирнова П.В. 714
Смирнова С.В. 398
Смирнова С.С. 515
Смирнова Я.М. 347
Смолобочкин А.В. 215
Смурова А.А. 646, 715
Смыслова В.Г. 726
Снастина О.В. 131
Снетков Д.С 560
Снытникова О.А. 445
Собенин Д.В. 561
Соболева Л.А. 240
Соболь М.Е. 566
Созинова Ю.И. 175
Соколов А.А. 562
Соколов А.В. 81
Соколов П.С. 706
Соколова Д.В. 336
Соколова Т.Д. 410
Солдатенко А.С. 176
Солдатов М.А. 230, 236, 270, 622
Солдатов М.Л. 357
Солдатова К.М. 563
Соловов Р.Д. 561
Соловьёва Е.В. 476
Соловьева С.Е. 156
Сологубов С.С. 518, 520, 529, 556, 575, 760
Солодянкина О.В. 177
Соломаха О.А. 716
Сомов Н.В. 620, 654
Сорокин А.Е. 295
Сорокин Т.А. 498
Сорокина Н.И. 502, 667
Сорокина Т.М. 485
Соседова У.С. 564
Сосунов Е.А. 122, 178
Спатлова Л.В. 217
Спиридонов Ю.А. 704
Спиридонова Т.С. 419, 432
Стамблер Д.А. 179
Старосотников А.М. 103
Старостин М.В. 180
Старостин Р.О. 486
Старцева О.М. 137
Стельмах Н.М. 614, 717
Степанова А.В. 470
Степанова А.С. 718
Степанова Е.А. 565
Степанова И.В. 428
Степанова М.А. 716
Степанова Т.С. 296
Стешенко А.А. 719
Стойков И.И. 26, 87
Столетов П.А. 50
Стопорев А.С. 571, 578
Строкин П.Д. 342
Строкова С.В. 181
Стужин П.А. 49
Суворов Н.В. 117, 183, 208
Суворов С.С. 343, 690
Суворова О.Н. 529
Сулейманов Е.В. 287, 340, 438, 686, 701
Сульповар М.Л. 258, 278, 297
Сундарева Ю.А. 257, 720
Суркова А.А. 327
Суслов Д.С 142, 567
Суслов Н.И. 181
Сутемьева Ж.А. 183, 208
Суханов К.С. 566
Сухарева Е.М. 298
Сухова Е.В. 172
Сухова Е.И. 119
Сухоруков А.Ю. 173
Сухошкина А.Ю. 299
Сучкова А.В. 567
Сыров Е.В. 321
Сысоева А.А. 155, 184
Сысуева С.В. 322, 359, 385, 412

Т

Тазин А.А. 185
Тайдаков И.В. 30
Таланов В.М. 490
Тараванов М.А. 420
Тараканова А.Е. 535
Таран Г.С. 683

Тарасов И.В. 265, 290
Тарасова П.Н. 637
Татаринов Д.А. 73
Татевосян Р.С. 46
Татов А.В. 300
Татьяненко Д.В. 500
Телегин С.В. 404
Телятников В.Б. 568
Теневич М.И. 617
Тепляшин Н.В. 448, 487
Терентьев А.В. 569
Терентьев А.О. 23, 36, 37, 96, 113, 128, 174, 214, 459
Терехова И.В. 497, 509, 550
Терехова Р.П. 590
Терешко А.Е. 244
Тетерина А.Ю. 714
Тимаков И.С. 613, 721
Тимакова С.И. 413
Тимофеева А.М. 241, 255, 301
Тимофеева Н.Ф. 722
Тимохин И.Ю. 723
Тимохова Н.В. 724
Титеева М.И. 302
Титенкова К.Ю. 186, 189
Титов Е.Ю. 216
Титова С.М. 361, 387, 388
Тихий А.А. 461
Тихонов С.И. 71, 89, 115
Тихонов Т.П. 187
Тихонова А.А. 62, 725
Тищенко Е.А. 120, 136
Ткаченко И.М. 48
Ткачук А.И. 575
Тойгамбекова Н.Н. 188
Толкачева С.А. 570
Томашова П.Д. 763
Тонова Л.Д. 726
Топчий М.А. 764
Торкунов М.К. 602
Трахинина С.Ю. 55
Третьякова Г.О. 74
Трифонов А.А. 66
Трошин О.Ю. 357, 368
Трухачева М.П. 727
Труш Е.Н. 292
Трушин В.Н. 655
Трушков И.В. 114, 187
Тряхов Д.Е. 303
Тулегенов Т.Б. 525, 571
Тумаева О.Н. 370, 414
Туник С.П. 473
Тупиков А.С. 242, 283
Турпаков Е.А. 189
Тыщенко В.А. 618
Тюбаева П.М. 601, 728
Тюпакова Д.Е. 190
Тюрин В.С. 68
Тюрин И.А. 260
Тютерева Ю.Е. 445

У

Удалов А.А. 216
Ульянова Д.М. 751, 752
Умутбаев Н.С. 386
Уразаева К.В. 416
Урбанов А.В. 415
Усков Ф.А. 191
Усманова Г.С. 664, 729
Устинова П.Ю. 417
Утепова И.А. 134
Ушакова А.А. 35
Ушакова П.С. 192

Ф

Фадеева И.С. 714
Фадеева Ю.А. 614
Фадейкина И.Н. 640
Фархутдинова Е.И. 304
Фатыхов Р.Ф. 154
Федоненко С.Э. 764
Федоров А.Ю. 52, 78, 99, 105, 107, 169, 170, 193, 197, 218, 221, 222
Федоров П.П. 337
Федорова О.А. 149, 190
Федорова С.В. 572
Федотова Е.А. 52, 170, 193, 218
Федько И.С. 253
Федюшкин И.Л. 175, 564
Феоктистова А.В. 330
Ферштат Л.Л. 31, 116, 186, 189
Фесенко Е.А. 194
Фетисов Д.А. 636, 730
Филатов Д.М. 418
Филатов С.К. 707
Филатова А.А. 419
Филатова Е.С. 275
Филатова Н.В. 319
Филипович В.А. 195
Филиппов Д.В. 22
Филиппов Д.Д. 420
Филиппов Я.Ю. 384
Филиппова А.Н. 196
Финогенов Д.Н. 456

Финько А.В. 95
Фирсин И.Д. 160
Флид В.Р. 552
Фоменков Д.И. 36, 174
Фомин А.С. 250, 350
Фомина А.Э. 421
Фомина Е.Д. 305
Фомина М.В. 437, 453
Фонарёва И.П. 78, 99, 197
Форсова К.А. 198, 203
Франтов Д.И. 199
Фрейдзон А.Я. 486
Фролов А.С. 634, 646, 715
Фролов К.А. 77, 110
Фролов К.Д. 233
Фролов Н.А. 165
Фролов Н.Е. 488
Фукина Д.Г. 324, 340, 658, 684

Х

Хабарова К.В. 306
Хавпачев М.А. 277, 292
Хайдаров Т.Б. 260
Хайдукова М.М. 431
Хайкина Е.Г. 419, 432
Халымбаджа И.А. 154
Хань Х. 200
Хараев А.М. 231
Харитонов Д.В. 723
Харитонова Е.П. 727
Хасанов К.А. 422
Хасанова М.А. 489
Хассун О.А.Х. 517, 540, 573
Хашимова Д.Д. 201
Хилько С.Л. 309, 554
Хихлун М.Н. 653, 731
Хмелевский К.П. 307
Ходкина А.С. 423
Хомутова Е.В. 660
Хотина Д.А. 202
Хотянович Д.В. 198, 203
Храмова С.А. 296
Храмцов П.В. 390, 605
Хрусталев А.Н. 595, 732
Хуань Жэнь 253
Хуснутдинова Р.И. 507, 574

Ц

Цаплинская М.В. 47
Цатурян Э.Б. 232
Цветков Д.С. 558, 577
Цветков Ю.Е. 43
Цивадзе А.Ю. 101, 140, 153, 191
Цховребов А.Г. 206
Цыганков Д.К. 624, 694, 733
Цыганкова Д.И. 424
Цыклинская А.М. 603, 724
Цымбал С.А. 734
Цырульникова А.С. 204

Ч

Чамкин А.А. 266
Чамкина Е.С. 266
Чан Н.А. 425
Чаплыгин Д.А. 186, 189
Чаплыгина А.Ю. 210
Чапура О.М. 642
Чаркин Д.О. ...57, 83, 93, 328, 331, 351, 422, 426
Чарушин В.Н. 134
Чвалун С.Н. 237, 280
Чебышев К.А. 407
Чегодин С.В. 426
Чердакли Ю.П. 457
Чередниченко А.Г. 491
Черезова Е.Н. 20
Черепанов В.А. 566
Черкасов А.В. 66
Черкашина Н.В. 377
Чермашенцев Г.Р. 427
Чёрненький Ф.А. 205
Черникова Е.В. 286
Чернов К.В. 734
Черных И.Н. 656, 735
Чернышев А.В. 481
Чернышова Е.В. 736
Чибисов А.К. 453
Чиканова Е.С. 689
Чиликина Н.М. 737
Чипинский Е.В. 206
Чиркина Е.А. 207
Чирков Р.О. 575, 654
Чиркова Ж.В. 88
Чиркунова А.А. 375
Чистяков И.С. 428
Чистякова М.А. 238
Чичаров А.А. 308
Чичева Д.С. 738
Чудинова И.С. 765
Чукина Е.В. 739
Чулкова Т.Г. 310
Чумаков К.В. 662, 740
Чупахин О.Н. 134
Чуприн А.С. 130
Чуприн И.А. 490

Чураков А.В. 488
Чуракова А.А. 633, 741
Чуркин М.С. 183, 208
Чуфистова С.В. 585
Чучелкин И.В. 119
Чэн Лянюе 491

Ш

Шабанов А.А. 209
Шабатин А.В. 699
Шабатина Т.И. 699, 748
Шаблыкин Д.Н. 565
Шаврина И.С. 429
Шайдуллин Р.Р. 67
Шайфлер М.П. 210
Шакирова Ю.Р. 473
Шамардина А.Д. 237
Шамсиев Р.С. 454
Шамшина Д.И. 211
Шанвар С. 742
Шапиева А.Н. 210
Шаповалов С.С. 85
Шарапов А.Д. 154
Шарипова С.М. 185
Шарипова Э.Т. 618
Шахов Д.С. 576
Шванская Л.В. 504
Шведова А.Е. 212
Швитай А.М. 213
Шевельков А.В. 328
Шевченко М.И. 214
Шевченко О.В. 623
Шейченко Е.Д. 683
Шелест В.С. 309
Шелия В.О. 715
Шеломенцев И.В. 743
Шершнёва С.М. 203
Шестакова А.И. 744
Шестопалов М.А. 97
Шибаева К.О. 215
Шибаков И.А. 745
Шик А.В. 430
Ширин Н.А. 746
Ширинян В.З. 124
Широков Д.А. 216
Широкова Е.А. 471
Ширшин К.В. 245
Ширшин К.К. 86
Шифрина З.Б. 266
Шичалин О.О. 596, 698
Шишилов О.Н. 552
Шишкин А.Ю. 192
Шишков И.Ф. 470
Шишов А.Ю. 341, 393, 431, 696
Шишова А.В. 217
Шиянова К.А. 602
Шкляев Ю.В. 148
Шмелев М.А. 30, 326, 411
Шмелин П.С. 585, 593
Шмуклер Л.Э. 717
Шмыров И.А. 218
Шорохов В.В. 114
Шпакова В.А. 219
Штанский Д.В. 638, 681, 689
Штиль А.А. 734
Штырлин В.Г. 416
Шубин Ю.В. 700
Шугуров С.М. 514
Шуляк В.А. 747
Шумилкин А.С. 748

Щ

Щегравина Е.С. 78, 99, 169, 197
Щербакова К.А. 591

Ю

Юдин В.Е. 285
Юдин С.Н. 736
Юмагулова Р.Х. 235
Юрасик Г.А. 498, 502, 667
Юськина Е.А. 431

Я

Яговитин Р.Е. 577
Ягофаров М.И. 562
Якиманский А.А. 310
Якиманский А.В. 310
Яковлев О.И. 216
Яковлева В.А. 220
Яковлева М.С. 432
Якушев И.А. 122, 145, 377
Ямбулатов Д.С. 40
Янгиров Т.А. 235
Янкович П. 170, 193, 218, 221
Ярахмедов М.Б. 578
Яркова Т.А. 195
Яруллин Д.Н. 373
Ярускин И.Д. 250
Ярушина М.А. 105, 222
Ясонов В.С. 133, 223
Яфарова Л.В. 630, 663, 749
Яштулов Н.А. 650